



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월26일
(11) 등록번호 10-0899304
(24) 등록일자 2009년05월19일

(51) Int. Cl.

C04B 28/36 (2006.01) C04B 14/42 (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01) C04B 41/45 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0125799

(22) 출원일자 2007년12월05일

심사청구일자 2007년12월05일

(56) 선행기술조사문헌

KR100776911 B1
KR1019950011942 B1
KR100302125 B1
JP10158862 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자

국방과학연구소

대전 유성구 수남동 111번지

(72) 발명자

김재하

대전 서구 둔산2동 샘머리아파트 202동 1902호

허양욱

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 503동 303호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

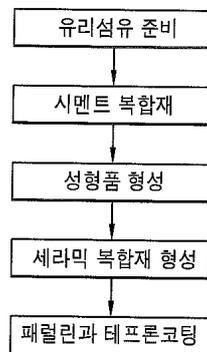
심사관 : 신상훈

(54) 무기질 접착제를 이용한 전파투과성 세라믹 복합체제조방법

(57) 요약

본 발명은 내습성이 있는 전파투과성 세라믹 복합체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전파투과성 세라믹 복합체는 CAPB(Chromium-Aluminium-Phosphate Binder)에 충전재를 혼합한 컴파운드를 접착제로 이용하여 유리섬유를 적층한 복합체와 상기 복합체의 표면에 코팅된 코팅부를 포함하여 구성되며, 상기 코팅부는 페릴린층과 테프론층으로 이루어진다. 본 발명에 따른 전파투과성 세라믹 복합체는 상기 코팅부로 인해 내습성이 있기 때문에 유전율 등의 물성의 변화가 없는 안정적인 전파투과성 세라믹 복합체를 제공한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김동석

대전 유성구 지족동 열매마을아파트 401동 1601호

주경

서울 송파구 마천2동 성영아파트 104호

특허청구의 범위

청구항 1

CAPB(Chromium-Aluminium-Phosphate Binder)에 충전제를 혼합한 컴파운드를 접착제로 이용하여 유리섬유를 적층한 복합재와;

상기 복합재의 표면에 코팅된 코팅부를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 코팅부는 패럴린층과 테프론층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 패럴린층의 두께는 25 μm ~ 30 μm 이고 상기 테프론층의 두께는 25 μm ~ 30 μm 인 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 패럴린층은 복수 회 코팅된 것을 특징으로 하며, 1회당 코팅 두께는 15 μm ~ 25 μm 인 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 패럴린층은 3회 코팅된 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 충전제는 산화알루미늄과, 산화크롬 또는 산화마그네슘을 혼합한 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 CAPB는 48 wt% ~ 52 wt%이고 상기 충전제는 41 wt% ~ 43 wt%의 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 6 wt% ~ 11 wt%의 산화크롬 (Cr_2O_3) 또는 산화마그네슘 (MgO)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재.

청구항 8

(a) 유리섬유를 준비하는 단계;

(b) CAPB와 충전제를 혼합한 컴파운드를 준비하는 단계;

(c) 상기 컴파운드를 접착제로 이용하여 상기 유리섬유를 적층한 복합재를 형성하는 단계; 및

(d) 상기 복합재의 표면에 코팅부를 형성하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (a) 단계는 상기 유리섬유를 알콜 및 알코올로 희석한 비중 820 ~ 830 인 페놀수지 용액으로 표면 처리하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계의 상기 충전재는 산화알루미늄과, 산화크롬 또는 산화마그네슘을 혼합한 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계의 상기 CAPB는 48 wt% ~ 52 wt%이고 상기 충전재는 41 wt% ~ 43 wt%의 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 6 wt% ~ 11 wt%의 산화크롬 (Cr_2O_3) 또는 산화마그네슘 (MgO)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 코팅부는 페릴린과 테프론으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 페릴린의 경우 진공증착 방식에 의하고, 상기 테프론의 경우 스프레이 방식에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 산화알루미늄의 평균입도는 2 μm ~ 6 μm 이고, 상기 산화크롬 및 산화마그네슘의 평균입도는 1 μm ~ 8 μm 인 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

(c) 단계와 (d) 단계 사이에 상기 복합재를 양생하고 프레스하는 (c') 단계를 더 포함하고, 상기 (c') 단계에서의 공정압력은 공정 압력은 8 kgf/cm^2 ~ 31 kgf/cm^2 인 것을 특징으로 하는 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 내습성이 있는 전파투과성 세라믹 복합재에 관한 것이다.

배경기술

<2> 종래의 세라믹 재료는 매우 단단하고 취약하며, 하나 또는 그 이상 금속과 산소, 탄소, 보론 등과 같은 비금속 원소들의 결합으로 구성되어 있다. 이들은 금속에 비해 매우 강한 이온결합을 하고 있으며 슬립계도 매우 적다. 이 때문에 낮은 과단 변형률, 낮은 인성, 낮은 파괴에너지 값을 갖는다. 그리고 취약한 성질 이외에도 균질성이 부족하고 열적 또는 기계적 충격에 약하며 낮은 인장 강도 값을 보인다.

