

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0036062 (43) 공개일자 2014년03월25일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) A01K 75/06 (2014.01) C23C 2/24 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0101595 (22) 출원일자 2012년09월13일 심사청구일자 2012년09월13일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 최진섭 경기 부천시 원미구 중동로 187, 1212동 401호 (중동, 무지개마을) 최용욱 강원 강릉시 남산초교길 43-6, 201동 406호 (내곡동, 남산삼익아파트) 신한용 인천 연수구 해송로 143, 110동 1502호 (송도동, 송도웰카운티1단지) (74) 대리인 특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 금속 재질의 어망용 추를 전해액 내에서 양극산화하는 단계, 및 상기 양극산화에 의해 상기 어망용 추의 표면 상에 산화 피막을 형성하는 단계를 포함하는 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법을 제공한다.

상기 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법에 따르면, 어망용 추를 양극 산화시켜 어망용 추의 표면 상에 산화 피막을 형성함에 따라 친환경적이면서 내식성이 우수하고 수명이 연장된 어망용 추를 제공할 수 있는 이점이 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

금속 재질의 어망용 추를 전해액 내에서 양극산화하는 단계; 및

상기 양극산화에 의해 상기 어망용 추의 표면 상에 산화 피막을 형성하는 단계를 포함하는 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 양극산화 단계는,

1V 내지 10V의 전압 조건에서 30분 내지 90분 동안 수행하는 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 전해액은,

수산화나트륨 수용액을 사용하는 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 어망용 추는,

철(Fe)을 포함하는 금속 재질인 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 어망용 추.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 어망용 추의 내식성을 향상시키기 위한 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 어망용 추는 제작이 쉽고 중량감이 있는 납 재질을 많이 사용한다. 그런데, 어망 추는 어획 과정에서 표면이 마모 또는 침식되거나 해상에 유실되는 경우가 잦은 편이다. 이러한 과정에서 유해 중금속인 납이 해상으로 유출되면서 해수 환경에 악영향을 미치고 인근 어장을 황폐화시키는 문제점이 있다.

[0003] 이에 따라 최근에는 철을 소재로 한 어망 추에 관하여 제시되고 있다. 관련 배경기술로는 국내공개특허 제10-2003-0080505호가 있다. 이러한 철을 소재로 한 어망용 추의 경우 비교적 가격이 저렴하고 쉽게 성형이 가능하며 납으로 제작된 어망 추에 비해 중금속 유출이 없는 장점이 있으나, 철 고유의 특성 때문에 바닷물에 쉽게 부식되어 어망 추의 수명이 매우 짧아지는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 어망용 추의 내식성을 향상시킬 수 있는 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법을 제공하는데 목적

