

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 5월 17일 (17.05.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/088637 A1

(51) 국제특허분류:

F28F 21/08 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

F28F 19/06 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

(74) 대리인: 특허법인 정안 (HONESTY & JR PARTNERS INTELLECTUAL PROPERTY LAW GROUP); 06103 서울시 강남구 선릉로 615, 5층, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/002258

(22) 국제출원일:

2017년 3월 2일 (02.03.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0151124 2016년 11월 14일 (14.11.2016) KR

(71) 출원인: 두산중공업 주식회사 (DOOSAN HEAVY INDUSTRIES & CONSTRUCTION CO., LTD) [KR/KR]; 51711 경상남도 창원시 성산구 두산블로로 22, Gyeongsangnam-do (KR). 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 글로벌 캠퍼스, Gyeonggi-do (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

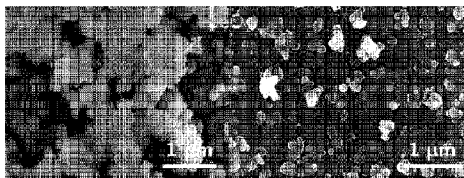
(72) 발명자: 김현식 (KIM, Hyun Sik); 01335 서울시 도봉구 도봉로150길 42, 201동 601호, Seoul (KR). 김현기 (KIM, Hyun Gee); 16990 경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로527번길 80, 113동 403호, Gyeonggi-do (KR). 김진범 (KIM, Jin Bum); 17029 경기도 용인시 처인구 포곡읍 백옥대로1898번길 34-48, 해밀타운 1호, Gyeonggi-do (KR). 남영석 (NAM, Young Suk); 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 글로벌 캠퍼스, Gyeonggi-do (KR). 심재환 (SHIM, Jae Hwan); 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 글로벌 캠퍼스, Gyeonggi-do (KR).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: HEAT TRANSFER TUBE IN WHICH RARE-EARTH OXIDE-BASED SUPER WATER-REPELLENT SURFACE IS IMPLEMENTED AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a heat transfer tube in which a rare-earth oxide-based super water-repellent surface is implemented, and a manufacturing method therefor. The heat transfer tube has a super water-repellent surface which can be implemented even under a high-temperature environment since a rare-earth oxide is deposited on the surface of the heat transfer tube. Since the rare-earth oxide is deposited by means of a method of dipping and coating the surface of the heat transfer tube, a complicated shape can be coated and thus a plurality of assembled heat transfer tubes can be coated, thereby preventing a damage which occurs during a heat transfer tube assembling process after coating.

(57) 요약서: 본 발명은 희토류 산화물이 전열관 표면에 증착되어, 고온의 환경에서도 초발수 표면의 구현이 가능하며, 전열관 표면을 침지(dipping)시켜 코팅하는 방식으로 희토류 산화물을 증착시킴으로 인해, 복잡한 형상에 대한 코팅이 가능하여, 조립된 다수의 전열관을 코팅할 수 있어, 코팅 후 전열관을 조립하는 과정에서 발생하는 손상을 방지할 수 있는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2018/088637 A1

명세서

발명의 명칭: 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 희토류 산화물 층을 증착시켜 초발수 표면을 구현한 전열관 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 원자력 발전소나 화력발전소에서는 우라늄, 석유, 석탄 등을 연료로 하여 열을 발생하여, 이 열로 시스템을 순환하는 물을 가열하여 증기를 형성한다. 형성된 증기는, 터빈을 돌려 전기를 생산하고, 터빈을 통과한 증기는 응축기에서 냉각되어 다시 물로 변한다. 특히, 증기 순환 발전방식에서 응축 과정을 물로 냉각하는 수랭식은 많은 양의 냉각수를 필요로 하므로, 응축기에 사용하는 냉각수로 해수를 사용한다. 따라서 냉각수로 사용되는 해수를 원활하게 공급 및 배출하기 위하여, 해안 가까이 설치되는 것이 일반적이다.
- [3]
- [4] 응축기는 다른 표현으로 복수기라고 표현되며, 복수기라는 한자를 풀이하면 증기를 물로 다시 되돌려주는 그릇으로, 해수를 응축기 전열관에 지속적으로 흐르게 하여, 응축기 내벽의 온도를 지속적으로 내려준다. 그러면 밸브를 통해서 나와 터빈을 돌린 수증기가 바로 응축기 내벽에 부딪히고 그 순간 수증기는 식혀져서 물로 되돌아가는 복수가 되고, 복수를 다시 보일러 파이프를 돌려보내 500도 내외의 물을 만들어 밸브를 통하여 터빈을 통과시킨다.
- [5]
- [6] 보일러에서는 지속적으로 뜨거운 물이 과포화 증기가 되어 밸브를 통하여 터빈으로 뿜어져 나오고 복수기 안에서는 증기가 급냉이 되어 물로 되돌아 가는 과정이 지속적으로 반복된다.
- [7]
- [8] 이때 응축기 외벽을 식혀주는 냉각수는 기계마찰열을 식혀주는 냉각수와는 비교할 수도 없이 많은 수량이 필요하고 발전기가 가동되는 동안은 지속적으로 해수를 공급해주어야 한다.
- [9]
- [10] 터빈을 돌린 수증기는 응축기 내벽에 접촉함으로써 인해, 식어서 물로 되돌아가며, 이때, 응축기 내벽에 접촉하는 양을 늘리기 위해, 다수의 전열관으로 구성되어 접촉 면적을 늘린다.
- [11]
- [12] 응축기는 관 외부에서 응축에 의한 부식, 응축된 유체의 표면 잔류에 의해

발생하는 부식 등이 일어나는 문제가 있다. 마찬가지로, 발전소에서 사용되는 열 교환기(heat exchanger)의 경우에도, 전열관을 교차하여 통과하는 유로 간에 열 교환시 관 외부에서 응축에 의한 부식, 응축된 유체의 표면 잔류에 의해 발생하는 부식 등이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.

[13]

[14] 이러한 문제를 방지하기 위해, 한국 공개 특허 제10-2014-0033084호는 가교 발수성 피막을 형성하고 있으며, 상기 가교 발수성 피막은 불소 원자 함유기를 갖는 수지; 4급 암모늄염기 함유 변성 에폭시 수지 및 아미노 수지를 함유하는 것을 특징으로 하지만, 상기 발수성 피막의 경우, 표면과 물방울의 접촉각이 150도 이상인 초발수 피막을 형성하기 어렵고, 고온의 환경에서도 발수 코팅을 유지하기 어려운 문제가 있다.

[15]

[16] 이에, 초발수 피막을 형성하며, 고온의 환경에서도 발수 코팅을 유지할 수 있는 전열관 및 이의 제조 방법에 대한 연구가 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명은 회토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[18]

[19] 본 발명은 회토류 산화물이 표면에 증착된 전열관 및 이의 제조 방법으로, 회토류 산화물이 전열관 표면에 증착되어, 고온의 환경에서도 초발수 표면의 구현이 가능한 전열관 및 회토류 산화물의 코팅 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[20]

[21] 본 발명은 전열관 표면을 침지(dipping)시켜 코팅하는 방식으로 회토류 산화물을 증착시킴으로 인해, 복잡한 형상에 대한 코팅이 가능하여, 조립된 다수의 전열관을 코팅할 수 있어, 코팅 후 전열관을 조립하는 과정에서 발생하는 손상을 방지하는 전열관 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[22]

[23] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명 및 청구 범위에 의해 보다 명확하게 된다.

과제 해결 수단

[24] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고,

당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[25]

[26] 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 가정된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[27]

[28] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부제, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부제, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[29]

[30] 본 발명의 전열관은 응축기를 구성하는 전열관 뿐 아니라, 열 교환기의 유로를 포함하여 의미하는 것이다.

[31]

[32] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명은 조립된 전열관을 희토류 코팅 용액에 침지(dipping)시켜 코팅층을 형성하며, 상기 코팅층의 두께는 100 내지 400nm이고, 희토류 산화물을 포함하는 초발수 표면이 구현된 전열관에 관한 것이다.

[33]

[34] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 상기 코팅층은 탄소(C)를 추가로 포함할 수 있다.

[35]

[36] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명은 1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 과산화 수소 및 물을 포함하는 희토류 산화물 코팅 용액을 제조하는 단계; 2) 전열관을 초음파 처리(Sonication)하는 단계; 3) 상기 2) 단계의 초음파 처리한 전열관을 산성 용액에 침지(dipping)하는 단계; 및 4) 상기 3) 단계의 산성 용액에 침지(dipping)한 전열관을 상기 1) 단계의 희토류 산화물 코팅 용액에 침지(dipping)시켜 전열관의 표면에 코팅층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 코팅층은 희토류 산화물을 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법에 관한 것이다.

[37]

[38] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명은 1) 단계의 희토류 산화물 코팅 용액을 제조하는 단계는, 1-1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 과산화 수소 및 물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 1-2) 상기 1-1) 단계의 혼합물을 초음파 처리하는 단계; 1-3) 상기

1-2) 단계의 초음파 처리 이후, 500rpm으로 10분 내지 30분 동안 교반하는 단계; 및 1-4) 상기 1-3) 단계의 교반하는 단계가 종료된 이후, 50 내지 70분 동안 안정화하는 단계를 포함할 수 있다.

[39]

[40] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명은 4) 단계 이후, 5) 탄화수소 컨테미네이션(hydrocarbon contamination)하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[41]

[42] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 5) 단계는, 5-1) C₁₀₋₂₀의 알케인 또는 불포화 지방산 용액이 담긴 용기를 밀폐 용기에 넣어주는 단계; 5-2) 상기 5-1) 단계의 밀폐 용기에 상기 4) 단계의 희토류 코팅 용액에 침지한 전열관을 밀폐 용기에 넣어주는 단계; 및 5-3) 상기 5-2) 단계의 밀폐 용기를 40 내지 60°C의 오븐에서 6시간 이상 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[43]

[44] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 5) 단계는, 전열관의 표면에 형성된 코팅층에 탄소 코팅층을 추가로 포함할 수 있다.

