

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃





공 학 석 사 학 위 논 문

레이저 가공과 열처리로 제작된 초소수성 알루미늄 합금 표면의 부식 저항 연구

Study of corrosion resistance of superhydrophobic aluminum alloy surface fabricated by laser texturing and heat treatment

울산대학교 일반대학원 기계공학과 기계자동차공학전공 김 지 훈

레이저 가공과 열처리로 제작된 초소수성 알루미늄 합금 표면의 부식 저항 연구

지도교수 천 두 만

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2019년 6월

울산대학교 일반대학원 기계공학과 기계자동차공학전공 김 지 훈

김 지 훈의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원홍성태(언



심사위원천두만



심사위원정구현



울 산 대 학 교 일 반 대 학 원 2019년 6 월

국 문 요 약

레이저 가공과 열처리로 제작된 초소수성 알루미늄 합금 표면의 부식 저항 연구

Study of corrosion resistance of superhydrophobic aluminum alloy surface fabricated by laser texturing and heat treatment

울산대학교 일반대학원

기계공학과

김지훈

최근 초소수성은 많은 분야에서 연구자들에 의해 연구되어오고 있다. 초소수성 표면을 제작하기 위해, 대부분 기술은 긴 제조 시간 또는 유해한 화학물질이 필요하다. 그러나 본 연구는 Nanosecond pulse laser를 이용해 표면을 가공하고 이후 6시간 정도의 비교적 짧은 열처리를 통하여 환경친화적이고, 간단한 공정으로 격자구조를 지닌 초소수성 표면을 제작했다. 제작된 표면은 150° 이상의 접촉각(Contact angle: CA)과 10° 이하의 미끄럼 기울기각(Sliding angle: SA)을 가졌고, 따라서 제작된 표면들은 초소수성을 가짐을 알 수 있었다. 제작된 표면은 실제 167±2°의 CA 및 3±3°의 SA를 가졌다. 초소수성 표면은 자가 세척, 방빙 방지, 부식 방지, 물-오일 분리 등과 같이 다양한 산업 분야에 응용 가능성을 가지고 있다. 특히, 본 연구는 다양한 응용분야 중 부식 방지에 초점을 두고 연구를 진행하였다. 실험을 위해 선택한 재료는 알루미늄 합금이다.

일반적으로, 알루미늄(AI) 합금은 광범위한 산업 분야에서 사용되고 있다. 그러나 오염과 부식은 알루미늄합금에 치명적인 영향을 주어 외관과 기능에 심각한 문제가 될 수 있다. 그렇기에 본 연구는 친환경적이고, 간단한 공정으로 제작 가능한 초소수성 표면을 이용하여 이러한 부식 현상을 방지하고자 했다. 다양한 조건으로 비교실험을 위하여 다양한 Step size와 레이저 파워를 이용해 레이저가공을 진행하였다. Step size는 50, 100, 150, 200μm를 사용하였고, 레이저 파워는 0.125, 0.25, 0.375W를 사용했다. 실험결과는 특정 조건의 초소수성 표면이 가공되지 않은 표면보다 부식 성능이 우수함을 알 수 있었다. 높은 레이저 파워와 작은 Step size의 조건에서 부식 성능을 향상할 수 있는 것을 알 수 있었고, 상대적으로 낮은 레이저 파워와 비교적 큰 Step size에서는 부식 성능이 오히려 떨어지는 것을 알 수 있었다.

차 례

국문요약	i-ii
차례	iii-iv
List of Tables	v
List of Figures	vi-vii
1. 서 론	1-10
1.1 초소수성 표면의 정의	1-2
1.2 자연 속의 초소수성 표면과 특성	2-5
1.3 👶 🐧	5-6
1.4 초소수성 표면 제작방법	6-7
1.5 알루미늄 합금과 알루미늄 합금의 부식	8-9
1.6 연구 목표	10
2. 실 험	
2.1 실험 준비	
2.2 공정 과정 및 시스템	13-16
2.3 표면 특성	16-17
2.4 부식 저항 실험	17-21
a =1 =1	20.00
3. 결 과	
3.1 표면 형상	
3.2 표면의 젖음성	
3.3 부식 특성	31-36
4. 토 의	37-47
5 으요 가느저	49.51

결 론										52
참고:	무허									53-60
ц		•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	••••••	•••••	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	••••••	•••••	
무 있	야									61
	참고	참고문헌	참고문헌	참고문헌	참고문헌	참고문헌	참고문헌	참고문헌	참고문헌	결 본참고문헌 무 요약

