(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월19일
(11) 등록번호 10-2145811
(24) 등록일자 2020년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2017.01) *B05D 3/02* (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01) *B05D 7/00* (2006.01)
B82B 1/00 (2017.01) *C09D 5/16* (2006.01)
F28F 19/02 (2006.01) *B82Y 30/00* (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B82B 3/0038 (2013.01)
B05D 3/0254 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0031532
(22) 출원일자 2019년03월20일
심사청구일자 2019년03월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140080830 A*
KR1020160068661 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
남영석
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732(서천동, 경희대학교국제캠퍼스)
서동현
경기도 화성시 영통로27번길 53, 204동 1701호(반월동, 신영통 현대타운)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인도담

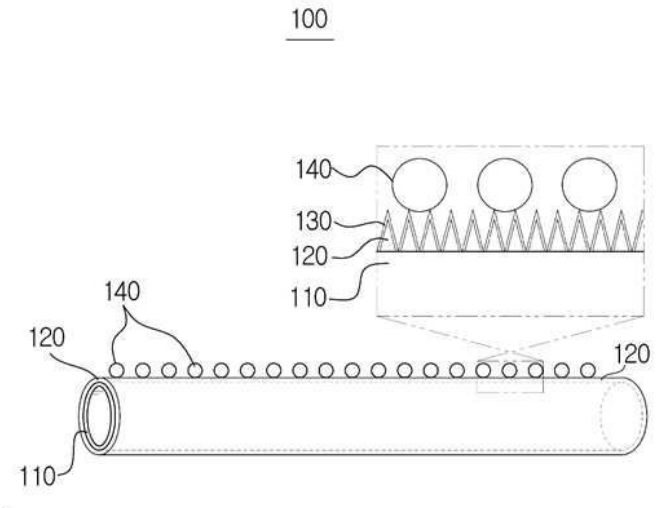
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관**

(57) 요 약

과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관이 개시된다. 본 발명의 구체예들에 따른 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관은 나노구조물 및 발수 코팅층의 형성으로 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하여 액적을 효과적으로 제거함으로써 전열 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 간단한 제조공정으로 제조비용을 낮출 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B05D 5/08 (2013.01)
B05D 7/14 (2013.01)
B05D 7/24 (2013.01)
B05D 7/534 (2013.01)
B82B 1/005 (2013.01)
C09D 5/1681 (2013.01)
F28F 19/02 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자
문병윤
전라남도 순천시 기적의도서관2길 35, 102동 1102호(연향동, 대주파크빌아파트)
심재환
경기도 성남시 분당구 불정로 361, 505동 703호(서현동, 효자촌삼환아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 전열관 몸체 세척 단계;

b) 나노 구조물 형성용 침지액 제조 단계; 및

c) 단계 a)에서 세척된 전열관 몸체를 단계 b)의 나노 구조물 형성용 침지액에 침지하여 상기 전열관 몸체의 표면에서 외측 방향으로 형성되되, 외측 방향으로 갈수록 폭이 좁아지는 나노 구조물들을 형성하는 나노 구조물 형성 단계를 포함하고,

상기 나노 구조물 형성용 침지액은 상온에서 제조되고, 초순수(Deionized water) 100 중량부 및 28~30% 농도의 수산화암모늄 0.3 초과 0.72 미만 중량부를 포함하는 전열관 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

d) 발수 코팅액을 제조하여 오븐 내측에 상기 발수 코팅액과 단계 c)의 전열관 몸체를 인접하게 위치시키고, 일정 온도에서 상기 발수 코팅액이 증발되어 나노 구조물의 표면에 발수 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전열관 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

단계 d)의 발수 코팅액은 톨루엔 및 HTMS(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrimethoxysilane)를 포함하는 전열관 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

단계 c)의 전열관 몸체 침지 시간은 48시간 초과 168시간 미만인 전열관 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 따른 전열관 제조방법에 따라 제조되는 전열관.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관에 관한 것으로, 보다 상

세하게는 전열관 표면에 나노 구조물 및 발수 코팅층을 형성하여 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하여 액적을 효과적으로 제거함으로써 전열 성능을 향상시킬 수 있는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 전열관은 열교환기나, 에어콘과 냉장고의 응축기나 증발기, 또는 오일쿨러에서의 열교환에 사용되는 열교환기 관으로, 관벽을 통하여 관내와 관외의 유체 사이에 열교환이 이루어지도록 한다. 전열관은 액체에서 기체 또는 기체에서 액체로 상이 변하는 환경에서 사용되는데, 과포화 상태에서 물이 기체에서 액체로 상이 변하면서 열이 전달되는 전열관을 응축 전열관이라 한다. 이러한 응축 전열관은 전열관에 부딪히는 고온의 수증기와 전열관 내부를 흐르는 냉각수 사이에 열교환이 이루어지도록 하여 고온의 수증기를 액체 상태의 물로 응축시킨다.

[0003] 상기 전열관의 전열 성능은 물에 대한 젖음성에 따라 그 효율이 크게 좌우될 수 있다. 전열관의 표면에서는 크게 액적 응축(dropwise condensation)과 액막 응축(filmwise condensation)이 일어나게 된다. 전열관에 사용되는 통상의 금속은 높은 표면 에너지에 의해 물에 대한 높은 젖음성을 가져 액막 응축이 나타난다. 액막 응축의 경우 응축액이 성장함에 따라 전열관 표면에 퍼지면서 액막을 형성하게 되고, 이러한 액막은 전열관 주변의 수증기와 전열관 표면의 열교환을 방해하는 열저항으로 작용하여 전열관의 열전달 성능을 감소시킨다. 반면, 액적 응축은 표면개질을 통해 전열관 표면이 낮은 표면 에너지를 가질 경우, 응축액이 개별 액적으로 성장하고 특정 무게에 도달하면 중력에 의해 굴러 떨어지는 것을 말한다. 이 때, 액적이 굴러 떨어진 경로를 따라 금속 표면은 노출되고 다시 응축 현상이 발생하여 열전달 성능을 증가시킨다. 따라서, 전열관의 전열 성능을 향상시키기 위해서는 전열관의 표면개질을 통해 낮은 표면 에너지를 갖는 초발수 특성을 구현하여 전열관 표면에서 액적 응축이 나타나도록 하는 것이 중요하다.