[45]

[46] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 1) 단계의 희토류 산화물 코팅 용액은 4 내지 9 중량%의 Ce(NO₃)₃, 1.3 내지 2 중량%의 과산화 수소 및 나머지는 물을 포함할 수 있다.

[47]

[48] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 2) 단계는, 2-1) 전열관을 아세톤에 넣고 3 내지 7분동안 초음파 처리하는 단계; 및 2-2) 상기 2-1) 단계 이후, 에탄올에 넣고 3 내지 7분 동안 초음파 처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[49]

[50] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 2) 단계의 전열관은 다수의 전열관이 조립된 형태일 수 있다.

[51]

[52] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 3) 단계의 산성 용액은 2M의 염산(HCl)일 수 있다.

[53]

[54] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 3) 단계는 2M의 염산(HCl)에 20 내지 40초 동안 침지(dipping)할 수 있다.

[55]

[56] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 3) 단계는 2M의 염산(HCl)에 침지(dipping)시켜 전열관 표면에 형성되는 금속 산화물층을 제거할 수 있다.

[57]

[58] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 전열관은 구리 또는 알루미늄으로 구성될 수 있다.

[59]

[60] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 전열관이 구리로 구성되는 경우, 상기 4) 단계는 20 내지 40분 동안 희토류 산화물 코팅 용액에 침지할 수 있다.

[61]

[62] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 전열관이 알루미늄으로 구성되는 경우, 상기 4) 단계는 30분 내지 120분 동안 희토류 산화물 코팅 용액에 침지할 수 있다.

[63]

[64] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 희토류 산화물은 CeO_2 이다.

[65]

[66] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 코팅층의 두께는 100 내지 400nm이다.

[67]

[68] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명은 상기의 제조 방법에 의해 전열관의 표면에 형성된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 희토류 산화물을 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관에 관한 것이다.

[69]

[70] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 코팅층은 탄소 코팅층을 추가로 포함할 수 있다.

[71]

[72] 본 발명의 일 구체예로, 본 발명의 코팅층은, 전열관의 표면에 형성된 희토류 산화물을 포함하는 코팅층; 및 상기 희토류 산화물 코팅층의 상부면에 형성된 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[73]

본 발명은 희토류 산화물이 표면에 증착된 전열관 및 이의 제조 방법으로, 희토류 산화물이 전열관 표면에 증착되어, 고온의 환경에서도 초발수 표면의 구현이 가능하며, 전열관 표면을 침지(dipping)시켜 코팅하는 방식으로 희토류 산화물을 증착시킴으로 인해, 복잡한 형상에 대한 코팅이 가능하여, 조립된 다수의 전열관을 코팅할 수 있어, 코팅 후 전열관을 조립하는 과정에서 발생하는 손상을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[74]

도 1은 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관에 대한 SEM 사진이다.

[75]

도 2는 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관에 대한 FIB 사진이다.

[76]

도 3은 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관에 대한 FIB 사진이다.

[77]

도 4는 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관을 제조하는 방법에 대한 순서도이다.

- [78] 도 5는 본 발명의 희토류 코팅 용액을 제조하는 방법에 대한 순서도이다.
- [79] 도 6은 본 발명의 탄화수소 컨테미네이션 단계에 대한 순서도이다.
- [80] 도 7은 본 발명의 탄화수소 컨테미네이션 단계에 대한 도면이다.
- [81] 도 8은 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관을 제조하기 위한 희토류 코팅 용액의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 의 중량%의 함량 범위 따른 접촉각 측정 결과 사진이다.
- [82] 도 9는 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관을 제조하기 위한 희토류 코팅 용액의 과산화수소의 중량%의 함량 범위 따른 접촉각 측정 결과 사진이다.
- [83] 도 10은 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관을 제조하기 위해, 구리로 구성된 전열관의 침지 시간에 따른 접촉각 측정 결과 사진이다.
- [84] 도 11은 본 발명의 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관을 제조하기 위해, 알루미늄으로 구성된 전열관의 침지 시간에 따른 접촉각 측정 결과 사진이다.
- [85] 도 12는 열적 안정성을 측정하기 위한 측정 장비에 대한 도면이다.
- [86] 도 13은 열적 안정성을 측정한 실험 결과 사진이다.
- [87] 도 14는 열적 안정성을 측정한 실험 결과 사진이다.
- [88] 도 15는 열적 안정성을 측정한 실험 결과 사진이다.
- [89] 도 16은 형태의 차이로 인한 접촉각 변화를 측정하기 위한 비교 사진이다.
- [90] 도 17은 형태의 차이로 인한 접촉각 변화를 측정하기 위한 비교 사진이다.
- [91] 도 18은 형태의 차이로 인한 접촉각 변화를 측정하기 위한 비교 사진이다.
- [92] 도 19는 형태의 차이로 인한 접촉각 변화를 측정하기 위한 비교 사진이다.
- [93] 도 20은 형태의 차이로 인한 접촉각 변화를 측정하기 위한 비교 사진이다.
- [94] 도 21은 희토류 산화물을 코팅시키는 제조 방법의 차이로 인한 샘플의 SEM 사진 및 FIB 비교 사진이다.
- [95] 도 22는 희토류 산화물을 코팅시키는 제조 방법의 차이로 인한 샘플의 SEM 사진 및 FIB 비교 사진이다.
- [96] 도 23은 희토류 산화물을 코팅시키는 제조 방법의 차이로 인한 샘플의 SEM 사진 및 FIB 비교 사진이다.
- [97] 도 24는 희토류 산화물을 코팅시키는 제조 방법의 차이로 인한 샘플의 SEM 사진 및 FIB 비교 사진이다.
- [98] 100: 알켄 또는 불포화 지방산이 담긴 용기
- [99] 200: 전열관
- [100] 300: 밀폐 용기
- [101] 400: 카메라
- [102] 500: 아크릴 챔버
- [103] 600: 비커

[104] 700: 핫플레이트

[105] 800: 콜드 플레이트

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[106] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 실시적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[107]

[108] 본 발명의 히토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관 및 이의 제조 방법을 도 1 내지 도 6을 통해 보다 상세히 설명하고자 한다.

[109]

[110] 도 1은 본 발명의 히토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관에 대한 SEM 사진으로, 구리로 구성된 전열관 및 알루미늄으로 구성된 전열관을 히토류 용액에 침지시켜 코팅시킨 것이다. 도 1을 참조하면, 구리 또는 알루미늄 표면에 히토류 산화물이 코팅되는 것을 확인할 수 있다.

[111]

[112] 도 2 및 도 3은 본 발명의 히토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관에 대한 FIB 사진으로, 코팅 성분 및 코팅 두께 범위를 확인할 수 있다. 도 2는 구리로 구성된 전열관에 대한 FIB 사진으로, 히토류 산화물이 코팅되었으며, 두께 범위로 134 내지 375nm이며, 평균 두께는 247nm이지만, 예시에 국한되는 것은 아니다.

[113]

[114] 또한, 도 3은 알루미늄으로 구성된 전열관에 대한 FIB 사진으로, 히토류 산화물이 코팅되었으며, 두께 범위가 144 내지 210nm이며, 평균 두께는 180nm이지만, 상기 예시에 국한되는 것은 아니다.

[115]

[116] 도 2 및 3을 토대로, 전열관을 히토류 코팅 용액에 침지(dipping)시켜, 표면에 히토류 산화물을 증착시킨 것을 확인할 수 있으며, 그 두께 범위는 100 내지 400nm이며, 평균 두께 범위는 100 내지 250nm로, 얇은 히토류 산화물로 구성된 코팅층을 형성한다.

[117]

[118] 도 2 및 3을 참조로, 전열관의 표면에 히토류 산화물이 코팅되고, 추가로 탄소(C)를 포함할 수 있다. 즉, 전열관의 표면에 히토류 산화물 및 탄소(C)를 포함할 수 있다. 전열관의 표면에 히토류 산화물만 코팅된 경우에는 표면 에너지가 높아 접촉각이 낮지만, 표면에너지가 낮은 탄소(C)를 코팅층에 추가함으로 인해, 접촉각을 증가시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 전열관 표면의 코팅층에 히토류 산화물만 포함할 경우, 코팅층에 존재하는 OH기로 인해, 낮은

접촉각을 나타내지만, 탄소(C)를 증착시킬 경우, 새로운 결합을 형성하여, 높은 접촉각을 나타낼 수 있어, 전열관에 초발수 표면을 구현할 수 있다.

[119]

[120] 본 발명의 초발수 표면이 구현된 전열관을 제조하기 위해, 조립된 전열관을 희토류 코팅 용액에 침지(dipping)시켜 코팅층을 형성하지만, 추가로, 희토류 코팅 용액에 침지(dipping)시켜 코팅된 전열관을 밀폐 용기에 넣고, 40 내지 60°C의 오븐에서 가열할 수 있으며, 상기 밀폐 용기 내에는 C₁₀₋₂₀의 알케인 또는 불포화 지방산 용액이 담겨 있는 용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1-옥타데켄(1-Octadecene) 또는 올레익산(Oleic acid)이 담겨 있는 용기를 포함할 수 있지만, 예시에 국한되는 것은 아니다.

[121]

[122] 본 발명의 초발수 표면이 구현된 전열관을 제조하는 방법에 대한 순서도로, 1) 희토류 코팅 용액을 제조하는 단계(S100); 2) 전열관을 아세톤 및 에탄올에 넣고 초음파 처리(Sonication)하는 단계(S200); 3) 초음파 처리한 전열관을 염산에 침지하는 단계(S300); 및 4) 상기 1) 단계의 희토류 코팅 용액에 침지시키는 단계(S400)를 포함한다.

