

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> B63B 59/00	(45) 공고일자 1999년04월 15일	(11) 등록번호 특0183041	(24) 등록일자 1998년12월 15일
(21) 출원번호 특1992-005925	(65) 공개번호 특1992-019612	(43) 공개일자 1992년11월 19일	
(22) 출원일자 1992년04월09일			
(30) 우선권주장 91-111159 1991년04월 16일 일본(JP) 92-58128 1992년03월 16일 일본(JP)			
(73) 특허권자 엔지케이 인슐레이터 가부시끼가이샤	아라이 히로유키		
(72) 발명자 일본국 나고야시 미즈호구 스다쵸오 2-56 요시오카 도시오 일본국 아이치켄 도카이시 가기야마찌 히가시오호리 32-253 하야카와 다츠미 일본국 아이치켄 도카이시 가기야마찌 오오시미즈 229 야마모토 기이치 일본국 아이치켄 도요아케시 사카에쵸오 우찌야마 47-260 미쯔이 츠토무 일본국 아이치켄 치다군 히가시우라쵸오 오하자 오가와 아자 도센다이 2-8 이영필, 최덕용			
(74) 대리인 이영필, 최덕용			

심사관 : 최현구

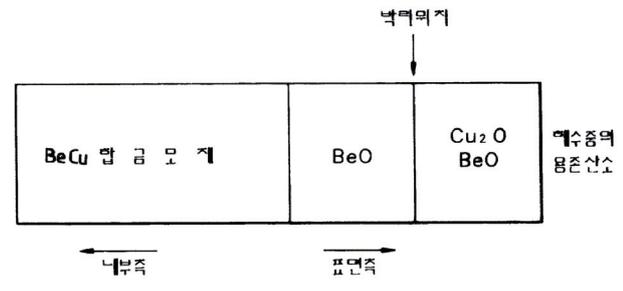
(54) 방오(防汚) 구조체 및 방오(防汚) 방법

요약

해양식물에 대한 방오 성능을 발휘하고, 또한 이 방오 성능을 지속하며 내구성이 우수하고 독성이 없어 환경 보전에 공헌하는 방오 구조체 및 방오 방법을 제공한다.

해수에 접촉하는 방오 구조체는 적어도 표면층이 베릴륨 함유율 0.2~2.8중량%인 베릴륨 동합금으로 구성된다. 이 방오 구조체를 해수에 침지하면 베릴륨 동합금 소재의 표면층에 베릴륨 또는 산화 피막을 형성함과 동시에, 베릴륨 동합금 소재의 노출 표면층으로 부터 베릴륨 이온 또는 동이온이 해수로 용출한다. 경년(經年)변화가 진행되면 베릴륨 동합금 소재로 부터 상기 베릴륨 또는 동의 산화 피막이 박리된다. 이 산화막이 부정기적으로 박리를 반복함으로써 베릴륨 동합금 소재의 노출 표면층으로 부터 베릴륨 이온 또는 동이온의 해수로의 용출을 지속한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

방오(防汚) 구조체 및 방오(防汚) 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예에 따른 베릴륨 동합금의 산화 피막의 상태를 나타내는 모식도이다.  
제2도는 비교예의 동 니켈(copper nickel)의 산화 피막 상태를 나타내는 모식도이다.  
제3도는 베릴륨 동과 동니켈에 대해 동이온 용출량 및 부식 생성물의 두께의 경시적(經時的) 변화를 대비한 모식 설명도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 굴, 마합류, 해조류와 같은 해양 생물의 부착을 방지하는 기능을 가지는 방오 구조체 및 방오 방법에 관한 것이다.

해수에 접촉하고 있는 해양 구조체는 항상 해양 생물의 부착에 의한 오손의 우려가 있다. 이 때문에 통상의 해양구조체는 외관이 손상될 뿐만 아니라 구조적인 장애를 일으키게 된다. 예를 들어, 선박의 경우 선체의 저면에 해양 생물의 부착으로 저항이 증가하여 선체의 추진 속도가 저하된다. 또한 화력 발전소의 경우, 해수의 취수(取水) 피트에 해양 생물이 부착하면 냉각 모체인 해수의 유통 장애가 발생하여, 발전을 정지시키지 않을 수 없는 사태에 직면하게 된다.

