(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0008612
(43) 공개일자 2025년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 30/853 (2023.01) *C04B 35/47* (2006.01)
C04B 35/475 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01) *C09D 133/00* (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) *G01B 7/16* (2006.01)
H10N 30/097 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 30/853 (2023.02)
C04B 35/47 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0088110
(22) 출원일자 2023년07월07일
심사청구일자 2023년07월07일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이재신
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 102동 1202호 (문수마을동문굿모닝힐)
한형수
울산광역시 남구 옥현로 92-12, 204동 201호 (무거동, 옥현주공2단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

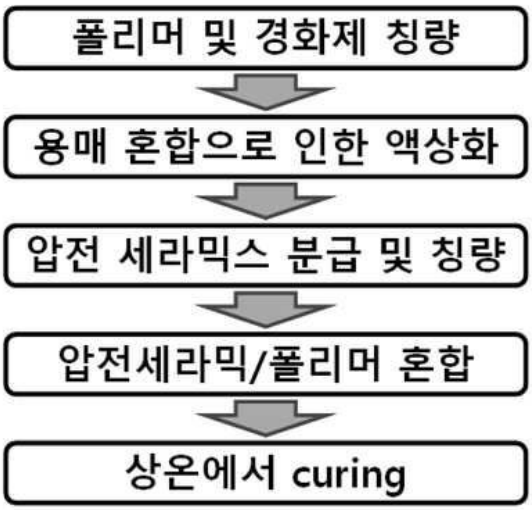
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **무연 압전 세라믹 및 폴리머를 포함하는 스마트 페인트 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 무연 압전 세라믹 및 폴리머를 포함하는 스마트 페인트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 스마트 페인트 및 센서는 무연 압전 세라믹을 이용함으로써, 종래 납이 포함된 세라믹에 의한 유해성 문제 없이 친환경적으로 안전하게 사용할 수 있고, 우수한 압전 특성과 민감성을 이용하여 진동, 압력 등의 변화를 실시간으로 모니터링함으로써, 구조물의 변형을 즉시 감지하여 이에 따른 사고를 미연에 방지할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C04B 35/475 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
C09D 129/04 (2013.01)
C09D 133/00 (2013.01)
C09D 163/00 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)
C09D 7/61 (2018.01)
G01B 7/16 (2021.01)
H10N 30/097 (2023.02)
(72) 발명자
안창원
울산광역시 중구
김병우
울산광역시 남구 신복로22번길 28, 1310호 (무거동, 현대프리빌)
즈엉 짱 안
울산광역시 남구 대학로76번길 16-1, 106호 (무거동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

$(Bi, Na)TiO_3$ (BNT)계, $SrTiO_3$ (ST)계, $(K,Na)NbO_3$ (KNN)계 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 무연 압전 세라믹; 및

에폭시, 폴리아크릴, 및 폴리비닐 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 폴리머를 포함하는, 스마트 페인트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹은,

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 세라믹에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 조성물:

<화학식 1>

$x(Bi_yNa_{(1-y)})TiO_3-(1-x)SrTiO_3$

이 때, $0.7 \leq x \leq 0.9$ 및 $0.3 \leq y \leq 0.7$ 임

<화학식 2>

$a(K_bNa_{(1-b)})_cLi_{(1-c)}NbO_3-(1-a)SrTiO_3$

이 때, $0.90 \leq a \leq 0.99$, $0.3 \leq b \leq 0.7$, 및 $0.95 \leq c < 1$ 임.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹은,

상기 조성물 전체 100 부피부에 대하여, 30 내지 70 부피부 포함되는 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹은,

평균 입도가 45 내지 90 ㎛인 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 조성물.

청구항 5

$(Bi, Na)TiO_3$ (BNT)계, $SrTiO_3$ (ST)계, $(K,Na)NbO_3$ (KNN)계 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 무연 압전 세라믹; 및

에폭시, 폴리아크릴, 및 폴리비닐 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 폴리머를 혼합하여 제조한, 스마트 페인트.

청구항 6

기판의 일면에 형성된 하부 전극;

상기 하부 전극상에 형성된 제 5 항의 스마트 페인트 코팅층; 및

상기 코팅층 상에 형성된 상부 전극;을 포함하는, 스마트 페인트 센서.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 스마트 페인트 센서는,

상기 기판의 변형을 감지하는 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 센서.

청구항 8

무연 압전 세라믹을 제조하는 단계;

폴리머 원료 분말, 경화제 및 용매를 혼합하여 액상화하는 단계; 및

상기 액상화된 혼합물에 상기 제조된 무연 압전 세라믹을 분쇄하여 혼합하고 경화시키는 단계를 포함하는, 스마트 페인트 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹을 제조하는 단계는,

세라믹 원료 분말을 에탄올과 혼합하여 1차 볼밀링하고 건조시키는 단계;

상기 건조된 1차 볼밀링 분쇄 분말을 하소하여 합성하는 단계;

상기 합성된 분말을 2차 볼밀링하고 건조시키는 단계; 및

상기 건조된 2차 볼밀링 분쇄 분말을 성형한 후 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 하소하여 합성하는 단계는,

800 ~ 900℃에서 2 ~ 5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 소결하는 단계는,

1100 ~ 1200℃에서 2 ~ 5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 제조방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 제조된 무연 압전 세라믹을 분쇄하여 혼합하고 경화시키는 단계는,