[123]

[124] 상기 1) 단계(S100)은 희토류 코팅 용액을 제조하는 단계로, 보다 구체적으로 도 5는 본 발명의 희토류 코팅 용액을 제조하는 방법에 대한 순서도로, 1-1) Ce(NO₃)₃, 과산화수소(H₂O₂) 및 물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(S110); 1-2) 상기 1-1) 단계의 혼합물을 초음파 처리하는 단계(S120); 1-3) 초음파 처리한 혼합물을 교반하는 단계(S130); 및 1-4) 안정화 단계를 포함한다.

[125]

[126] 상기 1-1) 단계(S110)은 Ce(NO₃)₃, 과산화수소 및 물을 혼합하는 단계로, 상기 물은 초순수(D.I water)일 수 있지만, 예시에 국한되는 것은 아니다. 상기 1-1) 단계는 보다 구체적으로 4 내지 9 중량%의 Ce(NO₃)₃, 1.3 내지 2 중량%의 과산화수소 및 나머지는 물을 혼합하는 것으로, Ce(NO₃)₃을 4 중량% 미만, 9 중량%를 초과할 경우, 후진 접촉각이 10도 미만으로 측정되었으며, 과산화수소를 1.3 중량% 미만, 2 중량% 초과하여 포함할 경우에도 후진 접촉각이 10도 미만으로 측정되었다. 즉, Ce(NO₃)₃ 및 과산화수소의 중량 %를 범위 내를 벗어날 경우, 전열관 표면에 균일하게 코팅되지 않아, 물방울이 피닝(pinning)되는 현상이 발생하는 문제가 있다.

[127]

[128] 상기 1-1) 단계(S110)에서 혼합물을 제조하면, 1-2) 단계(S120)에서 15분 내지 25분 동안 초음파 처리를 진행하며, 초음파 처리 이후, 교반기에서 500rpm으로 10 내지 30분 동안 교반하고, 교반이 종료되면, 1-3) 단계(S130)로, 50 내지 70분 동안 안정화하는 단계를 거쳐 희토류 코팅 용액을 제조한다.

[129]

- [130] 희토류 코팅 용액을 제조하면, 다음 단계로, 조립된 전열관을 아세톤 및 에탄올에 넣고 초음파 처리(Sonication)하는 단계(S200)로 보다 구체적으로, 아세톤 용액에 전열관을 넣고 3 내지 7분 동안 초음파 처리하고, 이후 에탄올 용액에 전열관을 넣고 3 내지 7분 동안 초음파 처리(Sonication)를 진행하며, 아세톤 용액 및 에탄올 용액에서 초음파 처리하는 것의 순서는 무관하다.
- [131]
- [132] 조립된 전열관을 아세톤 용액 및 에탄올 용액에서 초음파 처리한 이후, 3) 전열관을 염산에 침지시킬 수 있다(S300). 금속은 자연적으로 발생하는 금속 산화물층을 포함함에 따라, 전열관 표면에 자연적으로 형성되어 있는 산화물층을 제거하기 위해 염산에 침지시킬 수 있지만, 상기 염산은 일 예시에 불과하며, 자연적으로 발생하는 금속 산화물층을 제거할 수 있는 산성 용액은 모두 사용 가능하다.
- [133]
- [134] 염산에 침지시킨 전열관은 상기 1) 단계의 희토류 코팅 용액에 침지시켜(S400), 전열관 표면을 희토류 산화물로 코팅한다. 상기 희토류 코팅 용액에 침지시키는 단계(S400)는 구리로 구성된 전열관 또는 알루미늄으로 구성된 전열관인지 여부에 따라 침지시키는 시간의 차이가 발생할 수 있으며, 바람직하게는 구리로 구성되는 경우, 상기 4) 단계(S400)는 20 내지 40분 동안 희토류 코팅 용액에 침지시킬 수 있으며, 상기 전열관이 알루미늄으로 구성되는 경우, 상기 4) 단계(S400)는 30분 내지 120분 동안 희토류 코팅 용액에 침지시킬 수 있다.
- [135]
- [136] 구리로 구성된 전열관을 희토류 코팅 용액에 20분 미만, 40분 초과하여 침지시킬 경우, 후진 접촉각이 10도 미만이며, 알루미늄으로 구성된 전열관을 희토류 코팅 용액에 30분 미만, 120분 초과하여 침지시킬 경우, 후진 접촉각이 10도 미만이다. 즉, 구리 또는 알루미늄으로 구성된 전열관의 희토류 코팅 용액에 침지시키는 시간 범위 내를 벗어날 경우, 전열관 표면에 균일하게 코팅되지 않아, 물방울이 피닝(pinning)되는 현상이 발생하는 문제가 있다.
- [137]
- [138] 도 6은 본 발명의 탄화수소 컨테미네이션(Hydrocarbon contamination)단계에 대한 순서도로, 본 발명의 일 실시예와 같이, 조립된 전열관을 희토류 코팅 용액에 침지(S400)하는 단계로, 전열관의 표면에 희토류 산화물이 증착되어, 코팅층을 형성하지만, 탄화수소 컨테미네이션 단계(S500)를 추가로 진행함으로써, 전열관의 표면 코팅층에 탄소(C)를 추가할 수 있다.
- [139]
- [140] 상기 S500 단계는 보다 구체적으로, 5-1) C₁₀₋₂₀의 알켄 또는 불포화 지방산 용액이 담긴 용기를 밀폐 용기에 넣는 단계; 5-2) 상기 5-1) 단계의 밀폐 용기에 상기 4) 단계(S400)의 희토류 코팅 용액에 침지시킨 조립된 전열관을 넣어주고; 5-3) 상기 5-2) 단계의 밀폐 용기를 40 내지 60°C의 오븐에서 6시간 이상 가열하는

단계를 포함할 수 있다.

[141]

[142] 도 7은 본 발명의 탄화수소 컨테미네이션(Hydrocarbon contamination)단계에 대한 도면으로, 탄화수소 컨테미네이션 단계는 밀폐 용기(300) 내에 C_{10-20} 의 알켄 또는 불포화 지방산 용액이 담긴 용기(100) 및 전열관(200)를 넣고, 40 내지 60°C 의 오븐에서 6시간 이상 가열하는 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[143] 실시예 1

[144] 희토류 산화물로 코팅된 전열관의 제조

[145]

[146] (1) 희토류 코팅 용액의 제조

[147] $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 4 중량%, 과산화수소 1.3 중량% 및 초순수 94.7 중량%를 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 20분 동안 초음파 처리한다. 초음파 처리한 혼합물을 교반기에서 500rpm으로 20분 교반하고, 1시간 동안 안정화 처리하여 희토류 코팅 용액을 제조하였다.

[148]

[149] (2) 구리로 구성된 전열관의 코팅

[150] 조립된 전열관을 아세톤 용액에서 5분 동안 초음파 처리하고, 에탄올 용액에서 5분 동안 초음파 처리하였다. 아세톤 용액 및 에탄올 용액에서 초음파 처리하고, 2M의 염산(HCL)에 30초간 침지(Dipping) 시켰다.

[151]

[152] 상기 전열관은 구리로 구성되며, 염산에 침지 시킨 전열관을 희토류 코팅 용액에 30분 동안 침지 시켰다.

[153]

[154] (4) 탄화수소 컨테미네이션 단계

[155] 밀폐 용기에 $25\text{ml}/\text{m}^3$ 이상의 1-옥타데켄(1-Octadecene)을 넣고, 상기 (2)의 희토류 코팅 용액에 침지 시킨 전열관을 넣었다. 상기 밀폐 용기를 오븐에서 40 내지 60°C 의 온도로 6시간 가열하였다.

[156]

[157] 실험예 1

[158] $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 의 농도에 따른 코팅 상태의 차이 비교

[159] [표1]

	함량 범위
실시예 2	7 중량%
실시예 3	9 중량%
비교예 1	3 중량%
비교예 2	10 중량%

[160]

[161] $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 의 농도에 따른 코팅 상태의 차이를 비교하기 위해, 하기와 같이 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 의 농도를 달리하여, 희토류 코팅 용액을 제조하였다. 보다 구체적으로, 는 파우더 형태로써 다른 용액들과의 화학적인 반응을 거쳐 CeO_2 로 변화하게 되고 변화된 CeO_2 상태로 전열관의 표면에 증착한다. 최적의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 농도 범위를 찾기 위해 과산화수소 1.3 중량%로 고정하고, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 를 1 중량%부터 15 중량%까지 1 중량%씩 변화시키며 코팅의 차이를 보고자 하였다. 용매가 초순수(DI water)일 때 용액에 첨가하는 정확한 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 의 양은 A 중량%일 경우 $A \times 1000 : (100 - A) \text{g}$ 으로 계산될 수 있다. 즉, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 의 양을 10.1g에서 176.47g까지 변화시키면서 코팅 상태를 확인해 보았다.

[162]

[163] [표2]

		전진 접촉각 (°)	정지 접촉각 (°)	후진 접촉각 (°)
비교예 1	3 중량%	158.4±0.7	152.5±0.8	< 10
실시예 1	4 중량%	162.6±0.8	163.9±4.4	161.3±5.2
실시예 2	7 중량%	161.0±0.7	158.7±0.5	157.6±3.2
실시예 3	9 중량%	162.4±1.7	161.8±3.0	156.4±1.2
비교예 2	10 중량%	159.9±0.7	157.4±1.0	< 10

[164]

[165] 도 8 및 상기 표 2의 결과에 의하면, 최적의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 양의 범위는 4 내지 9 중량% (41.68g~98.9g) 으로 확인되었다. 상기 표2와 같이 최적 범위의 최소/최대량에 해당하는 4 중량%와 9 중량%에서의 접촉각과 범위 안에 포함된 7 중량%, 범위 밖의 농도인 3 중량%와 10 중량%에서의 접촉각을 측정하였다. 해당 범위 안에서는 모두 160°내외의 접촉각을 잘 나타내었으나, 도 8에서 확인할 수 있듯이 범위를 벗어난 3 중량%와 10 중량%의 후진 접촉각이 10도 미만으로 측정되었다. 즉, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 의 최적 범위를 벗어나게 되면 물방울이 피닝(Pinning)되는 현상이 발생하며, 이는 균일한 코팅이 되지 않았다는 것으로 판단할 수 있다.