이를 위하여 종래로부터 많은 해양 생물 부착 방지 기술이 연구되고 있는데, 구중 현재 실용화되고 있는 해양 생물 부착 방지 기술은 아산화동 혹은 유기 주석을 함유하는 도료를 해양 구조체의 해수와의 접촉면에 도포하는 방법이다.

그런데, 이러한 종래의 도료를 이용한 방오(防汚)방법에 의하면, 도료를 두껍게 칠했다 하더라도 도료가 박리하기 쉽기 때문에 현저한 방오 효과를 발휘하는 수명은 1년 정도이며, 매년 도포해야 하는 번잡한 유지 작업이 필요해진다.

또한 유기 주석을 함유하는 도료는 독성이 문제점으로 되고 있으며, 어패류에의 축적이 염려되어 환경 보전의 관점에서 사용이 바람직하지 않다. 특히 최근에는 10% 니켈-90%동인 동 니켈도 실용화되고 있는데, 이는 내구성이 우수하기는 하지만 방오 성능은 상기와 같은 도료에 미치지 못한다는 문제점이 있다.

본 발명의 목적은 전술한 문제점을 해소하여 방오 성능 및 내구성이 우수하며 유지 작업의 필요가 없고, 또한 독성에 대한 문제도 없는 방오 구조체 및 방오 방법을 제공하는 것이다.

상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1발명의 방오 구조체는 베릴륨 동합금으로 이루어짐을 특징으로 한다. 상기 베릴륨 동합금중의 베릴륨 함유율은 0.2~2.8중량%로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제2발명의 방오 구조체는 해수에 접촉하는 부위에 이용되는 방오구조체로, 적어도 그 표면층이 베릴륨 동합금으로 이루어지며, 이 베릴륨 동합금중의 베릴륨 함유율이 0.2~2.8중량%임을 특징으로 한다.

상기 베릴륨 동중에 선택적으로 함유되는 코발트, 니켈, 실리콘의 함유율로 각각 다음 범위가 바람직하다.

코발트(Co) : 0.2~2.7중량%

니켈 (Ni) : 1.4~2.2중량%

실리콘(Si) : 0.2~0.35중량%

상기 각 원소의 첨가 목적, 첨가 범위의 상한 및 하한의 한정이유는 다음과 같다.

베릴륨(Be) : 0.2~2.8중량%

Be를 첨가하는 것은 ①해수중에 방오 구조체를 침지했을 때 Be를 용출시켜서 방오 효과를 발휘시키며, ②베릴륨동합금의 강도, 부식성등의 특징을 향상시키며, ③열처리성, 결정입도 조정등의 제조성을 향상시키며, 또한 ④성형가공성 및 주조성을 향상시키기 위한 것이다. Be가 0.2중량% 미만에서는 상기 ①~④의 효과가 충분히 발휘되지 않는다. Be가 2.8중량%를 넘으면 전신(展伸) 가공성이 저하하며 경제적으로도 고가가 된다.

코발트 (Co) : 0.2~2.7중량%

Co를 첨가하는 것은 미세한 CoBe 화합물을 형성하여 합금중에 분산시켜 기계적 특성 및 열처리성, 결정입도 조정등의 제조성을 향상시키기 위한 것이다. Co가 0.2중량% 미만이면 상기 효과가 충분히 발휘되지 않는다. Co가 2.7중량%를 넘으면 유동성이 저하되고 상기 특성은 거의 향상되지 않으며 경제적으로도 고가가 된다.

니켈 (Ni) : 1.4~2.2중량%

Ni를 첨가하는 것은 미세한 NiBe 화합물을 형성하여 합금중에 분산시켜 기계적 특성 및 열처리성, 결정입도 조정등의 제조성을 향상시키기 위한 것이다. Ni이 1.4중량% 미만이면 상기 효과가 충분히 발휘되지 않는다. Ni이 2.2중량%를 초과하면 유동성이 저하되고 상기 특성을 거의 향상되지 않으며, 경제적으로도 고가가 된다.