[0004] 이에, 종래에는 전열관인 금속재료에 나노/마이크로 구조를 만들고, 그 위에 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법이나 딥코팅(dip coating) 방법으로 불소계(fluoro) 또는 실란계(silane)의 발수 코팅을 진행하는 등 전열 성능을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

[0005] 하지만, 종래의 기술은 초발수 표면을 구현함에 있어서 고가의 장비가 필요하거나 다수의 공정 단계를 거쳐 제조비용이 증가하는 문제점이 있었다. 또한 전열관 표면에 나노/마이크로 구조물을 만들고 그 위에 발수 코팅을 진행하는 경우, 상기 구조물이 응축액으로 덮이는 플러딩(flooding) 현상의 발생이 증가하여 열전달 성능이 감소되는 문제가 있었다. 따라서, 초발수 표면의 전열관은 상기 플러딩 현상의 발생으로 발전소, 공기조화시스템, 열관리 모듈, 해수담수화 플랜트 및 대기 중 수분을 포집하는 물수집기 등의 다양한 과포화 환경의 응용분야에 활용이 제한되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1528708호(2015년 6월 8일 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 나노 구조물 및 발수 코팅층의 형성으로 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하여 액적을 효과적으로 제거함으로써 전열 성능을 향상시킬 수 있는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 간단한 제조공정으로 제조비용을 낮출 수 있는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면에 따르면, a) 전열관 몸체 세척 단계; b) 나노 구조물 형성용 침지액 제조 단계; 및 c) 단계

a)에서 세척된 전열관 몸체를 단계 b)의 나노 구조물 형성용 침지액에 침지하여 상기 전열관 몸체의 표면에서 외측 방향으로 형성되되, 외측 방향으로 갈수록 폭이 좁아지는 나노 구조물들을 형성하는 나노 구조물 형성 단계를 포함하고, 상기 나노 구조물 형성용 침지액은 상온에서 제조되고, 초순수(DI water) 100 중량부 및 28~30% 농도의 수산화암모늄 0.3 초과 0.72 미만 중량부를 포함하는 전열관 제조방법이 제공될 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전열관 몸체의 표면에서 외측 방향으로 형성되되, 외측 방향으로 갈수록 폭이 좁아지도록 형성되는 나노 구조물들을 포함하고, 인접한 나노 구조물의 평균 간격이 200nm 이하인 전열관이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 구체예들에 따른 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관은 나노 구조물 및 발수 코팅층의 형성으로 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하여 액적을 효과적으로 제거할 뿐만 아니라, 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 액적 점핑 현상으로 전열 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

[0012] 또한, 나노 구조물 형성용 침지액으로 수산화암모늄만 사용하고, 나노 구조물 형성용 침지액 제조 시 별도의 열 공급이 필요없어 제조가 용이하고 제조비용을 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 구체예들에 따른 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관을 도시한 도면이다.

도 2는 도 1의 전열관 제조방법에 관한 순서도이다.

도 3은 시험예 1,2,3의 나노 구조물이 형성된 전열관 표면을 촬영한 SEM 사진이다.

도 4는 시험예 2,4,5의 나노 구조물이 형성된 전열관 표면을 촬영한 SEM 사진이다.

도 5는 전열 성능 평가를 위한 응축 실험 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 6은 실시예 1, 비교예 1,2의 광범위한 과포화 레벨에서 전열관 표면 응축 거동을 촬영한 사진이다.

도 7은 실시예 1, 비교예 1,2의 광범위한 과포화 레벨에서의 응축 열전달 계수를 나타낸 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 실시예들은 첨부된 도면을 참조하여 설명하도록 한다. 다만, 이하의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공되는 것이며, 본 발명의 범위가 이하의 실시예들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0016] 본 명세서에서 과포화 레벨(Supersaturation level, S)은 수증기의 증기압을 표면 온도의 포화 압력으로 나눈 값을 의미하며 상기 값 1 이상에서 증기가 응축되고, 그 값이 클수록 전열관 내부 냉각수와 외부 수증기와의 온도 차이가 커서 응축 밀도가 높고 응축 속도가 빠르다는 것을 의미한다.

[0017] 또한, 본 명세서에서 광범위한 과포화 레벨은 1.8 이하 범위의 과포화 레벨을 의미한다.

[0019] 전열관

[0020] 도 1은 본 발명의 구체예들에 따른 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관(100)을 도시한 도면이다.

[0021] 도 1을 참조하면, 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하는 전열관(100, 이하 전열관이라고 함)은 전열관 몸체(110), 나노 구조물(120)들을 포함한다. 전열관(100)은 전열관 몸체(110) 표면에 나노 구조물(120)들이 형성되고, 나노 구조물(120)들 표면에 발수 코팅층(130)이 형성될 수 있다. 이 때, 전열관(100)은 표면에 발수 코팅층(130)이 형성된 나노 구조물(120)들에 의해 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩(flooding) 현상을 억제하고, 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 액적 점핑 현상의 발생으로 전열 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

[0022] 이하에서 구체적으로 설명한다.

[0023] 전열관 몸체(110)는 전열관(100)의 전체적인 외관을 형성하는 것으로, 내부에 중공이 형성된 관 형상일 수 있으

나, 이에 한정되지 않으며 공지된 다양한 형상일 수 있다. 전열관 몸체(110) 내부의 중공은 냉각수가 흐를 수 있는 유로를 제공할 수 있다. 이에 따라, 전열관 몸체(110) 표면은 전열관 몸체(110) 내부에 흐르는 냉각수에 의해 낮은 온도를 유지할 수 있으며, 과포화 상태에서 전열관 몸체(110) 표면에 접촉하는 고온의 수증기는 전열관 몸체(110) 표면의 낮은 온도에 의해 물로 응축될 수 있다. 전열관 몸체(110)의 재질은 열교환 성능을 향상시키도록 열전도율이 높은 금속일 수 있다. 일 구체예에 있어서, 전열관 몸체(110)의 재질은 구리일 수 있다.

[0024] 나노 구조물(120)들은 전열관 몸체(110)의 표면에 형성되는 것으로 전열관 몸체(110)의 표면에서 외측 방향으로 연장되도록 형성되되, 전열관 몸체(110)의 표면에서 외측 방향으로 갈수록 폭이 좁아지도록 형성될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 나노 구조물(120)들은 원뿔, 다각뿔, 삼각형 등의 형태로 상부가 뾰족한 형태일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 일반적으로 물에 대한 젖음성을 감소시킨 발수 표면은 표면 에너지가 낮은 물질과 물리적 표면 형상의 시너지 효과로 물방울 아래에 액체/고체의 접촉면적을 줄임으로써 젖음성을 감소시켜 초발수성 표면이 구현된다. 본 명세서에서 초발수 표면은 응축된 액적(140)과 액적(140)이 맞닿아 있는 표면의 접촉각이 150° 이상인 것을 의미한다.

[0026] 일반적으로 발수 표면에 나노 구조물(120)이 형성되어 초발수 표면이 구현된 표면에서 인접한 나노 구조물(120) 간의 간격이 좁게 형성될 경우 액적 점핑(Droplet jumping) 현상이 발생할 수 있다. 액적 점핑 현상은 미세 액적들이 합쳐지면서 자발적으로 중력에 무관하게 표면 외측으로 뛰어오르는 현상으로, 이러한 현상에 의해 액적(140)이 쉽게 제거될 수 있다.

