

2013년 2월
석사학위논문

국부적 표면 분석을 통한 펄스
전기화학 폴리싱 효과에 관한 연구

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 영 빈

국부적 표면 분석을 통한 펄스
전기화학 폴리싱 효과에 관한 연구

A Study on the Effect of Pulse Electrochemical
Polishing by Analysis of the Local Surface

2013년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 영 빈

국부적 표면 분석을 통한 펄스
전기화학 폴리싱 효과에 관한 연구

지도교수 박 정 우

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2012년 10 월

조 선 대 학 교 대 학 원

첨단부품소재공학과

김 영 빈

김영빈의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 김택현 ㉠

위원 조선대학교 교수 정낙규 ㉠

위원 조선대학교 교수 박정우 ㉠

2012년 11월 일

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	I
LIST OF FIGURES	II
ABSTRACT	VI
제 1 장 서 론	1
제 2 장 실험장치 및 방법	3
2-1 펄스 전기화학 폴리싱 실험장치	3
2-2 펄스 전기화학 폴리싱 전원장치	11
2-3 펄스 전기화학 폴리싱 시스템	13
제 3 장 국부적인 펄스 전기화학 폴리싱 가공 특성	16
3-1 주파수 변화에 따른 가공 특성	16
3-2 펄스 인가 시간 변화에 따른 가공 특성	18
3-3 전극 간극 변화에 따른 가공 특성	20
3-4 가공 시간 변화에 따른 가공 특성	22
3-5 전류밀도 변화에 따른 가공 특성	24
3-6 펄스 전기화학 폴리싱 가공 특성 및 고찰	27
제 4 장 펄스 전기화학 폴리싱 가공 효과 분석	31
4-1 항균력 시험 및 방법	31

4-1-1 살모넬라균	34
4-1-2 황색포도상구균	36
4-1-3 결론 및 고찰	38
4-2 유사해수에 대한 부식 저항성 시험 및 방법	39
4-2-1 유사해수에 대한 부식 저항성 평가	44
4-2-2 펄스 시간에 따른 스테인리스 강의 부식 저항성 평가	46
4-3 수소제거의 효과	48
4-4 AFM 및 접촉각 측정기를 이용한 표면 분석	50
4-5 미세조류에 대한 세정력 평가	53
제 5 장 플라즈마 및 불소수지를 이용한 표면 가공	54
5-1 불소수지를 이용한 표면 코팅	56
5-2 진공 플라즈마를 이용한 표면 개질	57
5-3 PMMA 표면 분석	58
5-4 PC 표면 분석	62
5-5 불소수지 및 플라즈마의 복합적인 가공	66
5-6 미세조류에 대한 흡착력 평가	68
제 6 장 결 론	70

참 고 문 헌

LIST OF TABLES

Table 1 Variable of electrochemical polishing	10
Table 2 Function of pulse power supply	12
Table 3 Chemical composition of stainless steel 316L(%)	14
Table 4 Experimental conditions	15
Table 5 Value of antimicrobial activity	33
Table 6 Antibacterial test result [salmonella]	35
Table 7 Antibacterial test result [staphylococcus aureus]	37
Table 8 Corrosions resistance of experimental conditions	43
Table 9 Corrosion resistance result	45

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Applied province of electrochemical polishing	2
Fig. 2 Development of electrochemical polishing	3
Fig. 3 Electrochemical polishing mechanism	4
Fig. 4 Micro pits	4
Fig. 5 Valley & peak of anode metal	5
Fig. 6 Effect of pulse current	6
Fig. 7 Current density–voltage curve of electrochemical polishing	6
Fig. 8 Diagram of electrochemical polishing	14
Fig. 9 Diagram of Stainless steel 316L	15
Fig. 10 Surface roughness variation according to input frequency in PECP	17
Fig. 11 AFM topographical image variation according to input frequency in PECP	17
Fig. 12 Surface roughness variation according to input pulse time in PECP	19
Fig. 13 AFM topographical image variation according to input pulse time in PECP	19
Fig. 14 Surface roughness variation according to input electrode gap in PECP	21
Fig. 15 AFM topographical image variation according to input electrode gap in PECP	21
Fig. 16 Surface roughness variation according to input polishing time in PECP	23
Fig. 17 AFM topographical image variation according to input polishing time in PECP	23
Fig. 18 Current density – voltage curve of stainless steel	25
Fig. 19 Surface roughness image variation according to input current density in PECP	26

Fig. 20 AFM topographical image variation according to input current density in PECP	26
Fig. 21 Electrochemical polishing of profile. (a) before, (b) after	28
Fig. 22 Comparison of before and after pulse electrochemical polishing	28
Fig. 23 AES depth profile analysis before pulse electrochemical polishing ..	29
Fig. 24 AES depth profile analysis after pulse electrochemical polishing	29
Fig. 25 EDS surface analysis before pulse electrochemical polishing	30
Fig. 26 EDS surface analysis after pulse electrochemical polishing	30
Fig. 27 Diagram of film contact methode	32
Fig. 28 Antibacterial test result of salmonella. (a) bare stainless steel, (b) PECP stainless steel	35
Fig. 29 Antibacterial test result of staphylococcus aureus. (a) bare stainless steel, (b) PECP stainless steel	37
Fig. 30 Corrosion environment	40
Fig. 31 Schematic of the dissolution model M	41
Fig. 32 Corrosion resistance process	42
Fig. 33 Corrosion resistance result of the original and the PECP processed specimen	45
Fig. 34 Corrosion resistance result for the unprocessed and the PECP processed specimens	47
Fig. 35 Variation according to input pulse time(on) in PECP	47
Fig. 36 Sample surface before PECP. (TOF-SIMS image & hydrogen removal)	49
Fig. 37 Sample surface after PECP. (TOF-SIMS image & non hydrogen removal)	49
Fig. 38 Stainless steel surface before PECP. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	51

Fig. 39	Stainless steel surface after PECP. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	51
Fig. 40	Relationship between surface energy for contact angle of stainless steel	52
Fig. 41	Relationship between adhesive force for contact angle of stainless steel	52
Fig. 42	Adsorption characteristics of microalgae on stainless steel. (a)stainless steel before PECP, (b) stainless steel after PECP	53
Fig. 43	Adsorption of microalgae on photobioreactor	55
Fig. 44	Fluorocarbon resin surface treatment procedure	56
Fig. 45	Bare PMMA sample surface. (a) AFM topographical image, (b)contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in(a)	59
Fig. 46	PMMA sample surface after plasma treatment. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	59
Fig. 47	PMMA sample surface after fluorocarbon resin coating. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	60
Fig. 48	Relationship between surface energy for contact angle of PMMA	61
Fig. 49	Relationship between adhesive force for contact angle of PMMA	61
Fig. 50	Bare PC sample surface after plasma treatment. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	63
Fig. 51	PC sample surface after plasma treatment. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	63

Fig. 52 PC sample surface after fluorocarbon resin coating. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	64
Fig. 53 Relationship between surface energy for contact angle of PC	65
Fig. 54 Relationship between adhesive force for contact angle of PC	65
Fig. 55 PC sample surface after fluorocarbon resin coating and plasma coating. (a) AFM topographical image, (b) contact angle (c) cross-sectional profile along AA' in (a)	66
Fig. 56 Relationship between surface energy for contact angle of hybrid process	67
Fig. 57 Relationship between adhesive force for contact angle of hybrid process	67
Fig. 58 Adsorption characteristics of microalgae on PMMA. (a) bare PMMA, (b) PMMA with fluorocarbon resin surface coating, (c) PMMA with plasma surface treatment	68

ABSTRACT

A Study on the Effect of Pulse Electrochemical Polishing by Analysis of the Local Surface

Kim, Young-Bin

Advisor : Prof. Park, Jeong-Woo, Ph. D.

Dept. of advanced Part & Materials
Engineering

Graduate School of Chosun University

Pulse electrochemical polishing(PECP) has been used to improve the mechanical properties, such as surface roughness and corrosion resistance, of conductive metallic materials.

PECP can provide a smooth, bright, reflective and deburred surface that exhibits superior corrossions.

For measurements of surface change after modifications, we performed three-dimensional(3D)configuration analysis, using atomic force microscopy(AFM), and hydrophobic and hydrophilic analyses, with a contact angle meter.

Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe surface characteristics, and Auger electron spectroscopy (AES) was used to analyze the metallurgical composition and thickness of the passive file.

The aim of this work is to determine the tendencies of PECP stainless steel in terms of current density, polishing time, electrode gap, frequency, pulse time

And effect on the PECP of hydrogen remove, antimicrobial activity, surface roughness, corrosion resistance, detergency.

In addition, The surface of the poly methyl methacrylate(PMMA) and

polycarbonate (PC) was treated with plasma and fluorocarbon resin. And hydrophobic and hydrophilic analyses, with a contact angle meter.

제 1 장 서 론

반도체 산업, 식품위생기기, 원자력기기를 비롯해 첨단 신소재산업의 발달로 재료의 정밀도와 청정도가 동시에 요구되어지며, 기존의 공구를 이용한 접촉적인 가공 방법으로는 공작물 표면에 미소한 가공 흔적이 남아 있어 요(凹)부분에 미세한 불순물이 남게 되어 청정도와 정밀도를 요구하는 산업에는 적절하지 못한다. 이러한 국부적인 요(凹)부분의 미세한 불순물을 해결하기 위해 공구와 공작물의 접촉적인 방법을 탈피한 비접촉 가공 방법인 전기화학 폴리싱(electrochemical polishing, ECP)가 필요하게 되었다.¹⁾

전기화학 폴리싱 기술은 1912년 독일 정부가 은의 마무리 가공 처리를 특허권으로 제기하면서 처음 밝혀졌다. 이 후 전기화학 폴리싱 가공에 대하여 발전이 없다 1925년 구리의 전기화학 폴리싱을 시작으로 스테인리스 강 및 그 밖의 금속을 가공하는데 성공적으로 수행하였다. 그 후 2차 세계대전을 치루는 동안 새로운 가공 안이 개발되었으며, 1940년부터 1950년 사이에 전기화학 폴리싱 가공법에 대한 특허가 등록되었다.²⁻³⁾

특히, 스테인리스 강은 인체친화적인 혁신 부품에 사용되며, 생체적합성에 대하여 우수하다. 인체에 사용되는 스테인리스 강을 전기화학 폴리싱 가공에 적용하면, 표면 거칠기 향상, 부식의 악영향을 미치는 핵의 제거로 인하여 부식 저항성 향상 및 극청정화, 정밀화가 된다.

전기화학 폴리싱은 다양한 금속재료의 표면 가공 방법도 진행되고 있다. 반도체 장비, 클린룸 부품, 고순도의 가스 용기, 강산성의 화학 약품 보관 탱크 등 다양한 산업 분야에 응용되고 있다. 이러한 전기화학 폴리싱의 가공법에 대한 기초적인 확립이 된다면 화학적인 안정성, 내부식성 향상, 표면 평탄화 등의 향상으로 접촉적인 기계적 가공에서 향상될 수 없는 효과를 나타낼 수 있을 것이다. Fig. 1은 전기화학 폴리싱 가공의 응용분야의 사례를 나타내고 있으며, 대형 극청정관, 반도체 제조용 극청정관, 식품위생기기, 유압기기, 인체친화형 부품 등에 적용되고 있다.⁴⁾ 반도체 기판에는 여러 가지 특수가스에 의해 피복이 된 후에야 비로소 그 성능을 발휘하게 되는데, 반도체의 작동을 부여하기 위해서는 특수가스가 필요하게 되며, 그 가스의 순도에 따라 반도체의 성능이 결정된다.⁵⁻⁶⁾

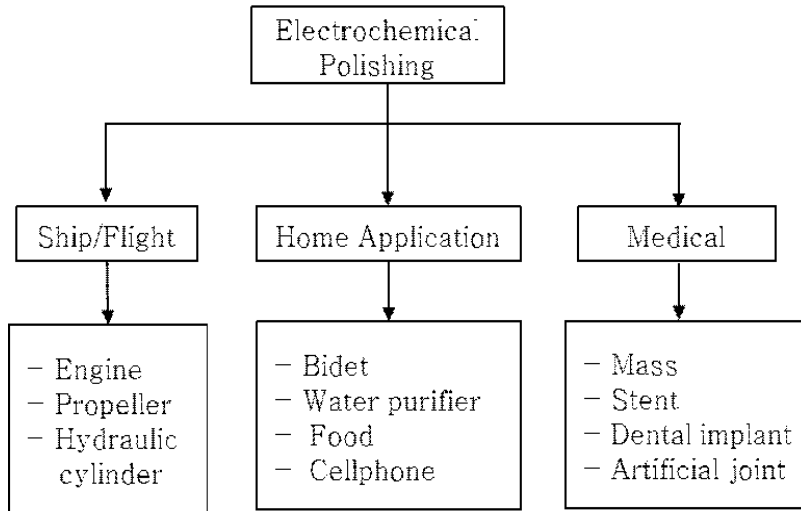


Fig. 1 Applied province of electrochemical polishing

고순도 가스와의 접하는 배관은 스테인리스 강이며, 그 내면은 표면 거칠기의 향상과 더불어 변형층, 내부식성 향상, 부식 유발성 물질의 제거로 인한 내식성 향상 등의 고청정화, 초 정밀화가 요구된다. 여기서 가장 적절한 가공법으로 전기화학 폴리싱 가공법이 사용되어지고 있다. 기존의 전기화학 폴리싱 가공은 주로 전압, 금속학적 측면에서의 표면 조직 관찰이 주목적이었으나 본 연구에서는 직류 전원 대신 펄스 전원을 사용하여 전기화학 폴리싱을 하였으며, 가공 전과 후의 시험편을 AFM을 이용하여 국부적인 표면에 대한 가공 특성 및 효과에 대해 분석하였다.

따라서 본 연구에서는 스테인리스 강의 최적의 국부적인 전기화학 폴리싱 가공 특성을 전류밀도, 가공시간, 전극간극, 펄스인가시간, 주파수, 전(前)가공 표면 거칠기 등의 조건에 따라 평가하며, 가공 후 효과에 대하여 분석하였다.

제 2 장 실험장치 및 방법

2-1 펄스 전기화학 폴리싱 실험장치

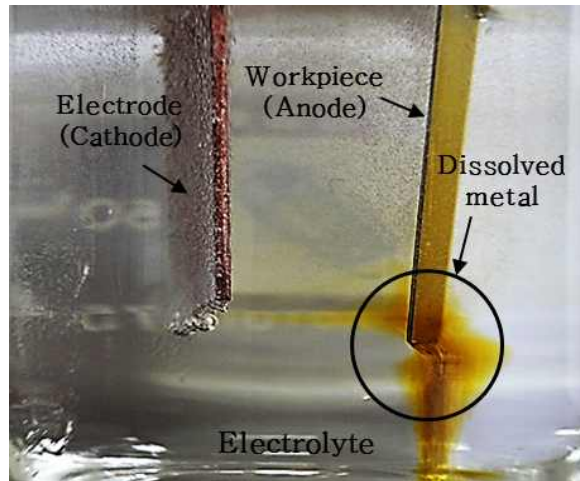


Fig. 2 Development of electrochemical polishing

전기화학 폴리싱은 전기 화학적 반응을 이용하는 표면을 가공하는 방법으로 공작물을 양극(+), 반대인 전극을 음극(-)으로 하여 양극 표면에서 금속용출을 이용하여 공작물 표면의 부식 저항성, 표면 평탄화 등을 향상시키는 방법이다. 여기서 전기화학 반응(electrochemical reaction)이란, 전자가 관련된 산화(oxidation), 또는 환원(reduction)반응을 뜻한다.

전자의 이동 측면에서 보면 화합물이 전자를 내어놓고, 이 전자가 전극으로 이동하는 반응이 산화반응이고, 전극으로부터 방출되어 화합물로 이동하는 반응이 환원 반응이다. Fig. 2는 전기화학 폴리싱 반응 시 공작물 현상을 간단히 나타낸 것으로 스테인리스 강이 용해되어 흐르는 것을 볼 수 있다. 전류를 인가하면 공작물 표면에는 소량의 산소가스가 발생하며, 전극에는 수소가스가 발생하게 된다.⁷⁻⁸⁾

Fig. 3은 전기화학 폴리싱 가공 시 공작물 표면의 현상을 나타낸 것으로 농도차에 의한 삼투압 현상이 일어나게 된다. 전류 인가를 하면 공작물 표면의 요(凹)부

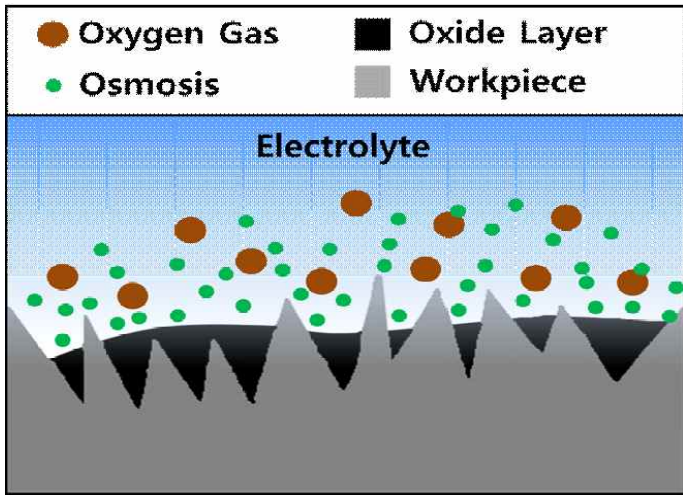


Fig. 3 Electrochemical polishing mechanism



Fig. 4 Micro pits

에는 안정화된 산화막이 덮어져 보호되며, 철(凸)부는 전기의 선택적인 용해를 하면서 표면 가공이 이루어진다.⁹⁻¹¹⁾

전기화학 폴리싱 가공 시 산소가스가 공작물 표면에 발생하게 되는데, 이는 금속 표면에서 발생하는 것이 아니라 공작물의 바깥부분에서 발생한다. 이후에 산소는 가스화 되어 표면으로 나와 산화층 표면을 따라 전해액으로 이동하게 된다. 이러한 산소 가스의 움직임으로 산화층의 표면 부분을 제거하여 돌출부를 선택적으로 용해하게 된다, 그러나 전류밀도가 높아지면 다량의 산소가스가 발생하게 되며, Fig. 4와 같이 표면에 다량의 마이크로 피트(pit)자국이 남게 된다.

이러한 마이크로 피트(pit)를 제거하기 위해서는 가공물 표면에 일정한 유동을 일으켜 표면에 잔류하는 산소가스를 제거해야 한다. 산소가스를 표면에서 제거하기 위해서는 일정한 유속의 전해액이 있어야한다. 그러나 Fig. 5처럼 표면에 미세한 요(凹), 철(凸)부 때문에 일정한 유속을 유지하기 어렵다.