실리콘(Si) : 0.2~0.35중량%

Si를 첨가하는 것은 베릴륨합금의 유동성을 향상시키기 위해서이다. Si가 0.2중량% 미만에서는 그 효과가 충분히 발휘되지 않고 Si가 0.35중량%를 넘으면 합금이 무르게 되어 인성(靱性)이 저하된다.

상기 방오 구조체에 사용하는 베릴륨 동합금의 조성은 예를 들어 ①Be : 0.2~1.0중량%, Co : 2.4~2.7중량%, 잔부(殘部) Cu 및 불가피한 불순물, ②Be : 0.2~1.0중량%, Ni : 1.4~2.2중량%, 잔부 Cu 및 불가피한 불순물, ③Be : 1.0~2.0중량%, Co : 0.2~0.6중량%, 잔부 Cu 및 불가피한 불순물, ④Be : 1.6~2.8중량%, Co : 0.4~1.0중량%, Si : 0.2~0.35중량%, 잔부 Cu 및 불가피한 불순물등이다.

본 발명의 방오 방법은 해수에 접촉하는 베릴륨동합금 모재(母材)의 표면층에 베릴륨 또는 동의 산화 피막을 형성함과 동시에, 베릴륨 동합금 모재의 노출 표면층으로부터 베릴륨 이온 또는 동이온이 해수로 용출되는 제1단계와, 베릴륨 동합금 이온 또는 동이온이 해수로 용출되는 제1단계와, 베릴륨 동합금 모재로부터 상기 베릴륨 또는 동의 산화 피막이 박리되는 제2단계로 이루어지며, 상기 제1단계와 상기 제2

단계를 반복함으로써 베릴륨 동합금 모제의 노출 표면층으로 부터 베릴륨 이온 또는 동이온의 해수로의 용출이 지속됨을 특징으로 한다.

일반적으로 동에 방오성(防汚性)이 있는 것은 종래로부터 알려져있으며, 동이온이 해양 생물을 기피하는 기피 효과를 발휘하기 때문이라고 생각되고 있다. 그러나 단순히 동을 해양 구조체에 사용하는 것으로는 실용상 충분한 방오 효과를 얻을 수 없다.

본 발명자에 의한 오랜 기간의 실험 연구 결과, 베릴륨 동합금을 해양 구조체에 사용하면 후술하는 실시예에 나타난 바와 같이 대단히 우수한 방오 효과를 얻을 수 있음이 광명되었다. 그 이유는 베릴륨 이온이 동이온과 상승적으로 작용하고, 해양 생물에 대해서 커다란 기피 효과를 발휘하며, 또한 해양 생물의 번식을 방지하기 때문이라고 추정한다.

즉, 베릴륨 동합금은 방오 기능의 발휘 효과와 동이온의 용출 지속 작용을 갖는다. 이 방오 기능의 발휘 효과와 동이온의 용출 지속 작용을 상술하면 다음과 같다.

#### ① 방오 기능의 발휘 효과

베릴륨, 동, 니켈의 이온화 경향은 BeNiCu임이 문헌으로 알려져 있으며, 좌측 원소쪽이 먼저 용출하여 국부 전극을 형성하며 전류 효과에 의해 생물 부착 방지 효과를 발휘함과 동시에, 베릴륨 이온은 내부 산화라는 산화 형태를 취한다. 이 내부 산화는 예를들어 제1도에 도시한 바와 같이 내부에 BeO 피막을 형성하는데, 이 BeO 피막이 다공질이기 때문에 표면에  $Cu_2O + BeO$ 를 형성하도록 동의 용출을 허용한다. 이 동이온의 해수로의 용출에 의해 방오 기능이 발휘되는 것이라 생각된다.

#### ② 동이온 용출의 지속 작용

상기 ①의 방오 기능의 발휘 효과는 동이온 용출의 지속 작용이 있다. 즉, 베릴륨동은 방오 기능을 중지하지 않고 지속하는 작용이 있다. 해수에 접촉하는 베릴륨동은 그 표면에 치밀한 표면 산화물( $Cu_2O$ )이 형성되는데, 그 표면 산화물의 하층에는 제1도에 도시한 바와 같이 다공질의 BeO 내부 산화물 피막이 형성된다. 그 때문에 해수로의 동의 용출이 유지됨과 동시에 산화에 의해 그 피막의 체적이 증가한다. 이 피막의 체적 증가량이 어느 정도의 양이 되면 표면의 산화 피막이 다공질의 내부 산화물층과의 사이에서 박리한다. 이 때문에 전기 화학 작용과 동의 용출이 장기간 유지된다고 생각된다.