[166]

[167] 실험예 2

[168] H_2O_2 의 농도에 따른 코팅 상태의 차이 비교

[169]

[170] [표3]

	함량 범위
실시예 4	1.5 중량%
실시예 5	2.0 중량%
비교예 3	1 중량%
비교예 4	2.3 중량%

[171]

[172] H_2O_2 는 보통 촉매 반응을 일으키는데 사용되는 용액으로써 강한 산화력을 가지는 성질을 이용하여 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 를 CeO_2 로 변화시키고자 사용하였다. 최적의 H_2O_2 농도 범위를 찾기 위해 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 4 중량%로 고정하고, H_2O_2 의 농도를 0.5 중량%부터 2.5 중량%까지 0.25중량%씩 변화시키며 코팅의 차이를 보고자 하였다. 사용된 H_2O_2 용액은 35% 희석된 용액으로써 5.02mL에서 52.63mL까지 변화시키면서 코팅 상태를 확인하였다.

[173]

[174] [표4]

		전진 접촉각 (°)	정지 접촉각 (°)	후진 접촉각 (°)
비교예 3	1중량%	147.1±2.9	148.1±4.1	< 10
실시예 1	1.3중량%	162.4±1.5	161.5±2.7	161.7±3.4
실시예 4	1.5중량%	158.9±3.0	158.9±2.7	158.3±3.7
실시예 5	2.0중량%	159.5±0.9	159.4±1.5	158.3±3.6
비교예 4	2.3중량%	159.9±0.7	159.4±3.0	< 10

[175]

[176] 표 4 및 도 9를 참조하면, 최적의 H_2O_2 양의 범위는 1.3 중량% 내지 2.0 중량% (25.64mL~41.67mL) 으로 확인되었다. 표 4와 같이 최적 범위의 최소/최대량에 해당하는 1.3 중량%와 2.0 중량%에서의 접촉각과 범위 안에 포함된 1.5 중량%, 범위 밖의 양인 1 중량%와 2.3 중량%에서의 접촉각을 측정하였다. 해당 범위 안에서는 모두 160° 내외의 접촉각을 잘 나타내었으나, 표 4 및 도 9에서 확인할 수 있듯이 범위를 벗어난 1 중량%와 2.3 중량%의 후진 접촉각이 10도 미만으로 측정되었다. 즉, 최적 범위를 벗어나게 되면 물방울이 피닝(Pinning)되는 현상이 발생하며 이는 균일한 코팅이 되지 않았다는 것으로 판단할 수 있다.

[177]

[178] 실험예 3

[179] 구리로 구성된 전열관의 침지(Dipping) 시간에 따른 코팅 상태의 차이 비교

[180]

[181] [표5]

	침지 시간
실시예 6	20분
실시예 7	40분
비교예 5	10분
비교예 6	50분

[182]

[183] $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 4 중량%, H_2O_2 1.3 wt%, 초순수(DI water) 1000mL로 제작된 용액에서 구리 표면을 넣었을 때, 시간에 따른 코팅 상태의 변화를 확인해보고자 하였다. 시간은 5분부터 60분까지 5분마다 꺼내면서 확인하였다.

[184]

[185] [표6]

	전진 접촉각 (°)	정지 접촉각 (°)	후진 접촉각 (°)
비교예 5	114.9±1.6	110.6±0.7	< 10
실시예 6	159.5±0.5	158.3±1.2	154.9±0.3
실시예 1	162.4±1.5	161.5±2.7	161.7±3.4
실시예 7	160.6±0.3	160.7±0.4	159.3±1.5
비교예 6	149.4±1.7	150.8±2.7	< 10

[186]

[187] 표 6 및 도 10을 참조하면, 구리 표면의 최적의 시간 범위는 20분 내지 40분으로 확인되었다. 표 6과 같이 최적 범위의 최소/최대 시간에 해당하는 20분과 40분에서의 접촉각과 범위 안에 포함된 30분, 범위 밖의 시간인 10분과 50분에서의 접촉각을 측정하였다. 해당 범위 안에서는 모두 160° 내외의 접촉각을 잘 나타내었으나, 표 6 및 도 10에서 확인할 수 있듯이 범위를 벗어난 10분과 50분의 후진 접촉각이 10도 미만으로 측정되었다. 즉, 최적 범위를 벗어나게 되면 물방울이 피닝(Pinning)되는 현상이 발생하며 이는 균일한 코팅이 되지 않았다는 것으로 판단할 수 있다.

[188]

[189] 실험예 4

[190] 알루미늄으로 구성된 전열관의 침지(Dipping) 시간에 따른 코팅 상태의 차이

비교

[191]

[192] [표7]

	침지 시간
실시예 8	30분
실시예 9	60분
실시예 10	120분
비교예 7	5분
비교예 8	180분

[193]

[194] $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 4 wt%, H_2O_2 1.3 wt% 및 초순수(DI water) 1000mL로 제작된 용액에서 알루미늄 표면을 넣었을 때 시간에 따른 코팅 상태의 변화를 확인해보고자 하였다. 시간은 5분부터 180분까지 약 30분마다 꺼내면서 확인하였다.

[195] [표8]

	전진 접촉각 (°)	정지 접촉각 (°)	후진 접촉각 (°)
비교예 7	151.5±2.6	148.8±1.2	< 10
실시예 8	161.0±1.6	161.1±1.1	158.3±2.1
실시예 9	161.2±3.2	161.0±1.9	160.1±1.8
실시예 10	162.6±0.8	163.9±4.4	161.3±5.2
비교예 8	157.3±1.6	156.1±0.8	< 10

[196]

[197] 표 8 및 도 11을 참조하면, 알루미늄 표면의 최적의 시간 범위는 30분 내지 120분으로 확인되었다. 표 8과 같이 범위의 최소/최대 시간에 해당하는 30분과 120분에서의 접촉각과 범위 안에 포함된 60분, 범위 밖의 시간인 5분과 150분에서의 접촉각을 측정하였다. 해당 범위 안에서는 모두 160° 내외의 접촉각을 잘 나타내었으나, 표 8 및 도 11에서 확인할 수 있듯이 범위를 벗어난 5분과 180분의 후진 접촉각이 10도 미만으로 측정되었다. 즉, 최적 범위를 벗어나게 되면 물방울이 피닝(Pinning)되는 현상이 발생하며 이는 균일한 코팅이 되지 않았다는 것으로 판단할 수 있다.

[198]

[199] 실험예 5

[200] 초발수 표면이 구현된 전열관의 코팅층에 대한 성분 분석 결과

[201]

[202] 실시예 1 및 실시예 10의 전열관에 대한 EDS 결과를 분석한 결과는 하기 표 9

및 10과 같다.

[203] [표9]

Element	Weight%	Atomic%
C	5.3	28.06
Cu	53.07	53.06
Ce	41.63	18.88
Totals	100	

[204]

[205] [표10]

Element	Weight%	Atomic%
C	12.31	41.92
Al	26.55	40.24
Ce	61.13	17.84
Totals	100	

[206]

[207] 상기 표 9는 구리로 구성된 전열관을 희토류 코팅 용액에 침지시켜 코팅층을 형성하고, 상기 전열관에 대한 EDS를 측정한 결과로, 코팅하고자 하는 희토류 금속인 Ce 원소가 증착된 것을 확인할 수 있으며, C는 탄화수소 컨테미네이션 공정으로 인해 증착된 것이다.

[208]

[209] 마찬가지로, 표 10은 알루미늄으로 구성된 전열관을 희토류 코팅 용액에 침지시켜 코팅층을 형성하고, 상기 전열관에 대한 EDS를 측정한 결과로, 코팅하고자 하는 희토류 금속인 Ce 원소가 증착된 것을 확인할 수 있으며, C는 탄화수소 컨테미네이션 공정으로 인해 증착된 것이다.

[210]

[211] 실험예 6

[212] 열적 안정성 평가 결과

[213]

[214] 도 12와 같이, 가혹한 환경에서 희토류가 코팅된 샘플과 다른 방식으로 코팅된 샘플의 응축 거동의 차이를 비교하고자 간단한 구성을 통하여 실험을 진행하였다. 실험은 아크릴 챔버(500)를 제작하여 뒷면에 콜드 플레이트를 부착함으로써 표면 온도를 약 28°C로 조절하고, 아랫면은 큰 용량의 비커(600)를 부착하여 핫 플레이트(700)를 이용해 비커 안의 물을 끓여, 핫 스팀(Hot steam)을 아크릴 챔버(500) 안으로 직접적으로 공급해주고 응축되어 생긴 물방울들을

바로 수집할 수 있도록 구상하였다(S=25.30). 보다 구체적인 제조 방법은 하기와 같다.

[215] [표11]

비교예 9	구리 샘플은 아세톤과 에탄올에 각각 5분간 초음파 처리하고 2M의 HCl에 30초간 침지시킨 후, 초순수(DI water)로 세척하여 질소가스로 건조시켜 제조하였다.
비교예 10	알루미늄 샘플은 아세톤과 에탄올에 각각 5분간 초음파 처리하고 2M의 HCl에 30초간 침지시킨 후, 초순수(DI water)로 세척하여 질소가스로 건조시켜 제조하였다.
비교예 11	비교예 9와 같이 처리한 구리 샘플을 톨루엔(Toluene)과 HDFS (Heptadeca-fluoro-1,1,2,2,2 tetrahydrodecyl trichlorosilane) 용액을 20:1로 섞은 용액과 함께 밀폐용기에 넣어 85°C의 오븐에서 3시간 넣어둠으로써 제조하였다.
비교예 12	비교예 10과 같이 처리한 알루미늄 샘플을 톨루엔(Toluene)과 HDFS (Heptadeca-fluoro-1,1,2,2,2 tetrahydrodecyl trichlorosilane) 용액을 20:1로 섞은 용액과 함께 밀폐용기에 넣어 85°C의 오븐에서 3시간 넣어둠으로써 제조하였다.