[0027] 종래에는 나노 구조물(120)이 형성된 경우 1.1 이하 수준의 과포화 레벨에서만 액적 점핑 현상이 발생하였다. 반면, 1.2 이상의 과포화 레벨에서는 상기 액적 점핑 현상이 발생하지 않을 뿐만 아니라, 플러딩 현상의 발생이 증가하였다. 상기 플러딩 현상은 액적(140)이 나노 구조물(120) 틈 사이에 침투하여 형성되고, 이러한 액적(140)은 나노 구조물(140)에 의한 저항으로 쉽게 제거되지 않아 나노 구조물(140)에 응축액이 퍼지면서 액막이 형성되는 것을 의미한다. 상기 플러딩 현상에 의해 전열관 몸체(110)에 형성된 액막은 상기 고온의 수증기와 전열관 몸체(110) 사이에 열저항으로 작용하여 열전달 성능을 감소시킨다.

[0028] 일 구체예에 있어서, 나노 구조물(120)들은 인접한 나노구조물(120)의 평균 간격이 200nm 이하로 매우 조밀하게 형성될 수 있다. 이 때, 상기 간격은 서로 인접한 나노 구조물(120)에서 각각의 나노 구조물(120) 상부의 뾰족한 지점 사이의 거리를 의미한다. 상기 간격이 좁게 형성되면, 액적(140)이 나노 구조물(120)들 사이로 침투되는 것을 줄여 플러딩 현상이 발생되는 것을 줄일 수 있다. 또한, 액적(140)과 나노구조물(120)들의 접촉면적을 줄여 전열관 몸체(110) 표면의 젖음성을 감소시켜 발수성이 향상됨으로써 액적(140)을 쉽게 제거할 수 있다.

[0029] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전열관(100)은 인접한 나노구조물(120)의 평균 간격이 200nm 이하 수준으로 매우 조밀하게 형성되어 액적(140)이 나노 구조물(120)들 사이로 침투되는 것을 줄여 광범위한 과포화 레벨에서 상기 플러딩 현상을 억제할 뿐만 아니라, 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 액적 점핑 현상이 발생하여 액적(140)을 보다 효과적으로 제거할 수 있다. 이에 따라, 전열관(100)은 광범위한 과포화 레벨에서 전열관 몸체(110) 표면에 발생되는 열저항을 낮춰 우수한 전열 성능을 가질 수 있다. 나아가, 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 액적 점핑 현상에 의해 보다 우수한 전열 성능을 가질 수 있다.

[0030] 일 구체예에 있어서, 나노 구조물(120)들은 금속산화물일 수 있으며, 보다 구체적으로 CuO, Cu_2O으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상일 수 있다. 이 때, 나노 구조물(120)들은 표면에너지가 높은 금속산화물로 이루어져 있어 발수 코팅층(130)이 형성되지 않으면 발수 표면을 구현하기 어렵다.

[0031] 일 구체예에 있어서, 전열관 몸체(110)가 구리 재질인 경우 전열관 몸체(110)에 형성되는 나노 구조물(120)들은 CuO 일 수 있다. 이 때, 상기 CuO가 형성되는 과정은 다음과 같다.

[0033] (1) $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

[0034] (2) $Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$

[0035] (3) $Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s) + 4NH_3(aq)$

[0036] (4) $Cu(OH)_2(s) \rightarrow CuO(s) + H_2O(l)$

[0037]

[0038] 발수 코팅층(130)은 표면에너지가 높은 금속산화물로 형성된 나노 구조물(120)들의 표면에 형성되어 나노 구조물(120)들의 표면에너지를 감소시켜 발수성을 구현할 수 있다. 일 구체예에 있어서, 발수 코팅층(130)은 불소계 물질로 이루어질 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구체예에 따른 전열관(100)은 전열관 몸체(110) 표면에서 외측 방향으로 폭이 좁아지도록 형성되는 나노 구조물(120)들이 평균 간격 200nm 이하 수준으로 매우 조밀하게 형성되고, 나노 구조물(120)들의 표면에 발수 코팅층(130)이 형성됨으로써 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제할 뿐만 아니라, 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 액적 점핑 현상이 발생하여 액적(140)을 보다 효과적으로 제거하여 전열 성능을 향상시킬 수 있다.

[0040] 이하에서 전열관 (100) 제조방법에 대해 설명한다.

[0042] 전열관 제조방법

[0043] 도 2는 도 1의 전열관(100) 제조방법에 관한 순서도이다.

[0044] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 구체예에 따른 전열관 제조방법은 전열관 몸체 세척 단계(S110), 나노 구조물 형성용 침지액 제조 단계(S120), 나노 구조물 형성 단계(S130)를 포함한다. 이 때, 초발수성 표면이 형성된 전열관 제조방법은 나노 구조물 형성 단계(S130) 이후 발수 코팅층 형성 단계(S140)를 더 포함할 수 있다.

[0046] 전열관 세척 단계(S110)

[0047] 먼저 전열관 몸체(110)를 준비한다. 이 때, 전열관 몸체(110)는 공지된 다양한 형태가 사용될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 전열관 몸체(110)의 재질은 구리일 수 있다. 다음으로 전열관 몸체(110)의 표면을 세척하기 위해 전열관 몸체(110)를 아세톤(CH_3COCH_3)에 넣은 다음 초음파 세척기로 3분 내지 7분 동안 초음파 처리하여 세척하고, 다시 에탄올(C_2H_5OH)에 넣고 초음파 세척기로 3분 내지 7분 동안 초음파 처리하여 세척한다. 다음으로 초순수(Deionized water; DI water)를 이용하여 세척하고, 질소가스 등을 이용하여 전열관 몸체(110) 표면에 잔류하는 물기를 제거한다. 상기 초순수는 일반 물에 들어 있는 미네랄, 각종 이온 등이 없는 물로, 비전해질이고 기타 불순물이 없는 정제된 물을 의미한다.

[0048] 다음으로 전열관 몸체(110) 표면에 잔존하는 오염물을 추가로 제거하기 위하여 무기산으로 처리한다. 상기 무기산은 질산(HNO_3) 또는 염산(HCl) 일 수 있다. 일 구체예에 있어서, 전열관 몸체(110)를 몰농도가 2M인 염산에 20초 내지 40초 동안 침지시킨다. 다음으로 초순수를 이용하여 전열관(110) 표면에 잔류하는 염산을 세척하고, 질소가스 등을 이용하여 표면에 잔류하는 물기를 제거한다.

[0050] 나노 구조물 형성용 침지액 제조 단계(S120)

[0051] 다음으로, 나노 구조물 형성용 침지액을 제조하기 위해 상온에서 초순수와 수산화암모늄(NH_4OH)을 혼합한다. 종래의 나노 구조물 형성용 침지액은 적어도 2 이상의 염기성 용액을 혼합하여 사용하는 반면, S120 단계에서는 염기성 용액으로 수산화암모늄만 사용하여 보다 제조가 용이하고, 제조비용을 낮출 수 있는 장점이 있다. 또한, 종래에는 나노 구조물을 형성하기 위해 나노 구조물 침지액에 90℃ 이상의 열을 가해야 하는 반면, S120 단계에서는 상온에서 제조되므로, 별도의 열 공급 없이 나노 구조물 형성용 침지액의 제조가 가능하여 보다 제조가 용이하고 제조 비용을 낮출 수 있는 장점이 있다.