<3> 반면에 세라믹은 매우 높은 탄성률과 낮은 밀도를 가지며 매우 높은 온도에서도 견딜 수 있다. 이러한 성질은

매우 중요한데, 인성이 큰 세라믹 제조를 위한 원동력이 된다. 제트엔진에 사용되는 금속계 초합금의 경우 800℃까지 견딜 수 있으며, 산화방지 코팅을 하면 1000℃ 정도까지 견딜 수 있으나, 그 이상의 온도에서는 세라믹 재료를 사용해야 한다.

- <4> 그러나 이런 세라믹의 가장 큰 단점은 충격에 매우 취약하다는 것이다. 심지어는 표면의 작은 결함이나 내부 결함에 의해서도 쉽게 파괴되는 등의 심각한 결과를 초래할 수 있다. 그래서 세라믹의 취성을 해결하는 인성 세라믹을 만들기 위한 많은 연구활동이 1970년대와 1980년대에 이루어졌다. 그 중 중요한 시도는 취약한 세라믹에 섬유강화를 시키는 것이다. 세라믹 재료 내의 섬유강화는 강화 섬유간의 상호작용 등에 의하여 재료의 급속한 파단 없이 고온 강도와 탄성 저항성을 향상시킬 수 있다.
- <5> 충격에 취약한 세라믹에 대한 원인은 세라믹 복합재료(또는 복합재로 지칭한다.)와 타종의 복합재료와의 기본적인 차이점, 즉 하중부담능력에 기인한다. 하중부담 능력은 섬유와 기지재의 탄성계수비(E_f/E_m)에 의존하는데, 타종의 복합재료는 복합재에 작용하는 작용하중의 대부분을 섬유가 부담한다. 그런데, 세라믹 복합재료가 아닌 경우는 탄성계수의 비가 매우 큰 반면 세라믹 복합재료는 거의 1에 가까운 낮은 값을 가지므로, 타종의 복합재에 비해 세라믹 복합재의 인성이 훨씬 강화되는 효과가 있다.
- <6> 상기의 세라믹 복합재의 제조방법으로는 세라믹 슬러리 및 분말을 이용한 용융침투법, 실란(silane)계 유기용매를 이용한 화학기상증착법(CVD; Chemical Vapor Deposition) 및 화학 기상침투법(CVI; Chemical Vapor Infiltration) 등의 In situ 화학반응법 그리고 졸겔(sol-gel)법과 폴리머 열분해법 등이 있다.
- <7> 우선 상기의 용융 침투법의 경우, 고밀도의 기공이 없는 상태의 세라믹을 얻을 수 있으며, 강화상(reinforcement)과의 기하학적 형태에 제한되지 않고 이용할 수 있다. 하지만, 제조 시 온도가 고온인 단점을 가지고 있다.
- <8> In situ 화학반응법 중 화학기상증착법의 경우 또한 상기의 용융 침투법과 마찬가지로 고온이 필요하며, 이때의 온도는, 1200℃ 이상이어야 하는 단점을 가지고 있다. 상기의 화학증착법의 문제점의 해결책으로 화학기상침투법이 유용하나, 공정의 특성상 재료의 밀도는 폐기공 등의 영향으로 이론밀도의 약 93 ~ 94% 정도의 결과치를 보이며, 고가의 장비를 사용해야만 하는 문제점이 있다.
- <9> 마지막으로 졸겔법과 폴리머 열분해법의 경우, 화학기상증착법에 비해 생산성은 우수하나, 1400℃의 고온이 필요하며, 기지재에 충분한 밀도를 부여하기 위한 재 함침이 요구될 뿐 아니라 상기의 이유로 공정시간이 길다는 단점을 가지고 있다.
- <10> 상기에서 살펴본 바와 같이, 세라믹 복합재의 장점에도 불구하고, 제조 시 높은 공정 온도가 필요하며, 공정 시간이 수일에서 수개월 소요된다. 그뿐만 아니라, 고가의 장비를 사용해야 하는 단점으로 세라믹 복합재의 경쟁력을 낮추는 한 요인으로 작용하고 있다.
- <11> 이와 같은 단점을 해결하기 위한 세라믹 복합재를 제조할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되었고, 그 결과 세라믹 접착제를 이용한 세라믹 복합재가 발명되었다. 일반적으로 세라믹 접착제의 특성은, 일반 유기물 접착제와 같은 접착력을 이용하여 유리섬유와 혼합 및 적층하여, 보다 낮은 온도(600℃ 이하)와 보다 적은 공정시간 동안 제품을 완성할 수 있는 장점을 가진다. 또한 세라믹 접착제와 유리섬유의 혼합 또는 적층 시, 다양한 특성을 가지는 (금속, 세라믹 유기)분말을 혼합하여, 원하는 특성의 복합재를 제조할 수 있다.
- <12> 종래의 무기질 접착제의 종류는 인산염 접착제로서 크롬 인산염, 이트륨 인산염, 알루미늄 인산염, 지르코늄 인산염, 보릭 인산염 등이 있다. 상기 접착제 중 대표적인 것이 알루미늄과 인산염으로 구성된 알루미늄 인산염 접착제 (Aluminum-Phosphate Binder; APB)인데, 상기 접착제의 역학적 성질의 변화를 도 1에 나타내었다.
- <13> 도 1에 의하면, 온도에 따라 상변화가 일어나고, 이러한 상변화에 의한 상들이 재료의 특성을 저하시킴을 알 수 있다. 즉, 알루미늄 인산염 물질의 단점으로는 400~1000℃ 부근에서 입방체의 테트라메타인산염 ($[Al(PO_3)_3]_4$)과 인산염 크리스토팔라이트(cristobalite)가 형성되는데, 이 물질은 물질의 강도를 없애는 원인이 된다. 따라서, 알루미늄 인산염 고착제를 기본으로 한 물질의 열처리하는 270 ~ 400℃ 범위의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 270℃ 보다 더 낮은 온도에서의 열처리와 더 약한 압력 조건 하에서 형성된 APB의 경우에는, 온도가 낮아지면서 결정화될 때 APB가 베르리나이트(berlinite)와 트리폴리인산염(tripoliphosphate)으로 확인되는 상들이 형성된다.
- <14> 그러나, 상기 기존 발명에 따른 접착제는 복합재로 양생 후에도 흡습성이 있어 공기 중 최대 4-4.5개의 물 분자와 결합하여 인산염 매트릭스의 부피 변화와 물질의 파괴를 초래한다. 이에 따라 복합재의 강도가 현저하게 떨어