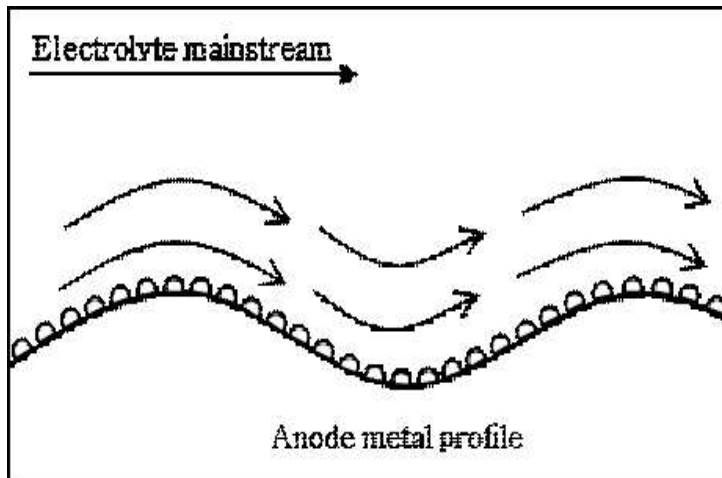


Fig. 5 Valley & Peak of anode metal

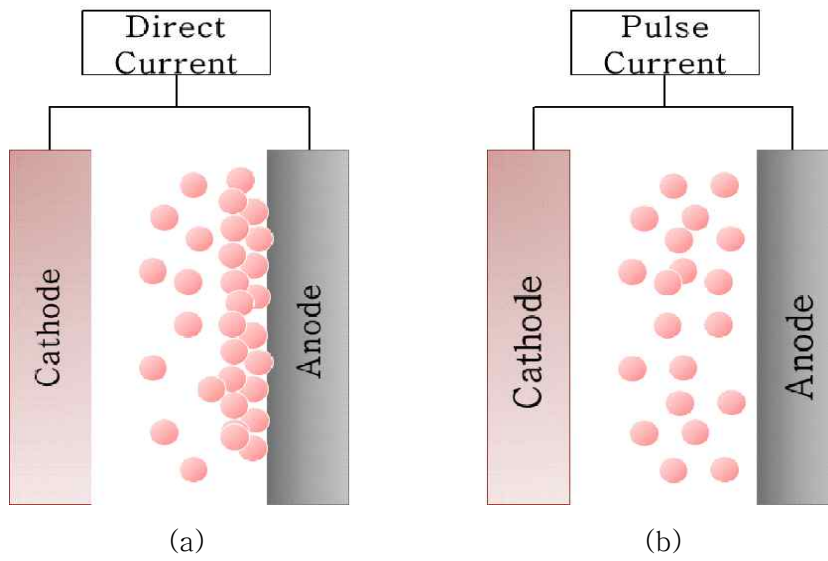


Fig. 6 Effect of pulse current

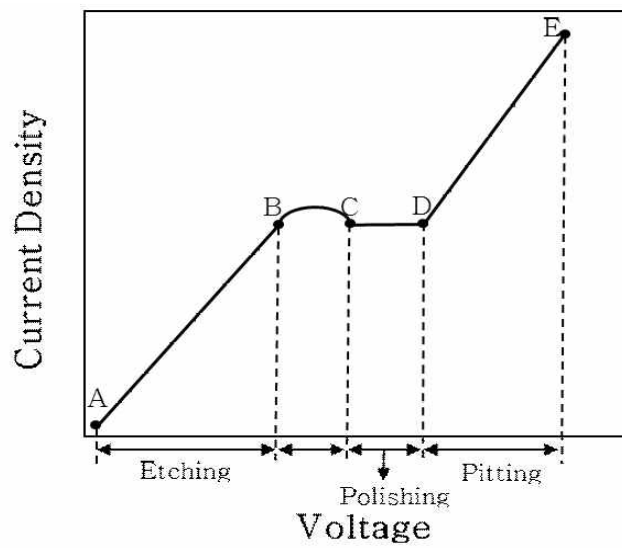


Fig. 7 Current density–voltage curve of electrochemical polishing

Fig. 6은 일반 직류와 펄스 전류를 이용하여 전기화학 폴리싱 가공을 하였을 때 표면에 핵이 되는 Generating Bubble의 움직임을 나타낸 것으로 일반적인 직류 전원을 사용하면 공작물 표면에 산소 가스 Fig. 6(a)와 같이 표면에 잔류하지만, 펄스 전원을 사용하게 된다면 Fig. 6(b)와 같이 펄스 전원으로 인하여 공작물 표면에 잔류하는 산소가스 줄어든다.

적절한 비율의 전해액 속에 구리로 만들어진 전극과 공작물을 가까이 간극을 조절하여 전압을 서서히 높이면 Fig. 7과 같이 전압-전류 밀도 곡선을 얻게 된다. 전기화학 폴리싱 가공 시 일정한 전압을 인가 시켰을 때 시간이 지날수록 전류 밀도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 원인은 가공 시 공작물 표면에는 안정화된 산화 막으로 덮히게 되는데, 이러한 안정화된 산화막이 전류의 흐름을 방해하기 때문이다.

Fig. 7의 A 구간은 낮은 전류밀도를 인가하여 가공하는 구간으로 금속 표면에 금속학적 조직이 일어나는 에칭(etching)구간이며, B 구간은 금속표면에 불규칙적인 산화막이 형성되는 구간을 나타낸 것이다. C 구간은 전압이 올라가도 전류 밀도의 변화가 적은 구간으로써 plateau 구간이라 한다. D 구간은 높은 전류를 통전할수록 짧은 시간동안에 폴리싱 가공을 완성할 수 있으나, 반면에 전기화학 폴리싱의 핵인 산소 가스가 다량으로 발생하여 마이크로 피트(pit)와 같은 결함이 발생하게 된다. 따라서 plateau 구간의 존재보다는 사용하는 전류밀도치가 더욱 중요하게 된다. 전기화학 폴리싱 가공 전의 제품은 대부분 표면에 불순물과 변질 층을 동시에 지니고 있는데, 이는 부식의 핵이 되어 쉽게 부식을 일으키고 한번 시작된 부식은 변형 층이 없어도 계속 진행된다. 전기화학 폴리싱은 표면에 잔류하는 불순물과 변형층, 부식에 악영향을 미치는 물질을 제거하는데 탁월한 저항성을 나타낸다.

또한 표면 성분의 선택적인 용해현상으로서 표면의 탄소 성분은 전기-화학적으로 중성을 띠고 있기 때문에 가공 시 잘 제거되지 않는 경향을 가지고 있다.

스테인리스 강과 같이 크롬, 니켈, 철 성분이 많은 금속의 경우 크롬 및 니켈은 표면에 잔류하고 전기화학 반응 시 산소와 결합하여 산화크롬 및 산화니켈 표면에 형성하게 된다. 이때 결합된 산화니켈 및 산화크롬은 내식성 및 광택 성을 증가시킨다.

전기화학 폴리싱 가공 전의 제품은 피트와 불순물과 같은 표면의 평활도와 광택도가 핵이 되며 부식의 원인이 된다. 이러한 불균형으로 인하여 한번 부식이 시작된 곳에 부식이 진행된다.

전기화학 폴리싱은 전기 화학적으로 양극 측에 금속 용해가 일어나므로 가공성은 원자량, 원자가, 가공시간 등에 결정되며, 경도에도 구애받지 않으며 금속의 기계적 성질에도 영향을 받지 않는다.

위의 언급된 전기화학 폴리싱과 패러데이 법칙(Faraday's Law)에 의해 전기화학 폴리싱 가공 시 제거되는 금속량은 다음과 같이 정의 된다.

$$= \frac{AIT}{F} \quad (1)$$

A : atomic weight
I : current
t : polishing time
z : valency
F : Faraday's constant(965000)

따라서 시간 당 금속 제거율은 다음과 같다.

$$m = \frac{AI}{zF} \quad (2)$$

특히, $\frac{A}{z}$ 는 등가전기화학량(Electrochemical Equivalent)라 하여 전기화학 폴리싱의 중요한 파라미터가 된다.

$$\text{Current efficiency} = \frac{m}{\left(\frac{A}{zF}\right)I} \quad (3)$$

전류효율이 100%라 하면 패러데이 법칙에 의해, 인가된 전류 전체가 금속용해에 사용됨을 의미하며, 0%는 금속용해가 없이 전류가 사용되어짐을 의미한다.

전기화학 폴리싱 가공 시 전류 효율에 영향을 미치는 인자는 가공 시 발생하는 가스, 에칭현상, 산화전극과 환원전극의 간극, 전해액 등이 있다. 전기화학 폴리싱은 super passivation 공정이며, 가공 시 공작물은 크롬과 니켈이 산소와 결합하여 산화니켈, 산화크롬으로 변하여 표면에 피막을 생성시키며, 이러한 안정화된 산화막은 금속의 용출을 방해하므로 전류의 효율을 떨어지는 결과를 초래한다. 그러므로 전기화학 폴리싱은 일정한 가공 시간이 지나면 공작물 표면의 금속용출이 일어나지 않고, 표면 거칠기도 변화하지 않는다.

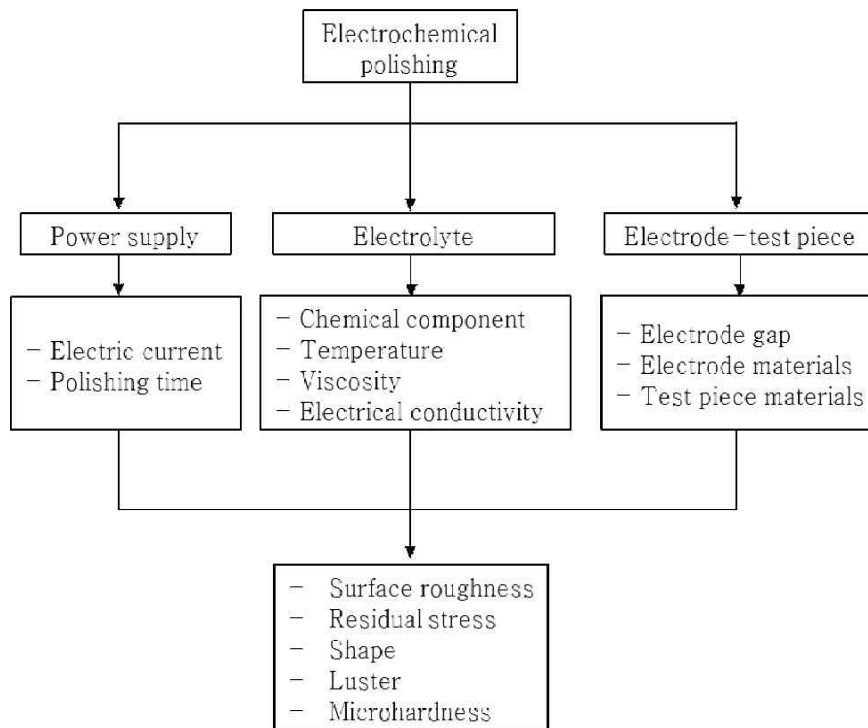
전기화학 폴리싱 가공 초기에는 금속의 조직이 보이기 시작한다. 이 때 공작물 표면에 금속이 용출되어지기 때문에 전류의 효율이 높아져 가공이 두드러지며, 산화전극과 환원전극의 간격이 클 경우 가공 시 사용되는 전해액 및 저항에 의해 전류효율이 떨어지게 된다.

가공 시 여러 가지 조건 변수 들이 있으며, 필수적인 요소는 산화전극과 환원전극의 간극, 전해액의 조건, 전기-화학반응을 일으키는 공급 전류의 크기, 가공 시간 등에 따라 가공성이 달라진다.

Table 1 은 전기화학 폴리싱 가공 시 고려해야할 변수를 간단히 도식화하여 나타낸 것이다.

따라서 전기화학 폴리싱 가공 시 공작물의 표면 거칠기에 영향을 미치는 변수는 다음과 같이 정의된다.

Table 1 Variable of electrochemical polishing



2-2 펄스 전기화학 폴리싱 전원장치

펄스 전기화학 폴리싱에 사용되는 펄스 전원은 가공 시 사용되는 전해액 산화전극과 환원전극의 간극, 가공 시간에 따라 전원 용량이 정해진다. 일반적으로 반응이 심하게 일어나는 강산성에서는 낮은 전류를 사용하며, 가공 시 사용하는 전해액이 중성이거나 낮은 전해액을 사용할 경우 강산성의 전해액에 사용되는 전류에 비해 비교적 높은 전류를 사용하게 된다. 펄스 전기화학 폴리싱은 펄스 인가 시간과 전류 밀도, 가공 시간 등에 의해 표면 거칠기가 결정된다.

그러므로 가공 시 전원의 적절한 사용이 중요하다. Table 2는 펄스 전기화학 폴리싱에 사용되는 pulse power supply를 개발한 사양이다. 가공 시 사용되는 전해액은 황산, 인산, 초순수의 혼합으로 강산성의 전해액을 사용하므로 낮은 전류 밀도의 전원을 가지는 50 V, 12 A의 낮은 성능을 가진 전원을 사용한다.

실험에 사용된 펄스 전원 장치는 정확한 가공 시간을 알기 위해 Timer을 장착하여 사용하였으며 전압, 전류 밀도, 주파수 등을 조절하도록 바퀴형식으로 제작하였다. 가공 시 비상사태 및 안전을 대비하여 강제 전원장치를 구성하였다. 메인 본체에는 양극과 음극의 출력단자를 두었으며, 수납 및 이동의 편의성을 두기위해 손잡이를 장착하였다.

Table 2 Function of pulse power supply

PDP50P600	Specification
입력전압	AC 220 V, 60 Hz
입력전력	MAX 1 KVA
출력전압	MAX 50 V
출력전류	MAX 12 A
출력제어방식	정전압, 정전류 방식 PWM 방식 Frequency & Duty factor 가변 방식
출력주파수	50 Hz ~ 40 KHz
주파수 선택	Hz (50 Hz ~ 1900 Hz), KHz(19 KHz ~ 40 KHz)
출력 펄스폭	0 % ~ 95 %

2-3 펄스 전기화학 폴리싱 시스템

펄스 전기화학 폴리싱의 국부적인 가공 특성을 실험하기 위해서 Fig. 8과 같이 실험 장치를 구성하였다. 환원전극에는 불용해성이며 전기저항이 적은 구리를 음극으로 사용하였으며, 양극인 산화전극의 지그는 스테인리스 강 STS 304를 사용하여 공작물을 고정시켰다. 사용된 펄스 전원은 최대 50 V, 12 A의 가변으로 사용한다.

본 연구에서 펄스 전기화학 폴리싱 가공에서 사용된 시험편은 스테인리스 강을 사용하였으며, 스테인리스 강 STS 316L의 화학성분은 Table 3과 같이 니켈, 크롬 및 탄소 등의 성분으로 구성되어있다. Fig. 9는 시험편의 국소 면적의 표면을 실험하기 위해 니트로셀룰로오스를 이용하여 5 mm × 5 mm 의 크기를 제외한 나머지 부분을 도포하여 가공 시 스테인리스 강 표면에 강산성의 전해액 및 전류가 통전되지 않도록 하였다. 사용된 전해액은 5.9 M H₃PO₄, 2.4 M H₂SO₄, H₂O를 적정비율로 혼합하여 사용하였다.

실험에서 사용된 인산은 적절한 조건에서는 다른 강산에서 부식, 산화 등이 없이 균일한 용해작용을 일으키며, 황산은 펄스 전기화학 폴리싱 가공 시 초기 용해 반응을 일으켜 전력 효율을 향상 시키는 역할을 한다. 전극은 직경 100 mm, 길이 400 mm의 구리 판을 사용하였다. 또한 공작물을 고정 시키는 홀더는 sheet와 tube와 같이 두 가지 형식을 가공 할 수 있도록 하였다.

실험 조건은 Table 4이며, 실험 장치의 구성으로 전해액 순환장치, 유리필터, 가공 셀, 온도 조절기, 전해액 보관 탱크로 구성되었다. 모든 시험편은 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후 국부적인 가공 특성을 분석하기 위해 AFM을 이용하여 표면 분석을 실시하였다.

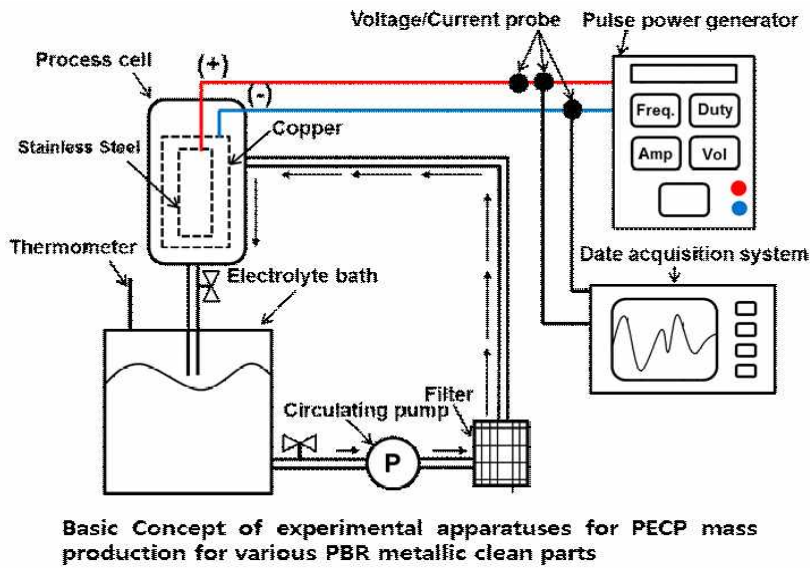


Fig. 8 Diagram of electrochemical polishing

Table 3 Chemical composition of stainless steel 316L(%)

Symbols for element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
Composition (%)	0.02	0.62	0.8	0.03	0.02	12.19	17.8	2.28	66.24

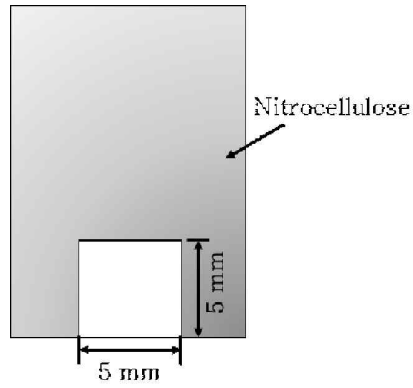


Fig. 9 Diagram of stainless steel 316L

Table 4 Experimental conditions

Power Supply	50 V, 12 A
Workpiece (anode)	Stainless steel 316L Sheet 10 mm × 100 mm (t: 0.3 mm)
Electrolyte	Phosphoric acid(H ₃ PO ₄) 50% Sulphuric acid(H ₂ SO ₄) 20% DI water (H ₂ O) 30%
Electrode (Cathode)	Cu tube (ϕ 20 mm)
Holder	STS 304
Surface roughness tester	AFM(Atomic force microscope)
Surface measurement	Olympus SZ-61
Chemical composition measurement	SEM-EDS
Surface composition measurement	AES(Auger electron spectroscopy)

제 3 장 국부적인 펄스 전기화학 폴리싱 가공 특성

3-1 주파수 변화에 따른 가공 특성

Fig. 10은 스테인리스 강의 주파수 변화에 따른 전기화학 폴리싱 가공 후 AFM을 이용하여 국부적인 표면 변화를 나타낸 그래프이다. 전극 간극은 10 mm, 전해액 온도는 60 °C, 그리고 사용된 전해액은 5.9 M H₃PO₄, 2.4 M H₂SO₄, H₂O를 혼합하여 사용하였다. 전(前)가공의 표면 거칠기는 27.6 nm, Ra이며, 가공 시간은 180 sec, Duty factor : 25 %를 기본 조건으로 하였다.

전체적으로 낮은 영역의 주파수를 인가 시켰을 때 표면 거칠기는 향상되었으며, 형상은 매우 매끄러우나 상대적으로 높은 영역의 주파수를 인가시켰을 때 표면 거칠기의 향상은 다소 저조하나 피트의 크기가 작아지고 발생빈도가 감소하였다.

Fig. 11은 주파수 변화에 따른 스테인리스 강 표면을 AFM을 이용하여 국부적인 면적(10 μm × 10 μm)의 표면을 측정 한 결과이다.

125 Hz인 A영역에서의 이미지를 분석해보면, 가공 시 발생된 피트(pit)들이 증가하였으며, 이러한 피트에 의해 표면 거칠기에 악영향을 주었다. 425 Hz인 B영역에서는 마이크로 피트(pit)가 감소되었으며, A영역에 비해 표면에 미세 요(凹)철(凸)들로 인하여 거칠어 보이나 전체적인 표면 거칠기를 분석하였을 경우 표면 거칠기가 향상되었다. 725 Hz, 925 Hz인 C영역에서는 상대적으로 높은 영역의 주파수를 이용하여 가공 한 결과로 미세한 요(凹),철(凸)이 증가함을 알 수 있다.

위와 같은 결과로 스테인리스 강의 펄스 전기화학 폴리싱 가공 시 주파수는 표면의 가공성에 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다.