상기 무연 압전 세라믹의 평균 입도가 45 내지 90 ㎛가 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는, 스마트 페인트 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 진동 또는 압력 변화를 통해 구조물 변형을 감지하기 위한 스마트 페인트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 무연 압전 세라믹 및 폴리머 복합소재 기반의 스마트 페인트 및 이의 제조방법에 관

한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 건축물, 교량, 석유화학 플랜트, 해양 플랜트, 발전 플랜트, 등의 고정형 구조물이나 항공기, 선박, 철도차량, 자동차 등의 수송 기계 등의 구조물에서 발생할 수 있는 사고는 대형 인명사고로 이어질 가능성이 크며, 붕괴 및 피로 파괴에 의한 사고는 사전에 인지할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 구조물들의 초기 균열이나 결함을 감지하는 실시간 구조물 안전감시 (Structural Health Monitoring: SHM) 기술이 중요하고 많이 활용되고 있다.

[0003] 하지만, 종래의 진동 또는 압력 측정 센서에 활용되고 있는 압전 기반 센서는 세라믹 고유의 특성으로 인한 진동과 압력을 측정하고자 하는 목표물 또는 부위에 부착 및 설치와 관련한 문제가 있으며, 높은 경도와 취성으로 고압의 기계적 응력에 쉽게 부서지는 문제점이 있다.

[0004] 대부분의 고정 구조물 및 수송 기계 등은 외부에 페인트를 사용하여 구조물을 보호하고 있으므로, 만약 페인트 그 자체를 센서, 즉 스마트 페인트 센서로 활용할 수 있다면 다양한 산업으로의 응용 및 확대 적용할 수 있다. 이에, 압전 세라믹과 에폭시 수지를 혼합한 스마트 페인트를 이용한 충격 및 진동 센서 기술이 제안되어 왔으며, 항공우주 분야 및 철도차량에서 구조물 안전도를 모니터링 하는 용도로 충격 등을 감지하기 위해 시험적으로 적용되고 있다.

[0005] 하지만, 기존에 활용되고 있는 스마트 페인트 센서는 납 (Pb)을 중량 대비 70% 이상을 함유하고 있는 유연계인 PZT 계가 대부분으로, 납이 인체 및 환경에 유해 물질로 분류되어 있어서 무연 또는 비납 (Pb-free)계 물질로 대체하여야 하는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0015805호 (2016년02월15일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 종래 납에 의한 문제점을 해결할 수 있는 무연 압전 세라믹-폴리머 기반의 스마트 페인트를 제공하는 데에 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기의 스마트 페인트를 이용하여 구조물의 변형을 감지할 수 있는 스마트 페인트 센서를 제공하는 데에 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 스마트 페인트를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (Bi, Na)TiO_3 (BNT)계, $SrTiO_3$ (ST)계, (K,Na)NbO_3 (KNN)계 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 무연 압전 세라믹; 및 에폭시, 폴리아크릴, 및 폴리비닐 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 폴리머를 포함하는, 스마트 페인트 조성물을 제공한다.

[0011] 본 발명은 (Bi, Na)TiO_3 (BNT)계, $SrTiO_3$ (ST)계, (K,Na)NbO_3 (KNN)계 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 무연 압전 세라믹; 및 에폭시, 폴리아크릴, 및 폴리비닐 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 폴리머를 혼합하여 제조한, 스마트 페인트를 제공한다.

[0012] 본 발명은 기판의 일면에 형성된 하부 전극; 상기 하부 전극 상에 형성된 상기의 스마트 페인트 코팅층; 및 상기 코팅층 상에 형성된 상부 전극;을 포함하는, 스마트 페인트 센서를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 무연 압전 세라믹을 제조하는 단계; 폴리머 원료 분말, 경화제 및 용매를 혼합하여 액상화하는 단계; 및 상기 액상화된 혼합물에 상기 제조된 무연 압전 세라믹을 분쇄하여 혼합하고 경화시키는 단계를 포함

하는, 스마트 페인트 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 스마트 페인트는 무연 압전 세라믹을 이용함으로써, 종래 납이 포함된 세라믹에 의한 유해성 문제없이 친환경적으로 안전하게 사용할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 스마트 페인트 센서의 우수한 압전 특성과 민감성을 이용하여 진동, 압력 등의 변화를 실시간으로 모니터링함으로써, 구조물의 변형을 즉시 감지하여 이에 따른 사고를 미연에 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무연 압전 세라믹의 제조공정을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 무연 압전 세라믹/폴리머 복합소재 기반 스마트 페인트의 제조공정을 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 무연 압전 세라믹/폴리머 복합소재 기반 스마트 페인트 센서의 제조공정을 나타낸 모식도이다.

도 4는 도 3에 따라 제조된 스마트 페인트 센서의 구조도이다.

도 5는 도 2에 따라 제조된 스마트 페인트의 전기적 특성 변화를 나타낸 것으로, (a)는 무연 BNST23 세라믹 함량 변화에 따른 스마트 페인트의 유전율 및 유전손실 변화와 (b) 압전상수 변화, (c)는 상용 PZT와 무연 BNST23 분말의 입도 변화에 따른 스마트 페인트의 유전율 및 유전손실 변화와 (d) 압전상수 변화를 나타낸 것이다.