[216] [표12]

	전진 접촉각 (°)		정지 접촉각 (°)		후진 접촉각 (°)	
	실험 전	24시간 후	실험 전	24시간 후	실험 전	24시간 후
비교예 9	84.1±1.7	62.3±6.5	78.4±1.4	60.4±7.3	30.8±3.5	<10
비교예 10	92.8±0.1	36.6±1.7	86.8±1.6	35.1±4.9	26.4±3.4	<10
비교예 11	122.5±2.0	78.1±1.1	116.3±5.6	77.3±1.5	73.1±5.6	48.8±3.5
비교예 12	123.2±3.4	51.2±4.5	122.6±3.4	32.1±5.3	82.2±5.4	<10
실시예 1	162.4±1.5	160.8±1.6	161.5±2.7	159.7±0.8	161.7±3.4	158.7±2.7
실시예 10	162.6±0.8	146.1±1.5	163.9±4.4	139.2±0.1	161.3±5.2	139.5±4.8

[217]

[218] 도 13 내지 도 15는 열적 안정성을 측정한 실험 결과 사진으로, 도 13의 위 2개 사진은 비교예 9에 관한 것이며, 아래 2개 사진은 비교예 10에 관한 것이다. 도

14의 위 2개 사진은 비교예 11에 관한 사진이며, 아래 2개는 비교예 12에 관한 것이다. 도 15의 위 2개 사진은 실시예 1에 관한 사진이며, 아래 2개는 실시예 10에 대한 사진이다.

[219]

[220] 상기 도 13 내지 15 및 표 12를 참조하여, 기존 발수 코팅된 비교예와 히토류가 코팅된 실시예의 열적 안정성 비교를 진행하였다. 도 13은 비교예 9(위 2개 도면) 및 10(아래 2개 도면)에 대한 열적 안정성 실험 결과로, 구리(비교예 9)와 알루미늄(비교예 10) 샘플은 다른 샘플들과 달리 코팅층이 없기 때문에 시간의 경과에 따라 금방 표면 접촉각이 작아지는 결과를 나타내었다. 이와 달리 기존 발수 코팅 방식을 제조한 비교예 11 및 비교예 12와 실시예 1 및 실시예 10의 경우, 모두 초반에는 액정(Dropwise) 형태의 응축 거동을 보이지만, 발수 표면은 점차 거동이 무너지면서 막응축(Filmwise) 형태로 변화하여, 24시간 경과 후, 접촉각이 작아지는 결과를 나타내었다. 그러나 실시예 1 및 10의 경우, 24시간이 지나도 여전히 액정(Dropwise) 형태의 응축 거동을 유지하는 것을 확인하였다.

[221]

[222] 보다 정량적인 확인을 위해 표 12와 같이 열적 안정성 실험 전/후 샘플의 접촉각을 측정하였다. 실험 전/후 접촉각이 어느 정도 유지되는 실시예 1 및 10과 달리, 비교예 11 및 12는 실험 후 현저한 접촉각 감소를 보이는 것을 확인하였다. 이는, 고온의 환경에서 잘 버티는 히토류에 비해 기존 발수 표면은 발수 코팅이 사라진다고 판단되며, 구리와 알루미늄 샘플의 접촉각도 감소하는 결과를 통해 샘플 자체의 거칠기(Roughness) 또한 감소하는 것으로 판단된다.

[223]

[224] 실험예 7

[225] 형태의 차이로 인한 접촉각 변화 측정

[226] [표13]

비교예 13	세리아(Ceria) 파우더를 실린더형 철강 프레스 틀에서 3분 간 270MPa로 압축한 후, 350MPa로 5분간 압축하고, 1560°C에서 4시간 동안 소결(Sintering)함으로써 펠렛(Pellet) 형태로 제작하였다.
비교예 14	얇은 (~200-350nm)의 히토류 층을 스퍼터링(Sputtering) 방식으로 증착하여 제작하였다.
비교예 15	Ce(NO ₃) ₃ 4중량%, H ₂ O ₂ 0.2vol%, NaCl 0.2mM, HNO ₃ (pH=3.5)로 구성된 용액에 구리로 구성된 전열관을 침지시켜 제조하였다.

[227]

[228] 도 16 내지 도 20은 형태의 차이로 인한 접촉각 변화를 측정하기 위한 비교 사진이다. 도 16은 비교예 13에 관한 것이고, 도 17은 비교예 14에 관한 것이며,

도 18은 비교예 15에 관한 것이며, 도 19는 실시예 1에 관한 것이며, 도 20은 실시예 10에 관한 것이다.

[229]

[230] 도 16을 참조하면 비교예 13은 거칠기(Roughness)가 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 거칠기(Roughness)로 인해 접촉각이 약 102도까지 올라갈 수 없는 한계를 갖고 있다. 또한, 도 17의 비교예 14와 같이, 스퍼터(Sputter)로 제작한 경우에도 거칠기(Roughness)가 낮아 질감을 살린(Textured) 구조물을 제작한 후 코팅해야 초발수의 접촉각인 160도 정도로 상승할 수 있다. 도 18의 비교예 15는, 침지(Dipping) 방식만을 통해 높은 거칠기(Roughness)를 만들어낼 수 있다는 것을 알 수 있다. 하지만, 비교예 15의 경우, 크랙(Crack)이 굉장히 많이 발생하여, 실제 응축기 및 열교환기용 전열관에 적용할 경우 피닝(Pinning)되는 현상이 발생할 수 있다. 이에 비해 실시예 1 및 10의 경우, 보다 간편하고 낮은 비용으로 균일한 희토류 산화물 코팅층을 제조할 수 있으며, 높은 거칠기(Roughness)로 인한 높은 접촉각을 가진다.

[231]

[232] 실험예 8

[233] 코팅 두께의 차이로 인한 열저항 증가

[234]

[235] 도 21 내지 도 24는 희토류 산화물을 코팅시키는 제조 방법의 차이로 인한 샘플의 SEM 사진 및 FIB 비교 사진이다. 도 21의 비교예 13은 코팅 두께가 2mm로 두꺼운 것을 확인할 수 있다. 도 22의 비교예 16은 비교예 13과 같이 펠렛(Pellet) 형태로 제작한 후 일라디에이션(Irradiation)을 추가적으로 진행한 것으로, 비교예 13과 비슷한 코팅 두께를 갖고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 두꺼운 두께는 실제 응축기 및 열교환기용 전열관에 적용할 경우 열저항 증가를 야기하여 열전달 측면에서의 손실을 일으킬 수 있다.

[236] 반면, 도 23의 실시예 1 및 도 24의 실시예 10의 경우, 평균 코팅 두께가 200nm로 매우 얇은 것을 확인할 수 있고, 약 10,000배의 코팅 두께의 차이는 이론적인 응축 열전달 성능에서 약 80배의 차이를 보인다.

[237]

산업상 이용가능성

[238] 본 발명은 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 희토류 산화물 층을 증착시켜 초발수 표면을 구현한 전열관 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[239]

청구범위

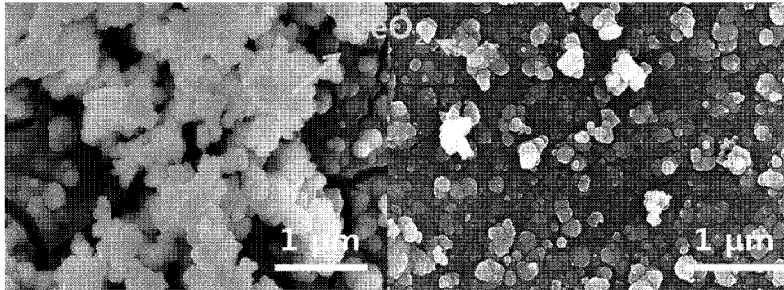
- [청구항 1] 1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 과산화 수소 및 물을 포함하는 희토류 산화물 코팅 용액을 제조하는 단계;
 2) 전열관을 초음파 처리(Sonication)하는 단계;
 3) 상기 2) 단계의 초음파 처리한 전열관을 산성 용액에 침지(dipping)하는 단계; 및
 4) 상기 3) 단계의 산성 용액에 침지(dipping)한 전열관을 상기 1) 단계의 희토류 산화물 코팅 용액에 침지(dipping)시켜 전열관의 표면에 코팅층을 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 코팅층은 희토류 산화물을 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 1) 단계의 희토류 산화물 코팅 용액을 제조하는 단계는,
 1-1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 과산화 수소 및 물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
 1-2) 상기 1-1) 단계의 혼합물을 초음파 처리하는 단계;
 1-3) 상기 1-2) 단계의 초음파 처리 이후, 500rpm으로 10분 내지 30분 동안 교반하는 단계; 및
 1-4) 상기 1-3) 단계의 교반하는 단계가 종료된 이후, 50 내지 70분 동안 안정화하는 단계를 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 4) 단계 이후, 5) 탄화수소 컨테미네이션(hydrocarbon contamination)하는 단계를 추가로 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
 상기 5) 단계는,
 5-1) C_{10-20} 의 알케인 또는 불포화 지방산 용액이 담긴 용기를 밀폐 용기에 넣어주는 단계;
 5-2) 상기 5-1) 단계의 밀폐 용기에 상기 4) 단계의 희토류 코팅 용액에 침지한 전열관을 밀폐 용기에 넣어주는 단계; 및
 5-3) 상기 5-2) 단계의 밀폐 용기를 40 내지 60°C의 오븐에서 6시간 이상 가열하는 단계를 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 3항에 있어서,
 상기 5) 단계는,
 전열관의 표면에 형성된 코팅층에 탄소 코팅층을 추가로 포함하는 것인 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.

- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 1) 단계의 희토류 산화물 코팅 용액은 4 내지 9 중량%의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,
1.3 내지 2 중량%의 과산화 수소 및 나머지는 물을 포함하는 희토류
산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 2) 단계는,
2-1) 전열관을 아세톤에 넣고 3 내지 7분동안 초음파 처리하는 단계; 및
2-2) 상기 2-1) 단계 이후, 에탄올에 넣고 3 내지 7분 동안 초음파 처리하는
단계를 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의
제조 방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 2) 단계의 전열관은 다수의 전열관이 조립된 형태인 희토류 산화물
기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 3) 단계의 산성 용액은 2M의 염산(HCl)인 희토류 산화물 기반의
초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 3) 단계는 2M의 염산(HCl)에 20 내지 40초 동안 침지(dipping)하는
것인 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 3) 단계는 2M의 염산(HCl)에 침지(dipping)시켜 전열관 표면에
형성되는 금속 산화물층을 제거하는 것인 희토류 산화물 기반의 초발수
표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
상기 전열관은 구리 또는 알루미늄으로 구성되는 것인 희토류 산화물
기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 전열관이 구리로 구성되는 경우, 상기 4) 단계는 20 내지 40분 동안
희토류 산화물 코팅 용액에 침지하는 것인 희토류 산화물 기반의 초발수
표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 12항에 있어서,
상기 전열관이 알루미늄으로 구성되는 경우, 상기 4) 단계는 30분 내지
120분 동안 희토류 산화물 코팅 용액에 침지시키는 것인 희토류 산화물
기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 1항에 있어서,
상기 희토류 산화물은 CeO_2 인 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이
구현된 전열관의 제조 방법.
- [청구항 16] 제 1항에 있어서,

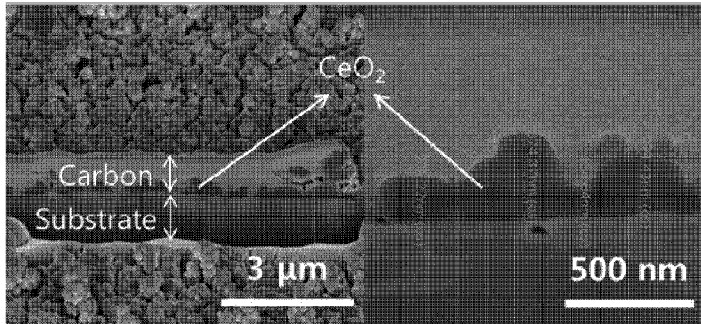
상기 코팅층의 두께는 100 내지 400nm인 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관의 제조 방법.

- [청구항 17] 제 1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 전열관의 표면에 형성된 코팅층을 포함하며,
상기 코팅층은 희토류 산화물을 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관.
- [청구항 18] 제 17항에 있어서,
상기 코팅층의 두께는 100 내지 400nm인 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관.
- [청구항 19] 제 17항에 있어서,
상기 코팅층은 탄소 코팅층을 추가로 포함하는 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관.
- [청구항 20] 제 19항에 있어서,
상기 코팅층은,
전열관의 표면에 형성된 희토류 산화물을 포함하는 코팅층; 및
상기 희토류 산화물 코팅층의 상부면에 형성된 탄소 코팅층을 포함하는
희토류 산화물 기반의 초발수 표면이 구현된 전열관.
- [청구항 21] 제 17항에 있어서,
상기 희토류 산화물은 CeO_2 인 희토류 산화물 기반의 초발수 표면이
구현된 전열관.

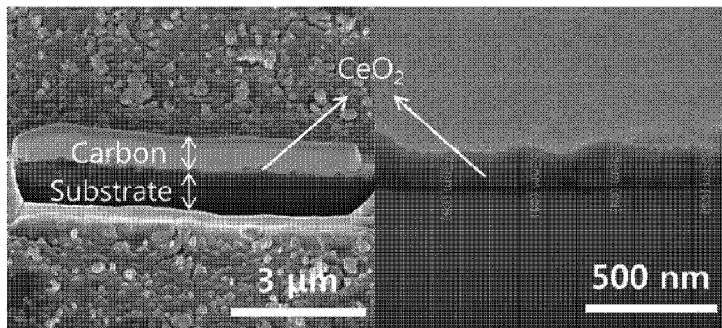
[도1]



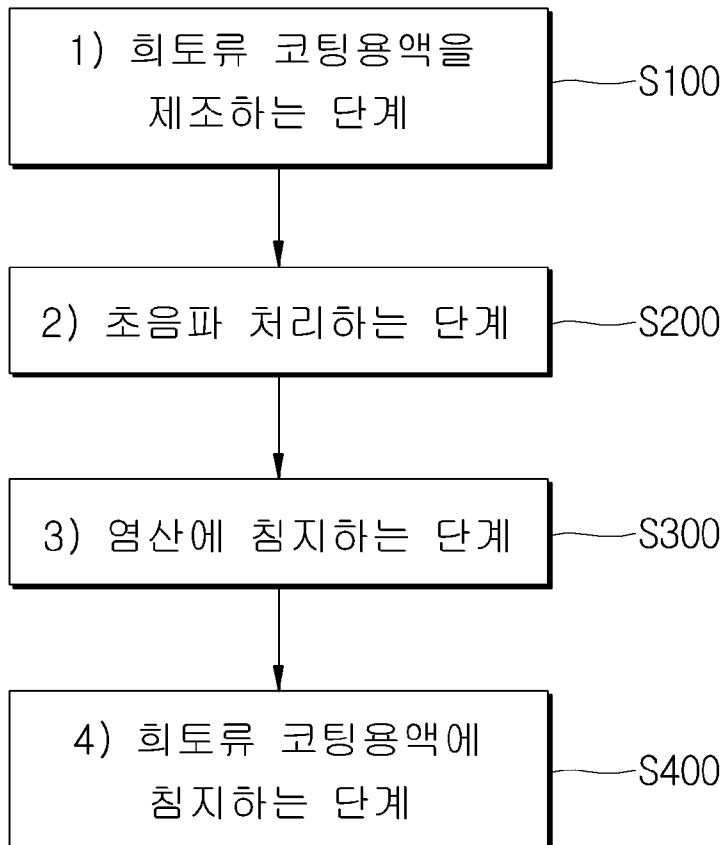
[도2]



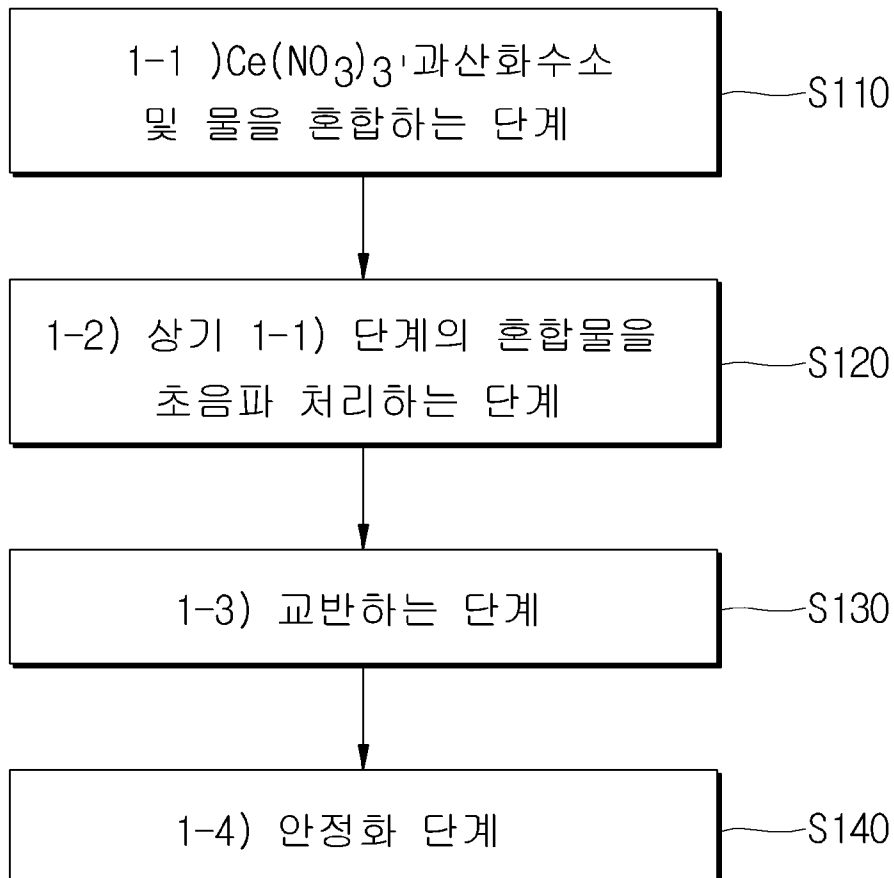
[도3]