[0052] 일 구체예에 있어서, 상기 초순수 100 중량부를 기준으로 28~30% 농도의 수산화암모늄 0.3 초과 0.72 미만 중량부를 혼합한다. 상기 28~30% 농도의 수산화암모늄이 0.3 중량부 이하인 경우, 나노 구조물(120) 간의 간격이 넓어져 과포화 레벨에서 액적(140)이 나노 구조물(120)들 사이에 침투하기 쉬워 나노 구조물(120)들 표면에 액막이 형성되는 플러딩 현상의 발생으로 전열관 (100)의 전열 성능이 저하될 수 있다. 또한, 상기 28~30% 농도의 수산화암모늄이 0.72 중량부 이상인 경우, 나노 구조물(120)들의 폭이 넓게 형성되고 나노 구조물(120)들이 뭉치는 형태로 형성되어 액적(140)과의 접촉면적이 커져 전열관 몸체(110) 표면의 젖음성이 증가함에 따라 전열관(100)의 전열 성능이 저하될 수 있다.

[0054] 나노 구조물 형성 단계(S130)

[0055] 다음으로, S120 단계의 나노 구조물 형성용 침지액에 S110 단계에서 세척된 전열관 몸체(110)를 48시간 초과 168시간 미만으로 침지시켜 전열관 몸체(110) 표면에 나노 구조물(120)을 형성한다. 이후, 초순수를 이용하여

전열관 몸체(110) 표면에 잔류하는 나노 구조물 형성용 침지액을 세척하고 질소가스를 이용하여 전열관 몸체(110) 표면에 잔류하는 물기를 제거한다.

[0056] 이 때, 나노 구조물 형성용 침지액에 전열관 몸체(110)를 48시간 이하로 침지시키면 전열관 몸체(110) 표면에 나노 구조물(120)이 전체적으로 고르게 형성되지 않고 부분적으로 뭉치는 다발의 형태로 형성되어 전열관(100)의 전열 성능이 저하될 수 있다. 또한, 나노 구조물 형성용 침지액에 전열관 몸체(110)를 168시간 이상 침지시키면 나노 구조물(120) 뿐만 아니라, 나노 구조물(120)들 사이나 상부에 나노 와이어 형태의 나노 구조물(120)이 추가적으로 형성되는 등 나노 구조물(120)이 균일하게 형성되지 않아 전열관(100)의 전열 성능이 저하될 수 있다.

[0058] 발수 코팅층 형성 단계(S140)

[0059] 다음으로, 발수 표면을 구현하기 위한 발수 코팅액을 제조한다. 상기 발수 코팅액은 톨루엔 및 HTMS(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrimethoxysilane)를 혼합하여 제조한다. 일 구체예에 있어서, 상기 발수 코팅액은 상기 톨루엔 100 중량부를 기준으로 HTMS 5 중량부 이상을 혼합하여 제조한다.

[0060] 다음으로 상부가 개방된 제1 용기에 S140 단계의 발수 코팅액을 담고, 제1 용기보다 크기가 큰 제2 용기 내측 일면에 상기 발수 코팅액이 담긴 제1 용기를 위치시킨다. 다음으로 S130 단계에서 나노 구조물(120)이 형성된 전열관 몸체(110)를 제2 용기 내측에 상기 제1 용기와 인접하게 위치시키고 제2 용기를 밀봉시킨다. 다음으로 상기 밀봉된 제2 용기를 80 내지 120℃의 온도를 유지하는 오븐에 1시간 내지 3시간 동안 넣어두고 상기 발수 코팅액을 증발시켜 나노 구조물(120) 표면에 발수 코팅층(130)이 형성되도록 한다. 일 구체예에 있어서, 발수 코팅층(130)은 불소계 물질로 이루어질 수 있다.

[0061] 다음으로 상기 오븐에서 밀봉된 제2 용기를 꺼내고, 나노 구조물(120) 표면에 발수 코팅층(130)이 형성된 전열관 몸체(110)를 초순수로 세척한다. 이후, 초순수로 세척한 전열관 몸체(110)는 질소가스 등을 이용하여 표면에 잔류하는 물기를 제거시키고, 50℃를 유지하는 오븐에서 건조시켜 초발수성 표면이 형성된 전열관(100) 제조를 완료한다.

[0063] 시험예

[0064] 나노 구조물 구조 분석

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따라 나노 구조물(120)들을 형성시킨 전열관(시험예)을 제조하였다. 보다 구체적으로 구리 전열관 몸체(110)를 준비하여 세척하고, 초순수 100 중량부를 기준으로 28~30% 농도의 수산화암모늄 0.3 내지 0.72 중량부를 혼합하여 나노 구조물 형성용 침지액을 제조하였다. 다음으로 상기 나노 구조물 형성용 침지액에 구리 전열관 몸체(110)를 48시간 내지 168시간 침지시킨 후, 초순수를 이용하여 구리 전열관 몸체(110) 표면에 잔류하는 나노 구조물 형성용 침지액을 제거하고 질소가스로 구리 전열관 몸체(110) 표면의 물기를 제거하였다.

표 1

[0066]

	초순수 (중량부)	28~30% 농도 수산화 암모늄 (중량부)	침지시간 (시간)
시험예 1	100	0.3	120
시험예 2	100	0.6	120
시험예 3	100	0.72	120
시험예 4	100	0.6	48
시험예 5	100	0.6	168

[0068] 도 3은 시험예 1,2,3의 나노 구조물이 형성된 전열관 표면을 촬영한 SEM 사진이다.

[0069] 도 3에 나타난 것처럼, 나노 구조물 형성용 침지액 내의 수산화암모늄 함량에 따른 차이를 보면, 수산화암모늄 함량이 0.3 중량부인 시험예 1은 나노 구조물(120)들이 대각선 방향으로 누워있는 구조로 형성되었다. 이러한 구조는 서로 인접한 나노 구조물(120) 상부의 뾰족한 지점의 간격이 넓어져 액적(140)이 나노 구조물(120)들에 닿을 수 있는 접촉면적이 커질 수 있는 구조이다.

[0070] 나노 구조물 형성용 침지액 내의 수산화암모늄 함량이 0.72 중량부인 시험예 3은 나노 구조물(120)들의 폭이 넓게 형성되고 나노 구조물(120)들이 뭉치는 형태로 형성되었다. 이러한 구조는 액적(140)과의 접촉면적이 커져

전열 성능이 저하될 수 있다.

[0071] 반면, 나노 구조물 형성용 침지액 내의 수산화암모늄 함량이 0.6 중량부인 시험예 2는 전열관 표면 외측 방향인 나노 구조물(120) 상부로 갈수록 나노 구조물(120)의 폭이 좁아지는 구조로 형성되고 나노 구조물(120)들이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0072] 도 4는 시험예 2,4,5의 나노 구조물이 형성된 전열관 표면을 촬영한 SEM 사진이다.