도 6은 도 3에 따라 제조된 스마트 페인트 센서 및 이의 인가 압력 변화에 따른 출력 전압을 측정한 결과이다.

도 7은 상기 스마트 페인트 센서의 민감도를 확인한 결과로, (a)는 상용 결합제 기반, (b)는 에폭시 기반, 및 (c)는 폴리아크릴 기반의 스마트 페인트 센서의 민감도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0019] 본 발명자는 종래 인체 및 환경에 유해한 영향을 미치는 납을 함유한 유연계 세라믹의 대체물질로 무연 압전 세라믹과 폴리머를 활용하여 스마트 시멘트를 제조하였고, 이를 이용하여 진동 또는 압력 변화를 감지할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0021] 본 발명은 무연 압전 세라믹 및 폴리머를 포함하는 스마트 페인트 조성물을 제공한다.

[0022] 상기 무연 압전 세라믹은 (Bi, Na)TiO_3 (BNT)계, $SrTiO_3$ (ST)계, (K,Na)NbO_3 (KNN)계 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 이 외에도 (Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3 (BCTZ)계, $BaTiO_3$계 등 납을 포함하지 않는 압전 세리믹 소재를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 상기 무연 압전 세라믹은 (Bi, Na)TiO_3 (BNT)계 및 $SrTiO_3$ (ST)계가 조합된 세라믹일 수 있고, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 세라믹일 수 있다:

[0024] <화학식 1>

[0025] $x(Bi_yNa_{(1-y)})TiO_3-(1-x)SrTiO_3$

[0026] 이 때, $0.7 \leq x \leq 0.9$ 및 $0.3 \leq y \leq 0.7$ 일 수 있다.

[0027] 보다 바람직하게는 $0.77(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.23SrTiO_3$ (BNST23) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 상기 무연 압전 세라믹은 (K,Na)NbO_3 (KNN)계 및 $SrTiO_3$ (ST)계가 조합된 세라믹일 수 있고, 이에 리튬(Li)이 일부 치환된 것일 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 세라믹일 수 있다:

[0029] <화학식 2>

[0030] $a(K_bNa_{(1-b)})_cLi_{(1-c)}NbO_3-(1-a)SrTiO_3$

[0031] 이 때, $0.90 \leq a \leq 0.99$, $0.3 \leq b \leq 0.7$, 및 $0.95 \leq c \leq 1$ 일 수 있다.

[0032] 보다 바람직하게는, $0.96(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Li_{0.02}NbO_3-0.04SrTiO_3$ (KNN-4ST-2Li) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 상기 폴리머는 에폭시(epoxy), 폴리아크릴(polyacryl), 및 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol; PVA)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 상기 무연 압전 세라믹은 스마트 페인트로서 작업성 및 전기적 특성을 고려할 때, 상기 조성물 전체 100 부피부에 대하여, 30 내지 70 부피부 포함됨이 바람직하고, 나머지는 폴리머로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 상기 무연 압전 세라믹은, 평균 입도가 45 내지 150 ㎛일 수 있고, 스마트 페인트로서 작업성 및 전기적 특성을 고려할 때는 45 내지 90 ㎛임이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본 발명은 무연 압전 세라믹 및 폴리머를 혼합하여 제조된, 스마트 페인트를 제공한다.

[0040] 보다 상세하게는, 상기 스마트 페인트는 $(Bi, Na)TiO_3$ (BNT)계, $SrTiO_3$ (ST)계, $(K,Na)NbO_3$ (KNN)계 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 무연 압전 세라믹; 및 에폭시(epoxy), 폴리아크릴(polyacryl), 및 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol; PVA)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 폴리머를 혼합하여 제조된 것일 수 있다.

[0041] 이에 상응하는 특징들은 상술한 부분에서 대신할 수 있다.

[0043] 본 발명은 스마트 페인트 센서를 제공한다.

[0044] 보다 상세하게는. 상기 스마트 페인트 센서는 기판의 일면에 형성된 하부 전극; 상기 하부 전극상에 형성된 상기의 스마트 페인트 코팅층; 및 상기 코팅층 상에 형성된 상부 전극;을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 기판은 상기 스마트 페인트 센서가 배치될 구조물, 금속 파이프 등으로 그 재료는 특별히 제한되지 않으며, 여러 재료가 적층된 다층 구조로 형성될 수도 있다.

[0046] 상기 하부 전극 및 상부 전극은 도전층으로, 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 크롬(Cr), 니켈(Ni) 등의 금속 또는 이들의 산화물을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 하부 전극은 상기 기판의 일면에 원하는 면적에 따라 에어건을 이용한 분무, 스크린 프린팅, 또는 브러싱 방법을 이용하여 도포함으로써 형성될 수 있다.

[0048] 상기 기판과 상기 하부 전극 사이에는 고분자 물질을 도포하여 절연층을 형성할 수 있다.

[0049] 상기 스마트 페인트 코팅층은 상기 하부 전극 상에 에어건을 이용한 분무, 스크린 프린팅, 또는 브러싱 방법을 이용하여 형성될 수 있고, 이 때 하부 전극 노출 방지 및 절연을 위해 하부 전극의 면적보다 넓게 형성되는 것이 바람직하다.