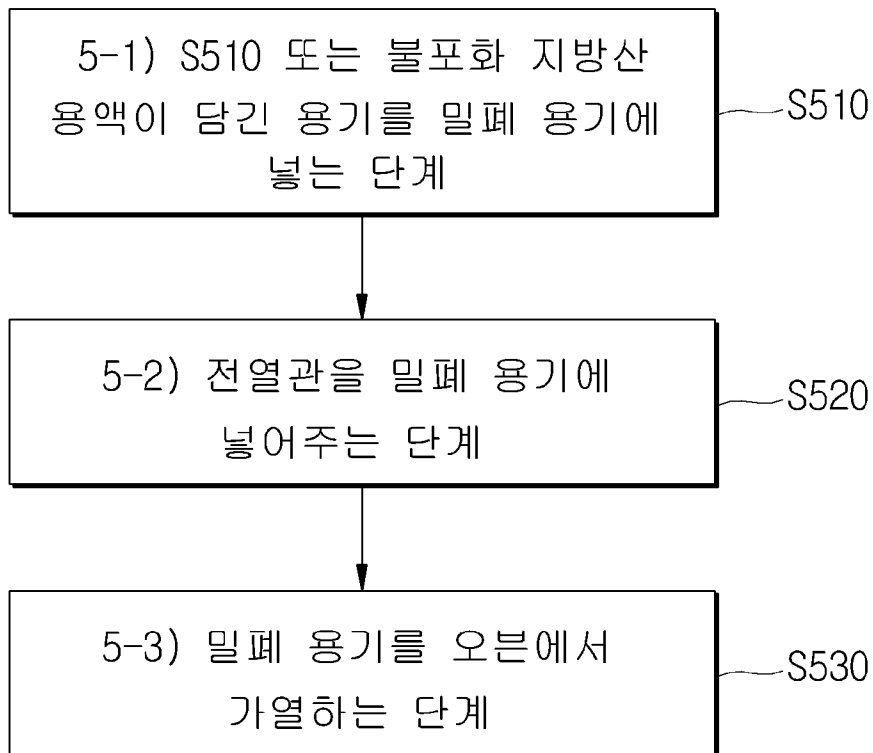
[도4]



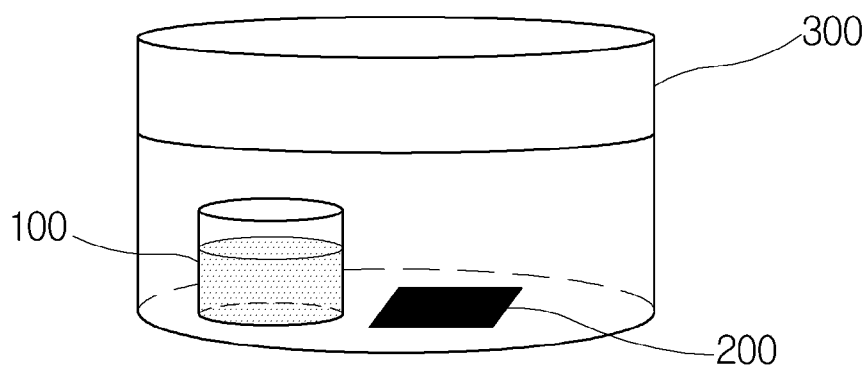
[도5]



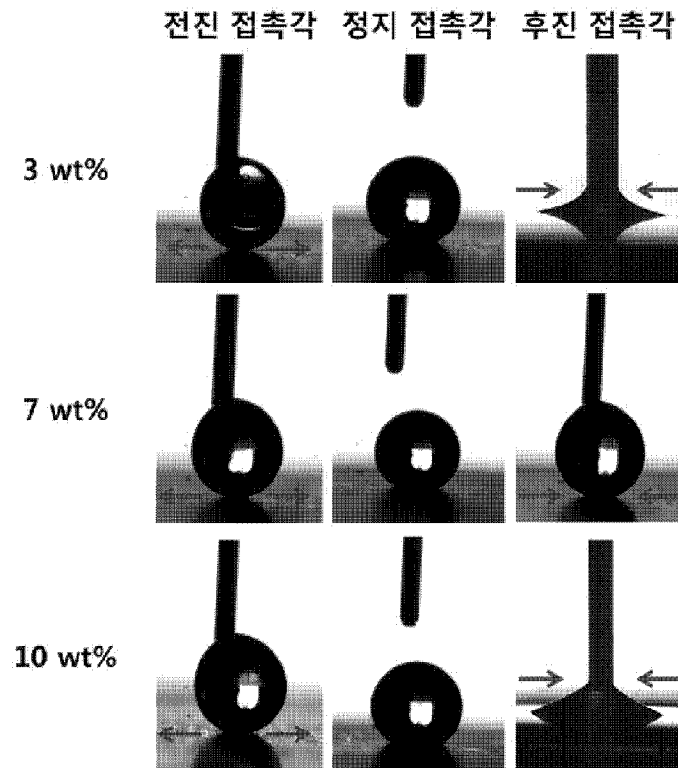
[도6]



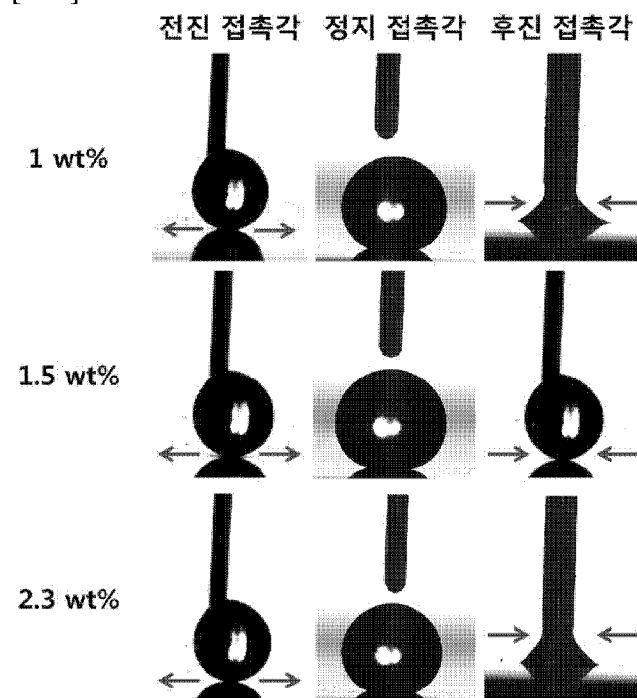
[도7]



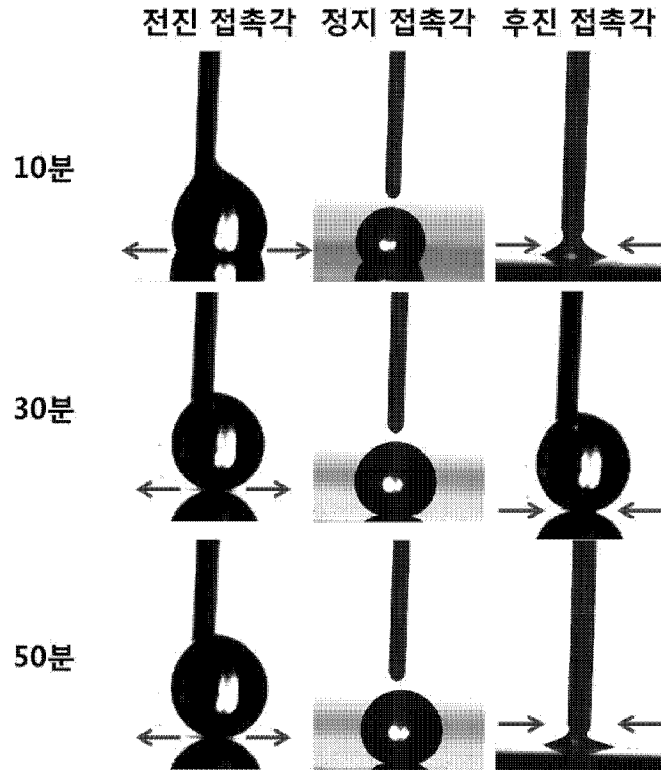
[도8]



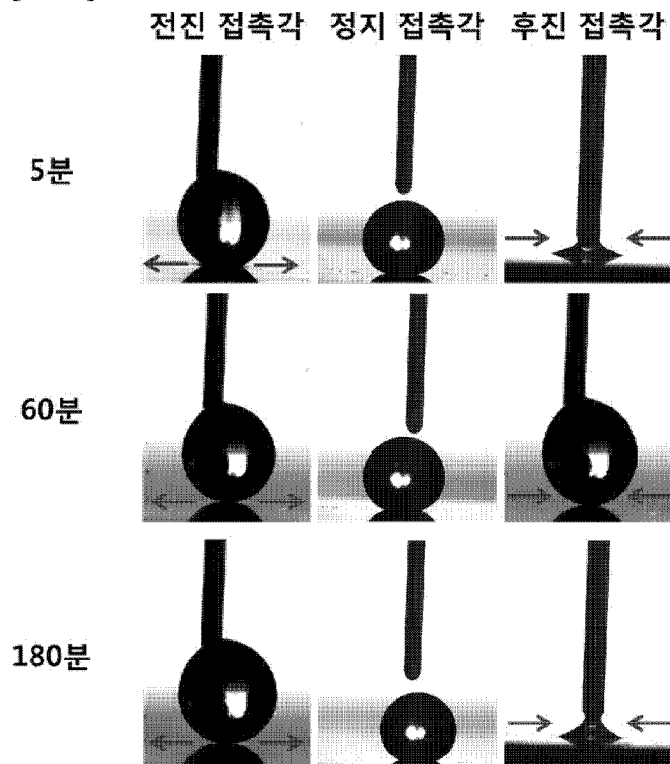
[도9]



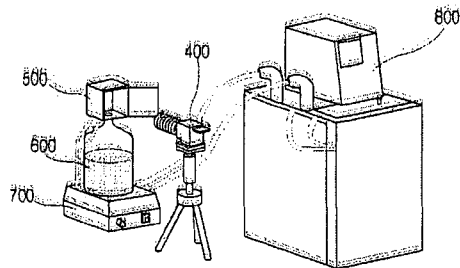
[도10]



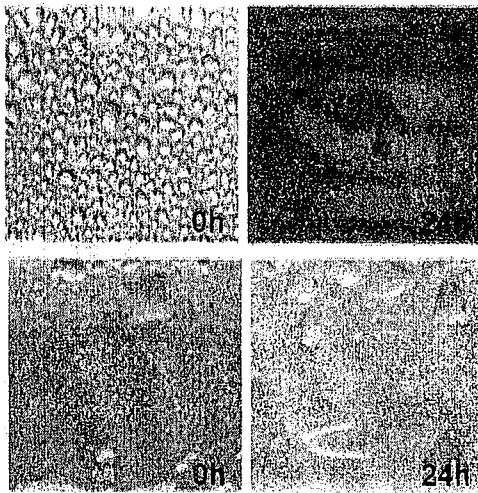
[도11]