또한, 베릴륨동이 발휘하는 동이온 용출의 지속 작용에 대해서는 베릴륨 동과 동 니켈과를 대비하여 제3도에 도시한 모식도를 이용하여 다음과 같이 설명한다.

제3도에 도시한 바와 같이, 베릴륨, 동(BeCu)는 부식 생성물(산화물)의 두께가 일정한 두께로 되면 이 부식 생성물이 박리한다. 그러면, 베릴륨 동합금의 표면이 나타나고 재차 부식의 진행과 함께 부식 생성물의 두께가 증대한다. 그리고, 재차 부식 생성물이 일정한 정도가 되면 박리가 반복된다. 한편, 이온의 용출은 부식 생성물의 두께가 증대하면 저해되기 때문에 점차 저하한다. 그러나, 전술한 바와 같이 부식 생성물이 박리하면, 합금 표면이 나타나므로 이온 용출량은 증대한다. 따라서, 동이온 용출의 증대와 저하가 반복된다.

본 발명의 실시예의 베릴륨 동시에서는 산화 피막의 박리에 의해 동이온의 용출 지속 작용이 있다. 이 결과, 베릴륨 동의 표면에 부착하는 오물량은 소량이거나 혹은 거의 부착하지 않는다.

이에 대해, 제2도에 도시한 바와 같이 비교예의 동 니켈(CuNi)의 경우에는 어느 정도 해가 지잡에 따라 표면층에 치밀한 산화 니켈( $NiO_2$ ) 또는 산화동( $Cu_2O$ )이 형성됨으로써 제3도에 도시한 바와 같이 동이온의 용출이 억제되게 된다. 이는 이온화경향(BeNiCu)에 따르면, 동 니켈의 경우 니켈(Ni)이 우선적으로 용출하여 국부 전지를 형성한다고 생각되며, 제2도와 같이 표면에 치밀한 산화물을 형성하게 된다. 동시에, 동이온의 용출량은 점차 저하된다. 더욱이, 동 니켈에서는 부식 생성물의 박리가 베릴륨동만큼 용이하게 일어나지 않는다. 이 때문에 이온의 용출량은 저레벨 상태로 되어 방오 효과가 감퇴한다.

또한, 베릴륨 동합금에 상기와 같이 현저한 방오 기능의 발휘 효과와 동이온 용출의 지속 작용이 있음이 판명된 것은 본 발명자가 처음으로 발견해 낸 것이며, 이 점에 대해 언급하거나 지적인 종래의 문헌을 본 발명자는 알지 못한다.

실용적인 베릴륨 동합금으로서 베릴륨의 함유율이 0.2~0.6중량%의 11합금이나 베릴륨의 함유율이 1.8~2.0중량%의 25합금등의 각종의 것이 JIS로 규정되고 있는데, 방오 효과면에서는 베릴륨의 함유율이 1.6% 이상인 것이 바람직하다. 베릴륨의 함유율이 2.8%를 넘으면 동에 베릴륨이 그 이상 고용(固溶)하지 않게 되기 때문에 방오 효과가 우수하기는 하지만 전신(展伸) 가공성이 점차 저하된다. 따라서, 고베릴륨동에 대해서는 주조에 의해 제조하는 것이 좋다.

또한, 베릴륨 동합금은 독성 문제가 전혀 없는데다가, 해수중에 있어서도 알루미늄 청동이나 백동과 같은 뛰어난 내구성이 있음이 확인되었다.

본 발명의 방오 구조체의 형상은 판, 관등 외에도 주조에 의해 임의의 형상의 것으로 할 수 있기 때문에 용도에 따라 여러 형상을 선택할 수 있다. 또한 본 발명의 방오 구조체는 전체를 베릴륨 동합금체로 하는 이외에 해수와의 접촉 부분만을 베릴륨 동합금으로 한 도금(clad)재로 할 수도 있다.