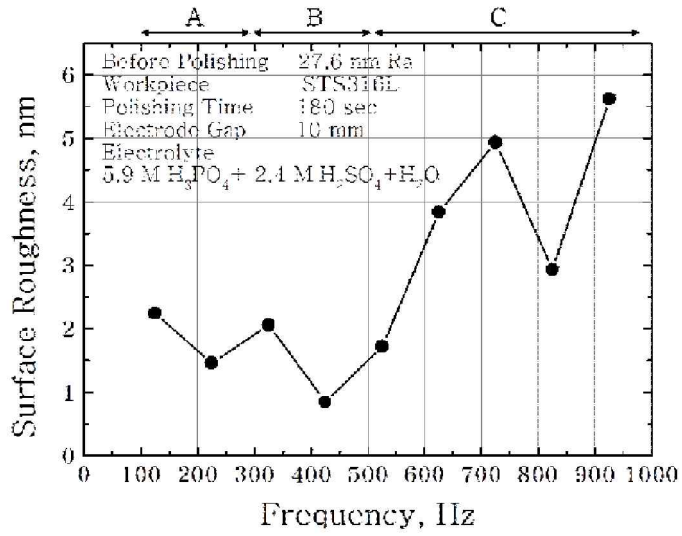


Fig. 10 Surface roughness variation according to input frequency in PECP

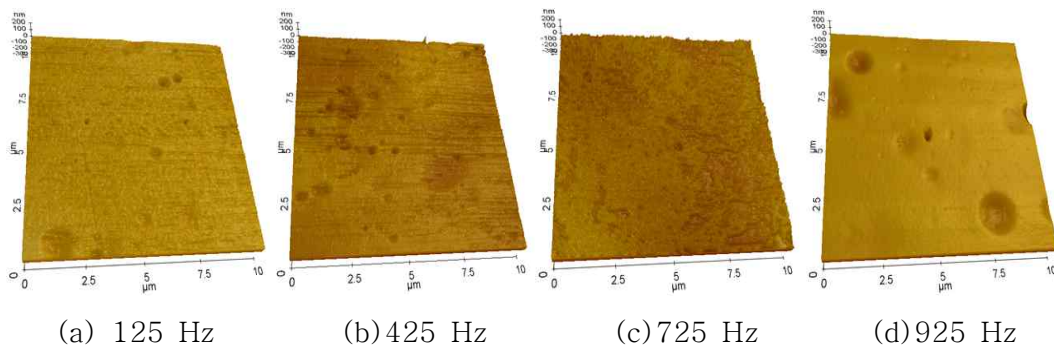


Fig. 11 AFM topographical image variation according to input frequency in PECP

3-2 펄스 인가 시간 변화에 따른 가공 특성

Fig. 12는 가공 전의 공작물의 표면 거칠기가 27.6 nm, Ra인 시험편을 펄스 인가 시간에 따른 펄스 전기화학 폴리싱 가공을 하여 펄스 시간에 따른 공작물의 표면 거칠기 관계를 나타낸 것이다. 펄스 전기화학 폴리싱 전해액의 온도는 60 °C, 산화전극과 환원전극의 간극 10 mm이며, 사용된 주파수는 425 Hz를 사용하였다. 사용된 전해액은 5.9 M H₃PO₄, 2.4 M H₂SO₄, H₂O를 적정비율로 혼합하여 사용하였다.

펄스 인가 시간은 100 μ s, 800 μ s, 1600 μ s, 2200 μ s로 변화에 따른 가공 시험편의 표면을 AFM을 통하여 국부적인 표면 변화를 분석하였다.

Fig. 13은 AFM을 이용하여 국부적인 표면에 대하여 측정한 결과이다. 100 μ s인 A영역에서의 국부적인 표면을 분석하면, 표면에서 가공 시 발생된 철(凸)부가 증가할 수 있다. 800 μ s인 B영역에서는 전체적으로 표면 거칠기가 향상되었으나 부분적인 마이크로 피트(pit)가 생성되었다.

C영역인 1600 μ s, 2200 μ s에서는 밀집된 돌기들이 생성되어 국부적인 표면 거칠기에 민감한 의료기기, 인체친화적인 혁신부품에 반드시 재고되어야 할 파라메타이다.

전체적으로 800 μ s의 B 영역에서 표면 거칠기가 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 1600 μ s와 2200 μ s의 펄스 인가 시간을 이용하여 펄스 전기화학 폴리싱 가공 하였을 때 전(前)가공에 비해 표면 거칠기가 향상됨을 알 수 있었다.

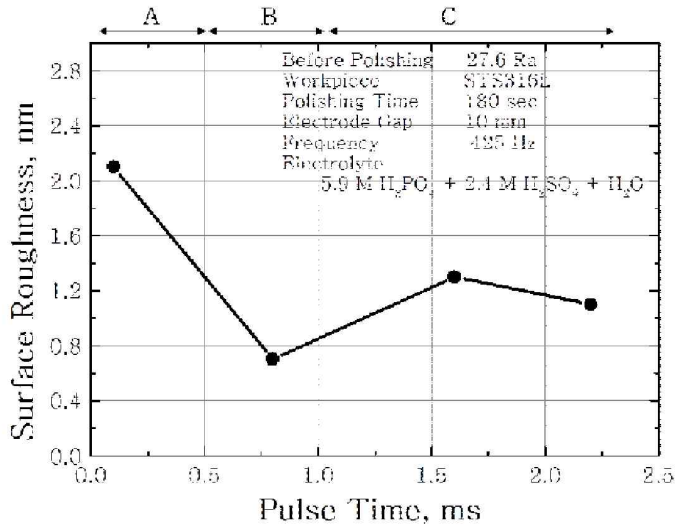


Fig. 12 Surface roughness variation according to input pulse time in PECP

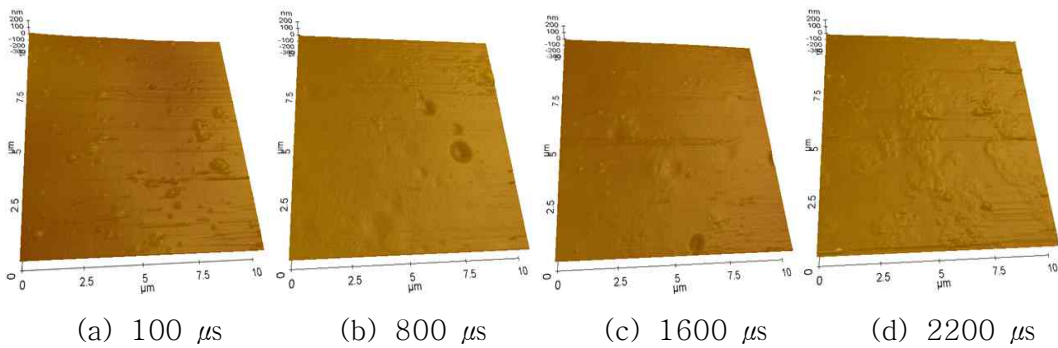


Fig. 13 AFM topographical image variation according to input pulse time in PECP

3-3 전극 간극 변화에 따른 가공 특성

스테인리스 강의 전(前)가공의 국부적인 표면 거칠기는 27.6 nm, Ra로 산화전극인 공작물과 환원 전극인 구리의 간극 변화에 따른 결과는 Fig. 14와 같은 결과를 얻어진다. 펄스 전기화학 폴리싱 가공 시간은 180 sec, 주파수 425 Hz, 펄스 시간(on) 800 μ s 를 기본 조건으로 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 전해액은 5.9 M H₃PO₄, 2.4 M H₂SO₄, H₂O를 적정비율로 혼합하여 사용하였다.

산화전극과 환원전극의 간극이 먼 경우(20 mm)이상, 오히려 전(前)가공의 표면 거칠기보다 감소한 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 15는 AFM을 이용하여 국부적인 표면 거칠기를 측정된 결과이다. A 영역은 1 mm ~ 10 mm 간극의 결과로 표면에 돌출된 돌기가 형성된 것을 확인 할 수 있었다. B 영역은 10 mm ~ 30 mm의 간극을 조건으로 가공한 결과로 표면이 간극이 10 mm 인 A영역에 비해 돌출된 돌기가 감소한 것을 확인 할 수 있었다.

C 영역은 간극이 30 mm ~ 50 mm의 영역에서 가공을 수행한 결과로 표면에는 돌출부들이 조밀하게 형성됨을 확인 할 수 있었으며, 전(前)가공의 시험편에 비해 표면 거칠기는 향상되었으나 A 영역이나 B 영역에 비해 표면에 조밀한 돌기들에 의해서 표면 거칠기는 감소한 것을 확인 할 수 있었다. 거친 표면은 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후 굴곡이 완만한 표면을 생성시키며, 양호한 표면을 가진 곳을 굴곡이 작은 표면을 생성하게 된다.

전(前)가공의 공작물의 표면 거칠기가 매우 평활할 경우에도 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후 표면 거칠기의 향상은 없지만, 기계적인 가공에서 나타난 미세 흔적, 부식의 악영향을 주는 변형층, 광택성 등의 효과가 현저히 나타나고 있다.

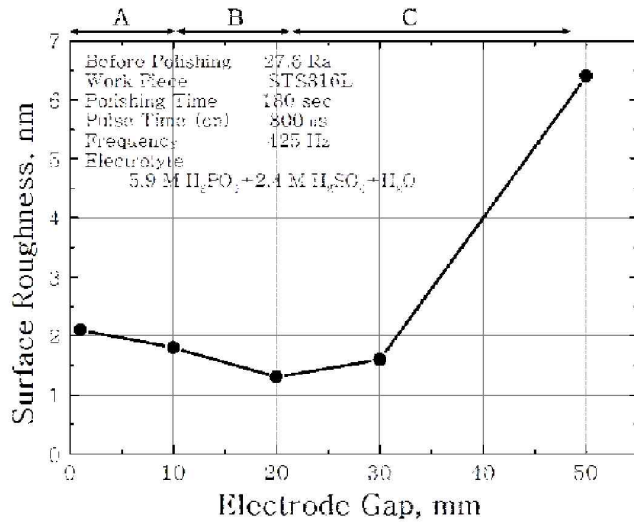


Fig. 14 Surface roughness variation according to input electrode gap in PECP

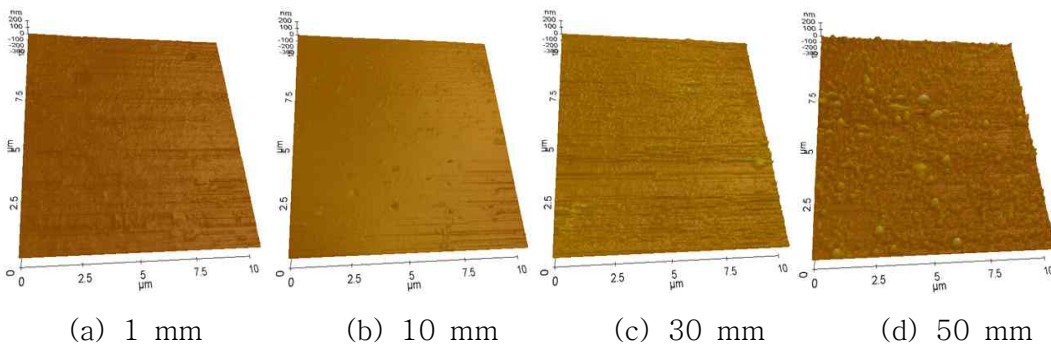


Fig. 15 AFM topographical image variation according to input electrode gap in PECP

3-4 가공 시간 변화에 따른 가공 특성

가공 전의 스테인리스 강의 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 국부적인 표면 거칠기를 확인한 결과 27.6 nm, Ra이며 Fig. 16은 가공 시간과 국부적인 표면 거칠기의 관계를 나타낸 그래프이다.

사용된 전해액의 온도는 60 °C, 전극간극은 10 mm, 주파수는 425 Hz, 펄스 시간(on)은 800 μ s, 사용된 전해액은 5.9 M H₃PO₄, 2.4 M H₂SO₄, H₂O를 혼합하여 사용하였다.

전체적으로 가공시간이 길어질수록 공작물 표면 거칠기가 향상되는 경향이 보이는 것으로 확인할 수 있었다. B영역을 넘어서는 표면 거칠기의 향상은 있었지만, 180 sec를 넘어서는 향상정도가 크지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 17은 AFM을 이용하여 국부적인 표면을 측정한 이미지이다. 0 sec ~ 180 sec 이하의 낮은 가공 시간을 가지는 A영역에서는 효과적으로 용해작용이 일어나는 시간이 짧기 때문에, 표면 가공 효과가 제대로 일어나지 않아 표면에 단차가 생겼으며, 180 sec ~ 360 sec의 B영역에서는 표면에 수많은 돌기들이 제거되어 표면 거칠기가 향상된 것을 확인 할 수 있었다.

360 sec ~ 600 sec의 C영역에서는 B영역에 비해 표면 거칠기가 향상되었지만 큰 표면 거칠기 향상에 도움이 되지 않았다.

가공 시간을 더욱 증가시켜도 표면 거칠기에서는 큰 영향을 미치지 않는다. 이는 가공 시 스테인리스 강의 철 성분이 줄어들고 크롬과 니켈의 성분이 증가하여 표면에 피막이 형성되었기 때문이다. 또한 표면은 매우 평활해서 돌출부가 없어서 철(凸)부에 전류 집중 현상이 발생되지 않아 용해가 더 이루어지지 않게 되며, 위에 언급한 것과 같이 표면에 보호막을 생성되며 표면 가공을 방해하는 것을 확인 할 수 있었다.

따라서 전기화학 폴리싱은 어느 정도 가공이 진행이 되면 가공 시간을 더욱 증가시켜도 표면 거칠기의 향상이 크지 않게 되므로 가공 효율을 고려할 때 적당한 시간을 선택하는 것이 바람직하다.

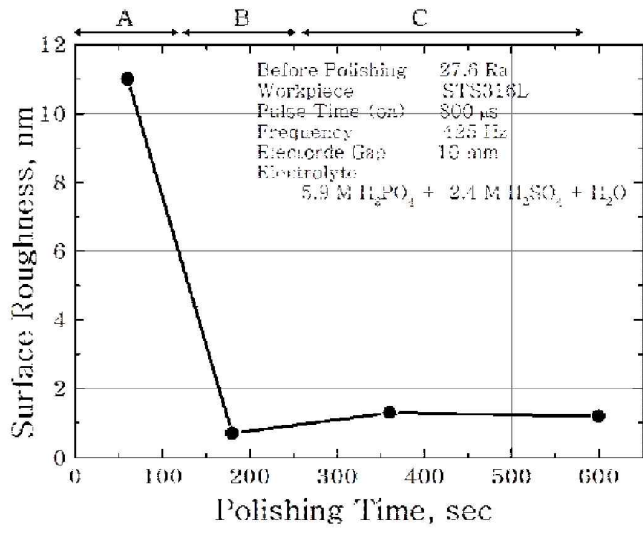


Fig. 16 Surface roughness variation according to input polishing time in PECP

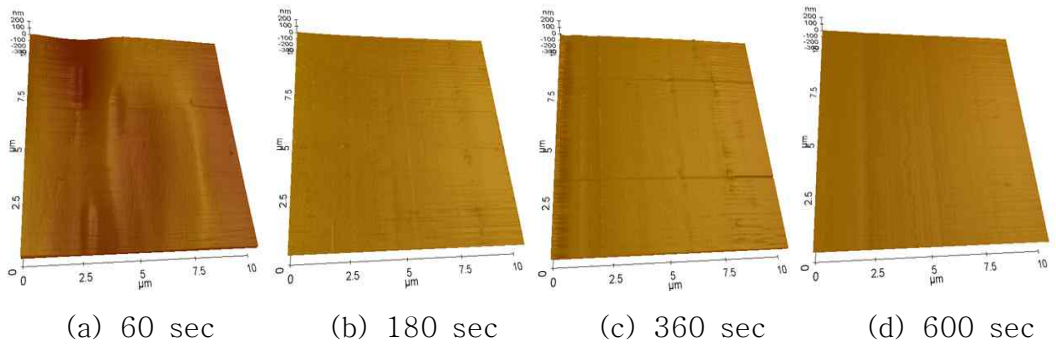


Fig. 17 AFM topographical image variation according to input polishing time in PECP

3-5 전류밀도 변화에 따른 가공 특성

Fig. 18은 스테인리스 강의 펄스 전기화학 폴리싱 결과 얻어진 전압-전류밀도의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 전극 간극은 10 mm, 가공 시간은 180 sec, 사용된 전해액은 5.9 M H₃PO₄, 2.4 M H₂SO₄, H₂O를 혼합하여 사용하였다. 전체적으로 전압이 증가할수록 전류밀도가 상승하는 결과를 나타내고 있다.

가공 전의 공작물인 스테인리스 강의 국부적인 표면 거칠기는 26.7 nm, Ra 이며, Fig. 19는 전류밀도의 변화에 따른 국부적인 표면 거칠기의 변화와 전류밀도의 상관관계를 나타낸 그래프다.

본 실험에서 사용된 펄스 인가 시간(on)은 800 μ s, 산화전극과 환원전극의 간격은 10 mm, 가공 시간 180 sec, 주파수 425 Hz를 실험의 고정 값으로 사용하였으며, 가공 시 사용된 전해액은 5.9 M H₃PO₄, 2.4 M H₂SO₄, H₂O를 적당한 비율로 혼합하여 실험에 사용하였다.

0.2 A/cm² ~ 1.0 A/cm²의 낮은 전류밀도의 영역에서 실험을 실시하였다. 전류밀도가 높을수록 표면 거칠기는 향상되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 20은 AFM을 이용하여 표면 형상을 분석한 결과이다. 0.2 A/cm²인 A영역에서의 AFM 이미지를 분석하면 공작물 표면에 가공이 이루어지지 않음을 알 수 있으며, 확실한 표면 거칠기 향상은 되지 않았다.

0.4 A/cm²의 B영역에서는 A영역인 0.2 A/cm²에 표면 가공이 되었지만, 표면 거칠기는 향상되지 않음을 알 수 있다. 0.6 A/cm² ~ 1.0 A/cm²인 C 영역에서 다른 영역에 비해 표면이 매우 평탄화 된 것을 알 수 있었으며, 1.0 A/cm²영역에서는 마이크로 피트를 제외하고, 표면 거칠기가 매우 향상됨을 알 수 있다.

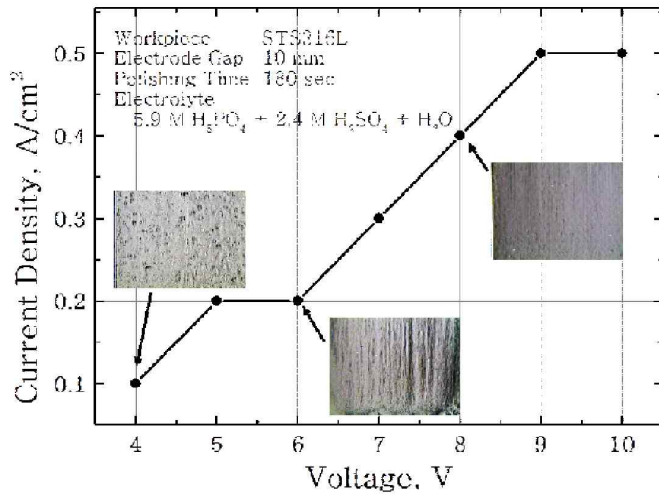


Fig. 18 Current density – voltage curve of stainless steel

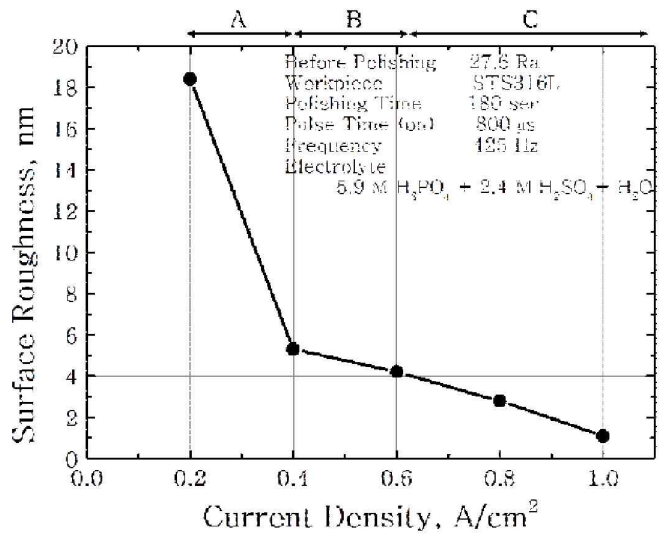


Fig. 19 Surface roughness variation according to input current density in PECP

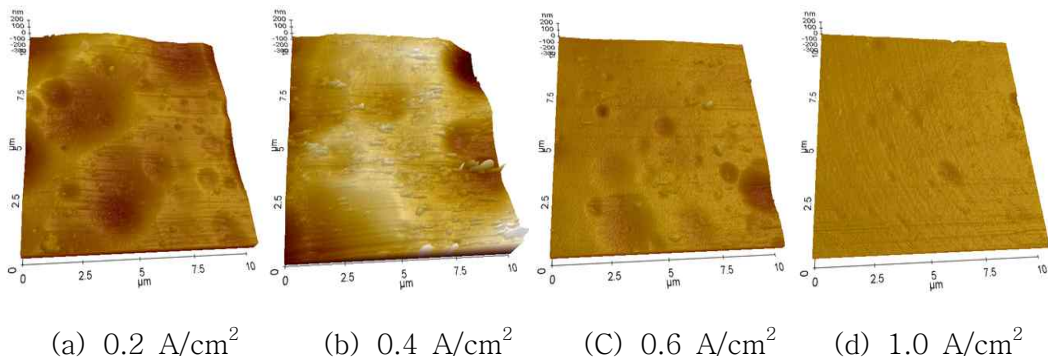


Fig. 20 AFM topographical image variation according to input current density in PECP

3-6 펄스 전기화학 폴리싱 가공 특성 및 고찰

본 실험에서는 시트(sheet) 형상의 스테인리스 강을 펄스 전기화학 폴리싱 가공을 적용한 후에는 공작물과의 접촉적 방법을 사용하는 기계적인 가공과는 달리 표면 거칠기가 매우 향상되었으며, 미세 버(burr) 제거, 표면의 광택 등이 청정한 표면을 얻게 하였다.