어지게 되는데, 이는 결국 복합재의 크랙 등의 결함으로 나타난다. 그뿐만 아니라, 상기 복합재는 습기를 흡수할 경우 유리섬유의 변화가 일어나기 때문에 이에 따라 복합재의 물성이 변하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <15> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 양생 후에 내습성을 가지는 전파투과성을 가지는 세라믹 복합재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <16> 또한 저온에서 양생이 가능하고 고온에서도 장시간 동안 온도 안정성을 가지는 전파투과성 세라믹 복합재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

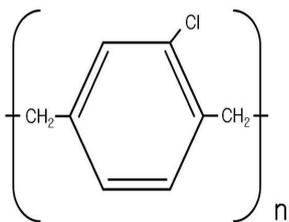
과제 해결수단

- <17> 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전파투과성 세라믹 복합재는 CAPB(Chromium-Aluminium-Phosphate Binder)에 충전재를 혼합한 컴파운드를 접착제로 이용하여 유리섬유를 적층한 복합재와, 상기 복합재의 표면에 코팅된 코팅부를 포함하여 구성되며, 상기 코팅부는 패럴린층과 테프론층으로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- <18> 상기 코팅부의 패럴린층의 두께는 25 μm ~ 30 μm , 상기 테프론층의 두께는 25 μm ~ 30 μm 가 바람직하다. 필요에 따라, 패럴린층은 복수회 코팅될 수 있으며, 1회당 코팅 두께는 15 μm ~ 25 μm 정도가 바람직하다.
- <19> 본 발명은 상기한 전파투과성 세라믹 복합재를 제조하는 방법을 포함하며, 본 발명에 따른 전파투과성 세라믹 복합재 제조방법은, 유리섬유를 준비하는 단계와 CAPB와 충전재를 혼합한 컴파운드를 준비하는 단계와, 상기 컴파운드를 접착제로 이용하여 상기 유리섬유를 적층한 복합재를 형성하는 단계 및 상기 복합재의 표면에 코팅부를 형성하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- <20> 여기서 크롬-알루미늄-인산염 접착제(CAPB; Chromium-Aluminium-Phosphate Binder) 초당 점도는 측정 시 saybolt 점도계로 18-20초로 하는 것이 바람직하다. 점도는 증류수를 이용해 조절하며 18초 이하면 상대적으로 물의 양이 증가하므로 점도가 너무 낮아 유리섬유에 적층 시 접착제의 함량이 적어지고, 반대로 20초가 넘어가면 유리섬유에 적층 시 접착제의 함량이 많아지게 된다. 점도 결정은 20 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 입구지름 4 mm의 점도계를 20 ml의 접착제를 사용하여 할 수 있다. 세 가지 측정의 수학적 평균치를 점도값으로 하는 것이 바람직하다.
- <21> 상기 세라믹 복합재는 CAPB를 비롯하여 내화성의 가루 구성물(세라믹 충전재)과 선형 짜임(8매 주자직)의 유리섬유를 포함하여 구성된 것을 특징으로 한다.
- <22> 여기서, 상기 접착제의 구성 요소는 $\text{CrO}_3\text{-Al(OH)}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 이고, 조성비는 H_3PO_4 1몰 기준으로 Al(OH)_3 0.25 ~ 0.40 몰, CrO_3 0.1 ~ 0.25 몰이다. 실시예에서 보여지듯이, CAPB - 50 \pm 5wt%세라믹 접착제에, 충전재로 들어가는 Al_2O_3 분말 - 40 \pm 5 wt%, Cr_2O_3 - 10 \pm 5 wt%로 첨가를 할 경우에 가장 우수한 물리적 특징을 보이는 것으로 보아 가장 바람직하다. 본 발명에서는 상기 CAPB는 48 wt% ~ 52 wt%가 사용될 수 있고, 충전재는 41 wt% ~ 43 wt%의 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 6 wt% ~ 11 wt%의 산화크롬(Cr_2O_3) 또는 산화마그네슘(MgO)이 사용될 수 있다.
- <23> 상기의 복합재(Compound)를 유리섬유 위에 칠할 때 한 장씩 칠하면서 적층을 하고 가장 아랫면은 양면 모두 칠하는 것이 바람직하다. 이렇게 복수 층으로 형성된 성형품은 양생의 과정을 거쳐 세라믹 복합재를 형성한다.
- <24> 이때, 상기의 유리섬유는 CAPB 접착제의 산도로 인한 표면부식을 방지하고 상기의 재료간의 접착력을 증가시키기 위해 유리섬유 표면에 페놀수지를 함침하여 사용하는 것이 바람직하다. 유리섬유에 열경화성 수지를 침투시켜 반경화상태로 만든 것을 프레프레그(prepreg)라고 하는데, 이 프레프레그 제조방법은 먼저 페놀과 메탄올을 섞어 비중을 820 ~ 830으로 맞춘 후 이 용액에 유리섬유를 함침하여 60 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 5 ~ 10분간 건조하여 제조한다. 상기의 용액의 비중이 820 이하일 경우, 페놀 수지를 첨가하여 비중을 맞추어 주고, 830 이상일 경우 에탄올을 첨가하여 비중을 맞추어 주는 것이 바람직하다.
- <25> 이러한 표면 처리 단계를 거치면, 두께 0.25 mm의 유리섬유 기준으로 유리섬유의 무게 증가는 3 - 7 %이며, 유리섬유와 인산 결합산(CAPB)의 상호작용으로 인한 부식으로부터 유리섬유를 보호한다. 만약 무게 증가량이 3 % 이하이면 요구하는 강도가 보장되지 않고, 7 % 이상이면 유리섬유의 접착능력이 떨어지므로, 무게 증가가 3 - 7