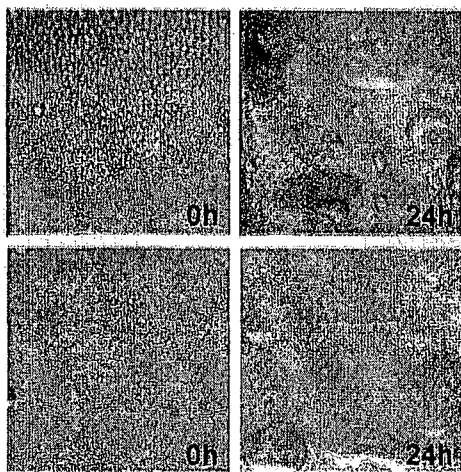
【도 12】



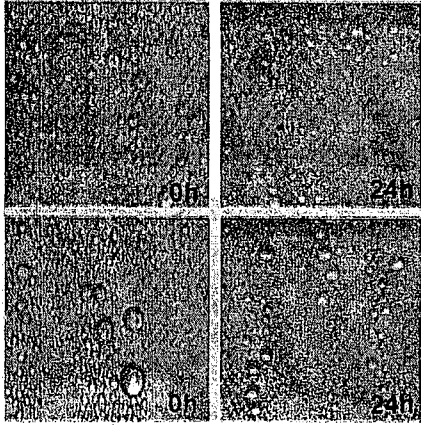
【도 13】



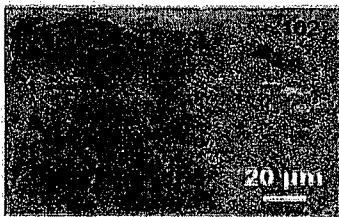
【도 14】



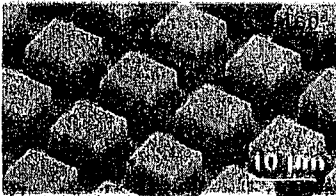
【도 15】



【도 16】



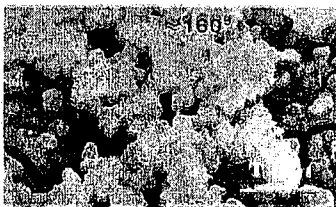
【도 17】



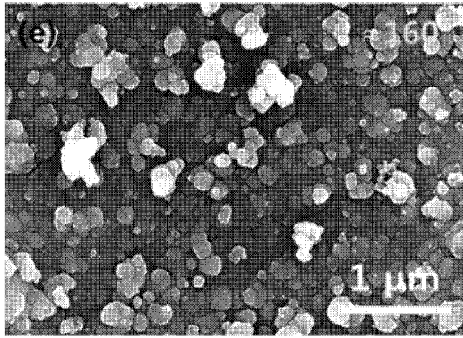
【도 18】



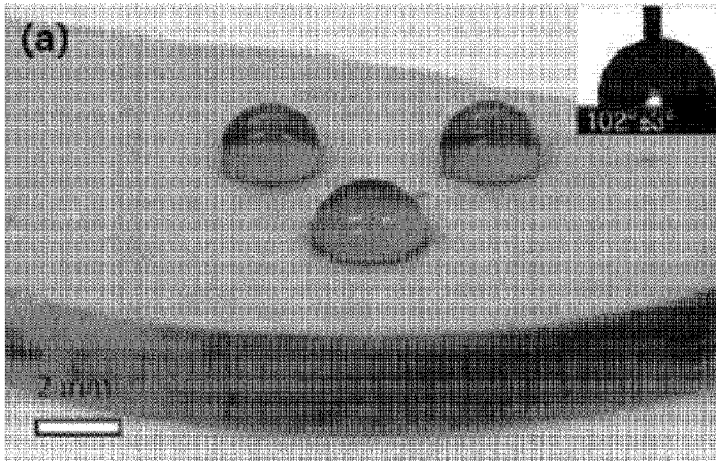
【도 19】



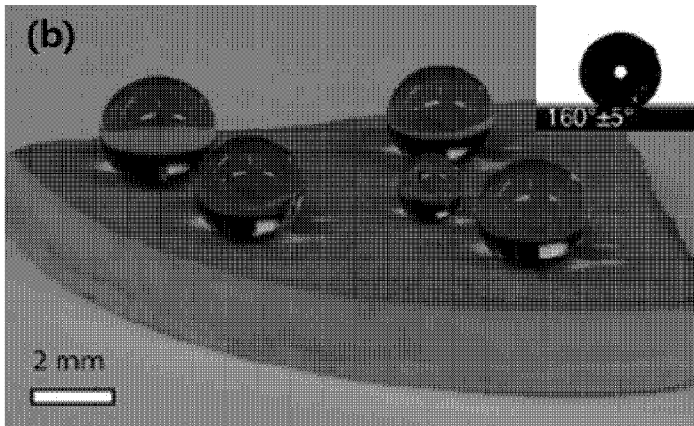
[도20]



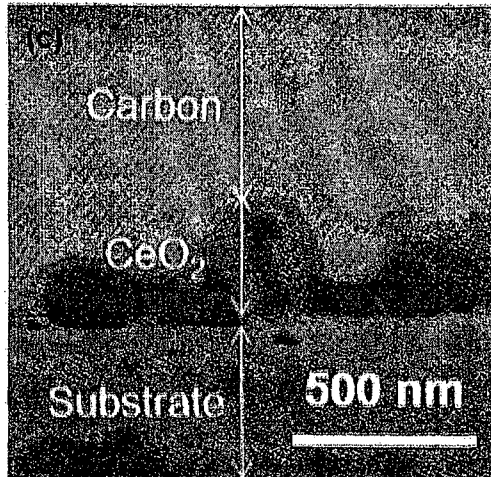
[도21]



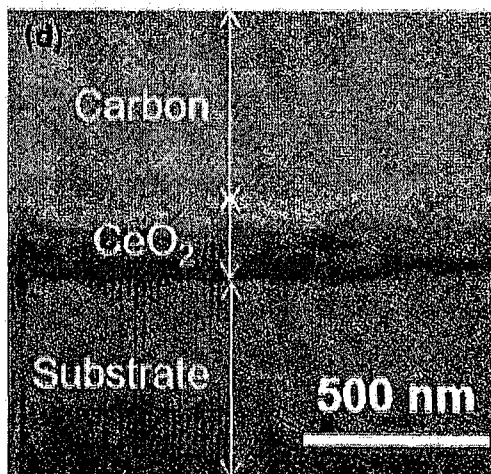
[도22]



【도 23】



【도 24】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002258**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****F28F 21/08(2006.01)i, F28F 19/06(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C09D 1/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F28F 21/08; F28F 13/18; C01G 53/04; C23F 1/36; H01L 31/04; F25B 39/02; B60H 1/00; F28F 1/32; C01G 3/02; F28F 17/00; F28F 19/06; C09D 5/00; C09D 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: rare earth oxide, heat pipe, dipping, superhydrophobic, sonication

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0097487 A (KOOKMIN UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION) 03 September 2013 See paragraphs [0001]-[0071]; and figure 1.	1-21
A	KR 10-1350961 B1 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 17 January 2014 See paragraphs [0010]-[0075]; and figure 2.	1-21
A	KR 10-1664688 B1 (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 11 October 2016 See paragraphs [0010]-[0065]; and figure 2.	1-21
A	KR 10-1528708 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 16 June 2015 See paragraphs [0001]-[0070]; and figure 1.	1-21
A	JP 2010-270952 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 02 December 2010 See paragraphs [0008]-[0078].	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 JULY 2017 (26.07.2017)

Date of mailing of the international search report

01 AUGUST 2017 (01.08.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0097487 A	03/09/2013	NONE	
KR 10-1350961 B1	17/01/2014	NONE	
KR 10-1664688 B1	11/10/2016	NONE	
KR 10-1528708 B1	16/06/2015	KR 10-1535390 B1	09/07/2015
		KR 10-1602104 B1	10/03/2016
		WO 2016-036001 A1	10/03/2016
JP 2010-270952 A	02/12/2010	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

F28F 21/08(2006.01)i, F28F 19/06(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C09D 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

F28F 21/08; F28F 13/18; C01G 53/04; C23F 1/36; H01L 31/04; F25B 39/02; B60H 1/00; F28F 1/32; C01G 3/02; F28F 17/00; F28F 19/06; C09D 5/00; C09D 1/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 회토류 산화물, 전열관, 침지, 초발수, 초음파 처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0097487 A (국민대학교산학협력단) 2013.09.03 단락 [0001]-[0071]; 및 도면 1 참조.	1-21
A	KR 10-1350961 B1 (포항공과대학교 산학협력단) 2014.01.17 단락 [0010]-[0075]; 및 도면 2 참조.	1-21
A	KR 10-1664688 B1 (현대자동차주식회사 등) 2016.10.11 단락 [0010]-[0065]; 및 도면 2 참조.	1-21
A	KR 10-1528708 B1 (한양대학교 산학협력단) 2015.06.16 단락 [0001]-[0070]; 및 도면 1 참조.	1-21
A	JP 2010-270952 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 2010.12.02 단락 [0008]-[0078] 참조.	1-21

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 26일 (26.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 01일 (01.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

배근태

전화번호 +82-42-481-3547



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0097487 A	2013/09/03	없음	
KR 10-1350961 B1	2014/01/17	없음	
KR 10-1664688 B1	2016/10/11	없음	
KR 10-1528708 B1	2015/06/16	KR 10-1535390 B1 KR 10-1602104 B1 WO 2016-036001 A1	2015/07/09 2016/03/10 2016/03/10
JP 2010-270952 A	2010/12/02	없음	