이 있다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명은, 금속 재질의 어망용 추를 전해액 내에서 양극산화하는 단계, 및 상기 양극산화에 의해 상기 어망용 추의 표면 상에 산화 피막을 형성하는 단계를 포함하는 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법을 제공한다.
- [0006] 여기서, 상기 양극산화 단계는, 1V 내지 10V의 전압 조건에서 30분 내지 90분 동안 수행할 수 있다.
- [0007] 또한, 상기 전해액은, 수산화나트륨 수용액을 사용할 수 있다.
- [0008] 또한, 상기 어망용 추는, 철(Fe)을 포함하는 금속 재질일 수 있다.
- [0009] 그리고, 본 발명은 상기 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법으로 제조된 어망용 추를 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 양극산화를 이용한 어망용 추 제조방법에 따르면, 어망용 추를 양극 산화시켜 어망용 추의 표면 상에 산화 피막을 형성함에 따라 친환경적이면서 내식성이 우수하고 수명이 연장된 어망용 추를 제공할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명의 실시예에 사용된 어망용 추의 미세조직 구조(morphology)를 알아보기 위한 FE-SEM 촬영 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 사용된 어망 추의 주성분을 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 사용된 어망용 추에 포함된 철 소재 이외의 미량원소를 분석하기 위한 ICP-OES 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예를 통해 양극산화 처리된 어망용 추의 모습을 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 양극산화된 어망용 추의 LSV 측정을 통해 획득된 Tafel-Plot 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 그러면 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니며, 본 발명은 다양한 실시예를 포함한다.
- [0013] 그 실시예는 다음과 같다. 먼저, 금속 재질의 어망용 추를 준비한다. 본 실시예에서 어망용 추는 철(Fe)을 포함하는 금속 재질이나, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0014] 다음, 준비된 어망용 추를 전해액 내에서 양극산화한다. 본 실시예에서는 양극산화에 사용되는 전해액으로서 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용한다. 물론, 본 발명이 반드시 이에 한정되지 않으며, 공지된 다른 전해액으로 대체될 수 있다.
- [0015] 상기 양극산화는 1V 내지 10V의 전압 조건에서 30분 내지 90분 동안 수행한다. 1V 이하의 전압을 사용하는 경우, 낮은 전압에 의해 양극산화가 제대로 이루어지지 않아 어망용 추의 표면 상에 산화 피막이 제대로 형성되기 어렵고, 10V 이상의 전압을 사용하는 경우 10V 근방의 경우와 산화 피막의 형성 정도에 큰 차이가 없으므로 전력이 낭비되고 경제적이지 못한 단점이 있다.
- [0016] 또한, 1시간 미만의 양극산화를 수행하는 경우 산화 피막의 형성에 소요되는 시간이 부족하여 산화 피막이 제대로 형성되기 어렵고, 90분 이상의 양극산화를 수행하는 경우 90분 미만의 경우와 거의 동일한 정도의 산화 피막이 형성되므로 시간이 낭비되고 생산성이 떨어지는 단점이 있다.
- [0017] 이상과 같은 양극산화를 수행함에 따라, 상기 어망용 추의 표면 상에 산화 피막을 형성하게 된다. 즉, 본 실시예에서는 양극산화에 의해 어망용 추의 표면이 산화되면서 스스로를 보호하는 산화 피막이 형성되어 진다. 이에 따르면 철 금속 자체가 부동태 피막이 만들어져 어망용 추의 내식성을 향상시킨다. 이와 같이 산화 피막은 금속 스스로가 산화되어 형성되는 산화막에 해당되는 것으로서 어망용 추의 본래 재질을 그대로 활용하여 보호막을

형성한다는 점이 주목할만하다.