[0073] 도 4에 나타난 것처럼, 전열관 몸체(110)를 나노 구조물 형성용 침지액에 침지하는 시간에 따른 차이를 보면, 상기 침지시간이 48시간인 시험예 4는 나노 구조물(120)들이 뭉쳐져 다발의 형태로 형성되어 나노 구조물(120)들이 균일하게 형성되지 않았다. 이러한 구조는 상기 다발 형태의 나노 구조물(120)들 사이에 공간이 크게 형성되어 액적(140)이 나노 구조물(120)들에 닿을 수 있는 접촉면적이 커질 수 있는 구조이다. 또한, 전열관 몸체(110)를 나노 구조물 형성용 침지액에 침지하는 시간이 168시간인 시험예 5는 나노 구조물(120)들 사이나 상부에 나노 와이어 형태의 나노 구조물(도 4에서 A로 표기함)이 추가적으로 형성되어 나노 구조물(120)들이 균일한 형상으로 형성되지 않았다. 반면, 시험예 2는 전열관 외측 방향인 나노 구조물(120) 상부로 갈수록 나노 구조물(120)의 폭이 좁아지는 구조로 형성되고 나노 구조물(120)들이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0075] 실시예

[0076] 1. 전열관 제조

[0077] 나노 구조물(120)이 균일하게 형성된 시험예 2 표면에 발수 코팅층(130)이 형성된 전열관(실시예 1)을 제조하였다. 보다 구체적으로 발수 코팅층(130) 형성을 위해 톨루엔 100 중량부와 HTMS 5 중량부를 혼합한 발수 코팅액을 준비하고, 상기 발수 코팅액과 시험예 2를 오븐에 넣어 진행하였다. 이 때, 상기 오븐은 80℃에서 2시간 유지하는 조건으로 진행하였다.

[0079] 2. 물성 평가

[0080] 실시예 1의 물성 평가를 진행하였다. 구체적으로 접촉각 분석, 나노 구조물 간의 간격 분석, 전열 성능 평가를 진행하였다.

[0081] 본 평가의 비교군으로 별도의 표면개질을 진행하지 않은 비교예 1과, 공지된 나노 구조물 형성 방법 및 발수 코팅층 형성 방법으로 제조된 비교예 2를 준비하였다.

[0083] 비교예 1

[0084] S110 단계를 진행하여 표면을 세척한 구리 전열관 몸체(110)를 준비하였다.

[0085] 비교예 2

[0086] 먼저 표면이 세척된 비교예 5의 구리 전열관 몸체(110)를 준비하였다. 다음으로, 초순수 100 중량부 기준으로 $NaClO_2$ 3.75 중량부, NaOH 5 중량부 및 Na_3PO_4 10 중량부를 혼합한 나노 구조물 형성용 침지액을 95℃에서 15분 끓여서 준비하였다. 다음으로 구리 전열관(110)을 상기 나노 구조물 형성용 침지액에 10분 동안 침지시킨 후, 초순수로 표면을 세척하고 질소가스를 이용하여 잔류하는 물기를 제거하여 나노 구조물이 형성된 구리 전열관을 준비하였다. 다음으로 상기 나노 구조물 표면에 발수 코팅층을 형성하기 위해 헥산(C_6H_{14}) 용액 100 중량부 기준으로 HTMS(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrimethoxysilane) 1 중량부 혼합하여 발수 코팅액을 제조하였다. 다음으로 상기 나노 구조물이 형성된 구리 전열관을 상기 발수 코팅액에 90초 침지시킨 후, 초순수를 이용하여 세척하고 질소가스로 표면에 잔류하는 물기를 제거하였다. 이후, 50℃ 오븐에서 건조시켜 제조를 완료하였다.

[0088] 2.1. 접촉각 분석 평가

[0089] 상술한 바와 같이, 본 명세서에서 초발수 표면은 응축된 액적(140)과 액적(140)이 맞닿아 있는 표면의 접촉각이 150° 이상인 것을 의미한다. 본 평가에서 접촉각은 접촉각 측정 장비(SmartDrop SDS-TEZD, (주)펨토바이오메드)를 이용하여 측정하였다.

[0090] 표 2는 실시예 1, 비교예 1,2의 정지 접촉각을 측정한 결과이다.

표 2

[0091]

샘플	정지 접촉각(°)	비고
비교예 1	< 10	-

비교예 2	166.6 ± 1.8	초발수 표면
실시예 1	168.1 ± 3.3	초발수 표면

[0093] 표 2에 나타난 것처럼, 비교예 1은 표면개질을 진행하지 않아 구리의 높은 표면 에너지로 인해 약 10° 이내의 매우 낮은 정지 접촉각을 보였다. 전열관 표면의 접촉각이 약 10° 이내로 매우 작으면 액막 응축이 나타나게 된다. 반면, 비교예 2와 실시예 1은 나노 구조물과 발수 코팅층이 형성됨으로써 160° 이상의 높은 정지 접촉각이 나타나 초발수 표면이 구현됨을 확인하였다.

[0095] 2.2. 나노 구조물 간의 간격 분석 평가

[0096] 초발수 표면이 구현된 전열관(100)은 전열관(100) 표면에 형성된 인접한 나노 구조물(120) 간의 간격이 좁아질수록 과포화 레벨에서 플러딩 현상이 억제되어 액적(140)을 쉽게 제거할 수 있다. 이에, 초발수 표면이 구현된 실시예 1 및 비교예 2의 전열관 표면에 형성된 인접한 나노 구조물(120) 간의 간격을 측정하였다. 측정 방법은 각 표면의 나노 구조물(120)들을 SEM 사진으로 촬영하고, 인접한 나노 구조물(120) 간의 간격을 Image J 소프트웨어를 통해 측정하였다. 상기 간격은 SEM 사진에서 서로 인접한 나노 구조물(120) 각각의 상부 뾰족한 지점 간의 간격을 50 포인트 측정하여 평균치를 산출하였다.

[0097] 그 결과, 실시예 1은 서로 인접한 나노 구조물(120) 간의 간격이 평균 150±50㎚로 측정되었고, 비교예 2는 평균 300±17㎚로 측정되었다. 즉, 실시예 1은 나노 구조물(120) 간의 간격이 비교예 2 대비 절반 수준으로 좁게 형성된 것을 확인하였고, 이로부터 실시예 1이 비교예 2 대비 전열 성능이 우수할 것으로 예측되었다.

[0099] 2.3. 전열 성능 평가

[0100] 상기 평가 결과에 따라, 실시예 1과 비교예 2의 인접한 나노 구조물(120) 간의 평균 간격에 따른 전열 성능을 확인하기 위한 평가를 진행하였다.

[0101] 도 5는 전열 성능 평가를 위한 응축 실험 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0102] 도 5의 (a)를 참조하면, 응축 실험 장치는 진공 챔버에 펌프와 내부 압력을 모니터링 할 수 있는 압력 센서, 전열관에 냉각수를 공급하는 항온수조, 챔버 내부로 스팀을 공급하는 물 저장소로 구성되어 있다.