List of Tables

Table 1. Laser processing conditions	14
Table 2. Specification of laser system parts	16
Table 3. Burr height of all surfaces and its average height	27
Table 4. Corrosion potential (E_{corr}) and current density (I_{corr}) by Tafel plot method	36
Table 5. Wetting state of after corrosion test	39

List of Figures

Figure 1. Wettability on a solid surface	2
Figure 2. Lotus leaves in nature: self-cleaning behavior (a) and the related microstructures as obser	ved
by scanning electron microscopy (b), protrusions (c) and the wax tubules on them	3
Figure 3. Five typical cases for anti-wetting surfaces (a: Wenzel state; b: Cassie state; c: Wenzel-Cassie stat	e; d:
"lotus" state; e: "gecko" state) and several common phenomena for anti-wetting in nature (f: petal; g: butterfl	y; h:
strider; i: lotus leaf; j: gecko)	4
Figure 4. Wettability on a surface	5
Figure 5. Applications of superhydrophobic surfaces	6
Figure 6. Applications of aluminum alloy	9
Figure 7. Examples of aluminum alloy corrosion	9
Figure 8. Research objective	10
Figure 9. Images of some items for cleaning, (a) Ultrasonic cleaner, (b) Acetone, (c) Ethanol (d)	DI-
water	12
Figure 10. Fabrication process to make superhydrophobic surface	14
Figure 11. Schematic of a nanosecond pulsed laser ablation system	15
Figure 12. Surface analysis tool, (a) 3D confocal microscopy, (b) Contact angle meter	17
Figure 13. Electrochemical Workstation	19
Figure 14. Corrosion test tools (a) Corrosion test cell, (b) SCE reference electrode, (c) Cables	and
Dummy cell	20
Figure 15. Schematic of a corrosion resistance test machine and tool	21
Figure 16. Confocal microscopy 2D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) 50μm, ((d-f)
$100\mu m, (g-i)\ 150\mu m, (j-l)\ 200\mu m; (a,d,g,j)\ 0.125W, (b,e,h,k)\ 0.25W, (c,f,i,l)\ 0.375W \ \dots $	23
Figure 17. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) 50μm;	; (a)
0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W	24
Figure 18. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) 100μm	; (a)
0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W	25
Figure 19. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) 150μm	; (a)
0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W	26
Figure 20. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) 200μm	; (a)
0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W	27
Figure 21. Images of water droplet contact angle: (a-c) 50µm step size, (d-f) 100µm step size, ((g-i)
150μm step size, (j-l) 200μm step size; (a, d, g, j) 0.125W, (b, e, h, k) 0.25W, (c, f, i, l) 0.375W	29
Figure 22. Wettability on the superhydrophobic aluminum alloy surface (a) Apparent contact angle.	, (b)
Sliding angle	30

1. 서론(Introduction)

1.1 초소수성 표면의 정의(Define of superhydrophobic surface)

물방울이 표면에 닿으면 표면에 상태에 따라 각기 다른 형태를 띤다. 이를 설명하기 위해서는 접촉각(Contact angle: CA)과 미끄럼 기울기각(Sliding angle: SA)의 개념이 필요하다. 먼저, 앞서 말한 각기 다른 표면의 접촉 형태로는 초친수, 친수, 소수, 초소수의 4가지가 있다. Figure 1에서 그 4가지의 형태를 확인할 수 있다. 먼저 초친수성 표면은 접촉각이 10°이하인 경우를 말한다. 친수성 표면은 접촉각이 10~90° 사이일 경우를 말하고, 소수성 표면은 접촉각이 90~150° 일 경우를 말한다. 그리고 초소수성 표면은 접촉각이 150°이상이고 SA가 10°이하인 경우를 말한다 [1-8]. 초소수성 표면은 물방울이 표면에 잘 접촉하지 않고, 표면 위에 물방울은 쉽게 흘러내리는 기능성 표면을 말한다. 이러한 초소수성 표면은 다양한 분야에 적용되어 사용될 수 있다. 그 예로 부식방지, 방빙 방지, 자가 세척과 같은 광범위한 응용 분야에 사용할 수 있다. 일반적으로 초소수성 표면은 낮은 표면 에너지와 나노 마이크로 계층 구조 또는 단일 미세 구조와 같은 구조화된 표면의 존재라는 두 가지 특징이 필요하다. 초소수성 표면의 제조는 금속, 폴리머, 실리콘 및 세라믹을 비롯한 다양한 소재 기판에서 연구되고 있다. 다양한 방법으로 제작된 초소수성 표면은 낮은 표면 에너지를 갖는 고유한 표면 구조로 되어 있다 [9-14].