% 가량 되도록 함침시간을 조절한다.

- <26> 상기 충전제로 사용이 되는 분말의 평균 입경이 10 μm 이하의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <27> 상기 성형물을 양생(curing)온도를 200 °C까지 단계별로 승온 경화시켜 세라믹 복합재를 제조한다.
- <28> 상기의 양생과정 중 가압 온도를 60 °C ~ 100 °C에서 행하는 것이 바람직하며, 상기의 이유로는 상기의 온도 이하에서 가압을 시작했을 경우, 유리섬유 층 사이에 있던 복합재(Compound)의 유동성으로 인해 유리섬유 층 내부에서 외부로 빠져나가기 때문에 최종제품의 표면 형상 및 물리적 특성에 좋지 못한 결과를 초래한다. 또한 상기의 온도 이상에서 가압을 시작했을 경우 복합재가 반경화 상태가 되어 치밀한 조직을 얻을 수 없다.
- <29> 이 때, 공정 압력은 8 kgf/cm² ~ 31kgf/cm²의 범위가 적절하며, 25 kgf/cm²의 공정압력이 더욱 바람직하다. 공정 압력이 8 kgf/cm²보다 작은 경우 제대로 프레스되지 않아 적정 밀도로 성형되지 않는 문제점이 있으며, 31 kgf/cm²보다 큰 경우에는 충전제가 고압으로 유리섬유에 인가됨으로써 유리섬유의 크랙(crack)을 야기하는 문제점이 있다.
그리고 200 °C까지 양생과정을 마치고 냉각 시 냉각속도는 제조공정에 아무런 영향을 미치지 않는다. 단지, 100 °C 이하에서 가압을 해제하는 것이 바람직하며, 상기 이상의 온도에서 압력 해제 시, 복합재가 휘어지는 스프링백(spring-back) 현상이 발생할 수 있다.
- <30> 삭제
- <31> 양생이 마쳐진 상기 복합재는 내습성을 향상시키기 위해 패럴린과 테프론을 코팅하여 복합재의 표면에 코팅부를 형성하는 단계를 거쳐서 전과투과성 세라믹 복합재로 완성된다. 상기 코팅부는 유전율의 변화를 최소화하기 위한 것으로, 패럴린(arylene)을 25 μm ~ 30 μm 두께로 코팅한 후 테프론을 25 ~ 30 μm 두께로 코팅하거나, 패럴린을 20 μm의 두께로 3회 코팅한 후 테프론을 25 μm ~ 30 μm 두께로 코팅하는 것을 특징으로 한다.
- <32> 상기 패럴린은 패럴린 N, 패럴린 C, 패럴린 D 등이 있으며, 필요에 따라 상기 종류의 패럴린을 사용할 수 있다. 예를 들어 패럴린 C를 사용할 수도 있는데, 패럴린 C의 구조는 다음의 화학식 1과 같다.

화학식 1



- <33>
- <34> 상기 패럴린을 코팅하는 방법은 특정 방법으로 한정되지는 않는다. 예를 들어 패럴린이나 테프론은 스프레이 방식이나 진공증착 방식을 사용하여 코팅할 수 있다.
- <35> 즉, 패럴린의 경우에는 진공증착방식을 이용하여 코팅할 수 있으며, 테프론의 경우에는 스프레이 방식을 이용하여 코팅할 수 있다.
- <36> 상기 스프레이 방식은 재료에 테프론 용액을 스프레이로 분사한 후 170 ~ 220 °C정도의 온도에서 약 30분 정도 열 처리를 하는 방식으로 수행될 수 있다. 25 μm ~ 30 μm의 두께를 얻기 위해서는 스프레이 작업을 한번에 진행하지 않고 여러 번에 나누어 진행할 수 있다. 이때, 한번에 진행하는 경우 표면에 크랙이 생길 수 있기 때문이다.