Fig. 21은 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전, 후의 표면 거칠기 프로파일이다. 전기화학 폴리싱 전의 국부적인 표면에 대한 프로파일은 철(凸)부와 요(凹)부의 형상을 가지고 있으며 전기화학 폴리싱 가공 후에는 전류의 선택적인 용해에 의해서 철(凸)부는 매우 표면의 평활화가 이루어지고, 요(凹)부는 안정된 산화막에 의해서 표면 거칠기가 향상되었다.

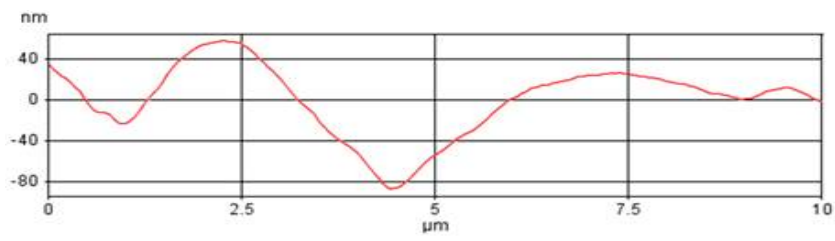
가공 전에는 표면에 변형 층이 잔재하여 표면에 조직이 나타나지 않고 접촉적 방법인 기계적 가공 흔적과 표면 불순물 등이 많이 관찰되었으나 비 접촉가공 방식이 전기화학 폴리싱 가공 후에는 기계적인 흔적, 불순물 등이 사라지고 깨끗한 표면을 관찰할 수 있었다.

Fig 22는 SEM을 이용하여 표면을 측정된 결과이다. 가공 전의 공작물 표면은 적층된 모양의 변형층이 보이나 가공 후의 표면은 가공 흔적, 변형된 형상이 사라지며, 평활한 표면을 관찰 할 수 있다.

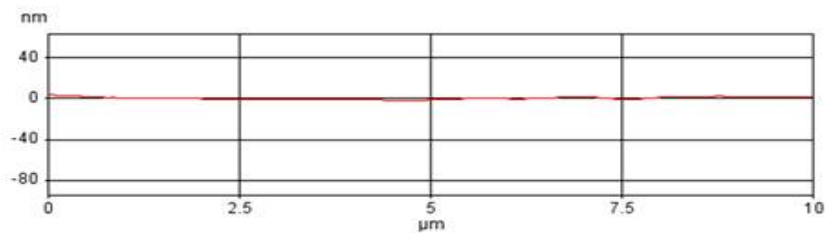
Fig. 23과 Fig. 24는 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전, 후의 표면의 AES를 이용하여 깊이 방향 분석 측정결과이다. 가공 전의 표면에는 산소, 탄소의 성분이 많을 것을 확인할 수 있었으나, 가공 후에는 산소가 증가하였으며, 탄소가 감소한 것을 확인할 수 있었다.

또한 가공 전에 비해 표면에는 다량의 크롬이 함유된 층이 발견되었는데 이러한 크롬 및 니켈 성분 증가는 산소와의 결합으로 인하여 크롬이 산화크롬, 니켈이 산화니켈로 결합하여 안정화된 산화막이 증가하며, 철의 감소가 부식 저항성에 상당한 효과가 있음을 알 수 있다.

Fig. 25와 Fig. 26은 EDS를 이용하여 표면의 잔류하는 성분을 분석한 결과로 가공 전의 크롬의 함유량은 15 %이며, 가공 후의 크롬함유량은 17 %으로 크롬성분이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 철 성분은 65%에서 63%로 감소한 것을 확인할 수 있었다.

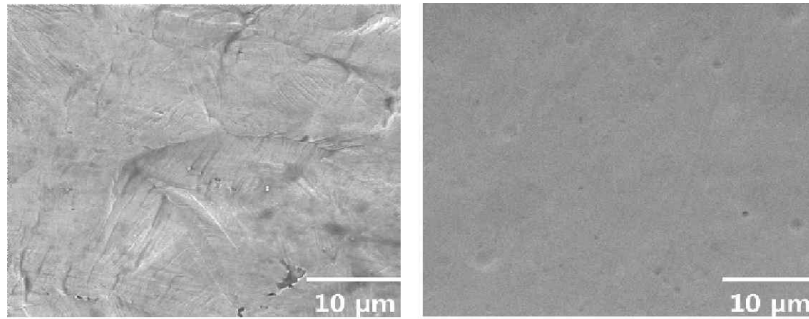


(a)



(b)

Fig. 21 Electrochemical polishing of profile. (a) before, (b) after



Before Polishing

After Polishing

Fig. 22 Comparison of before and after electrochemical polishing

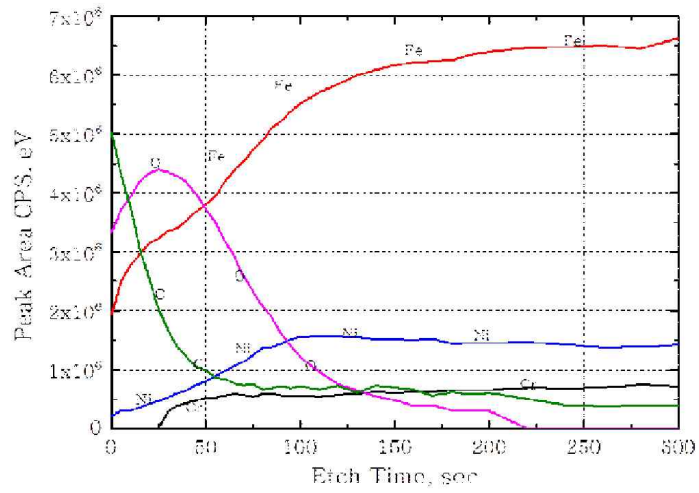


Fig. 23 AES depth profile analysis before pulse electrochemical polishing

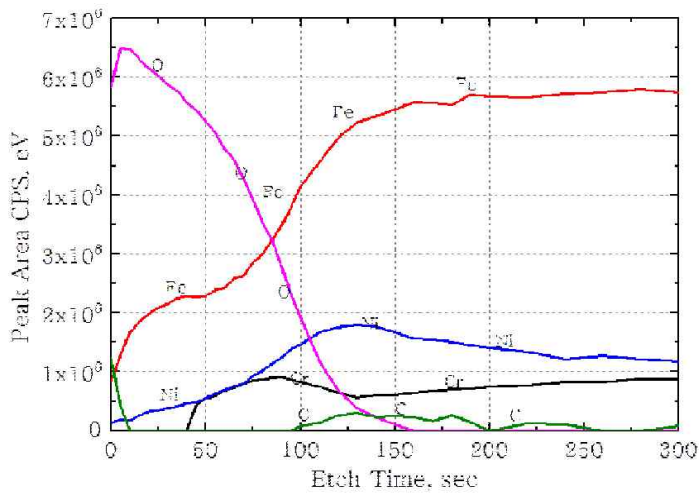


Fig. 24 AES depth profile analysis after pulse electrochemical polishing

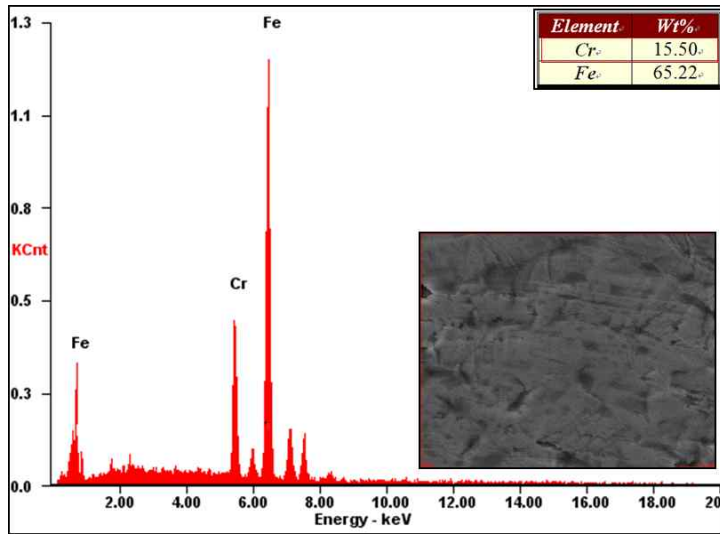


Fig. 25 EDS surface analysis before pulse electrochemical polishing.

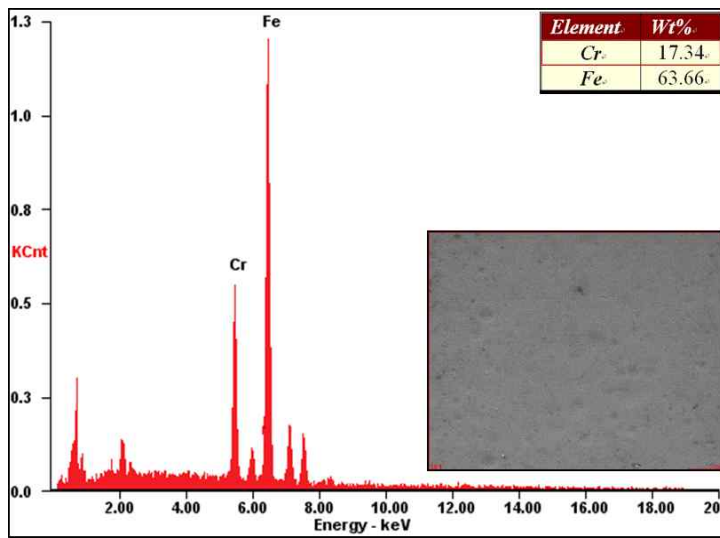


Fig. 26 EDS surface analysis after pulse electrochemical polishing.

제 4 장 펄스 전기화학 폴리싱 가공 효과 분석

4-1 항균력 시험 및 방법

스테인리스 강의 항균효과를 평가하기 위해 Japanese Industrial Standards Z 2801 항균가공제품-항균성 시험방법 항균효과(JIS Z 2801)의 필름밀착법에 따라 그람 음성균인 살모넬라와 그람 양성균인 황색포도상구균을 이용하여 시험을 실시하였다.

보균주로부터 사면배지에 해당 공시균을(35 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 에서 16~20시간 배양하고 배양된 공시균을 500 배 희석된 Nutrient Broth(1/500 NB)에 ($2.5 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$)개/mL가 되도록 부유시켜 접종 균액으로 사용하였다.

전기화학 폴리싱 가공 전의 시험편 및 가공 후의 스테인리스 강을 크기 (50 ± 2) mm의 정사각형 시험편으로 준비하고, 시험편의 모든 면을 95 %에탄올 또는 UV LAMP를 이용하여 표면을 청정화 시켰다.

이때, 무가공 시험편이 준비 될 수 없는 경우 2.1 필름을 사용할 수 있다. 본 시험에서는 준비된 접종균액 0.4 mL을 Petri Dish 안에 놓인 각 시험편위에 접종하고 접종균액 위에 필름을 덮어 접종균액 각 시험편 표면에 골고루 퍼지도록 한 후, Petri Dish 마개를 닫고 (35 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 상대습도 90 % 이상의 조건에서 (24 ± 1) 시간동안 배양한다. Fig. 27은 본 실험에서 사용 된 항균력 평가 방법인 필름 밀착법의 과정을 나타낸 모식도이다.¹²⁾

배양 후 SCDLP 배지 10 mL을 사용하여 시험접종 직 후의 무가공 시험편 및 24 시간 배양 후 각 전기화학 폴리싱 가공된 시험편과 가공 전의 시험편에서 균을 회수한다.

회수된 균액은 PCA 배지를 이용하여 (35 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 40 ~ 48 시간 동안 배양 후 생균수를 식(1)을 통하여 계산하였다. 또한 항균 활성치의 계산은 식(2)를 통하여 구하였으며, 본 항균력 평가는 식(3)의 시험성립 조건을 모두 만족시켰다.

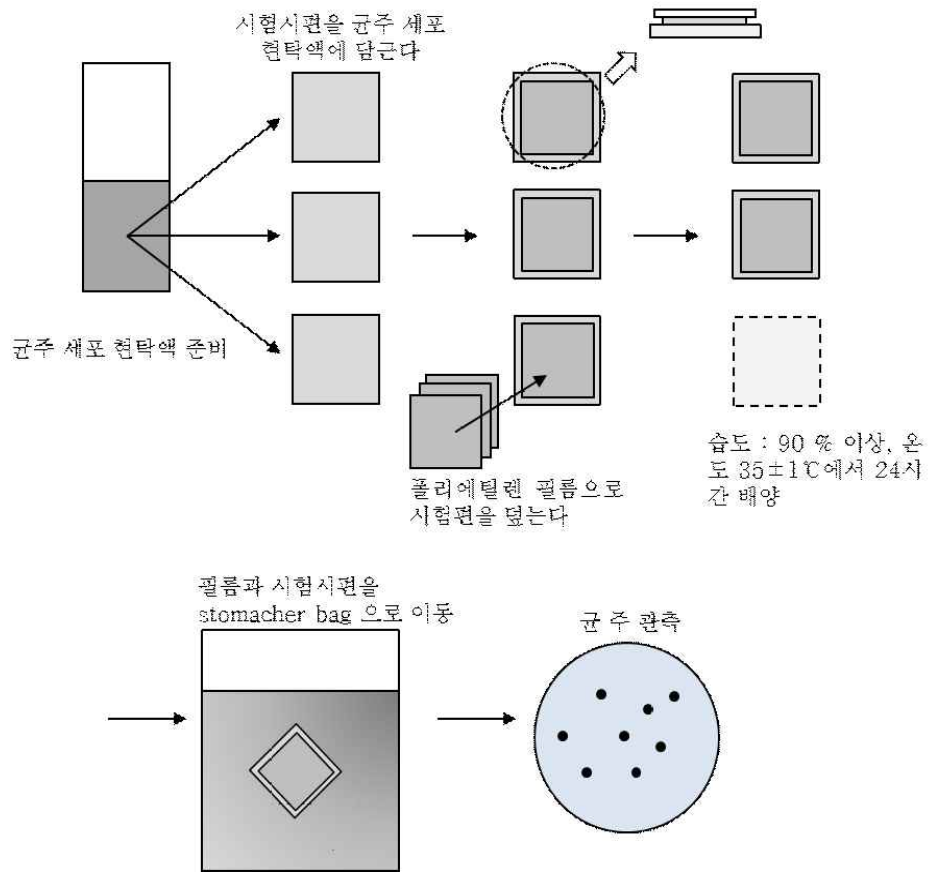


Fig. 27 Diagram of film contact method

균수 계산 $= C \times D \times V$ (1)

N : 생균수 (시험편 1개당)
 C : 집락수 (2매의 집락수 평균치)
 D : 희석배수 (희석액의 희석배수)
 V : 균액 회수에 사용된 *SCDLP* 배지의 액량 (mL), 본 실험에서는 $10mL$ 을 사용)

항균 활성치 계산 : $R = [\log(\frac{B}{A}) / \log(\frac{C}{A})] = [\log(\frac{B}{C})]$ (2)

R : 항균 활성치
 A : 무가공 시험편의 접종 직후의 생균수의 평균치
 B : 무가공 시험편의 24시간 후의 생균수 평균치
 C : 항균가공 시험편의 24시간 후의 생균수의 평균치

- 1) 생균수 대수 값 : $(Lmax - Lmin) / (Lmean) \leq 0.2$ (3)
- $Lmax$: 생균수 대수치의 최대치
 $Lmin$: 생균수 대수치의 최소치
 $Lmean$: 3개 시험편의 생균수 대수치의 평균치
- 2) 무가공 시험편의 접종 직후 생균수 : 평균치는 $(1.0 \times 10^5 \sim 4.6 \times 10^5)$ 이상
- 3) 무가공 시험편의 24시간 후의 생균수 : 3개의 생균수 값이 모두 1.0×10^3 이상
(단, 무가공 시험편 대신 필름을 사용할 경우 3개의 생균수 값이 모두 1.0×10^4 이상)

Table 5 Value of antimicrobial activity

항균 활성치	항균 효과
1 이상	90.00 %
2 이상	99.00 %
3 이상	99.90 %
4 이상	99.99 %

4-1-1 살모넬라균

살모넬라균은 식중독을 일으키는 대표적인 균으로 익히지 않는 육류나 계란을 먹었을 경우 감염될 수 있다. 음식물을 섭취 후 8 ~ 24시간이 지난 뒤 급성 장염을 일으켜 복통 및 설사 발열을 일으키는 증상을 나타낸다. 살모넬라균으로 발병한 환자는 3일 이내에 증세가 가벼워진 뒤 회복하는 것으로 알려져 있다. 식중독을 일으키는 살모넬라균은 인체에 들어갈 경우 수 천 마리라도 특별한 해를 일으키지 않는다. 단지, 살모넬라균은 식품과 함께 먹게 된다면 수백만 마리라도 식중독을 일으키는 특징을 갖고 있다.¹³⁻¹⁴⁾

본 실험은 스테인리스 강의 표면을 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전과 후의 표면에 살모넬라균을 접종 시킨 후 24시간 후의 항균력에 대하여 실험을 평가하였다. Table 6은 살모넬라균에 대한 항균력 평가 결과이다.

시험편 A는 무 가공 시험편에 살모넬라균을 접종시킨 생균수의 평균치로 1.1×10^5 이며, B는 가공 전의 시험편에 살모넬라균을 접종시킨 후 24시간이 지난 뒤 생균수의 평균치로 2.5×10^6 으로 확인 되었다.

C는 가공 후의 시험편에 1.1×10^5 의 살모넬라균을 접종 후 24시간이 지난 뒤 평균 생균수로 6.5×10^4 으로 가공 전의 시험편에 비해 살모넬라균이 감소한 것을 알 수 있다.

이러한 결과를 항균 활성치 R로 계산한 결과 1.6이라는 결과 값이 나왔으며, 이러한 결과 값은 Table 5의 항균력 결과와 비교하면 항균력이 99.00 %의 항균 효과를 알 수 있다.

Fig. 28은 살모넬라균에 대하여 실험한 Petri Dish의 표면에 균을 나타낸 것으로 Fig. 28(a)는 가공 전 시험편의 항균력 결과로 대면적으로 살모넬라균이 형성되어 있지만, Fig. 28(b)는 가공 후 시험편에 항균력 결과로 살모넬라균이 부분적으로 형성된 것을 알 수 있었다.