[0050] 상기 상부 전극은 상기 스마트 페인트 코팅층 상에 형성될 수 있다,

[0051] 상기 상부 전극 형성 면적의 크기는 관계없으나, 상기 하부 전극 및 스마트 페인트 코팅층과 겹쳐지는 부분만이 센서로 활용될 수 있기에, 상부 전극의 면적으로 센서 면적이 결정될 수 있다.

[0052] 상기 스마트 페인트 센서는 진동 또는 압력 변화에 의한 상기 기판의 변형을 감지할 수 있는 바, 이를 이용하여 진동 또는 압력 변화에 대한 실시간 모니터링을 통해 구조물 등의 변형을 감지하는데 활용될 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명은 스마트 페인트의 제조방법을 제공한다.

[0055] 본 발명에 따른 스마트 페인트의 제조방법은 무연 압전 세라믹을 제조하는 단계; 폴리머 원료 분말, 경화제 및 용매를 혼합하여 액상화하는 단계; 및 상기 액상화된 혼합물에 상기 제조된 무연 압전 세라믹을 분쇄하여 혼합하고 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 무연 압전 세라믹을 제조하는 단계는, 세라믹 원료 분말을 에탄올과 혼합하여 1차 볼밀링하고 건조시키는 단계; 상기 건조된 1차 볼밀링 분쇄 분말을 하소하여 합성하는 단계; 상기 합성된 분말을 2차 볼밀링하고 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 2차 볼밀링 분쇄 분말을 성형한 후 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 세라믹 원료 분말은 K_2CO_3, Na_2CO_3, Nb_2O_5, TiO_2, $SrCO_3$, Li_2CO_3, 및 Bi_2O_3로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0058] 상기 1차 볼밀링은 상기 세라믹 원료 분말, 지르코니아 볼 및 에탄올을 1 : 3 : 4의 중량비로 혼합하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 상기 1차 및 2차 볼밀링 및 건조는 20 내지 30시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 건조된 1차 볼밀링 분쇄 분말을 하소하여 합성하는 단계는, 800 ~ 900℃에서 2 ~ 5시간 동안 수행될 수 있다.

[0061] 상기 건조된 2차 볼밀링 분쇄 분말을 성형한 후 소결하는 단계는, 상기 분말에 일축가압하여 디스크 형태로 성형이 수행될 수 있고, 상기 성형된 샘플은 1100 ~ 1200℃에서 2 ~ 5시간 동안 소결이 수행될 수 있다.

[0062] 상기 폴리머 원료 분말, 경화제 및 용매를 혼합하여 액상화하는 단계는, 상기 폴리머 원료 분말을 상기 용매 전체 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부, 바람직하게는 10 중량부로 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[0063] 상기 용매는 아세톤, 에탄올, 물 또는 이들의 혼합 용액에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 상기 액상화된 혼합물에 상기 제조된 무연 압전 세라믹을 분쇄하여 혼합하고 경화시키는 단계는, 상기 무연 압전 세라믹의 평균 입도가 45 내지 150 ㎛이 되도록, 바람직하게는 45 내지 90 ㎛가 되도록 분쇄를 수행할 수 있다.

[0066] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0068] **<실시예 1> 무연 압전 세라믹 제조**

[0069] 도 1에 따른 제조공정에 따라, 고상 반응법으로 무연 압전 세라믹을 제조하였다.

[0070] 먼저, 세라믹 원료 분말로 K_2CO_3 (순도 99%, 고순도 코리아), Na_2CO_3 (순도 99%, 고순도 코리아), Nb_2O_5 (순도 99.9%, 고순도 코리아), TiO_2 (순도 99.9%, 고순도 코리아), $SrCO_3$ (순도 99.9%, 고순도 코리아), Li_2CO_3 (순도 99.9%, 고순도 코리아), 및 Bi_2O_3 (순도 99.99%, 고순도 코리아)를 하기 화학식 1 및 2의 몰 비를 중량비로 환산하여 평량하였다.

[0071] <화학식 1>

[0072] $x(Bi_yNa_{(1-y)})TiO_3-(1-x)SrTiO_3$ ($0.7 \leq x \leq 0.9$ 및 $0.3 \leq y \leq 0.7$)

[0073] <화학식 2>

[0074] $a(K_bNa_{(1-b)})_cLi_{(1-c)}NbO_3-(1-a)SrTiO_3$ ($0.90 \leq a \leq 0.99$, $0.3 \leq b \leq 0.7$, 및 $0.95 \leq c \leq 1$)

[0075] 평량한 분말을 지르코니아 볼과 에탄올을 1 : 3 : 4의 중량비로 혼합하여 24시간 동안 볼밀링을 통해 혼합 및 분쇄한 후, 24시간 동안 건조기에서 건조시켰다. 건조된 분말의 상을 합성하기 위해 전기로에서 800 ~ 900℃ 온

도에서 2 ~ 5시간 동안 하소한 후, 하소된 분말을 24시간 동안 2차로 볼밀링하여 분쇄하고 24시간 동안 건조기에서 건조시켰다. 건조된 분말에 결합제(binder)로 폴리비닐 알코올 (PVA)을 10 wt% 혼합하고 디스크 형태로 일축가압하여 성형한 다음, 1100 ~ 1200℃ 온도에서 2 ~ 5시간 동안 소결하여 무연 압전 세라믹 $0.77(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.23SrTiO_3$ (BNST23) 및 $0.96(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Li_{0.02}NbO_3$-$0.04SrTiO_3$ (KNN-4ST-2Li)를 제조하였다.