- [0018] 본 발명은 이상과 같은 양극산화를 이용하여 제조된 어망용 추를 제공한다. 이러한 어망용 추는 양극 산화에 의해 표면 상에 산화 피막이 형성됨에 따라 친환경적이면서 내식성이 우수하고 수명이 연장될 수 있는 이점이 있다.
- [0019] 이하에서는 상술한 방법에 관한 구체적인 실시예를 설명한다.
- [0020] <실시예 1> 시료 분석 및 실험 전 자료 수집
- [0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 사용된 어망용 추의 미세조직 구조(morphology)를 알아보긴 위한 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; 주사전자현미경) 촬영 사진이다. 도 1의 (b)는 (a)보다 더 큰 배율의 사진에 해당된다.
- [0022] FE-SEM 결과, 본 실시예에 사용된 어망용 추는 일반적인 금속 면과 같은 구조(morphology)를 가지며 미세 부분적으로 표면의 거칠기(roughness)가 관찰된 것을 확인할 수 있다. 이러한 표면 거칠기를 보다 균일한 표면으로 공정을 가한다면 내식성이 향상될 수 있다.
- [0023] 도 2는 본 발명의 실시예에 사용된 어망용 추의 주성분을 알아보기 위한 XRD(X-Ray Diffraction; X-선 회절분석기) 분석 결과이다. XRD는 주로 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 확인하는 데에 사용된다.
- [0024] XRD 분석 결과, 어망용 추의 주성분은 철 즉, Fe(iron)으로 밝혀졌다. 따라서 철 금속을 보호하는 표면처리 기술을 적용한다면 내식성을 향상시킬 수 있다.
- [0025] 도 3은 본 발명의 실시예에 사용된 어망용 추에 포함된 철 소재 이외의 미량원소를 분석하기 위한 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer; 유도결합플라즈마 발광분광계) 분석 결과이다. ICP-OES는 여기상태(excited state)의 원자나 이온이 방출하는 빛을 측정하여 정성 및 정량 분석하는 기기로서, 시료 중에 포함된 원자 농도 및 존재 여부를 알 수 있다.
- [0026] ICP-OES 분석 시에 Ni, Zn, Mg, Si, Mn, Cu, Cr, Al, Ca 원소 분석을 의뢰하였다. 분석 결과 상기 어망용 추에서 Si, Mn, Zn, Cu, Ca, Cr, Ni, Al 등이 미량 검출되었으며 Mg는 검출되지 않았다. 이는 내식성 향상을 위한 양극산화 반응을 적용하는데 있어서 위의 원소들이 미치는 영향이 미미함을 나타낸다.
- [0027] <실시예 2> 재료 및 양극산화 조건
- [0028] 본 실시예에서 양극산화를 위해 사용한 전해액은 수산화 나트륨(NaOH, 대정화금 Assay = above 97) 수용액이다. 실제 실험에서 사용된 전해액의 농도 조건은 다양하며 그 제조 예는 다음과 같다. 25 %(W/V) 농도의 수산화 나트륨 수용액의 제조를 위해서는 25gr의 순도를 맞추기 위해 $25 \times (100/97) = 25.77$ gr의 NaOH와 증류수 100 mL를 교반하여 제조하였다.
- [0029] 양극산화는 파워 서플라이(SourceMeter 2400, Keithley)와 컴퓨터를 사용하여 진행하였다. 이때, 어망용 추에 작동 전극(Working Electrode)을, 백금(Pt)에 상대전극(Counter Electrode)을 연결하여 2-전극 장치로 양극산화 모델을 구성하였다.
- [0030] 다양한 조건의 실험을 위해, 인가 전압, 인가 시간, 진행 온도, 전해질 농도를 달리하며 양극산화를 진행하였다. 기본 값은 5V, 30분, 25℃, 25%(W/V) NaOH이며, 이를 바탕으로 하는 다양한 실험 조건은 아래의 표 1과 같다.

표 1

No.	전해질	인가전압 [Volt.]	인가시간 [min]	인가온도 [°C]
1	Bare			
2	25% NaOH	5	30	25
3	25% NaOH	1	30	25
4	25% NaOH	20	30	25
5	25% NaOH	5	10	25
6	25% NaOH	5	60	25
7	25% NaOH	5	30	70
8	5% NaOH	5	30	25
9	50% NaOH	5	30	25

[0031]

[0032] 표 1에서 1번 조건(Bare)의 경우 어망용 추에 아무런 양극산화 처리를 하지 않은 경우이다.

[0033] 도 4는 본 발명의 실시예를 통해 양극산화 처리된 어망용 추의 모습을 나타낸다. 상기의 조건을 이용하여 양극 산화를 실시한 결과, 어망용 추 표면에 흑갈색의 피막이 생성되었음이 관찰되었다. 이는 양극산화를 처리하지 않은 어망용 추의 모습과는 비교됨을 알 수 있다.

[0034] <실시예 3> 각각의 실험 조건을 적용한 어망용 추의 부식특성 분석

[0035] 어망용 추의 부식 경향성을 비교 및 검증하기 위하여 LSV(Line Sweep Voltammetry; 선형주사전압-전류법) 측정과 이를 통한 Tafel-Plot 도시를 이용하였다. LSV 측정을 위해 Potentio/galvanostat(AUTOLAB, Ecochemi)을 통해 3-전극장치를 구성하였다. LSV에 사용된 인가전압범위는 -5.0V ~ +5.0V, 측정속도(Scan Rate)는 0.1 V/sec, LSV 전해액은 3.5 % NaCl 수용액을 사용하였다.