Table 6 Antibacterial test result [salmonella]

시험항목	시료구분	결과치	시험방법
살모넬라	A	1.1×10^5	JIS Z 2801 : 2006
	B	2.5×10^6	JIS Z 2801 : 2006
	C	6.5×10^4	JIS Z 2801 : 2006
	R	1.6	JIS Z 2801 : 2006



(a)



(b)

Fig. 28 Antibacterial test result of salmonella. (a) bare stainless steel, (b) PECP stainless steel

4-1-2 황색포도상구균

황색포도상구균은 포도상구균의 한 종류이며, 자연계에서 널리 분포되어 있는 세균의 하나이다. 식중독뿐만 아니라 피부의 화농, 중이염, 방광염 등 화농성 질환을 일으키는 균이다. 현재 우리나라에는 살모넬라균, 장염비브리오균 다음으로 식중독을 일으키는 세균이다. 황색포도상구균은 비교적 열에 의한 세균이며, 80 ℃에서 30분 동안 가열하면 소멸된다.¹⁵⁻¹⁶⁾

Fig. 29는 Petri Dish에 황색포도상구균을 나타낸 것이다. Fig. 29(a)는 가공 전 시험편의 균을 나타낸 것으로 황색포도상구균이 표면에 다량으로 페트리 접시 표면에 있는 것을 알 수 있다. Fig. 29(b)는 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후의 스테인리스 강 표면에 황색포도상구균을 나타낸 결과로 황색포도상구균이 Fig. 29(a)의 결과와 달리 감소한 것을 알 수 있다.

Table 7은 가공 전과 후의 표면에 황색포도상구균을 접종 시킨 후 24시간이 지난 뒤 표면의 생균수 평균치를 나타낸 결과이다. 시험편 A는 가공 전의 스테인리스 강 표면에 황색포도상구균을 접종한 직 후의 수로 1.1×10^5 이며, B는 가공 전의 시험편에 황색포도상구균을 접종시킨 후 24시간 뒤 평균 생균수를 측정한 결과 6.5×10^4 로 확인 되었다. C는 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후 스테인리스 강의 표면에 1.1×10^5 의 생균을 접종 시킨 후 24시간 후 평균 생균치는 10 미만의 결과를 얻을 수 있었다.

이러한 결과로 항균 활성치를 계산한 결과 R은 3.6 으로 항균력 결과 99.90%의 항균력 효과를 얻을 수 있었다.

본 실험을 통하여 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후의 시험편이 가공 전의 시험편에 비해 항균력이 월등히 향상되었으며, 추 후 스테인리스 강으로 가공 되는 식료품 기기, 가정용품에 적용이 된다면 뛰어난 항균력 효과가 기대된다.

Table 7 Antibacterial test result [staphylococcus aureus]

시험항목	시료구분	결과치	시험방법
황색포도상구균	A	1.1×10^5	JIS Z 2801 : 2006
	B	6.5×10^4	JIS Z 2801 : 2006
	C	< 10	JIS Z 2801 : 2006
	R	3.8	JIS Z 2801 : 2006



(a)



(b)

Fig. 29 Antibacterial test result of staphylococcus aureus. (a) bare stainless steel, (b) PECP stainless steel

4-1-3 결론 및 고찰

주변에는 많은 미생물이 함께하고 있다. 이들은 병원성 및 비 병원성 균이 혼재하고 있는데, 이들 모든 미생물을 완전히 사멸시키는 것을 멸균이라 한다. 이에는 가열 및 여과멸균법등이 있으며, 주로 물리적인 방법으로 이용하는 경우가 있다. 소독은 주로 화학적인 방법이며, 즉 각종의 약품을 사용하여 병원 미생물의 성장을 방해시켜 사멸시킬 수 있는 모든 화학물질을 소독제라 하며 중금속류, Halogen 화합물, 산화제, 산 및 알칼리, 석탄산 유도체, 지방족 화합물, 색소, 식품첨가용 방부제 등이 속한다.

대부분의 미생물은 적당한 조건에서는 급속하게 성장하므로, 미생물 성장에 의해 변형, 변색 및 착색 등의 피해를 입을 뿐 아니라, 병원성 세균에 의한 질병 전파를 유도 할 수 있다.

따라서 미생물에 의한 피해를 줄이기 위해 공산품에 항균능력을 나타내는 소재를 많이 사용하고 있다. 미생물의 성장을 억제하거나 살균시키는 이들 물질들의 작용에는 세포막의 투과성 파괴, 기능단백질의 변성, 핵산의 손상 등이 있다.

전기화학 폴리싱 가공 전의 스테인리스 강과 가공 후의 스테인리스 강에 대하여 살모넬라균과 황색포도상구균의 항균력 평가 결과 대장균의 항균 활성치는 Table 5와 같이 1.6으로 90.00 %의 항균 효과를 나타냈으며, 황색포도상구균의 항균 활성치는 3.8 로 99.90 %의 항균 효과를 얻을 수 있었다.¹⁷⁾

4-2 유사해수에 대한 부식 저항성 시험 및 방법

부식은 인간의 생활과 안전에 심각한 손실을 입힌다. 많은 치명적인 사건들은 본질적인 원인이 부식이라고 정확히 야기된 바는 없다. 그러나 부식의 예를 쉽게 들 수 있다. 1967년 46명의 인명을 앗아간 West Virginia의 PT. Pleasant에서의 교량의 붕괴는 응력부분균열(SCC : Stress Corrosion Cracking)이 큰 원인이었다.

1986년 Minnesota에서 발생한 용접된 액체 가솔린 파이프라인의 선택부식은 전도시에 엄청난 화재손상을 입혔으며, 사망자도 발생되었다.¹⁸⁾ 같은 해 Virginia의 핵발전소에서 부식과 침식의 결합작용에 의해 증기파이프가 폭발한 사고도 있었다.

대기 중의 금속은 불안정하여 대기 중의 산소 · 물 등과 반응하여 전기화학적 현상으로 부식이 일어나며 이러한 부식은 환경에 매우 큰 영향을 받는다. 실제로 환경에 따라 부식의 정도에 차이가 많으며 높은 온도, 높은 압력은 부식을 더욱 심하게 한다.

Fig. 30은 생활 주변에 부식을 일으키는 다양한 환경을 나타내고 있다.¹⁹⁾

부식은 금속과 주변 환경 사이에 화학적 반응으로 인해 야기되는 파괴적이며 해로운 결과이다. 본질적으로 금속원자는 화합물 내에 존재한다, 광물로부터 금속을 추출해내기 위해서 필요했던 똑같은 양의 에너지가 부식을 야기 시키는 화학반응 중에 방출되어 진다.

부식은 금속을 그 금속이 추출된 광물과 똑같은 또는 유사한 화합물로 되돌려 놓는 역할을 한다. 따라서 부식은 추출야금(extractive metallurgy)의 반대 현상이라 할 수 있다.

금속의 부식 과정은 대부분 수용액에서의 전하이동을 포함하고 있다. 전기화학 폴리싱과 같이 전기화학적 반응을 통하여 부식 저항성에 대한 평가를 할 수 있다.

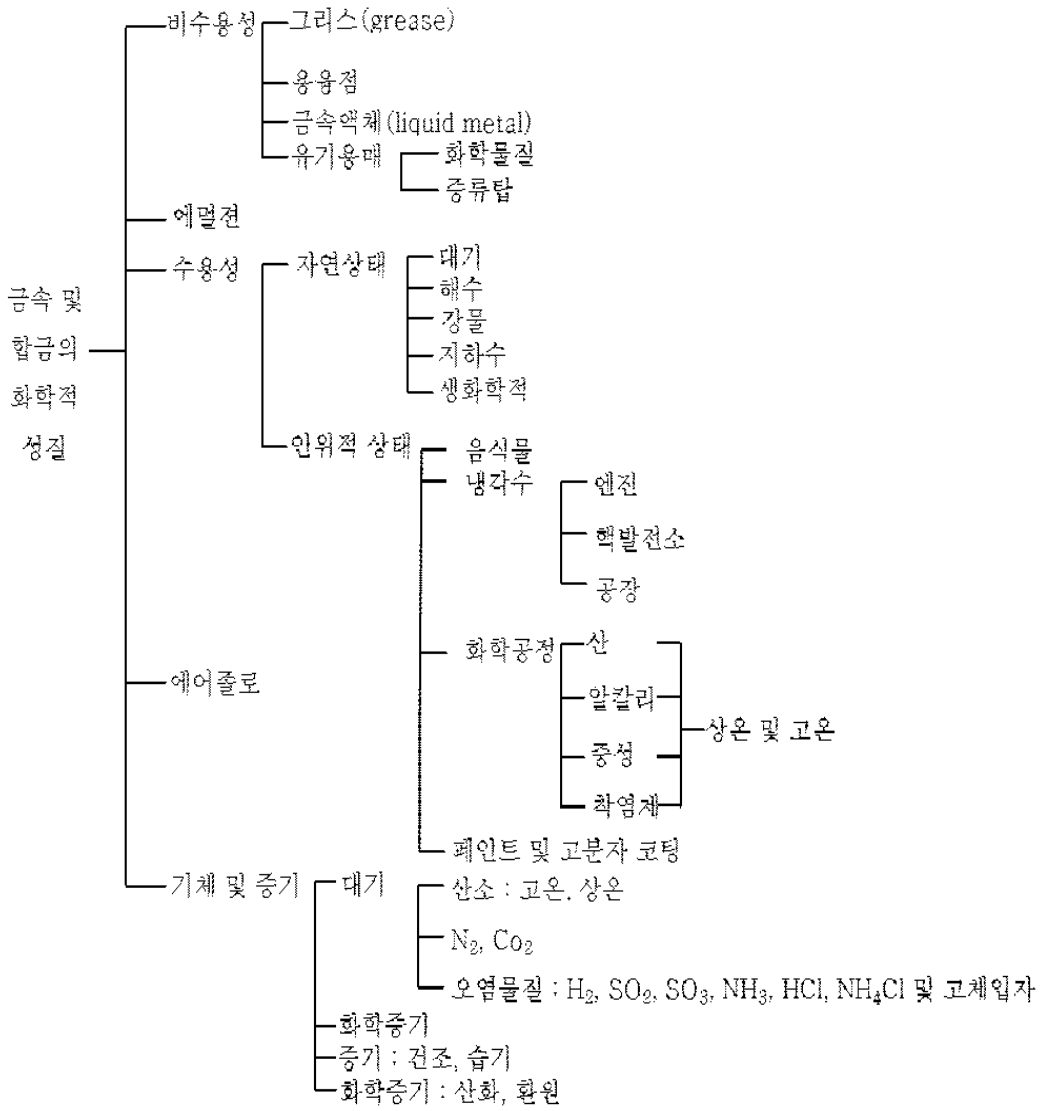


Fig. 30 Corrosion environment

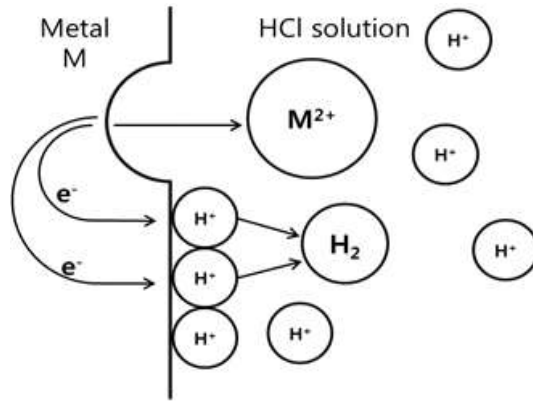


Fig. 31 Schematic of the dissolution model M

Fig. 31은 과잉전자(excess electron)가 금속에 공급되어지면 양극반응으로 나타내어지는 부식의 속도는 감소하는 반면 수소발생 반응의 속도는 증가한다. 물에서 발생하는 모든 부식 반응은 양극반응을 포함하고 있으며 과잉전자의 공급으로 인해 전위가 음(-)의 방향으로 이동되어지면서 부식속도는 감소된다.

이 원리는 파이프라인, 해양의 유전 발굴 장치, 고온수 저장탱크 등의 부식을 감소시키기 위한 음극보호의 기본이 된다.

그리하여 수용액에서의 부식반응은 전기화학적이라 할 수 있다. 대부분 부식 반응은 액상(liquefied) 또는 기상(meteorological phenomena)의 형태로 물을 포함하고 있다. 물이 존재하지 않고 발생하는 건부식(dry corrosion)의 경우에도 고상의 전해질 내에서 전하이동이 있게 되며 따라서 전기화학적 반응이라고 한다.²⁰⁻²¹⁾

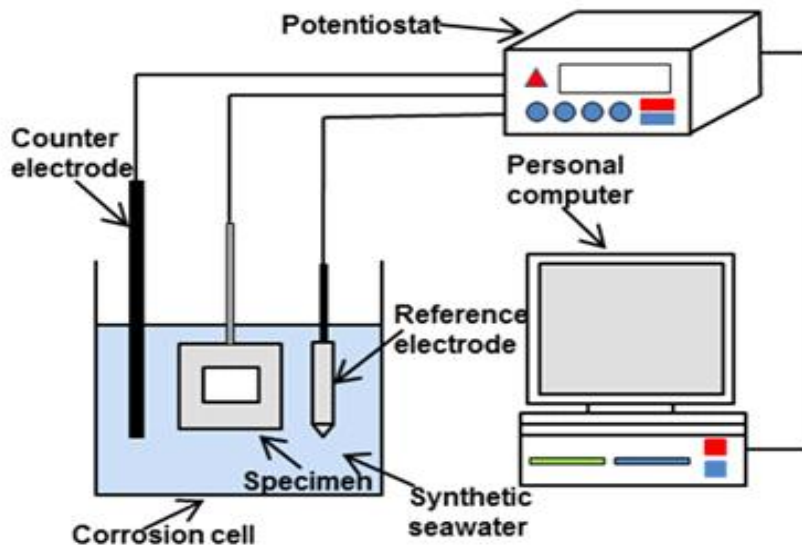


Fig. 32 Corrosion resistance process

Fig. 32는 유사해수에 대한 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후의 부식저항성을 측정하기 위해 스테인리스 강을 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전, 후의 시험편을 같은 면적을 대상으로 시험하기 위해서 실링 테이프 및 실리콘을 이용하여 5 mm × 5 mm의 면적을 제외한 나머지 부분을 도포하였다.

시험편 표면을 도포 후 부식저항성을 측정하기 위해서 유사해수(NaCl 3.5 %)가 담긴 셀에 시험편을 침지시킨 후 실험을 실시하였다.²²⁾

부식 저항성 측정

MPY (mile penetration per year; 1 mil : 0.001 in)

$$MPY = \frac{534w}{DAT} \quad (1)$$

$W =$ 계손실 (mg), $D =$ 밀도 (g/cm³), $A =$ 면적 (in²), $T =$ 시간 (hour)

위와 같은 수식을 이용하여 시험편에 대한 부식저항성의 속도를 구하게 된다. 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전, 후의 부식저항성 속도를 측정하기 위한 기본 조건은 Table 8 이며, 부식저항성 속도를 측정하기 위해서 산소제거 시간은 1 hour, 전극 세척시간은 - 1 V, 300 sec 동안 세척하였으며, 부식 저항성 테스트의 시작 전압은 - 3 V로 시작하였으며, 종료되는 전압은 1.5 V로 종료하였다.

기준 전극으로는 포화칼로멜전극(Saturated Calomel Electrode, SEC)을 사용하였고, 전위주사속도(Scan Rate)는 0.001 mv/s로 일정하게 주입하였다. 동 전위 분극곡선 중 음극 분극 곡선을 이용한 타펠 외삽법을 이용하여 부식 저항성의 속도를 구하였다.²³⁻²⁴⁾

Table 8 Corrosions resistance of experimental conditions

Deaeration	1 hour
Cathodic cleaning	- 1 V, 300 sec
OCP	1800 sec
Start potential	- 0.3 V
End potential	1.5 V
Scan rate	0.001 V/s

4-2-1 유사해수에 대한 부식저항성 평가

전기화학 폴리싱은 super-passivation 공정이므로 탁월한 부식 저항성을 지니게 된다. 스테인리스 강의 경우 일반 기계가공 부품보다도 기본적으로 부식 저항성을 갖고 있다.

Fig. 33은 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전, 후의 스테인리스 강 316L의 시험편을 이용하여 유사해수 NaCl 3.5 %에 대한 부식 저항성 평가를 한 것이다. 타펠 곡선을 분석하여 x축은 전류밀도, y축은 전위를 나타낸다. 타펠 곡선을 분석할 때 전류 밀도인 x축이 낮을수록 부식저항성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

Table 9는 타펠 외삽법을 이용하여 나타낸 Fig. 33은 타펠 곡선을 분석한 것으로 가공 전의 부식 속도는 2.49×10^{-8} , 가공 후의 부식 속도는 1.19×10^{-9} 로 전기화학 폴리싱 가공 된 시험편의 부식 저항성이 20배정도 향상 된 것을 알 수 있다.

이러한 부식 저항성은 여러 인자로 분석 된다. 앞의 Fig. 25과 Fig. 26은 EDS를 통하여 가공 전, 후의 표면 성분을 분석한 결과로 가공 전에 비해 부식 영향을 미치는 크롬이 증가함을 확인 할 수 있으며, 이러한 성분 증가로 인하여 부식저항성이 향상된다.

베일비 층(belby layer)이라 불리는 비결정질 층은 기계가공에 의하여 결정 구조 파괴 및 변형이 생기는데, 이러한 현상은 부식 저항성에 커다란 요인이 되며 전기화학 폴리싱은 변형층에 포함된 부식 저항성에 악영향을 미치는 물질을 제거하기 때문에 부식 저항성을 향상 시킨다.

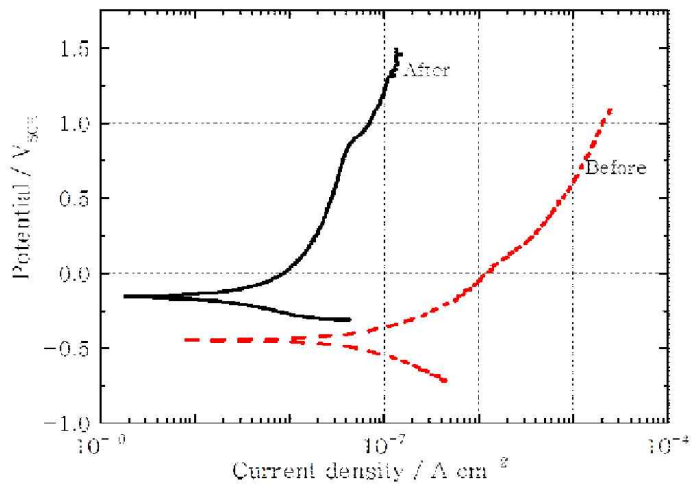


Fig. 33 Corrosion resistance result of the original and the PECP processed specimen

Table 9 Corrosion resistance result

	Before	After
c.corr. V	-0.4476	-0.1587
i. corr. A	3.78×10^{-9}	1.98×10^{-10}
i. corr. A/cm ²	2.49×10^{-8}	1.19×10^{-9}
Rp Ohm	8.86×10^6	1.34×10^8
c. rate mm/year	8.16×10^{-5}	3.89×10^{-6}

4-2-2 펄스 시간에 따른 스테인리스 강 부식저항성 평가

본 실험은 펄스 시간(on)에 따른 스테인리스 강의 표면을 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후 유사해수(NaCl 3.5 %)에 대한 부식 저항성 실험 결과이다. 펄스 전기화학 폴리싱 가공 시 펄스 인가 시간(on)을 100 μ s, 800 μ s, 1600 μ s, 2200 μ s와 같이 가공 조건을 변화시켜 스테인리스 강의 표면 가공 후 각각의 시험편에 유사해수에 대한 부식 저항성 평가를 하였다.

Fig. 34는 펄스 시간(on)에 따른 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후 유사해수에 대한 부식저항성을 실험 결과를 타펠 곡선으로 나타낸 것이다. 타펠 곡선을 분석하면 x 축은 전류밀도, y 축은 전위를 나타낸다. 타펠 곡선을 분석하였을 때 전류밀도인 x 축이 낮을수록 부식저항성이 향상되었다는 결과를 얻을 수 있었다.

타펠 곡선 800 μ s의 펄스 인가 시간으로 가공 하였을 때, 부식 저항성이 향상된 것을 알 수 있다. Fig. 35는 각각의 조건에 대한 결과를 현미경을 이용하여 측정한 결과이다. 800 μ s의 펄스 인가 시간의 가공 한 시험편이 다른 시험편에 비해 마이크로 피트의 발생 빈도가 감소함을 알 수 있다. 100 μ s, 1600 μ s, 2200 μ s의 영역으로 가공 된 시험편의 표면은 마이크로 피트가 발생한 것을 확인 할 수 있다.