[0103] 실험 과정은 다음과 같다.

[0104] 먼저 물 저장소에 증류수를 가득 채운 후 300℃의 온도를 가해 끓여서 물 저장소 내부의 공기를 모두 제거한다. 약 1시간 후, 온도를 100℃로 낮추고 밸브를 잠근 뒤, 챔버 내부로 스팀 공급라인을 연결한다. 이후, 챔버 내부에 전열관을 연결하고 챔버 내부를 진공 펌프를 이용하여 0.5 Pa 이하까지 진공을 잡는다. 이러한 과정을 통해 챔버 내부에 응축 성능을 크게 저하시키는 불응축 가스의 영향을 최소화할 수 있다. 상기 불응축 가스는 상용 냉각수로 액화되지 않는 가스를 말하며, 본 평가에서는 대기 중 수증기를 제외한 나머지 기체(질소, 이산화탄소, 산소 등)를 말한다. 이후, 항온수조를 이용하여 냉각수를 전열관(100)으로 공급하고, 물 저장소와 연결된 밸브 라인을 열어 공기가 포함되지 않은 순수 스팀을 챔버 내부로 공급한다. 표면의 응축 거동은 전방의 카메라를 이용하여 촬영하였다. 또한, 전열관(100)를 통과하는 냉각수의 입/출구 온도는 도 5의 (b)에 도시된 것처럼 열전대를 이용하여 측정하고, 챔버 내부의 포화 온도는 전열관(110) 주위에 위치한 열전대를 이용하여 측정하였다.

[0105] 일반적으로 불응축 가스가 거의 없는 환경의 발전소에서 과포화 레벨이 대략 1.6 수준을 나타내는 바, 본 평가에서는 상기 1.6 과포화 레벨이 포함되는 과포화 레벨(S = 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.8) 범위에서 평가를 진행하였다.

[0107] 전열관 표면 응축 거동 평가

[0108] 도 6은 실시예 1, 비교예 1,2의 광범위한 과포화 레벨에서 전열관 표면 응축 거동을 촬영한 사진이다.

[0109] 도 6의 a에 나타난 것처럼, 표면개질을 진행하지 않은 비교예 1은 모든 과포화 레벨에서 응축액이 전열관 몸체(110) 표면에 퍼지면서 액막 응축의 거동이 나타났다. 비교예 2는 1.1 과포화 레벨에서 응축액이 액적 형태로 전열관 표면에 맺히는 액적 응축의 거동이 나타났지만, 1.2 이상의 과포화 레벨로 갈수록 응축액이 퍼지면서 액막 응축의 거동을 보이는 플러딩 현상이 나타났다. 반면, 실시예 1은 모든 과포화 레벨에서 액적 응축의 거동을 보이는 바, 1.2 이상의 과포화 레벨에서도 플러딩 현상의 발생이 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

[0110] 도 6의 b는 1.2 과포화 레벨에서 실시예 1의 액점 점핑 현상을 촬영한 사진으로, 실시예 1은 1.2 과포화 레벨에서 플러딩 현상이 크게 억제되어 액적 응축의 거동을 보일 뿐만 아니라, 액적(140)이 중력과 무관하게 전열관 몸체(110) 표면으로부터 뛰어오르는 액적 점핑 현상이 발생하는 것을 알 수 있었다.

[0111] 본 평가에서 상기와 같은 결과들은 실시예 1이 비교예 2 대비 인접한 나노 구조물(120) 간의 간격이 절반 수준으로 좁게 형성됨으로써, 액적(140)이 나노 구조물(120)들 사이에 침투되기 어렵고, 액적(140)과 나노 구조물(120)들 표면의 접촉면적이 줄어 발수성을 향상시키는 것에서 기인한 것으로 보인다.

[0113] 응축 열전달 계수 산출

[0114] 비교예 2 대비 실시예 1은 나노 구조물(120)들의 평균 간격이 좁게 형성되어 1.2 이상의 과포화 레벨에서도 플러딩 현상이 억제되어 액적 응축의 거동을 보인 바, 나노 구조물(120)들의 간격이 전열 성능에 주는 영향을 확인하였다. 본 평가는 실시예 1, 비교예 1,2의 응축 열전달 계수를 산출하여 간접적으로 전열 성능을 확인하였다.

[0115] 응축 열전달 계수는 다음의 식을 사용하여 산출하였다.

[0116] $$h_c = \left(\frac{1}{U} - \frac{A}{A_i h_i} - \frac{A\ln(d_{OD}/d_{ID})}{2\pi L k_{Cu}}\right)^{-1}$$

[0117] 여기서, U는 전체 열전달 계수값, h_c는 응축 열전달 계수, A는 전열관의 외부 전열면적, A_i는 전열관 내부 면적, h_i는 전열관 내부 냉각수의 유동에 의한 강제 대류 열전달 계수, d_{OD}는 전열관 외경, d_{ID}는 전열관 내경, L은 전열관 길이, 그리고 k_{Cu}는 전열관의 열전도도(Thermal conductivity)로써 본 연구에서는 구리의 열전도도를 사용하였다.

[0118] 도 7은 실시예 1, 비교예 1,2의 광범위한 과포화 레벨(S = 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.8)에서의 응축 열전달 계수를 나타낸 결과이고, 표 4는 도 7에 나타난 과포화 레벨에서의 응축 열전달 계수의 평균 값을 나타낸 결과다.

표 3

[0119]

	응축 열전달 계수(kW/m^{2}K)
비교예 1	21±6
비교예 2	29±4
실시예 1	70±10

[0121] 도 7 및 표 3에 나타난 것처럼, 표면개질을 진행하지 않은 비교예 1의 h_c값이 평균 21±6 kW/m^{2}K 수준으로 가장 낮은 결과를 보였다. 비교예 2는 나노 구조물(120) 및 발수 코팅층(130)의 형성으로 초발수 표면을 구현하여 비교예 2보다 h_c값이 높게 나타났으며, 평균 29±4 kW/m^{2}K 수준으로 나타났다. 실시예 1은 가장 높은 h_c값을 나타냈으며, 평균 70±10 kW/m^{2}K 수준으로 비교예 1 대비 약 3.3배, 비교예 2 대비 약 2.4배 수준으로 크게 향상됨을 확인하였다.

[0122] 또한, 모든 과포화 레벨에서 40 kW/m^{2}K 이하의 h_c값을 나타내는 비교예 2 대비 실시예 1은 모든 과포화 레벨에서 60 kW/m^{2}K 이상의 높은 h_c값을 유지하는 것을 확인하였다. 나아가, 실시예 1은 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 h_c값이 대략 80 kW/m^{2}K 수준으로 매우 높게 나타났다. 이는, 실시예 1이 1.2 이하의 과포화 레벨에서 액적 점핑 현상이 발생함에 따라 액적(140)이 보다 효과적으로 제거된 것에서 기인한 것으로 보인다.