이하 본 발명을 실시예에 따라 더욱 상세히 설명한다.

#### [실시예 1]

표 1에 나타난 시료 번호 1~9의 각종 재료에 의해 두께 0.1~0.5mm정도의 판을 형성하여 해수중에 침지하였다. 동시에 종래의 방오 도료를 철판의 표면에 도포한 것을 시료 번호 10, 11 및 12로하여 마찬가지로 해수중에 침지하였다.

1년 경과후에 그 표면에 조개류, 조류의 부착상태를 관찰하여 거의 부착이 없는 것을 ◎, 적은 것을 ○, 보통 정도의 것을 ●, 부착이 많은 것을 △, 부착이 아주 많은 것을 ×로 하여 5단계로 평가하여 표에 기입하였다. 또한 부식 상황을 관찰하여 마찬가지로 5단계로 평가하였다. 또한 시료 번호 10, 11 및 12에 대해서는 도료의 상태를 관찰하여 내구성을 평가하였다.

그외에 전신가공성, 주조가공성, 독성에 대해 종합 평가를 행하였다. 평가 기호의 의미를 표 2로 나타내었다.

[표 1]

시료 번호	재 질	방오성능		내구성	독성	전신 가공성	주 조 가공성	종합 평가
		조개류	조류					
1	베릴륨동 11합금 0.2~0.6% Be	○	◎	◎	무	◎	-	○
2	베릴륨동 165합금 1.6~1.8% Be	◎	◎	◎	무	◎	-	◎
3	베릴륨동 25합금 1.8~2.0% Be	◎	◎	◎	무	◎	-	◎
4	베릴륨동 합금 0.1% Be	○	○	○	무	◎	-	○
5	베릴륨동 합금 2.2% Be	◎	◎	◎	무	×	◎	○
6	베릴륨동 합금 2.75% Be	◎	◎	◎	무	×	◎	○
7	순동	○	○	○	무	○	-	○
8	동니켈 10% Ni	○	●	◎	무	◎	-	●
9	동니켈 30% Ni	○	●	◎	무	◎	-	●
10 SUS 310	스테인레스스틸	×	×	●	무	◎	-	×
11	철+Cu, 0함유도료	◎	◎	×	무	◎	-	○
12	철+유기주석 함유도료	◎	◎	×	유	◎	-	×

[표 2]

기 호	방오 성능 (부착해양플랑크톤)	내구성	가공성	종합평가
◎	거의없음	아주좋다	아주좋다	우수
○	적다	좋다	좋다	중다
●	보통	보통	보통	보통
△	많다	약간나쁨	약간나쁨	약간나쁨
×	아주 많다	나쁘다	나쁘다	나쁘다

[실시예 2]

유리섬유(glass fiber)제 보드의 외판에 베릴륨을 1.6~1.8중량% 함유하는 베릴륨 동합금(165합금)으로 이루어지는 두께 0.1mm의 판을 붙인 바, 2년 이상 경과하여도 눈에 띄는 해양 식물의 부착은 없으며, 그 사이에 한번도 세정하지 않고 사용할 수 있었다.

[실시예 3]

화력발전소의 취수구 피트의 콘크리트 표면에 베릴륨을 1.8~2.0%함유하는 베릴륨 동합금 (25합금)으로 이루어지는 두께 0.5mm의 판을 붙인 바, 해양 식물의 부착은 거의 없고 2년 이상 경과해도 한번도 세정을 행할 필요가 없었다. 또한, 콘크리트만의 경우에는 3개월마다 해양 식물을 제거할 필요가 있었다.

[실시예 4]

고베릴륨재에 대해서는 주조에 의해 제작하였다. 외경 120mm, 두께 10mm, 길이 300mm의 관을 해수중에 침지하고, 장기간 그 간의 직경면 변화를 관찰하였다. 여기서 이용된 관의 조성은 제1관에 대해서는, Be : 2.2중량%, Co : 0.72중량%, Si : 0.29중량%, 잔부 Cu 및 불가피한 불순물이며, 또한 제2관에 대해서는 Be : 2.7중량%, Co : 0.80중량%, Si : 0.28중량% 잔부 Cu 및 불가피한 불순물이었다. 그 결과, 2년 경과 후 이 관에는 눈에 띄는 해양 식물의 부착은 발견되지 않았다.