이러한 마이크로 피트(pit)는 공식(pitting corrosion)과 틈부식(crevice corrosion)이 발생하게 되며, 비교적 작은 영역에서 빠른 속도로 뚫고 들어가는 국부적인 부식이다.

금속 표면상의 침전물의 금속과 금속사이의 틈, 금속과 비금속 사이의 틈에서 발생한다. 타펠 곡선과 현미경을 이용한 표면 분석하였을 때 시험편의 마이크로 피트(pit)와 같은 형상으로 인하여 공식이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 또한 펄스 시간(on)을 800 μ s의 영역으로 가공된 시험편이 다른 펄스 시간(on)에 비해서 부식 저항성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

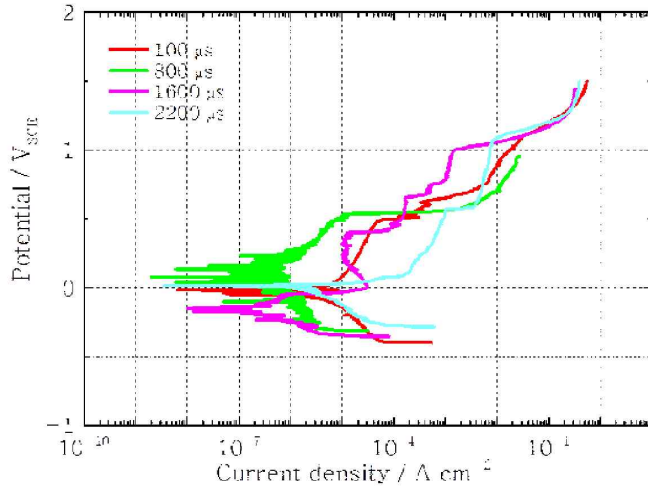


Fig. 34 Corrosion resistance result for the unprocessed and PECP processed specimens

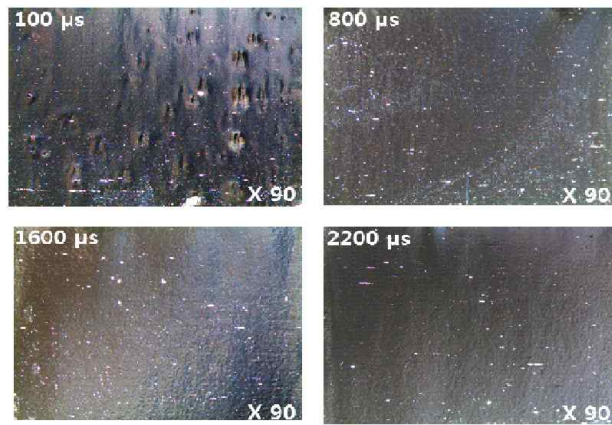


Fig. 35 Variation according to input pulse time(on) in PECP

4-3 수소제거 효과

Fig. 36과 Fig. 37은 TOF-SIMS를 이용하여 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전, 후의 표면의 수소량을 측정한 이미지이다.

수소는 세균 작용에 의해서 셀룰로스 및 펙틴 등을 분해될 때, 탄수화물이나 그 밖의 물질에 의해 폼산, 아세트산, 젖산, 뷰티르산을 생성한다. 또한 단백질이 세균에 의해서 부패될 때, 혐기적으로 분해될 경우 발생하게 된다. 수소세균(hydrogen bacterial)은 이렇게 생성된 수소를 다시 산화하여 물을 생성한다.

금속 내에 수소가 존재할 경우 금속 내의 피로파괴 촉진과 박테리아 성장, 수소를 흡수하여 물을 배출하는 수소세균 등 주로 이러한 3가지 문제를 일으킨다.

Fig. 36은 가공 전의 스테인리스 강의 표면을 측정한 것으로 표면이 매우 붉게 나왔다. 이러한 결과는 표면에 매우 많은 양의 수소성분이 있을 뿐만 아니라 내부 깊숙이 존재하게 된다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 37은 가공 후의 스테인리스 강으로 가공 전의 TOF-SIMS의 이미지에 비해서 표면이 매우 어둡게 나왔다. 이러한 결과는 펄스 전기화학 폴리싱으로 가공된 스테인리스 강의 표면에 수소가 제거되었다는 결과이다.

금속의 수소에서 발생하는 수소공격(hydrogen attack) 경우 기공(void), 표면 수포(surface blister) 등을 일으킨다. 또한 수소가 들어 있던 금속 내부의 기공이 표면으로 터져 나오면서 수소 수포(hydrogen blister), 또는 더 작은 수소균열(hydrogen crack)이 발생한다.

이러한 수소 제거의 효과로 피로파괴 방지뿐만 아니라 수소가 있는 환경에서 생존하는 혐기성 박테리아 제거가 되며, 수소를 흡수하여 물을 배출하는 수소세균도 제거가 된다. 전기화학 폴리싱에 의해 처리된 표면은 불순물의 유입과 수소성분이 적어 근본적으로 살균 및 세척효과를 발휘하여, 이후에도 세정효과 및 항균력도 탁월하다.

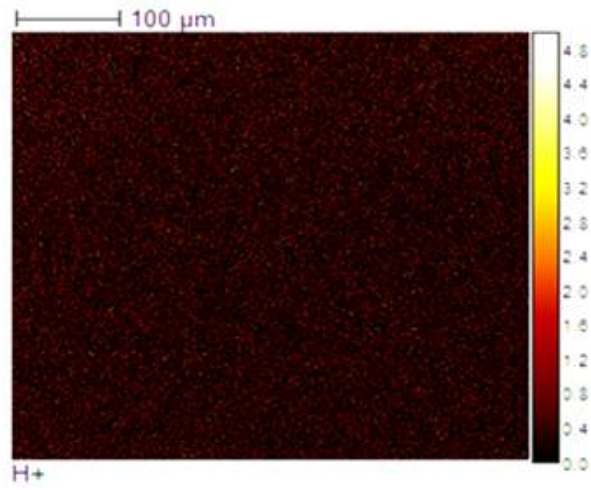


Fig. 36 Sample surface before PECP.(TOF-SIMS image & hydrogen removal)

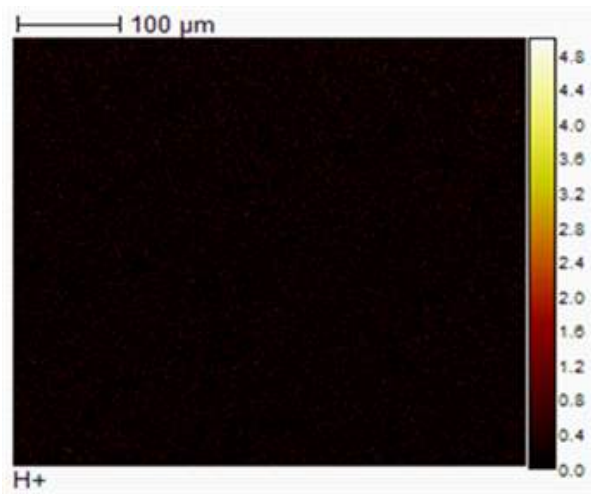


Fig. 37 Sample surface after PECP.(TOF-SIMS image & non hydrogen removal)

4-4 AFM 및 접촉각 측정기를 이용한 표면 분석

AFM 및 접촉각 측정기를 이용하여 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전과 후의 표면을 분석하였다.

Fig. 38은 가공 전의 스테인리스 강의 표면은 국부적인 면적($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)을 측정된 결과이다. Fig. 38(a)는 AFM 이미지로 표면은 산맥과 같은 형상을 알 수 있으며, Fig. 38(c)는 AFM을 이용하여 단면 프로파일을 측정된 결과로 AFM 이미지와 흡사한 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 38(b)는 접촉각 측정기를 이용하여 접촉각을 측정된 결과 84° 의 평균적인 각도를 확인하였으며 표면이 소수성을 갖고 있음을 알 수 있다.

Fig. 39는 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후의 표면을 AFM을 이용하여 표면을 분석한 결과이다. Fig. 39(a)는 AFM을 이용하여 측정된 3D 이미지 결과로 가공 전의 시험편에 비해 표면이 매우 평활해진 것을 알 수 있으며, 가공 시 발생한 마이크로 피트의 형상도 확인 할 수 있다. 이러한 피트는 추 후 부식 저항성, 표면 청결도, 표면 거칠기 등에 악영향이 될 수 있으며, 반드시 재고되어야 할 파라미터이다. Fig. 39(c)는 가공 후의 단면 프로파일로 가공 전의 단면 프로파일과 비교하면 매우 평탄해진 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 39(b)는 접촉각 측정기를 이용하여 표면의 접촉각을 측정된 결과 $\theta < 10^\circ$ 의 접촉각으로 표면이 친수화가 된 것을 알 수 있다.

Fig. 40과 Fig. 41은 펄스 전기화학 폴리싱 가공 전과 후의 표면 접촉각과 표면에너지 및 접착력에 대한 상관관계를 나타낸 그래프이다.

가공 전의 스테인리스 강 표면의 접촉각은 80° 로 표면 에너지는 낮아지며, 접착력에 대한 수치도 낮아진 것을 알 수 있다. 가공 후의 접촉각은 10° 미만으로 표면에너지는 높아지며, 접착력도 증가함을 알 수 있다.

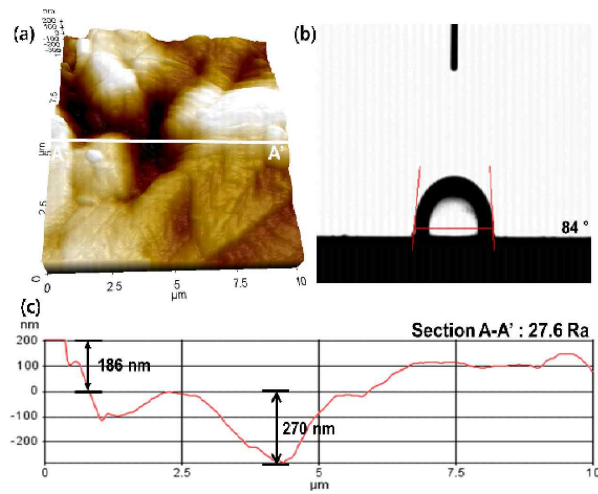


Fig. 38 Stainless steel surface before PECP. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

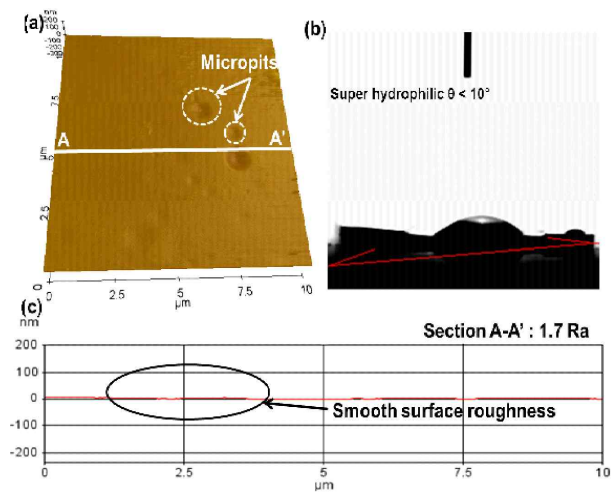


Fig. 39 Stainless steel surface after PECP. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

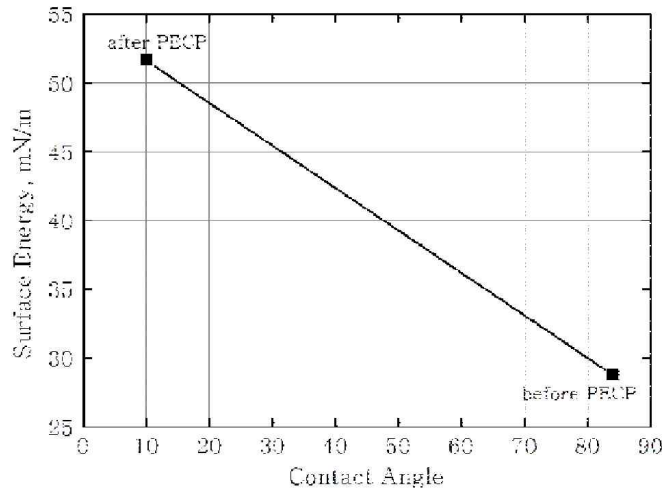


Fig. 40 Relationship between surface energy for contact angle of stainless steel

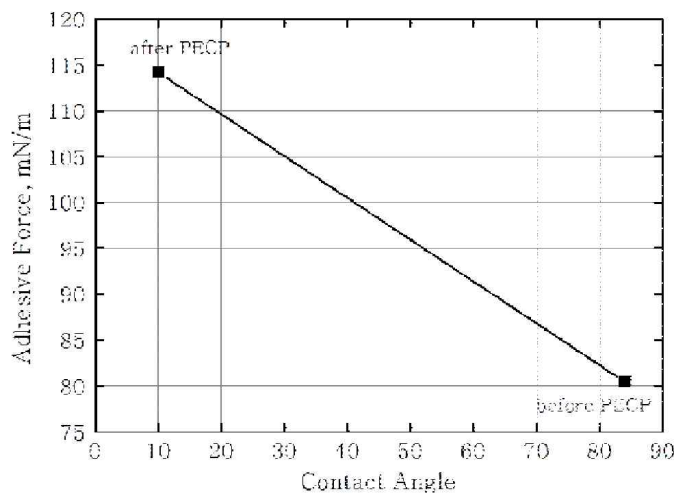


Fig. 41 Relationship between adhesive force for contact angle of stainless steel

4-5 미세조류에 대한 세정력 평가

본 실험은 펄스 전기화학 폴리싱 적용하여 스테인리스 강의 표면을 가공 전과 후의 시험편에 대하여 미세조류에 대한 세정력 평가를 실시하였다.

본 실험의 목적은 광생물 반응기의 Delivery System 및 보관 유닛 미세조류의 흡착 및 세정력에 대해 개선하기 위해서이다. 실험에 사용된 미세조류는 세균과 주변 환경에 민감하지 않는 해수종인 듀나리엘라를 사용하여 세정력에 대한 실험을 실시하였다.

스테인리스 강의 미세조류 세정력을 평가하기 위해 시험편을 미세조류에 침지시킨 후 온도 25 °C, 3000 Lux의 조건에서 5일 동안 침지시킨 후 꺼내어 일정한 유동이 있는 물에 수세를 실시하였다.

Fig. 42(a)는 가공 전의 스테인리스 강 시험편을 일정하게 흐르는 물에 수세시킨 일정 부분을 제외한 나머지 부분은 세정되지 않음을 알 수 있다, Fig. 42(b)는 가공 후의 시험편을 수세시킨 결과 전체적으로 미세조류가 세정된 것을 알 수 있다. 이러한 세정력의 결과는 미세조류의 세정력 뿐 만 아니라 식료품 사용의 유닛, 배송 및 보관 등에 적용할 수 있으며, 이러한 결과로 다른 분야에 적용 되며 호영향을 미칠 것이다.

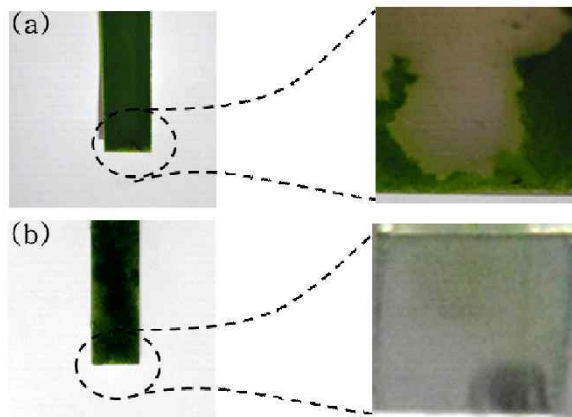


Fig. 42 Adsorption characteristics of micro algae on stainless steel. (a) stainless steel before PECP, (b) stainless steel after PECP

제 5 장 불소수지 및 플라즈마를 이용한 표면 가공

최근 석유 및 천연가스 등 화석에너지 자원의 평균적으로 사용할 수 있는 기간이 약 40.5 년과 63.3년으로 세계적으로 에너지원의 고갈 현상이 빠르게 진행되어지고 있다.

이와 같이 에너지 고갈로 인하여 새로운 에너지원의 개발이 절실히 요구되어지고 있다. 또한 1997년에 제정된 교토의정서에 따라 38개국의 나라들은 2009-2012 년까지 대기 가스 배출량을 1990년 배출 기준으로 평균 5.2% 이상 감소 시켜야한다. 온실 가스의 주요 성분인 CO₂ 가스의 포집 및 소비와 신재생에너지 생산이 동시에 가능한 바이오 디젤 관련 기술 개발에 대한 관심이 높아지고 있는 상황이다.

미국은 2017년까지 전체 수송용 에너지 소비의 15 % 인 350억 갤런을 바이오 연료로 공급할 계획이고, 유럽연합에서는 2020 년까지 수송용 연료의 최소 10 % 를 바이오연료로 대체하는 계획을 발표하였다.

또한 국내바이오 디젤 중장기 보급 계획에 따르면 디젤 연료 내 바이오 디젤 혼합 비율을 5 % 까지 확장 할 예정이다. 이러한 시대적 요구에 따라 바이오디젤/에탄올/가스 등 바이오 에너지를 대량 생산하기위한 기술개발의 관심이 높아지고 있다.

최근 광합성을 통한 CO₂고정이 가능한 미세조류(microalgae)를 바이오 질량으로 활용하는 방법과 미세조류의 대량생산 시스템개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미세조류 대량 생산시스템으로 광생물 반응기(photobioreactor)가 사용되고 있으며, 미세 조류의생산성 향상을 위하여 개방형 및 밀폐형으로 다양한 광생물 반응기들이 개발되고 있다. 광생물 반응기의 생산성과 에너지 효율은 반응기 케이스 및 연결 시스템의 설계에 매우 의존적이다.²⁵⁻²⁶⁾

Fig. 43과 같이 광생물 반응기를 이용하여 미세조류를 배양 시 반응기 셀의 표면에 미세조류가 흡착되는 것을 확인 할 수 있다. 광생물 반응기 표면에 미세조류가 흡착하게 되면 광투과율의 감소로 인하여 미세조류 성장을 감소시키며, 오염 등의 문제가 발생한다.

본 실험은 광생물 반응기 표면에 미세조류의 흡착을 개선을 위해 세정력이 뛰어난 소수성 표면으로 가공을 실시하였다. 물체의 젖음성은 매우 중요한 자연 현상

중 하나로 일상생활의 여러 가지 기술에 오래전부터 응용되어 사용되고 있다. 특히, 최근 자연계의 소수성 성질을 갖는 표면들; 나뭇잎의 잎, 곤충의 눈이나 날개 등의 소수 성질이 마이크로/나노 구조에 기인한다는 것이 밝혀지면서 이를 응용하고자 하는 연구가 많은 과학자들에 의해 활발히 진행되고 있다. 소수성 표면은 물과 시험편에 대한 접촉각이 높은 각도를 갖는 표면으로 쉽게 오염되지 않으며 자기세정효과를 갖고 있어 항상 깨끗한 표면을 유지 할 수 있다. 표면이 소수성을 나타내기 위해서는 표면을 화학적으로 표면 에너지가 낮은 화학성분으로 이루어지거나, 표면이 매우 거친 표면을 가져야한다.²⁷⁻²⁸⁾ 표면에 CF_4 가스와 진공 플라즈마를 이용하여 표면을 식각하였으며, 불소수지를 이용하여 PMMA와 PC 표면 코팅 및 개질을 하였다. 이러한 표면 가공은 표면을 소수성의 성질을 갖도록 한다.



Fig. 43 Adsorption of microalgae on photobioreactor

5-1 불소수지를 이용한 표면 개질

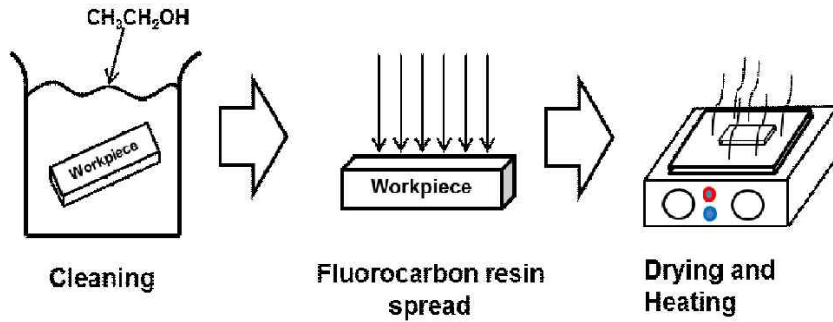


Fig. 44 Fluorocarbon resin surface treatment procedure

고체 표면에 높은 액적(liquide droplet)은 고체-액체, 고체-기체, 액체-기체 간의 계면 장력(interfacial tension)에 의해 일정한 접촉각을 갖는다. 물방울의 접촉각을 기준으로 표면의 친수성과 소수성이 구분된다.