효과

- <37> 상기의 발명은 전과투과체로서 사용되는 것으로, 정확히는 미사일 및 고속 비행체의 고속 비행 시, 마하 이상의 초고속 비행으로 인해 특별한 공기역학적 특성(aerodynamic characteristics) 및 심각한 대기 상태(atmospheric conditions)에 견뎌 줄 수 있는 세라믹 레이돔 소재이다. 즉, 초고속 유도 비행체의 비행 시 공기

와의 마찰로 인해 유도비행체의 표면온도가 800 ℃ ~ 1,200 ℃의 고온상태가 되며, 이러한 고온에서는 일반적인 레이돔 소재로 사용되는 플라스틱 소재는 상기의 온도에서 자체의 물리적 특성을 더 이상 유지하지 못할 뿐만 아니라, 온도에 따른 전기적 특성(유전특성)의 변화가 급격히 나타나기 때문에 상기의 환경에서는 사용이 불가능하다.

<38> 또한, 본 발명은 세라믹 제조 공정을 획기적으로 변화시킴으로써, 즉, 일반적인 세라믹 소재 제조에 있어서 공정온도와 시간은 1000 ℃ 이상, 수일~수주일 소요됨은 물론, 특성상, 외부 충격에 깨지기 쉬운 취성을 가지고 있어서 세라믹 소재의 경쟁력을 낮추는 요인으로 작용한다. 상기의 이유로 본 발명은 공정제어가 비교적 쉽고, 시간 및 비용을 대폭 절약할 수 있는 기술로서, 200 ℃ 이하에서 24시간 이내의 모든 공정이 마무리할 수 있으며, 유리섬유에 의한 강화 효과로 급격한 파단이나, 열이나 기계적 충격에 강하다. 또한 종래의 세라믹과는 달리 성형성 및 가공성이 우수하여 원하는 크기와 형상을 비교적 자유롭게 행할 수 있다.

<39> 그 뿐만 아니라 본 발명에 따른 복합재의 가장 큰 특징은 내습을 위한 코팅이 되어 있어 습도에 민감한 유전율을 항상 일정하게 유지할 수 있다는 것이다.

<40> 상기의 이유로 본 발명품은 미사일 및 항공기 등 초고속 유도비행체의 핵심 부품인 안테나커버, 지령수신기 RT에 사용될 수 있으며, 또한, 인공위성 안테나, 이동통신 송수신 안테나 등에 활용될 수 있다.

<41> 또한, 고온 내화/단열소재인 내열기관의 Non-gasable Nozzle throat 및 초고속 유도비행체의 탄두부동체로서 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 화염 속에서의 비연소성 및 독성 기체(gas)의 배출이 없는 특성을 이용하여, 각종 방음, 방진 및 내열보호벽재 그리고 내화 및 전기특성을 활용한, 용융 철물 수송보드, 초고압 변압기 시스템, 대형 마이크로웨이브 건조실 등 광범위하게 적용 될 수 있을 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<42> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 공정도 도 2에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

<43> [실시예 1]

<44> 무기질 접착제는 CAPB를 이용하였다. 여기서 접착제의 점도는 saybolt 점도계를 이용하여 18-20초로 하였다.

<45> 그 다음 0.25 mm의 유리섬유(Quartz fabric)를 준비하고, 페놀수지 응축용액과 메틸 알콜로 유리섬유의 표면을 처리하였다. 상기의 페놀수지 응축용액에 알코올을 희석시켜주며, 이때 비중은 820 - 830로 하였으며, 표면 처리 과정은 상기의 준비된 용액에 유리섬유를 80 ℃의 온도에 통과시켜 건조시키는 과정으로 이루어졌다.

<46> 다음으로, 컴파운드(compound)를 제조하는데, 컴파운드는 상기 무기질 접착제 CAPB 50 wt%와, 43 wt%의 산화알루미늄(Al₂O₃)과, 7 wt%의 산화크롬(Cr₂O₃)을 섞어서 만들었다. 상기 혼합 시, 충전제로 사용되는 세라믹 분말의 평균입도는 Cr₂O₃의 경우 3 μ m 이하, Al₂O₃는 4 μ m 이하를 사용하였다.

<47> 이후, 준비된 유리섬유를 150×150 mm²로 절단한 후, 그 위에 상기 컴파운드를 칠하고, 상기의 과정을 반복하여 원하는 두께를 가지는 성형품을 제작하였다. 제작된 성형품은 테프론 코팅된 프레스 판 혹은 분리된 테프론 천 위에 올려놓은 다음 프레스 판 위에 올려놓고 성형한다. 성형온도는 표 1의 온도프로그램에 따라 진행하였다. 이때, 공정 압력은 8 kgf/cm² ~ 31 kgf/cm²이 가능하나 본 실시예에서는 25 kgf/cm²의 공정 압력으로 성형을 수행하였다.

<48> 표 1은 본 실시예에서의 온도, 공정 압력 및 지속 시간에 대한 조건을 나타낸 것이다.