이상과 같이, 특히 상기 실시예와 같은 선박에 사용하면 추진 에너지를 절감할 수 있으며, 또한 발전소의 취수 피트에 적용하면 발전 플랜트의 정지를 없앨 수 있는 등의 커다란 경제적인 효과를 발휘할 수 있다. 본 발명은 상기한 점 이외에도, 잠수함의 외장판, 해양 발전소의 외장판, 어류보호용 투망소, 양식용 뗏목, 화력 발전소의 복수기의 넓은 용도를 가지는 것으로, 넓은 분야에 걸쳐 산업 발전에 기여할 수 있다.

이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 방오 구조체 및 방오 방법에 의하면, 해양 생물의 부착을 장기간에 걸쳐 방지할 수 있고, 내구성이 우수하고 관리 유지가 간편하고 독성의 문제 없어 환경의 보전에 공헌하는 등의 여러가지 우수한 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

베릴륨의 함유율이 0.2~2.8중량% 이고, 나머지는 동 및 불가피한 불순물을 포함하는 베릴륨 동합금으로 이루어진 것을 특징으로 하는 방오 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서, 베릴륨 동합금중의 코발트의 함유율이 0.2~2.7중량%임을 특징으로 하는 방오 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서, 베릴륨 동합금중의 니켈의 함유율이 1.4~2.2중량%임을 특징으로 하는 방오 구조체.

청구항 4

제3항에 있어서, 베릴륨 동합금중의 실리콘의 함유율이 0.2~0.35중량%임을 특징으로 하는 방오 구조체.

청구항 5

해수에 접촉하는 부위에 사용되는 방오구조체로, 적어도 그 표면층이 베릴륨 동합금으로 이루어지며, 이 베릴륨 동합금중의 베릴륨의 함유율이 0.2~2.8중량%임을 특징으로 하는 방오 구조체.

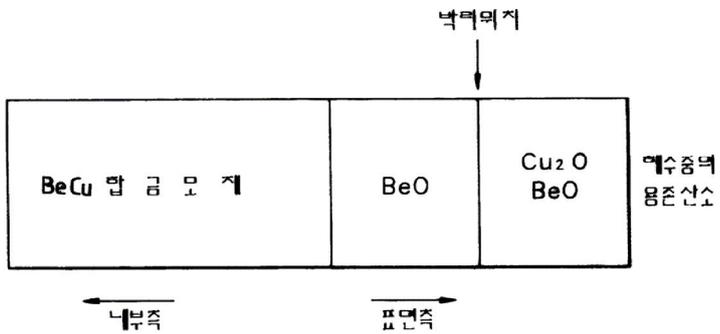
청구항 6

해수에 접촉하는, 베릴륨 함유율이 0.2~2.8중량%인 베릴륨 동합금 모재의 표면층에 베릴륨 또는 동의 산화피막을 형성하는 동시에 상기 베릴륨 동합금 모재의 노출표면층으로부터 베릴륨 이온 또는 동이온이

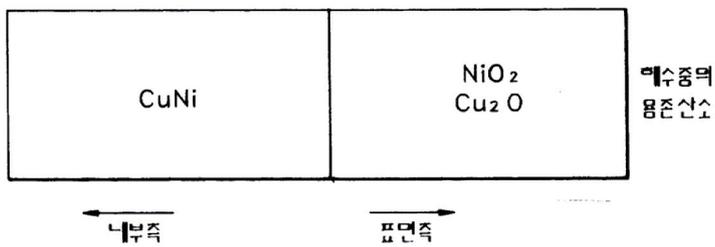
해수로 용출되는 제1단계와, 베릴륨 동합금 모재로부터 상기 베릴륨 또는 동의 산화피막이 박리되는 제2 단계로 이루어지며, 상기 제1단계와 상기 제2단계를 반복함으로써 베릴륨 동합금 모재의 노출 표면층으로부터 베릴륨 이온 또는 동이온의 해수로의 용출이 지속됨을 특징으로 하는 방오 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