표면에 소수성을 만들기 위해서는 표면에너지가 적은 물질 중에 하나인 불소수지를 사용하고 있다. 표면에 소수성 처리를 하기 위해서는 불소수지의 막 두께를 최소화하는 것이 중요하다.²⁹⁻³⁰⁾

Fig. 44는 PC와 PMMA 표면에 불소수지를 이용하여 표면 코팅을 간단하게 나타낸 방법이다. 이 절차는 시험편을 세척 후, 불소수지를 1회 도포 후 30분간 데시케이터 안에서 자연 건조시킨 후, 100 °C의 간접열을 이용하여 60분 동안 경화시킨다. 이러한 불소수지 표면 가공은 열적 안정성, 강산성의 화학약품에 대한 내산성 및 소수성의 특징을 형성 시킨다. 또한 불소수지 표면 가공은 표면의 투명도를 개선하여 향상시키는 효과를 갖고 있다.

5-2 진공 플라즈마를 이용한 표면 개질

진공 플라즈마 표면 개질은 표면에서 없어질 휘발성이 있는 것을 사용한다. 이러한 반응성 가스는 플라즈마 표면 가공에서 사용된다.

불소(CF_4 , CHF_3 , C_3F_6 , C_3F_8 , SF_6)와 염소(Cl_2 , CCl_4 , BCl_3)는 반응 가스로 가장 많이 사용된다. 산소는 종종 원자 불소의 형성을 촉진시키기 위해 가장 많이 사용된다. 이러한 산소는 불소의 형성을 촉진시키기 위해서 불소 시스템에 첨가되며, 이러한 결과로 에칭속도를 증가 시킨다.

가장 일반적인 가스 혼합물의 하나는 4% O_2 , 96% CF_4 가스이다. 또한 헬륨은 플라즈마의 열전도 도를 증가시키기 위해서 희석제로 첨가되어 사용되며 표면의 온도를 증가시킨다. 본 실험에서는 CF_4 가스를 이용하여 PC와 PMMA의 표면을 개질을 하였다. CF_4 가스를 이용한 플라즈마 에칭은 미세한 철(凸)부와 요(凹)부를 생성한다.

진공 플라즈마를 이용한 표면 개질은 미세 조류의 성장에 영향을 주지 않으며, 표면에는 소수성의 효과를 준다. 또한 표면 개질은 다양한 가스의 선택으로 필요에 따라 표면 특성을 수정할 수 있다.³¹⁻³³⁾

5-3 PMMA 표면 분석

본 실험은 PMMA 시험편에 CF_4 가스를 이용한 플라즈마 표면 개질과 불소수지를 이용한 표면 코팅을 실시하였다. Fig. 45는 가공 전의 PMMA의 국부적인 표면과 접촉각을 측정한 결과이다. Fig. 45(a)는 AFM을 이용하여 국부적인 표면을 측정한 결과로 표면에는 원재료의 표면 형상을 확인 할 수 있으며, 표면 거칠기는 2.3 nm, Ra로 측정되었다. 단면 프로파일 Fig. 45(c)는 AFM 이미지와 형상이 같다는 것을 알 수 있다. Fig. 45(b)는 접촉각 측정기를 이용하여 측정한 결과 70° 의 각도를 측정하였다.

Fig. 46은 PMMA 표면에 CF_4 가스를 적용한 플라즈마 에칭을 실시한 표면을 AFM 및 접촉각 측정기를 이용하여 표면을 분석하였다. Fig. 46(a)는 AFM을 이용하여 가공 된 PMMA의 표면을 측정한 결과 표면에는 미세한 요(凹)철(凸)부분이 발생 된 것을 알 수 있다. Fig. 46(b)는 접촉각 측정기를 이용하여 표면을 측정한 결과 가공 전의 PMMA에 비해 20° 증가하였다. 이러한 결과는 CF_4 가스를 이용한 플라즈마 에칭이 Fig. 46(c)와 같이 표면에 미세한 구조물을 생성하여 표면에 접촉면을 적게 하기 때문이다.

Fig. 47은 PMMA 시험편 표면에 불소수지를 코팅한 결과이다. Fig. 47(a)는 AFM을 이용하여 표면을 측정한 결과 표면에는 소량의 마이크로 피트의 형상을 확인 할 수 있다. Fig. 47(c)는 단면 프로파일로 표면이 매우 평활해 진 것을 확인하였다. Fig. 47(b)는 접촉각을 측정한 결과 76° 로 가공 전에 비해 6° 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 48과 Fig. 49는 불소수지, 플라즈마 가공 전의 PMMA의 접촉각에 대한 표면 에너지 및 표면 접착력에 대해 상관관계를 나타낸 그래프이다. 접촉각에 대한 표면 에너지 및 표면 접착력에 대한 그래프를 분석한 결과 접촉각이 낮을수록 표면에너지는 증가하며 표면 접착력은 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 반대로 접촉각이 높을수록 표면에너지는 낮아지며 접착력도 감소하는 것을 알 수 있다.

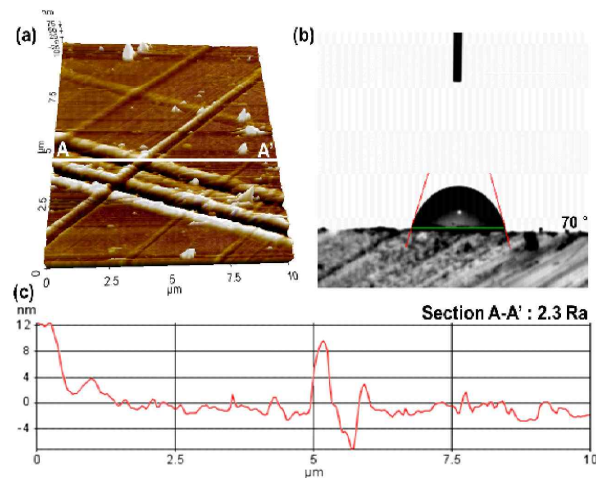


Fig. 45 Bare PMMA sample surface. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

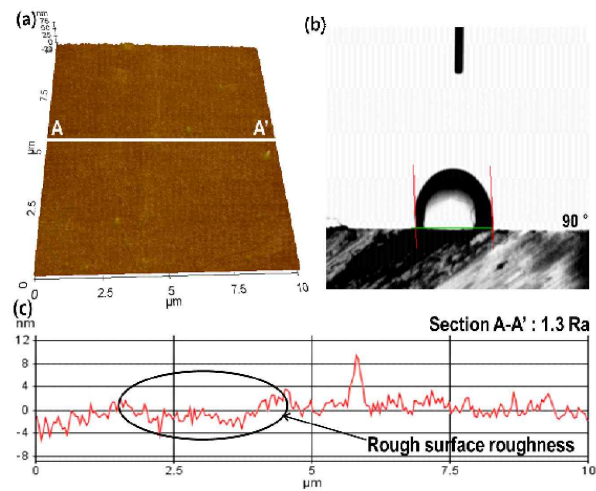


Fig. 46 PMMA sample surface after plasma treatment. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

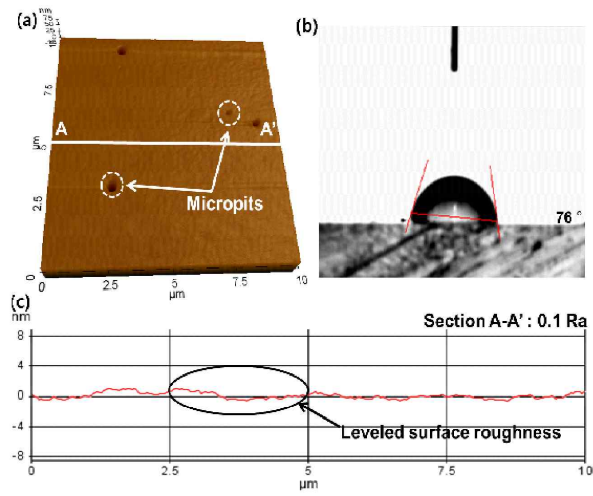


Fig. 47 PMMA sample surface after fluorocarbon resin coating. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

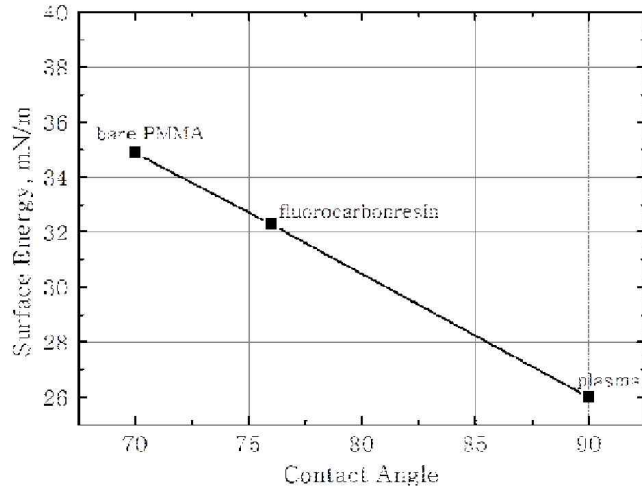


Fig. 48 Relationship between surface energy for contact angle of PMMA

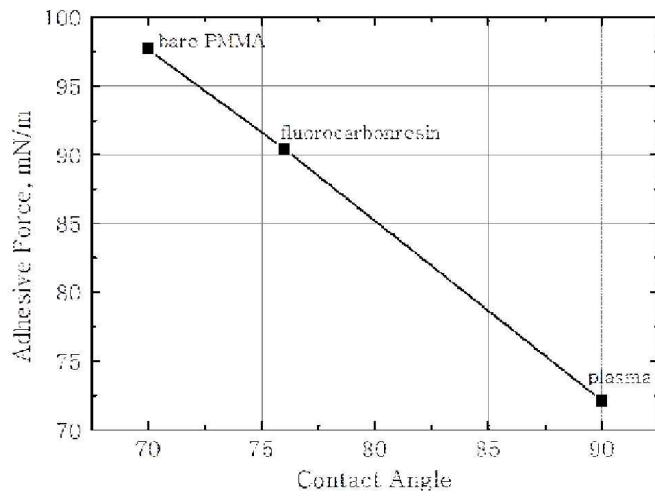


Fig. 49 Relationship between adhesive force for contact angle of PMMA

5-4 PC 표면 분석

본 실험은 PC 시험편 표면에 CF_4 가스를 이용한 플라즈마 에칭과 불소수지를 적용한 표면 코팅을 실시하였다.

Fig. 50은 가공 전의 PC의 표면 및 접촉각을 측정한 결과이다. Fig. 50(a)는 가공 전의 PC의 표면을 국부적인 면적($10 \mu m \times 10 \mu m$)을 측정한 AFM 3차원 이미지로 표면은 평탄해보이나 Fig. 50(c)인 단면 프로파일을 측정한 결과 표면은 미세하게 돌출부가 확인 되었으며, 표면 거칠기는 0.4 nm , Ra로 측정되었다.

Fig. 50(b)는 표면의 접촉각 측정 결과로 물의 표면 장력은 72.8 mN/m 로 접촉각은 68° 로 측정되었다.

Fig. 51은 PC 표면에 CF_4 가스를 이용하여 플라즈마 에칭을 실시한 결과이다. Fig. 51(a)는 AFM을 이용하여 가공 된 PC의 표면을 측정한 결과이다. 표면 거칠기는 0.7 nm , Ra로 가공 전의 PC 시험편에 비해 표면 거칠기가 감소한 것을 알 수 있다. 표면은 수많은 작은 돌기들이 생성 된 것을 확인 할 수 있다. Fig. 51(c)는 단면 프로파일을 나타낸 것으로 가공 전의 단면 프로파일에 비해 표면 요(凹)철(凸)부분이 증가함을 알 수 있다. Fig. 51(b)는 표면의 접촉각을 측정한 결과로 표면 접촉각은 85° 로 표면이 소수성이 된 것을 알 수 있다.

Fig. 52는 불소수지를 이용하여 PC 표면에 코팅 결과이다. Fig. 52(a)는 AFM을 이용하여 국부적인 표면을 측정한 결과로 표면 거칠기는 0.2 nm , Ra이며, 표면 가공 시 미세한 피트들이 형성됨을 확인 할 수 있었으며 표면은 요(凹)철(凸)부분이 가공 전 보다 개선됨을 알 수 있다. Fig. 52(c)는 단면 프로파일로 표면이 매우 평탄한 것을 알 수 있다. Fig. 52(b)는 접촉각을 측정한 결과로 가공 전에 비해 약 10° 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 53과 Fig. 54는 접촉각의 증가에 따른 표면 에너지와 표면 접착력에 대한 상관관계를 나타낸 그래프이다. 접촉각의 증가에 따라 표면의 표면 에너지는 감소하며 이에 따라 표면의 접착력도 감소함을 알 수 있다. 반대로 접촉각이 감소할수록 표면 에너지는 증가하며 접착력도 증가함을 알 수 있다. 본 결과로 접착력과 표면 에너지 및 접착력은 밀접한 관계를 갖고 있다.

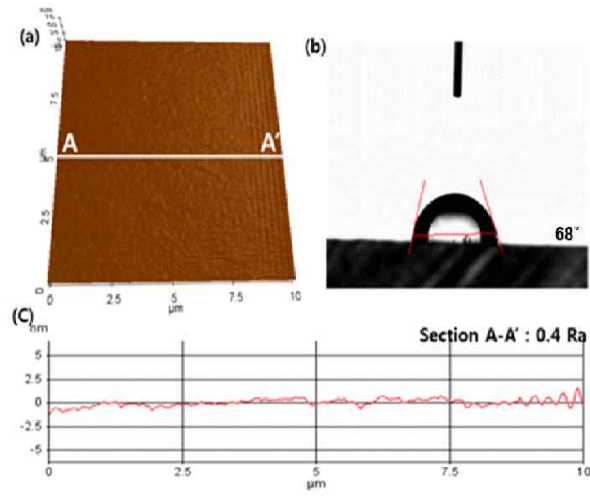


Fig. 50 Bare PC sample surface. (a) AFM topographical image. (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

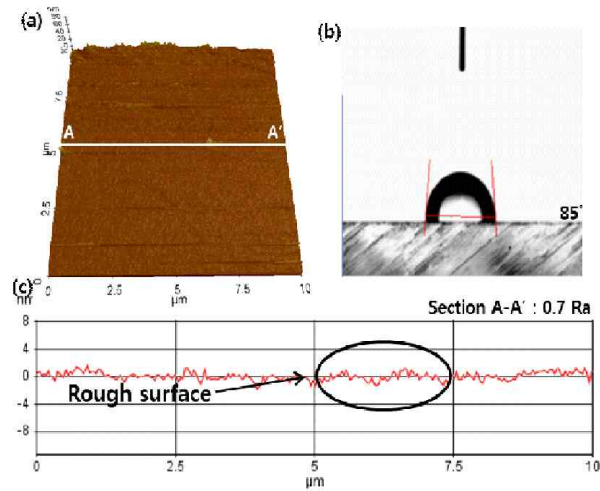


Fig. 51 PC sample surface after plasma treatment. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

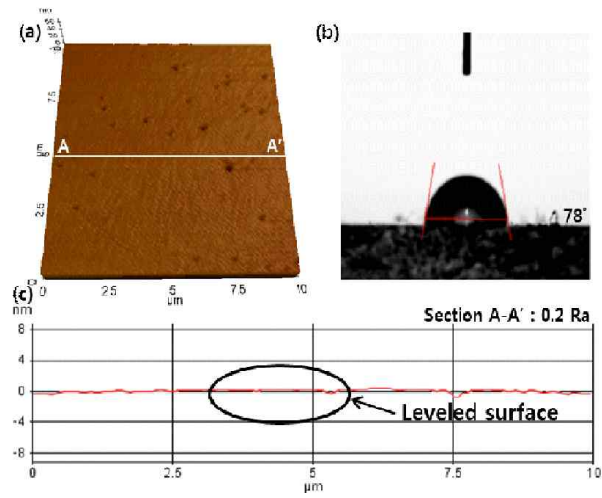


Fig. 52 PC sample surface after fluorocarbon resin coating. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

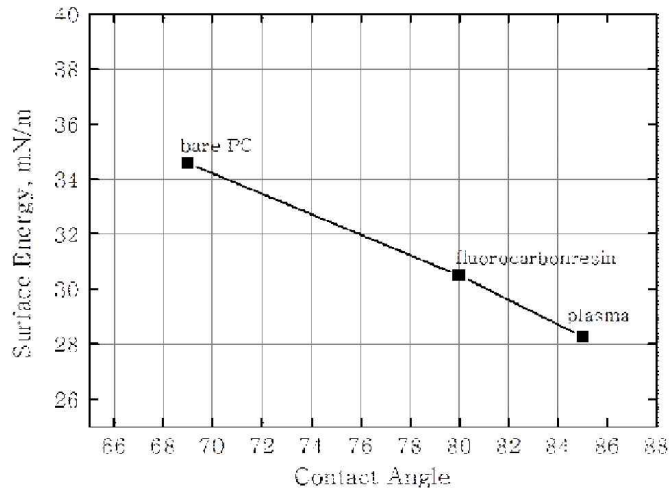


Fig. 53 Relationship between surface energy for contact angle of PC

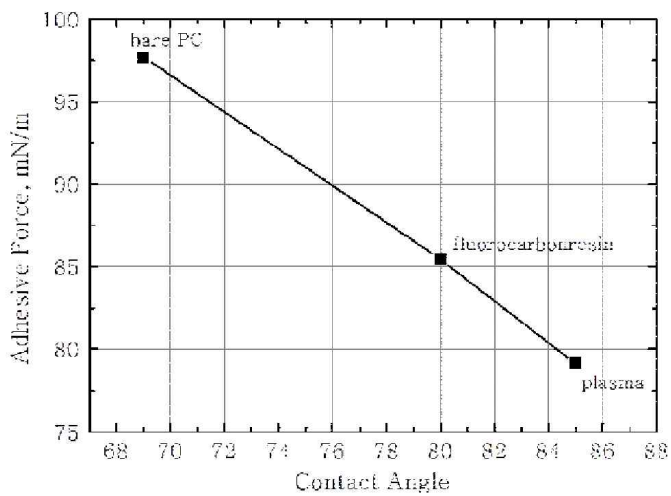


Fig. 54 Relationship between adhesive force for contact angle of PC

5-5 불소수지 & 플라즈마의 복합적인 표면 가공

본 실험은 불소수지 및 CF_4 가스를 적용한 플라즈마 에칭을 복합적인 하이브리드 가공을 한 결과이다. 가공 전의 PC 시험편에 표면에 불소수지 코팅 후 플라즈마를 이용하여 두 가지의 가공 방법을 복합적으로 표면 가공을 실시하였다.

Fig. 55는 불소수지와 플라즈마의 가공을 복합적으로 가공한 결과이다. Fig. 55(a)는 복합가공 후 AFM을 통하여 국부적인 표면을 측정된 결과로 표면 거칠기는 2.2 nm, Ra으로 측정 되었다. Fig. 55(c)는 이러한 AFM으로 측정된 국부적인 형상은 단면 프로파일로 측정된 결과이다. 표면의 단차는 매우 거칠었으며 가공 전의 표면 거칠기는 0.4 nm, Ra로 표면 거칠기가 감소함을 알 수 있다. Fig. 55(b)는 접촉한 측정기를 이용하여 표면 접촉각을 측정된 결과이다. 표면 접촉각은 90° 측정되었으며 시험편의 표면이 소수성으로 변화한 것을 알 수 있다. Fig. 56과 Fig. 57은 접촉각과 표면에너지, 접착력을 나타낸 그래프로 접촉각이 높을수록 표면 에너지는 감소하였으며, 또한 접착력은 감소한 것을 알 수 있다.