표 1

온도(℃)	유지시간 (hr)			공정 압력(kgf/cm ²)
	1-3mm(두께)	4-10mm	11-25mm	
80	0.5	0.5	1	25
100	0.5	1	1	25
110	1	2	2	25
130	1	1	1	25
200	3	4	5	25

- <50> [실시예 2] 복합재의 내습 특성 실험
- <51> 수분이 복합재의 물성에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 복합재에 있어 중요한 물성인 유전율을 측정하였다. 이때 복합재는 상기 실시예 1에서 제조한 복합재를 이용하였다.
- <52> 우선 우선 실시예 1의 복합재의 시편을 준비한 후, 온도와 습도를 변경시켰다. 도 3은 복합재의 내습 특성 실험 시의 조건을 나타낸 것이다.
- <53> 먼저, 온도 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $50 \pm 5\%$ 로 24시간 동안 유지하여 시편을 안정화하였다.
- <54> 실험은 한 주기당 48시간씩 4주기에 걸쳐 수행되었다. 한 주기는 주기가 시작하기 전 온도인 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 로부터 습도를 높이면서 4시간 동안 가열하여 이후 60°C , 상대 습도 $95 \pm 4\%$ 로 8시간 동안 유지하였다. 그 다음 온도를 4시간 동안 낮추어 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 온도로 18시간 동안 유지하되, 중간에 4시간 동안 습도는 유지하고 온도를 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 낮추었다가 다시 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.
- <55> 도 4와 도 5는 내습 특성 실험을 하기 전의 시편의 유전율 및 실험 후의 유전율과, 내습 특성 실험을 하기 전의 시편의 유전율 손실 및 실험 후의 유전율 손실을 각각 도시한 그래프이다. 도 4와 도 5에 있어서, E2-4는 실험 중 시편의 번호이며, x축은 가해 준 주파수이다. 도 4의 y축의 Er은 유전율이며, 도 5의 y축의 Loss tangent는 유전손실(dielectric loss tangent)를 의미한다.
- <56> 도면의 그래프의 실험값은 표 2에 나타내었다.

표 2

구분 내용	습도 실험 전	습도 실험 후
유전율	3.7	5.3
유전 손실	0.006	0.11

- <58> 상기 표와 같이, 습도 실험 후, 유전율은 3.7에서 5.3으로, 유전손실은 0.006에서 0.11로 크게 증가하였다. 이러한 실험값은 복합재가 습도에 따라 유전 특성에 큰 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

<59> [실시예 3] 복합재 코팅

- <60> 실시예 1에 의한 복합재 시편을 준비한 후, 복합재가 습도에 노출되는 경우 유전율의 변화가 일어나는 등의 물성이 변하므로 이를 막기 위해 하기한 방법으로 복합재를 코팅하였다. 코팅은 페릴린의 경우에는 진공증착을 이용하여 $25 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 코팅하였으며, 테프론의 경우에는 스프레이 방식을 이용하여 $25 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 두께로 코팅하였다.

- <61> 상기 시편에 페릴린 $25 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ + 테프론 $25 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 코팅 시편을 10개 준비하여 제1그룹과 제2그룹으로 나누고 제1그룹 5개는 미국재료시험협회(American Society for Testing Materials)의 표준 시험 방법 중의 하나인 ASTM D 570 방식으로 24°C , 24시간 동안 테스트를 진행하였다.

- <62> 또한 13개의 시편을 준비하여 제2그룹 5개, 제3그룹 5개, 제4그룹 3개로 나눈 후, 제2그룹 5개는 시편의 표면을 SiC 페이퍼(SiC paper)(#600)로 연마 후 처음시편과 마찬가지로 페릴린과 테프론을 각각 $25 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 로 코팅해서 테스트를 실시하고, 제3그룹 5개의 시편은 페릴린을 $20 \mu\text{m}$ 씩 세 번 코팅 총 $60 \mu\text{m}$ 으로 코팅해서 테스트를 실시하였다. 나머지 제4그룹 3개의 시편은 페릴린을 $20 \mu\text{m}$ 씩 세 번 코팅 총 $60 \mu\text{m}$ 으로 코팅한 위에 $25 \sim 30 \mu\text{m}$ 의 테프론 코팅을 추가하여 테스트를 진행하였다. 위 시편들 또한 ASTM D 570 방식인 24°C , 24h로 테스트를 진행하였다.

- <63> 이상 총 18개의 시편을 테스트를 위해 코팅 진행하였다.

<64> [실시예 4] 코팅된 복합재의 내습 실험

- <65> 실시예 3의 코팅된 복합재는 하기한 테스트 방법에 따라 수분 흡수도를 측정하였는데, 복합재 시편을 일정 조건으로 물속에 담가두어 시편이 물을 흡수한 정도를 질량의 증가량으로 측정하였다. 질량이 많이 증가할수록 높은 수분 흡수력을 가짐을 뜻한다.

- <66> 우선, 23개의 시편을 구분을 위해 비닐 지퍼백에 넣은 시편마다 번호를 매기고, 각각의 시편을 정밀전자저울로 소수점 4째자리까지 칭량 후 기록하였다.

- <67> 그 다음 다시 밀폐된 비닐백에 시편을 넣은 후 각각의 비닐백에 물을 채우고, 각 그룹(총 5개의 그룹) 큰 비닐백에 담은 후 큰 비닐백에도 물을 채웠다.
- <68> 다음으로 시편이 담긴 비닐백을 항온항습기에 넣은 후 24℃로 24 시간 동안 유지하였다.
- <69> 24시간이 지난 후 비닐백에서 시편을 꺼낸 뒤 마른 휴지로 물기를 완전히 제거하여 다시 무게를 소수점 4째자리까지 정밀 칭량하였다.
- <70> 시편의 무게 변화에 대해서는 표 3에 나타내었다.