[0077] **<실시예 2> 무연 압전 세라믹/폴리머 복합소재 기반 스마트 페인트 제조**

[0078] 도 2에 따른 제조공정에 따라, 무연 압전 세라믹/폴리머 복합소재 기반의 스마트 페인트를 제조하였다.

[0079] 먼저, 폴리머 원료 분말 (에폭시, 폴리아크릴, 폴리비닐 알코올)과 경화제를 칭량하고 이를 용매 (아세톤, 에탄올, 물 등)에 10 wt% 혼합하여 액상화하였다.

[0080] 상기 실시예 1에 따라 제조한 디스크 형태의 무연 압전 세라믹을 분쇄하여 ① 45 μm 이하, ② 45 ~ 90 μm, ③ 90 ~ 150 μm, ④ 150 μm 이상의 입도 크기별로 분류한 다음 칭량하고, 상기 제조한 액상 혼합물에 90 부피% 이하로 혼합한 후 상온에서 경화시켜 무연 압전 세라믹/폴리머 복합소재 기반의 페인트를 제조하였다.

[0082] **<실시예 3> 무연 압전 세라믹/폴리머 복합소재 기반 스마트 페인트 센서 제조**

[0083] 도 3에 따른 제조공정에 따라, 무연 압전 세라믹/폴리머 복합소재 기반 스마트 페인트 센서를 제조하였다.

[0084] 실버 (Ag) 전극을 하부 전극으로 3 cm x 3 cm의 면적과 15 μm의 두께로 도포하여 외부 리드선을 만든 다음, 상기 실시예 3에 따라 제조된 페인트를 3.5 cm x 3.5 cm의 면적 및 300 μm 두께로 하부 전극 전면을 도포하여 덮었다. 도포한 스마트 페인트 위에 실버 전극을 상부 전극으로 2.5 cm x 2.5 cm의 면적 및 15 μm 두께로 도포하여 센서 면적 결정을 결정하고 외부 리드선을 만들었다. 24시간 동안 건조 후 상, 하부 전극의 리드선에 와이어를 부착하여 스마트 페인트 센서를 제조하였다 (도 4).

[0085] 제조된 스마트 페인트 센서를 분극 시키기 위해 도포한 스마트 페인트의 두께를 평가하고, 외부 전기장을 인가하여 스마트 페인트 센서를 분극시키며, 유압을 인가하여 스마트 페인트 센서의 출력전압을 측정하였다.

[0087] **<분석예 1> 혼합 비율에 따른 무연 압전 세라믹 입도 크기 변화 확인**

[0088] 페인트로서 작업성 및 전기적 특성을 고려하였을 때, 상기 실시예 2에 따라 분쇄된 무연 압전 세라믹의 바람직한 입도는 45 ~ 90 μm 크기로, 이 범위의 입도를 형성할 수 있는 스마트 페인트 조성물의 혼합비를 하기 표 1과 같이 확인할 수 있다.

[0089] 하기 표 1은 스마트 페인트 제조 시, 45 ~ 90 μm 크기의 압전 세라믹과 폴리머의 혼합비를 나타낸 것이다.

표 1

시편번호	스마트 페인트						총량 (vol.%)
	폴리머 함량 (vol.%)			압전 세라믹 함량 (vol.%) 입자크기 고정 (45 ~ 90 μm)			
	Epoxy	Polyacryl	Binder	PZT	BNST23	KNN-4ST-2Li	
1	0			100			100
2	30			70			100
3	50			50			100
4	70			30			100
5	90			10			100
6	100			0			100
7	0				100		100
8	30				70		100
9	50				50		100
10	70				30		100
11	90				10		100
12	100				0		100
13		30		70			100
14		30			70		100
15		30				70	100
16			30	70			100
17			30		70		100
18			30			70	100

[0090]

[0092] 하기 표 2는 스마트 페인트 제조 시, 70 vol% 함량의 압전 세라믹과 30 vol% 함량의 폴리머에 따른 입자 크기 변화를 나타낸 것이다.

표 2

시편번호	스마트 페인트						총량 (vol.%)
	폴리머 함량 고정 (30 vol.%)			압전 세라믹 함량 고정 (70 vol.%) 입자크기 변화			
	Epoxy	Polyacryl	Binder	PZT	BNST23	KNN-4ST-2Li	
20	30			45 μm 이하			100
21	30			45 ~ 90 μm			100
22	30			90 ~ 150 μm			100
23	30			150 μm 이상			100
24	30				45 μm 이하		100
25	30				45 ~ 90 μm		100
26	30				90 ~ 150 μm		100
27	30				150 μm 이상		100
28	30						100
29		30		45 ~ 90 μm			100
30		30			45 ~ 90 μm		100
31		30				45 ~ 90 μm	100
32			30	45 ~ 90 μm			100
33			30		45 ~ 90 μm		100
34			30			45 ~ 90 μm	100

[0093]

[0095] **<분석예 2> 스마트 페인트의 전기적 특성 확인**

[0096] 상기 실시예 2에 따라 제조한 스마트 페인트의 전기적 특성을 분석한 결과, 도 5(a)에 나타난 바와 같이, BNST23/Epoxy 기반 스마트 페인트에 활용한 에폭시의 기본 유전율은 약 3.5 정도이고 BNST23 무연 압전 세라믹

함량이 증가함에 따라 BNST23/Epoxy 기반 스마트 페인트의 유전율이 선형적으로 증가하였으며, 부피비 100% BNST23 세라믹의 유전율은 약 1500 정도를 나타내었다. 또한, BNST23 세라믹의 함량이 증가함에 따라 BNST23/Epoxy 기반 스마트 페인트의 유전손실 값은 점진적으로 감소하였다.