[0036] Tafel-Plot 도시 이용한 부식경향성 산출 결과는 다음과 같다. 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 양극산화된 어망용 추의 LSV 측정을 통해 획득된 Tafel-Plot 결과이다. LSV 결과를 GPES(General Purpose Electrochemical System) 소프트웨어를 이용하여 측정한 후 Tafel Plotting을 하면 도 5와 같은 그래프를 얻을 수 있다. 도 5에서 가로축은 인가 전압, 세로축은 인가 전압에 따른 전류 변화를 나타낸다. 전류가 떨어지는 폴 지점은 교환 전류(exchange current)라고 불리우며 평형상태임을 의미한다. 이는 전류가 Anode나 Cathode 중 어느 한 방향으로 도 치우치지 않고 양방향으로 동일한 전류가 흐르는 상태를 나타낸다.

[0037] 이러한 Tafel-Plot 결과를 바탕으로 부식 속도를 산출할 수 있다. 이를 위해 먼저 어망용 추를 원통 형태의 도형이라 가정하고 3.5 % NaCl 수용액에 젖는 부분을 측정하여 표면적을 계산하였다. 앞서, ICP-OES 결과에서 어망용 추의 주성분이 철(Fe, Iron)임을 상기하여 밀도 값을 정할 수 있다. 이 값을 통해 GPES의 'Analysis - Corrosion Rate' 기능을 이용하여 부식속도(Corrosion Rate)를 산출할 수 있다. 표 1의 조건별로 양극산화를 진행한 어망용 추를 LSV 측정한 뒤, 상술한 방법으로 부식속도를 산출한 결과는 표 2와 같다.

표 2

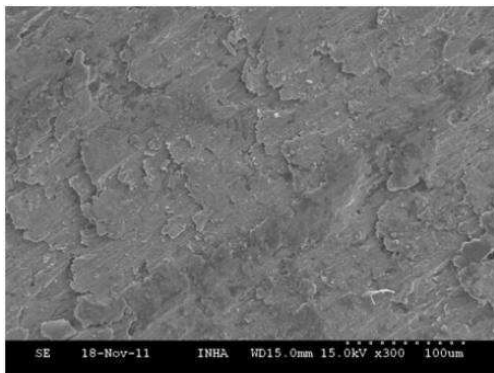
No.	전해질	인가전압 [Volt.]	인가시간 [min]	인가온도 [°C]	E _{corr,obs} [Volt.]	Corrosion rate [cm/yr]
1	Bare				-1.138	51.21
2	25% NaOH	5	30	25	-1.115	19.91
3	25% NaOH	1	30	25	-1.119	21.17
4	25% NaOH	20	30	25	-1.127	40.36
5	25% NaOH	5	10	25	-1.126	36.32
6	25% NaOH	5	60	25	-1.107	6.5
7	25% NaOH	5	30	70	-1.12	20.56
8	5% NaOH	5	30	25	-1.115	19.96
9	50% NaOH	5	30	25	-1.116	20.01

[0038]

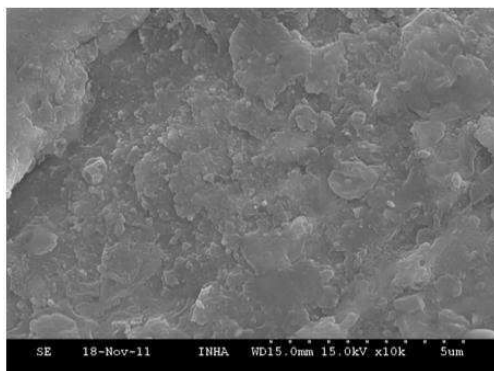
- [0039] 표 2의 결과를 보면, 양극산화를 진행한 어망용 추는 양극산화를 하지 않은 어망용 추(Bare, 1번 샘플)에 비하여 부식 전압($E_{\text{corrosion}}$)과 부식 속도(Corrosion Rate)에서 확연한 차이를 나타내고 있다.
- [0040] 양극산화 조건을 고려하여 살펴보면, 부식 속도(내식성)는 전해질의 농도나 인가 온도와는 큰 상관 관계가 없음을 알 수 있다. 다만, 부식 속도의 개선에는 적정 인가 전압이 필요함을 확인할 수 있다. 인가 전압이 높을수록 양극산화 도중에 Break Down 현상이 발생하여 오히려 산화막의 용출 및 침전 현상이 반복적으로 일어남에 따라 불균일한 산화막이 발생한 것으로 판단된다. 또한, 인가 시간이 길면 길수록 내식성이 향상되는데, 이는 어망용 추의 경우 적정한 조건(전압, 온도, 전해질 농도)에서 양극산화 시간을 늘릴 경우 더욱 향상된 내식성을 얻을 수 있음을 시사한다.
- [0041] 이상과 같은 본 발명에 따른 양극산화를 이용하여 제조된 어망용 추에 따르면, 기존의 납 재질의 제품과는 달리 철 소재로 제작하여 중금속 유출 피해를 방지할 수 있으며 가격 경쟁력이 있는 이점이 있다. 더욱이, 양극산화를 통해 어망용 추의 내식성을 향상시켜서 제품의 수명 연장에 기여할 수 있다.
- [0042] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