[0123] 즉, 실시예 1은 인접한 나노 구조물(120)들이 평균 간격 150nm 수준으로 매우 조밀하게 형성되고 나노 구조물(120)들의 표면에너지를 감소시키는 발수 코팅층(130)을 함께 형성함으로써, 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하여 전열 성능을 향상시키는 것을 확인하였다. 나아가, 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 액적 점핑

현상으로 액적(140)을 보다 효과적으로 제거함으로써 전열 성능을 크게 향상시키는 것을 확인하였다.

[0124] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 구체예에 따른 전열관 제조방법 및 이에 의해 제조된 전열관(100)은 전열관 몸체(110) 표면에 발수 코팅층(130)이 형성된 나노 구조물(120)들을 형성하여 초발수 표면을 구현할 수 있다. 이때, 나노 구조물(120)은 인접한 나노 구조물(120)의 평균 간격이 200nm 이하로 매우 조밀하게 형성되어 발수성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0125] 이에 따라, 전열관(100)은 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상을 억제하여 액적(140)을 효과적으로 제거함에 따라 전열 성능을 향상시킬 수 있다. 나아가, 1.2 이하의 과포화 레벨에서는 액적 점핑 현상으로 액적(140)을 보다 효과적으로 제거하여 전열 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 광범위한 과포화 레벨에서 플러딩 현상이 억제되는 바, 종래 과포화 환경으로 초발수 표면의 전열관 사용에 제약을 받던 발전소, 공기조화시스템, 열관리 모듈, 해수담수화 플랜트 및 대기 중 수분을 포집하는 물수집기 등의 다양한 응용분야에 활용될 수 있다. 또한, 나노 구조물 형성용 침지액으로 수산화암모늄만 사용하고, 나노 구조물 형성용 침지액 제조 시 별도의 열 공급이 필요없어 제조가 용이하고 제조비용을 낮출 수 있는 장점이 있다.

[0126] 이상, 본 발명의 기술적 사상을 구체적으로 설명하였다. 그러나 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 기술의 구체적 적용에 따른 단순한 설계 변경, 일부 구성요소의 생략, 단순한 용도의 변경 등 본 발명을 다양하게 변형할 수 있을 것이며, 이러한 변형 역시 본 발명의 권리범위 내에 포함됨은 자명하다.