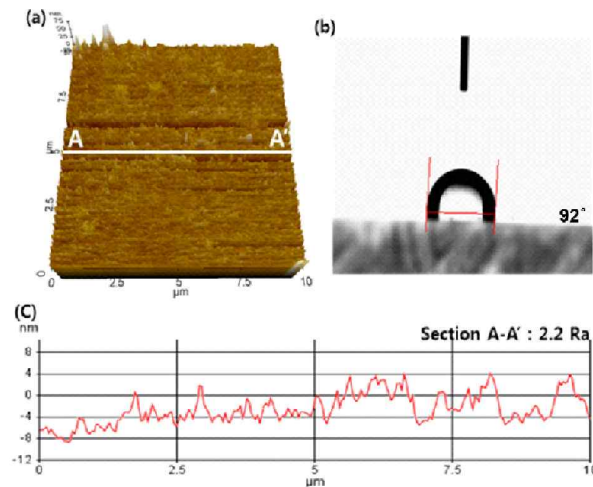


Fig. 55 PC sample surface after fluorocarbon resin & plasma. (a) AFM topographical image, (b) contact angle, (c) cross-sectional profile along AA' in (a)

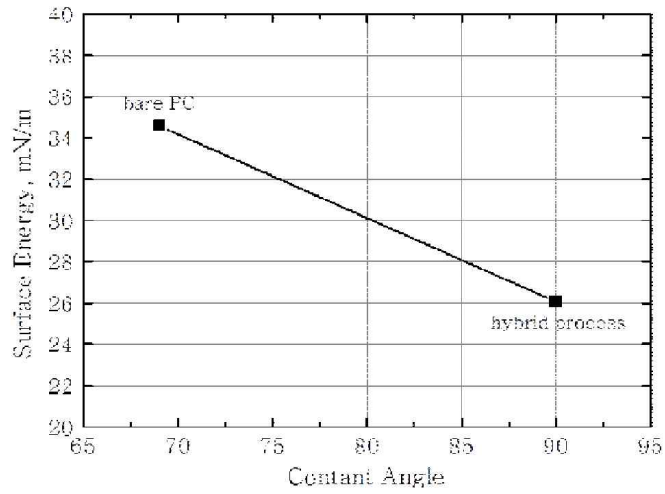


Fig. 56 Relationship between surface energy for contact angle of hybrid process

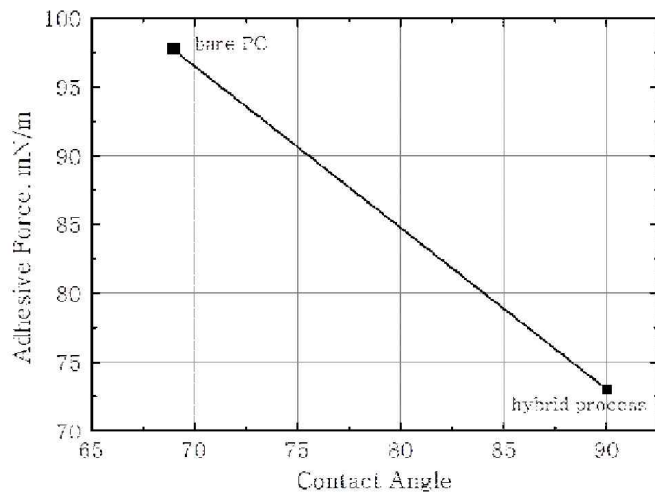


Fig. 57 Relationship between adhesive force for contact angle of hybrid process

5-6 미세조류에 대한 흡착력 평가

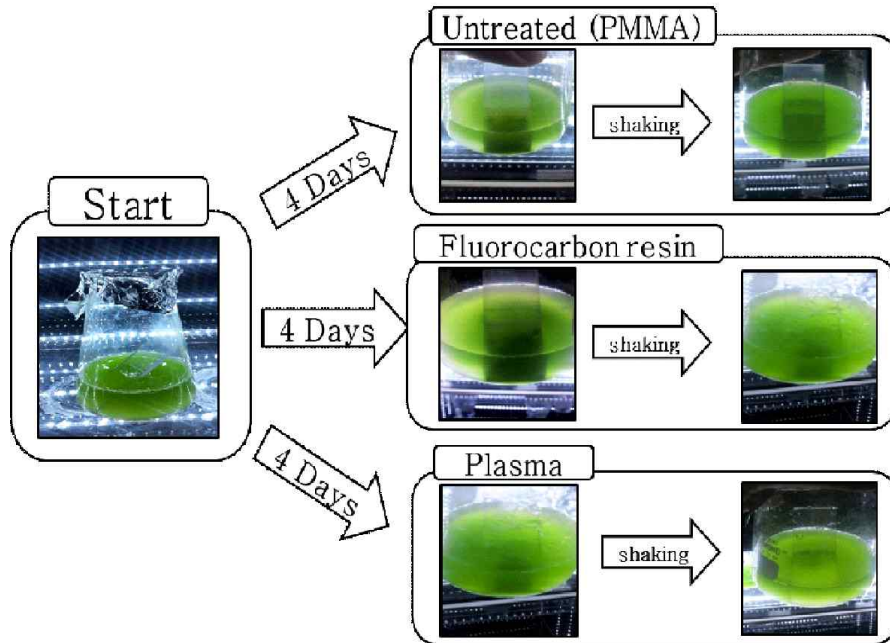


Fig. 58 Adsorption characteristics of microalgae on PMMA. (a) bare PMMA, (b) PMMA with fluorocarbon resin surface coating, (c) PMMA with plasma surface treatment

본 실험은 PMMA 시험편에 CF_4 가스를 적용한 플라즈마 표면 개질을 실시한 시험편과 표면 에너지가 작은 성질을 갖고 있는 불소수지를 표면에 코팅 후 미세조류의 흡착 실험을 위해 시험편을 침지 시켰다. 흡착 실험을 위해 하루에 12시간 3000 Lux의 LED를 유지시키며, 온도 25 °C를 유지할 수 있는 항온 데시케이터에 미세조류를 성장 시켰다.

Fig. 58은 4일 동안 미세조류에 담긴 무가공 시험편 및 가공된 시험편을 보여주고 있다. 무가공 시험편 PMMA의 표면에는 미세조류인 두나리엘라가 표면에 흡착이 되어 있을 음 알 수 있었다.

플라즈마와 불소수지를 이용하여 PMMA 표면을 가공한 시험편은 무가공 시험편에 비해 표면에 흡착된 미세조류 감소한 것을 알 수 있다.

특히, 불소수지 가공된 시험편에 비해 CF₄적용한 플라즈마 가공된 시험편의 표면에 미세조류의 흡착이 적음을 알 수 있다. 또한 미세조류의 흡착은 표면의 접촉각과 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었다. 접촉각이 높은 표면은 접착력도 약해지며 미세조류와의 물리적 접촉을 방해함을 알 수 있었다..

그러나 본 실험을 통하여 플라즈마를 이용한 시험편 표면에 미세조류의 흡착이 개선되었지만, AFM을 통하여 국부적인 표면을 분석한 결과 표면에 미세한 요(凹), 철(凸)이 미세조류의 흡착할 수 있는 환경을 제공 할 수 있기 때문에 불소수지를 이용한 표면 코팅을 선호한다.

제 6 장 결 론

본 논문에서는 실험을 통하여 펄스 전기화학 폴리싱을 이용한 스테인리스 강 316L의 국부적인 가공 특성에 대하여 기초를 확립하였고, 가공 후의 효과에 대하여 실험 및 분석을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주파수 변화에 따른 표면가공 결과 저주파영역과 고주파 영역대 보다는 주파수의 중간 영역대인 425 Hz 영역대에서 국부적인 표면 가공이 이루어져 양호한 표면을 달성 할 수 있었다.
2. 펄스 시간(on)에 대하여 펄스 전기화학 폴리싱 실험을 결과 800 μ s의 영역이 다른 펄스 시간의 영역에 비해서 표면에 마이크로 피트(pit)가 감소한 것을 확인 할 수 있었다.
3. 산화전극과 환원전극의 간격에 따른 전기화학 폴리싱 가공 결과 10 mm의 영역대가 적합하고 너무 간극이 가깝게 된다면 국부적인 전류의 과부하로 인하여 표면에 반응 시 발생하는 기포자극 즉, 피트(pit)가 발생하며, 간극이 너무 크게 된다면 전기저항이 증가하여 전류의 효율성이 떨어져 산화전극과 환원전극의 반응이 잘 이루어지지 못하여 고품격의 표면을 얻을 수 없게 된다.
4. 가공 시간에 따른 표면 거칠기를 시험한 결과 가공 시간이 길어질수록 표면의 가공 효과는 향상되는 경향을 보였으며, 가공 시간이 짧을 때에는 표면에 반응이 일어나는 상태에서 표면 가공이 끝나 오히려 가공 전의 표면에 비해서 역효과가 나타났으며, 가공 시간이 길어지면 철(凸)부의 감소와 표면의 안정적인 산화물 보호막으로 인하여 전기화학 폴리싱의 가공 효과가 둔화되는 경향을 보였다.
5. 0.6 A/cm² ~ 1.0 A/cm² 영역에서의 전기화학 폴리싱 가공 이 다른 영역에 비해 매우 평탄화 된 것을 알 수 있었다. 전류밀도가 높을수록 표면 거칠기는 향상된 다는 것을 알 수 있다.

6. 전기화학 폴리싱 가공 후 식중독 균인 살모넬라균과 황색포도상구균에 대하여 항균력 결과 살모넬라균의 항균 활성치는 1.6으로 항균력은 90.00 % 결과를 얻었으며, 황색포도상구균의 항균 활성치는 3.6으로 항균력은 가공 전의 스테인리스 강에 비해 99.90%를 알 수 있었다.
7. 유사해수(NaCl 3.5%)에 대한 부식저항성을 실험한 결과 펄스 전기화학 폴리싱 가공 후 스테인리스 강 316L의 표면에 니켈 및 크롬의 보호막 형성과 표면의 미세 피트의 감소로 인하여 가공 전의 스테인리스 강 316L보다 부식 저항성이 약 20배 정도 향상 된 것을 확인 할 수 있었다. 펄스 인가 시간에 따른 전기화학 폴리싱 가공 후의 시험편의 부식 저항성을 평가한 결과 800 μ s의 영역대에서 가공 된 스테인리스 강이 향상된 것을 알 수 있었으며, 전자 현미경을 통하여 확인 한 결과 800 μ s의 영역대의 시험편 표면이 양호한 것을 알 수 있었다.
8. 금속의 표면에서 발생하는 수소공격의 경우 가공, 표면 수포 등을 일으켜 금속에 균열을 일으키며, 피로파괴, 박테리아 성장 등 금속에 악영향을 미치게 된다. 전기화학 폴리싱 가공을 한 결과 표면에 잔류 수소량이 감소한 것을 확인 할 수 있었다. 수소 감소로 인하여 수소 세균 및 금속의 피로파괴를 감소시킬 것이다.
9. AFM 및 접촉각 측정기를 이용하여 전기화학 폴리싱 가공 전, 후의 표면을 분석한 결과 가공 전의 스테인리스 강은 산맥과 같은 형상을 형성하고 있었으며, 표면은 매우 거칠어 보이며, 접촉각은 84° 인 소수성의 표면을 확인 할 수 있었다. 가공 후의 전기화학 폴리싱은 가공 시 마이크로 피트(pit)가 형성되었지만 가공 전의 시험편에 비해서 표면이 매우 평활해 진 것을 확인 할 수 있었으며 접촉각은 10° 미만으로 초친수의 표면을 확인 할 수 있다. 접촉각의 변화에 따른 표면에너지와 접착력을 측정한 결과 가공 후의 스테인리스 강 표면이 표면에너지가 높아지며 접착력도 증가함을 알 수 있었다. 또한 가공 후 스테인리스 강 표면에 발생하는 피트(pit)는 부식 저항성과, 전기화학 폴리싱의 가장 중요한 파라메타가 될 것이다.
10. 스테인리스 강을 미세조류에 대한 세정력 결과 가공 전의 스테인리스 강 표면

에는 미세조류가 흡착되어 있지만, 펄스 전기화학 폴리싱 가공된 시험편에는 가공 전 시험편에 비해 세정된 것을 알 수 있었다.

11. PMMA와 PC 시험편에 소수성 표면 가공인 CF_4 를 이용한 플라즈마 표면 개질과 불소수지 코팅을 시험편에 가공 한 결과 표면의 각도의 변화는 많지 않지만 소수성의 성질로 바뀌었다. 또한 접촉각이 증가할수록 표면에너지는 감소하며, 접착력도 감소하는 것을 알 수 있다. 반면에 접촉각이 감소할수록 표면에너지는 증가하여 접착력이 증가함을 알 수 있었다.

12. PMMA 시험편에 플라즈마와 불소수지를 표면 개질 후 미세조류에 흡착력 평가 결과 무가공의 시험편에 비해 미세조류의 흡착성이 개선되었으며, 특히, CF_4 가스를 적용한 플라즈마 표면이 불소수지 코팅에 비해 개선됨을 알 수 있었다. 그러나 AFM을 이용하여 플라즈마 가공 된 시험편의 표면을 측정 한 결과 미세한 요(凹), 철(凸)이 미세조류의 흡착 환경을 제공 할 수 있기 때문에 표면이 평활한 불소수지 코팅을 선호한다.

참 고 문 헌

1. Park. J. W and Lee. E. S., "Pulse Electrochemical Polishing for Microrecesses based on a coulostic Analysis" International Journal of Advanced Manufacturing Technology 40: 742-748(2009)
2. Davis. R. K., "An Electropolishing Primer" Products Finishing 68-71(1995)
3. Lee. E. S., "Machining Characteristics of the Electropolishing of Stainless Steel (STS316L)" International Journal of Advanced Manufacturing Technology 16: 591-599(200)
4. R. Kovacheva, R. Dafinova and N. Gidikova, "Electropolishing of copper and copper base alloy for metallographic inspection", Praktische Metallographie 30: 558-566(1993)
5. Kovacheva. R, Zadgorsky. S and Lilova. A., "Electrolytic polishing of Zn-Al-Cu alloys", Praktische Metallographie 29: 62-73(1992)
6. J. E. Labarga, J. M. Bastidast and S. Feliut, "A contribution to the study on electropolishing of mild steel and aluminum using alternating current", Electrochemica Acta, 36(1): 93-95(1991)
7. Kim. D. W, Hong. K. P, Cho. M. W and Lee. E. S., "Mirrorlike Machining of SUS304 by Combined Process of EP and MR Polishing" Journal of the Korean Society of Machine Tool Engineers 19: 267-274(2010)
8. Lee. S. J, Lee. Y. M and Du. M. F., "The polishing mechanism of electrochemical mechanical polishing technology" Journal of Materials Processing Technology 140: 280-286 (2003)
9. Lee. E. S, Park. J. W and Moon. Y. H., "Development of Ultra Clean Machining Technology with Electrolytic Polishing Process" International Journal of the Korean Society of Precision Engineering 2: 18-25 (2001)
10. Kim. Y. B, Kim. J. T, Ahn. D. G. Jeong. S. H and Park. J. W., "AFM based Surface Verifications of Pulse Electrochemical Polishing for Various Frequency Conditions" Journal of the Korean Society of

Manufacturing Technology Engineers 21: 246–251 (2012)

11. Kao. S. C, Tu and Hocheng. H., "Optimization of Electrochemical Polishing of Stainless by Grey Relational Analysis" Journal of Materials Process Technology 140: 255–259(2003)
12. 배동현 · 신재혁 · 권규범 · 민병호 · 윤석호 · 조민경. “유기그릇의 살균기능 응용 가능성 향균식기 개발에 관한 연구” 『국립중앙과학관』 20–24, 2007
13. Kim. M. Y, Rho. J. H, Kim. Y. B, Shon. D. W and Jung. S. H., "Antimicrobial Activity of Specific Igy Against Salmonella Gallinarum" The Korea Society of Food Science and Technology 39: 552–557(2007)
14. Kim. G, Yang. G, Park. S. B, Kim. Y. H, Lee. K. J, Son. J. Y, Kim H. J and Lee. S. R., "Rapid Detection Kit for Salmonella typhimurium" J. of Biosystems Eng 36: 140–146(2011)
15. Lee. J. H, Song. K. Y, Hyeon. J. Y, Hwang. I. G, Kwak. H. S, Han. J. A, Chung. Y. H and Seo. K. H., "Comparison of Standard Culture Method and Real-time PCR Assay for Detection of Staphylococcus aureus in Processed and Unprocessed Foods" Korean Society for Food Science of Animal Resources 30: 410–418(2010)
16. Oh. M. H, Kang. S. I, Hong. S. P and Oh. S. W., "Comparison of Four Different Isolation Media for Staphylococcus aureus" The Korean Society of Food Science and Nutrition 38(5): 606–611(2009)
17. 한국화학융합연구소의 용역시험 결과임.
18. 이의호, 이학렬, 황운석, 김광근 공역 “부식과 방식의 원리” (2004)
19. 이철태 “재료전기화학” (2010)
20. Tsai. T. H and Yen. S. C., "Localized Corrosion Effect and Modification of Acidic and Alkaline Slurries on Copper Chemical Mechanical Polishing" Applied Surface Sciences 210:190–205(2003)
21. Stoychev. D, Stefanov. P, Nicolova. D, Valov. I and Marinova. Ts, "Chemical composition and corrosion resistance of passive chromate films formed on stainless steels 316 L and 1.4301" Materials Chemistry and Physics 73: 252–258 (2002)

22. Kim. Y. B and Park. J. W., "Corrosion Rate Evaluation of Pulse Electrochemical Polishing for Stainless Steel" *Advanced Science Letters* 14: 227–230 (2012)
23. Kim. G. S, Han. S. W and Hyun. C. H., "Development of Corrosion Rust Removing Unit for Small Ship Propeller" *The Korea Society of Ocean Engineers* 19: 72–77 (2005)
24. Park. J. M and Kim E. C., "Effect of Electrochemical Polishing Process on Corrosion Resistance of Co–Cr Alloy" *The Korean Institute of Surface Engineering* 40: 199–204 (2010)
25. Ahn. D. G, Cho. C. G, Jeong. S. H and Lee. D. G., "Design of Photobioreactor for Mass Production of Microalgae" *Journal of the Korean Society for Precision Engineering* 28: 140–153(2011)
26. Kim. J. T, Ahn. D. G, Park. J. R, Park. J. W and Jeong. S. H., "Recent Trends of the Development of Photobioreactors to Cultivate Microalgae" *Journal of the Korean Society for Precision Engineering* 28:125–132(2011)
27. Feng. L, Li. S. H, Li. Y. S, Li. H. J, Zhang. L. J, Zhai. J, Song. Y. L, Liu. B. Q, Jiang. L and Zhu. D. B., "Surface–Hydrophobic Surface: From Natural to Artificial" *Advanced Materials* 14: 1857–1860(2002)
28. Byun. E. Y, Lee. S. H, Kim. J. K, Kim. Y. D and Kim D. G., "Development of Surface Treatment for Hydrophobic Property on Aluminum Surface" *The Korean Institute of Surface Engineering* 45: 151–154(2012)
29. J. Berthier, P. Dubois, P. Clementz, P. Claustre, C. Peponnet, and Y. Fouillet, "Actuation Potentials and Capillary Forces in Electrowetting based Microsystems," *Sens. Actuators A*, 134: 471–479 (2007)
30. Han. S. H, Lee. Y. H, Kim. H. D, Kim. G. H, Lee. J. H, Yoon. J. H and Kim. G. W., "Polymer Surface Modification by Plasma Source Ion Implantation" *Surface and Coatings Technology* 93: 261–264 (1997)
31. Rha. J. J, Jeong. Y. S and Kim W. D., "Fabrication of Super Water Repellent Surface by Vacuum Plasma" *The Korea Society of*

Mechanical Engineers 32: 143–147(2008)

32. Zhai. L, Cebeci. F. C, Cohen. R. E and Rubner. M. F., "Stable Superhydrophobic Coatings From Polyelectrolyte Multilayers" Nano Letters 4: 1349–1353(2004)
33. Hong. Y. C, Shin. D. H and Uhm. H. S., "Super–hydrophobicity of Multi–walled Carbon Nanotubes Treated by a Glow Discharge" Surface and Coating Technology 201: 5025–5029(2007)