표 3

<71>

조건(24℃, 24시간)	시편번호	실험 전(g)	실험 후(g)	무게증가율
제1그룹	1	12.5362	12.5461	0.08%
	2	12.6243	12.6318	0.06%
	3	12.7593	12.7722	0.10%
	4	12.9658	12.9740	0.06%
	5	12.7977	12.8074	0.08%
	평균	12.7367	12.7463	0.08%
제2그룹	6	12.6789	12.6869	0.06%
	7	12.4850	12.4987	0.11%
	8	12.8666	12.9175	0.40%
	9	12.6287	12.6417	0.10%
	10	12.5504	12.5633	0.10%
	평균	12.6419	12.6616	0.15%
제3그룹	11	12.8923	12.9567	0.50%
	12	12.6446	12.6560	0.09%
	13	12.5748	12.6244	0.39%
	14	12.7684	12.8150	0.36%
	15	12.8284	12.8401	0.09%
	평균	12.7417	12.7784	0.29%
제4그룹	16	13.0169	13.0241	0.06%
	17	12.8868	12.9001	0.10%
	18	13.0003	13.0113	0.08%
	평균	12.9680	12.9785	0.08%

- <72> 상기한 표에 나타난 바와 같이 제1그룹과 제4그룹의 무게 증가가 0.08 %로 가장 작았다.
- <73> SiC 페이퍼로 시편을 연마한 후 코팅한 제2그룹이나 페럴린으로 20 μm씩 세 번 코팅한 제3그룹의 경우 페럴린과 테프론으로 코팅한 제1그룹에 비해 높은 무게 증가율을 보였다.
- <74> 다만, 20 μm씩 3번 진행한 후 다시 테프론을 코팅하는 방법 또한 제4그룹도 제1그룹과 0.08 %의 증가율을 보였는데 한번에 25 μm ~ 30 μm을 코팅하는 것에 비교하여 코팅 효과가 향상된 효과는 미비하다고 볼 수 있다. 오히려 얇게 여러 번 진행하는 방법이 중간에 이물질이 낄 염려가 있어 한 번에 진행하는 방법보다 효과가 떨어질 가능성이 있을 수 있다. 또한, 이 방법은 코팅 단가에 있어 기존의 방식에 비해 2배 정도 차이가 나서 최종 코팅 방법으로 선정하기에는 무리가 있다.
- <75> 이에 앞으로의 코팅 25 μm ~ 30 μm의 페럴린 위에 25 μm ~ 30 μm의 테프론을 코팅하는 방식으로 진행하는 것이 단가측면이나 방습 효율성측면에서 가장 바람직한 코팅 방법으로 여겨진다. 다만, 필요에 따라 페럴린을 복수회 코팅하고 테프론을 페럴린 상에 코팅할 수도 있을 것이다.

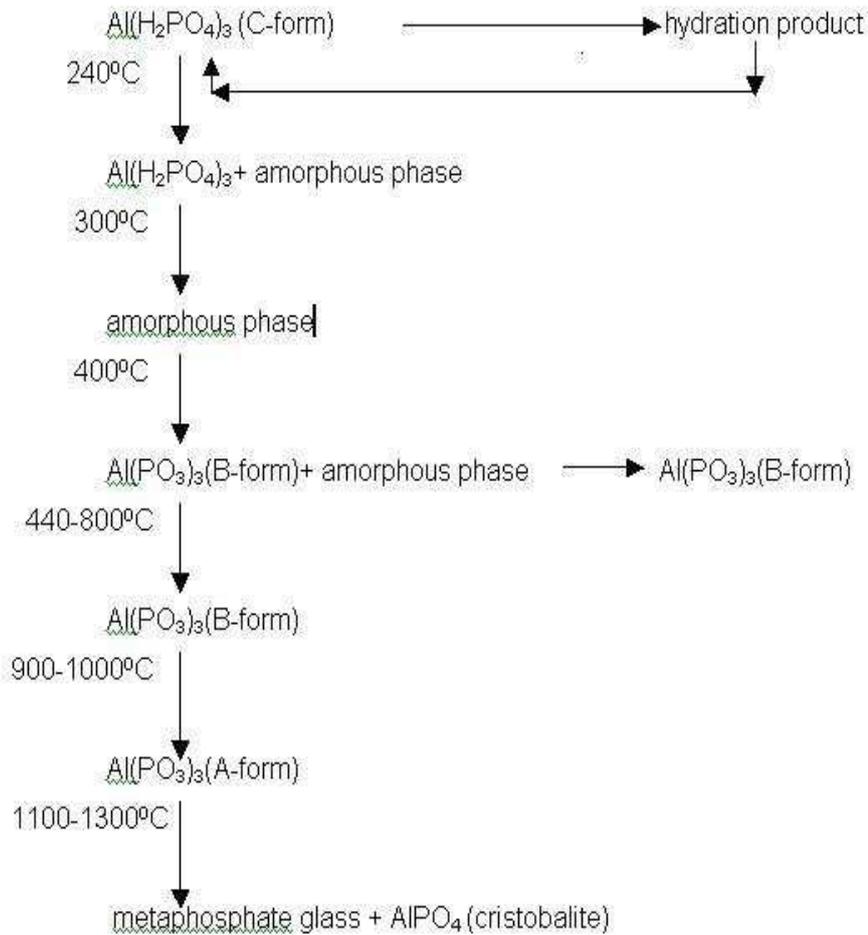
도면의 간단한 설명

- <76> 도 1은 종래의 APB 열변화 과정을 나타낸 모식도.
- <77> 도 2는 본 발명에 따른 세라믹 복합재 제조공정도.