부호의 설명

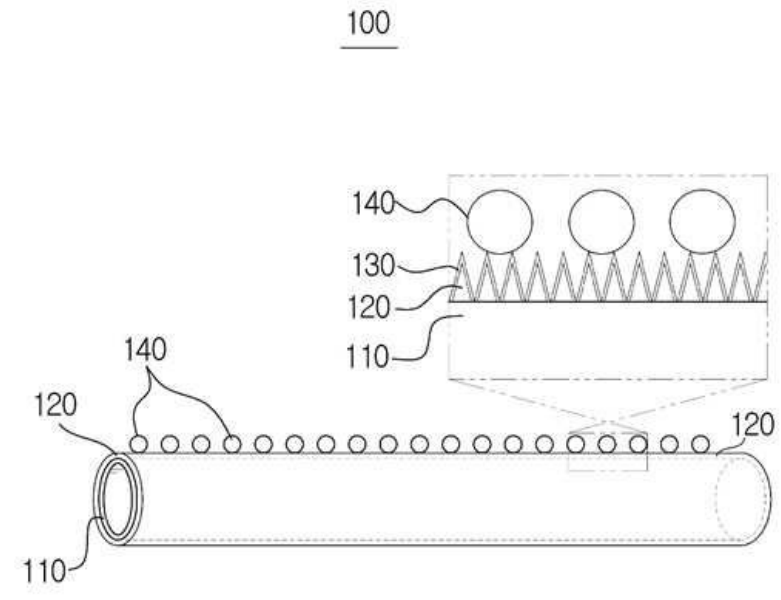
[0127] 100: 전열관 110: 전열관 몸체

120: 나노 구조물 130: 발수코팅층

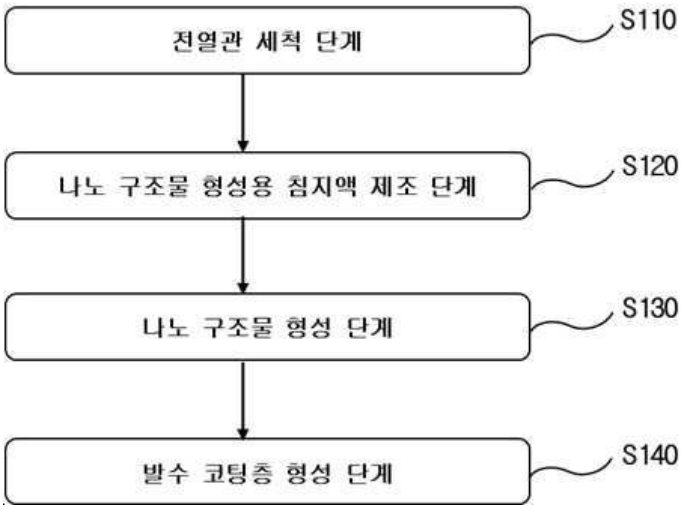
140: 액적

도면

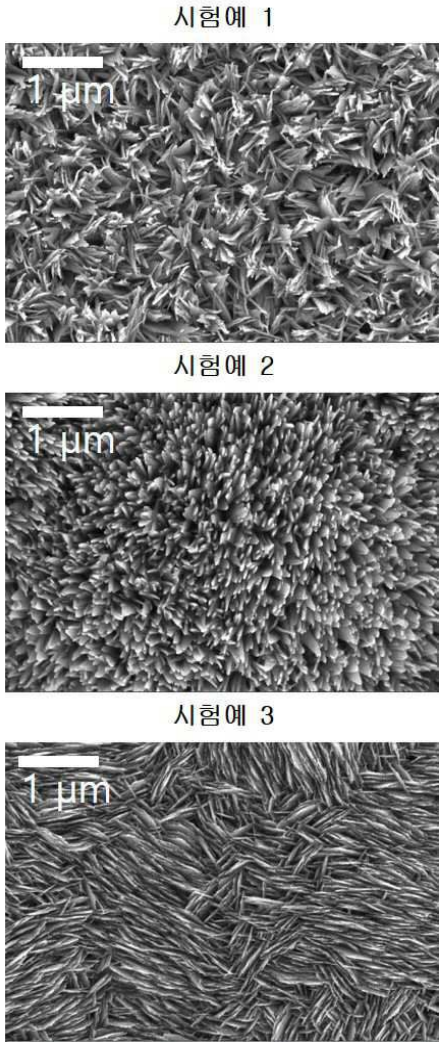
도면1



도면2

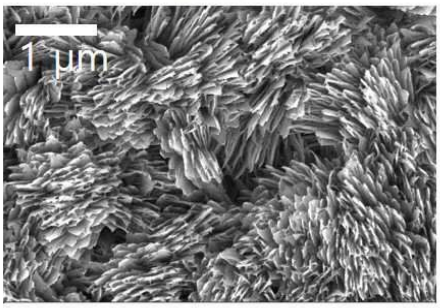

전열관 세척 단계
S110
나노 구조물 형성용 침지액 제조 단계
S120
나노 구조물 형성 단계
S130
발수 코팅층 형성 단계
S140

도면3

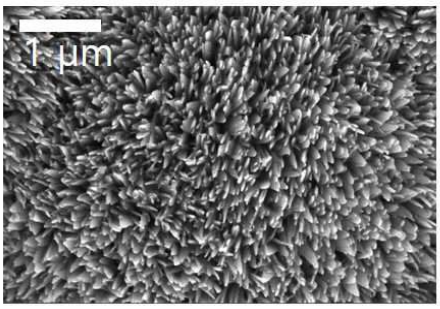

시험예 1
1 μm
시험예 2
1 μm
시험예 3
1 μm

도면4

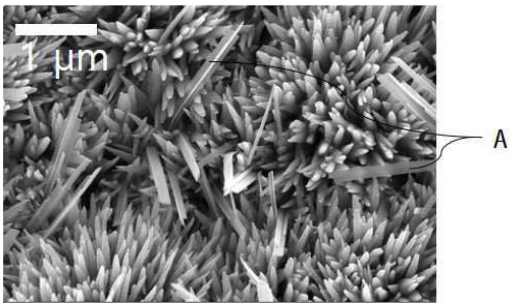
시험예 4



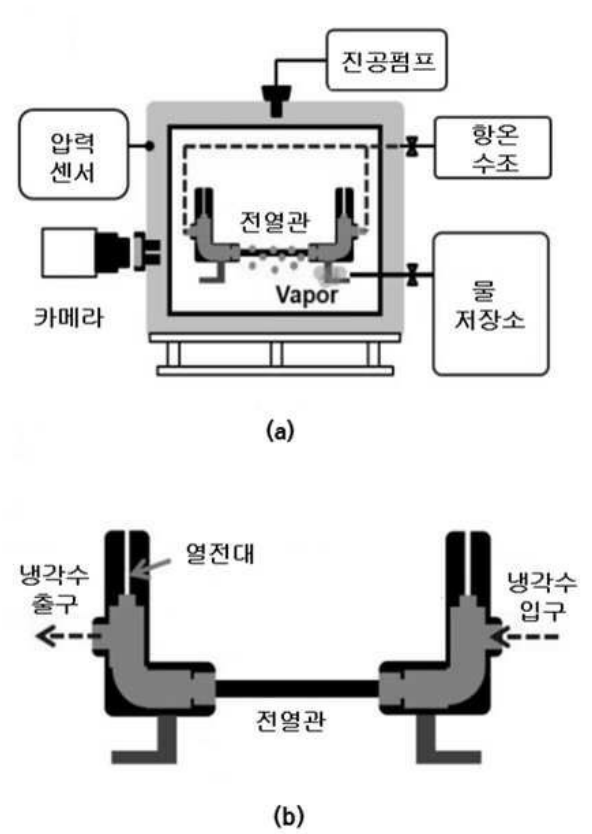
시험예 2



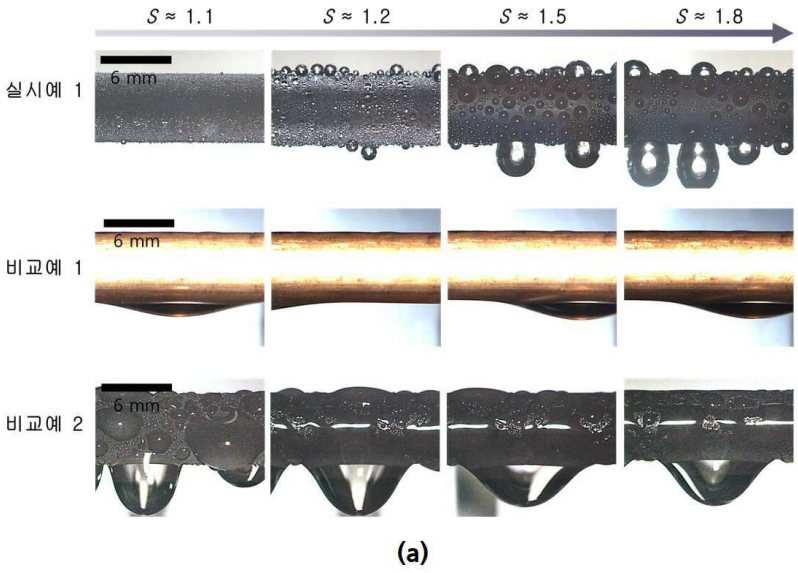
시험예 5



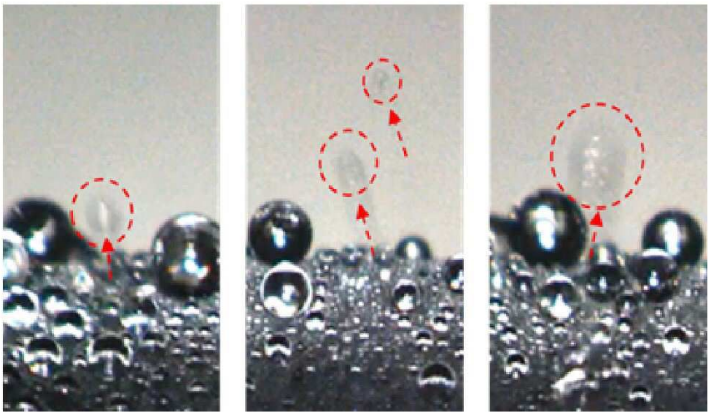
도면5



도면6

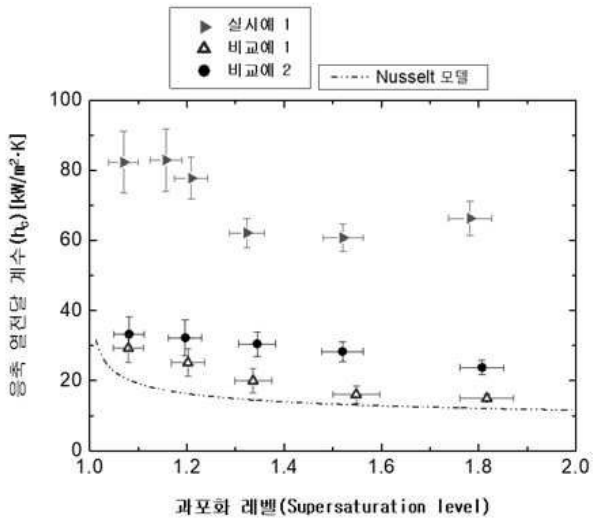

S ≈ 1.1
S ≈ 1.2
S ≈ 1.5
S ≈ 1.8
실시예 1
비교예 1
비교예 2
6 mm
6 mm
6 mm

(a)



(b)

도면7


실시예 1
비교예 1
비교예 2
Nusselt 모델
응축 열전달 계수 (h_c) [kW/m²·K]
100
80
60
40
20
0
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
과포화 레벨(Supersaturation level)