[0097] BNST23 무연 압전 세라믹 함량 변화에 따른 스마트 페인트의 압전 특성을 평가한 결과, 도 5(b)에 나타난 바와 같이, BNST23 세라믹 함량이 증가함에 따라 압전 특성도 증가하는 것으로 나타났으며, 인가한 분극 전계의 세기가 강할수록 압전 특성도 증가하였다.

[0098] 혼합시킨 상용 PZT와 BNST23 세라믹의 입도 크기 변화에 따른 유전 및 압전 특성 변화를 확인한 결과, 도 5(c) 및 (d)를 참조하면, 유전 특성의 경우 PZT와 BNST23 세라믹의 입도 크기에 큰 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있으나, 압전 특성의 경우 혼입한 세라믹의 입도가 커짐에 따라 압전 특성도 증가하다가 90 ~ 150 μm의 입도를 가지는 시료에서 가장 높은 압전 특성을 나타내었다. 페인트로서 작업성을 고려하였을 때, 45 ~ 90 μm 크기에 해당하는 세라믹을 혼입하였을 때, 가장 바람직하다.

[0100] **<분석예 3> 스마트 페인트 센서의 인가 압력 변화에 따른 출력 전압 변화 확인**

[0101] 도 6을 참조하면, 상기 실시예 3에 따라 스마트 페인트 센서를 제작하였을 때, 상용 PZT와 폴리머로 상용 결합제 (binder)인 폴리비닐 알코올 (PVA)을 이용한 경우, 가장 높은 출력 전압을 얻을 수 있었으며, 에폭시와 폴리아크릴을 활용한 센서도 성공적으로 출력전압을 측정할 수 있었다.

[0102] 무연 압전 BNST23 세라믹의 경우, 폴리머로 폴리비닐 알코올을 이용하여 스마트 페인트 센서를 제작하였을 때, 가장 높은 출력 전압을 얻을 수 있었으며, 에폭시와 폴리아크릴을 활용한 센서도 성공적으로 출력전압을 측정할 수 있었다.

[0103] 무연 압전 KNN-4ST-2Li 세라믹의 경우에도 폴리머로 폴리비닐 알코올을 이용하여 스마트 페인트 센서를 제작하였을 때, 가장 높은 출력 전압을 얻을 수 있었으며, 에폭시와 폴리아크릴을 활용한 센서도 성공적으로 출력전압을 측정할 수 있었다.

[0104] 사용한 압전 세라믹과 관계없이 세 가지 종류의 스마트 페인트 센서에서 모두 동일한 경향이 나타났는데, 이는 폴리머 물질의 물리적인 특성으로부터 기인되는 것으로 판단된다. 가령 에폭시는 가장 딱딱한 재질이며, 폴리비닐 알코올의 경우 가장 무른 (soft) 재질이다.

[0106] **<분석예 4> 스마트 페인트 센서의 민감도 확인**

[0107] 도 7을 참조하면, 상용 PZT/binder 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 36.4 mV/bar로 바인더(binder)인 폴리비닐 알코올 기반 센서 중 가장 우수한 민감도를 나타내었고, 무연 BNST23/binder 기반 스마트 페인트 센서의 민감도도 약 33.4 mV/bar로 우수한 민감도를 나타내었으며, 무연 KNN-4ST-2Li/binder 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 17.6 mV/bar로 binder인 폴리비닐 알코올 기반 센서 중 가장 낮은 민감도를 나타내었다.

[0108] 상용 PZT/epoxy 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 25.2 mV/bar로 에폭시 기반 센서 중 가장 우수한 민감도를 나타내었고. 무연 BNST23/epoxy 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 21.4 mV/bar 였으며, 무연 KNN-4ST-2Li/epoxy 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 5 mV/bar로 에폭시 기반 센서 중 가장 낮은 민감도를 나타내었다.

[0109] 상용 PZT/polyacryl 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 20.3 mV/bar로 폴리아크릴 기반 센서 중 가장 우수한 민감도를 나타내었고, 무연 BNST23/polyacryl 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 12.6 mV/bar 였으며, 무연 KNN-4ST-2Li/polyacryl 기반 스마트 페인트 센서의 민감도는 약 5 mV/bar로 폴리아크릴 기반 센서 중 가장 낮은 민감도를 나타내었다.