도면1

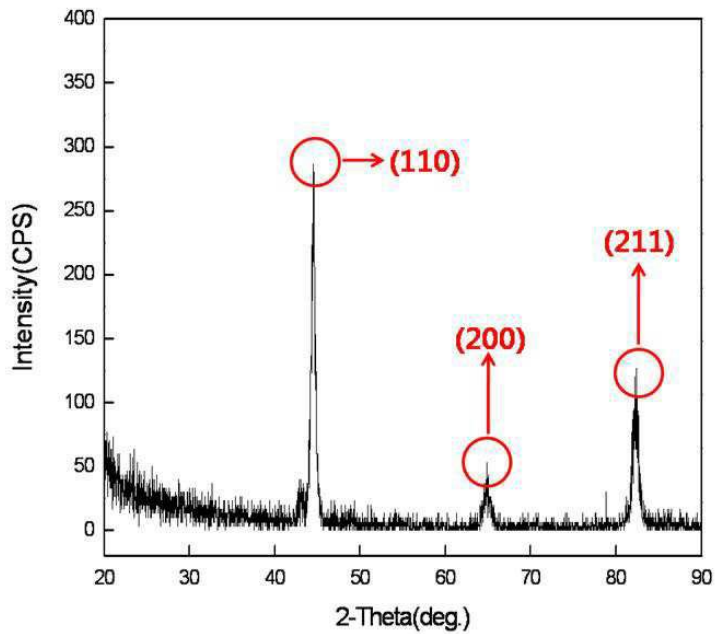


(a)



(b)

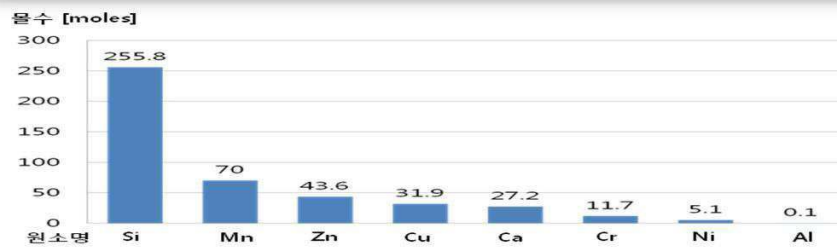
도면2



도면3

Method: 11원소			Page 3			
Dilution: 1X		Sample Prep Vol: 100 mL				

Mean Data: SAMPLE						
Analyte	Mean Corrected Intensity	Conc. Units	Calib.	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev. RSD
Ni 231.604	20953.2	0.458 mg/L	0.0033	300.4	2.20	0.73%
Zn 206.200	256302.2	4.348 mg/L	0.0250	2853	16.4	0.57%
Mg 285.213	-122716.4	-0.209 mg/L	0.0025	-137.4	1.61	1.17%
Si 251.611	541789.9	10.95 mg/L	0.092	7185	60.4	0.84%
Mn 257.610	4650086.8	5.864 mg/L	0.0256	3848	16.8	0.44%
Cu 327.393	773976.7	3.086 mg/L	0.0217	2025	14.3	0.70%
Cr 267.716	152063.3	0.926 mg/L	0.0057	607.4	3.74	0.62%
Al 396.153	5151.6	0.003 mg/L	0.0005	1.803	0.3511	19.47%
Ca 317.933	430843.5	1.664 mg/L	0.0064	1092	4.2	0.39%



도면4



도면5