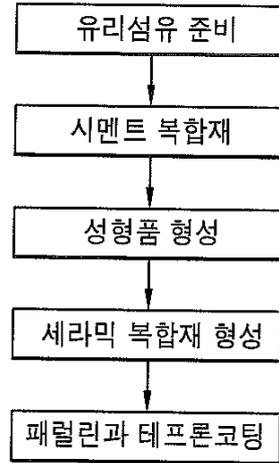
- <78> 도 3은 복합재의 내습 특성 실험시의 조건을 나타낸 그래프.
- <79> 도 4는 내습 특성 실험을 하기 전의 시편의 유전율과 실험 후의 유전율을 도시한 그래프.
- <80> 도 5는 내습 특성 실험을 하기 전의 시편의 유전율 손실 및 실험 후의 유전율 손실을 도시한 그래프.

도면

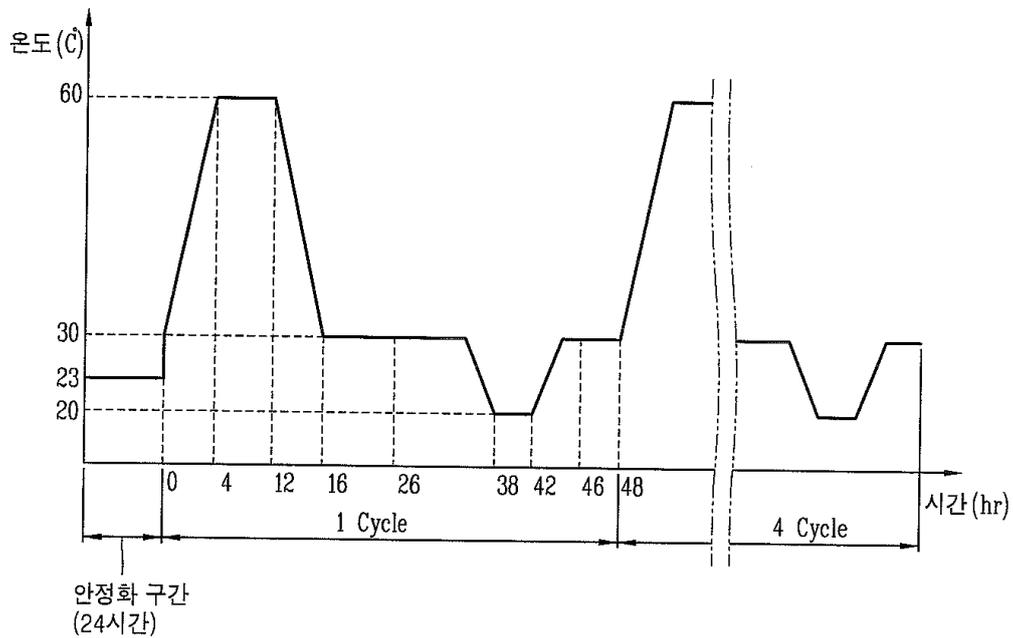
도면1



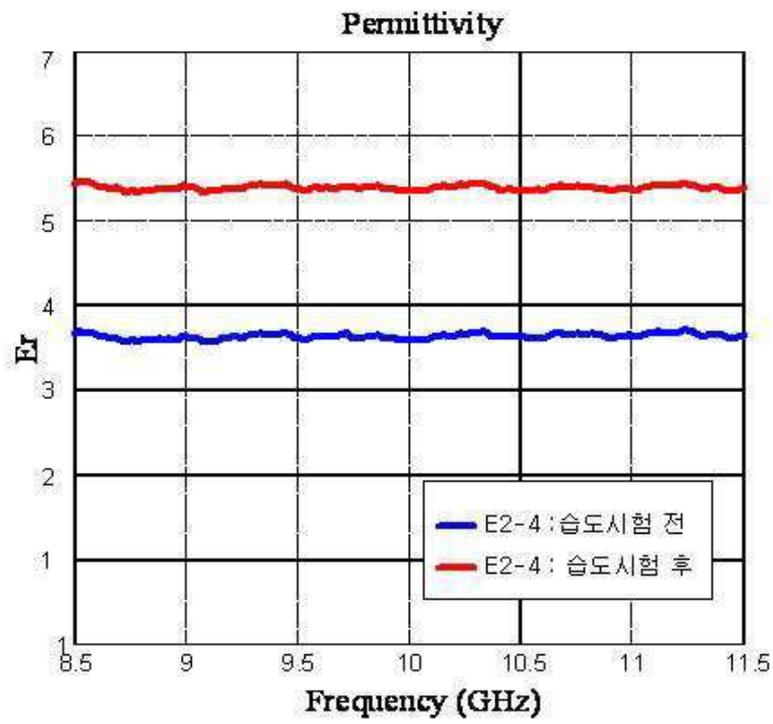
도면2



도면3



도면4



도면5