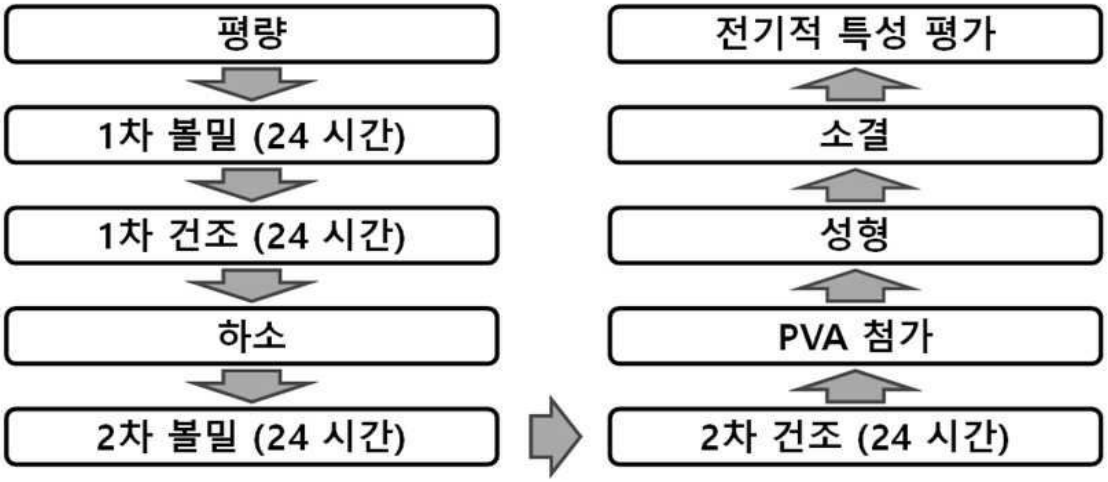
[0110] 따라서, 본 발명에 따라 제작된 다양한 스마트 페인트 센서는 검지하고자 하는 목표 물체의 특징에 따라 다양하게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

[0112] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은

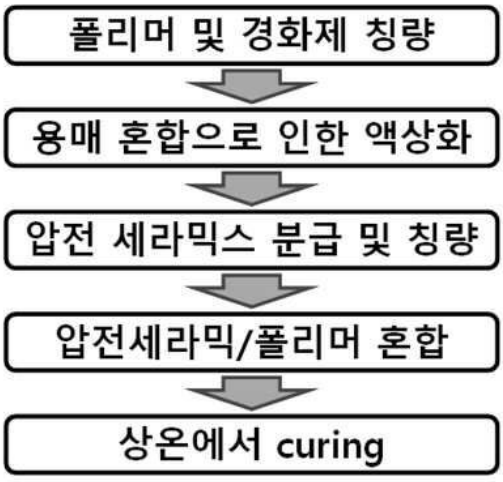
명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

도면

도면1



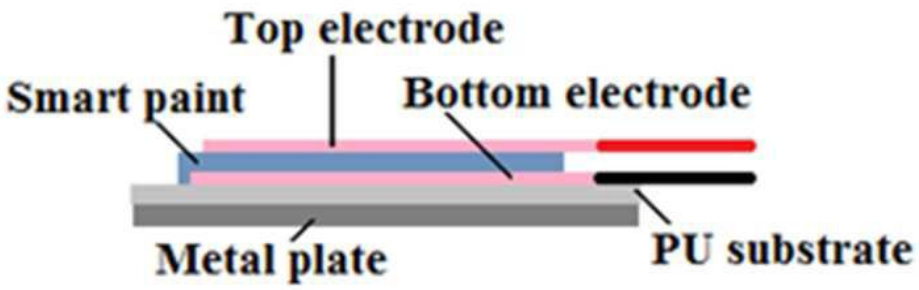
도면2



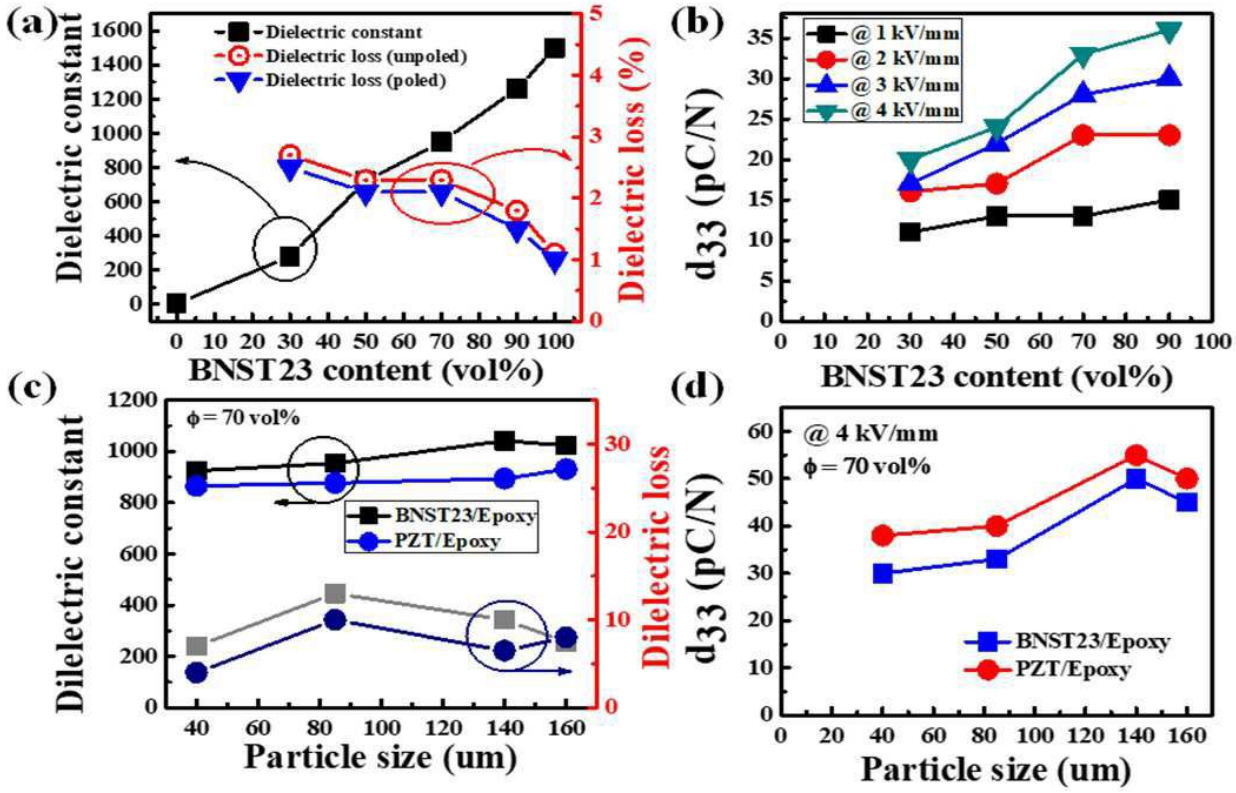
도면3


① 하부전극
하부전극
② 스마트 페인트
③ 상부전극
상부전극
④ 와이어 부착 및 완성
완성품
⑤ 전극 및 스마트페인트 두께 측정
완성품
· 9개 구역 두께의 평균값을 나타냄
⑥ 분극 처리
3 ~ 4 kV/mm for 30 min
⑦ 측정

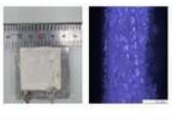
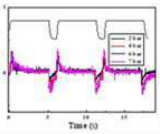
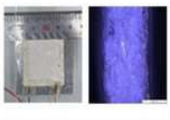
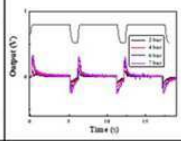
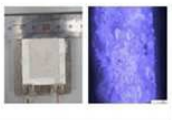
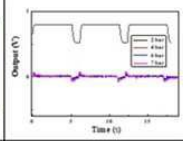
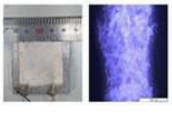
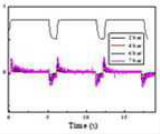
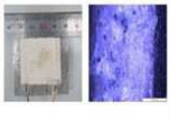
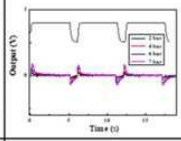
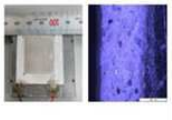
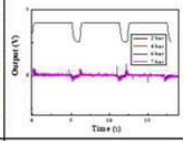
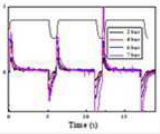
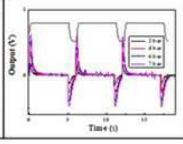
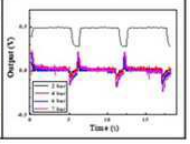
도면4


Top electrode
Smart paint
Bottom electrode
Metal plate
PU substrate

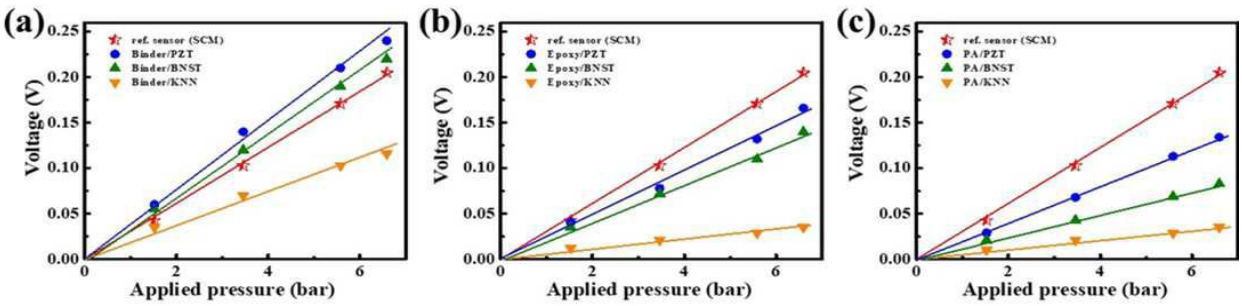
도면5



도면6

Polymers	Piezoceramics					
	PZT		BNST23		KNN-4ST-2Li	
	Sensors	Output voltage	Sensors	Output voltage	Sensors	Output voltage
Epoxy						
Polyacryl						
Binder						

도면7


(a)
ref. sensor (SCM)
Binder/PZT
Binder/BNST
Binder/KNN
Voltage (V)
Applied pressure (bar)
(b)
ref. sensor (SCM)
Epoxy/PZT
Epoxy/BNST
Epoxy/KNN
Voltage (V)
Applied pressure (bar)
(c)
ref. sensor (SCM)
PA/PZT
PA/BNST
PA/KNN
Voltage (V)
Applied pressure (bar)