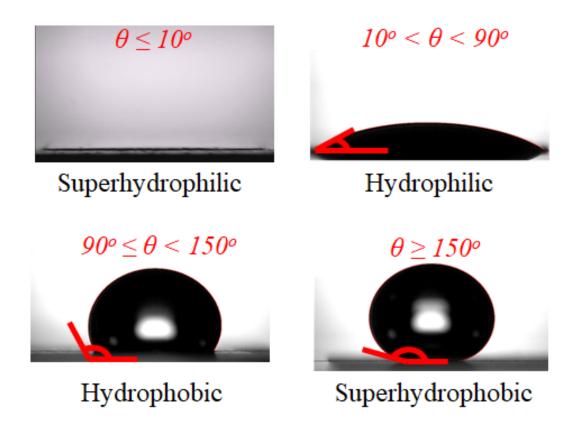


Figure 1. Wettability on a solid surface.

1.2 자연속의 초소수성 표면과 특성(Superhydrophobic surface in natures and characteristics)

자연 속에는 많은 동식물과 곤충들이 살아가고 있다. 그들은 각기 다른 환경에서 살아남기 위하여 그들의 표면 또한 변화되어왔다. Figure 2 (a)와 같은 연꽃잎은 젖지 않고물방울이 굴러떨어질 수 있을까? 그의 대답은 초소수성으로 답할 수 있다. 로터스효과를 발견한 바스롯(Barthlott)은 두 가지가 잎 표면을 만든다고 한다. 첫째, Figure 2 (b)와같이 표면 위에 거친 요철구조를 필요로 한다. 둘째, 표면에 소수성의 왁스 층이존재하여 낮은 표면 에너지를 갖게 된다. 이러한 연꽃잎에 돌출부가 있는 거친 구조와낮은 표면 에너지는 초소수성 표면을 만드는 데 필수적 요소이다 [15-18].

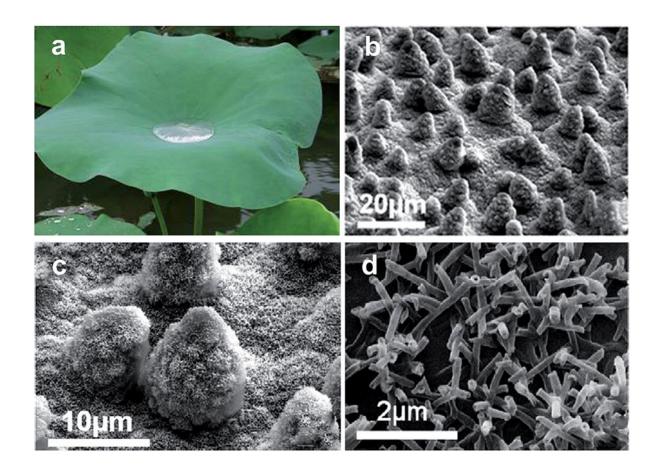


Figure 2. Lotus leaves in nature: self-cleaning behavior (a) and the related microstructures as observed by scanning electron microscopy (b), protrusions (c) and the wax tubules on them [19].

초소수성의 거친 표면에는 Wenzel, Cassie — Baxter 의 두 개의 상태가 일반적으로 나타난다. Figure 3 (a)와 같이 물방울이 표면의 요철구조 안까지 스며들어 있는 상태를 Wenzel 상태라고 한다. 그리고 Figure 3 (b)와 같이 물방울이 표면의 요철구조에 스며들지 않는 형태를 Cassie — Baxter 상태라고 한다. 그리고 Figure 3 (c)는 Wenzel 상태와 Cassie — Baxter 상태가 겹쳐진 형태라 할 수 있다. Figure 3 (d)는 요철구조가 특이하게 돌기를 가진 형태를 띰을 알 수 있다. 이러한 구조에는 물방울이 요철구조 안에 스며들지 않고 작은 돌기 위에만 물방울이 접촉함을 알 수 있다. 이는 곧 Cassie — Baxter 상태와 유사한 형태를 띠고, 또 초소수성을 보임을 알 수 있다. 그렇지만 이같은 경우는 Cassie — Baxter

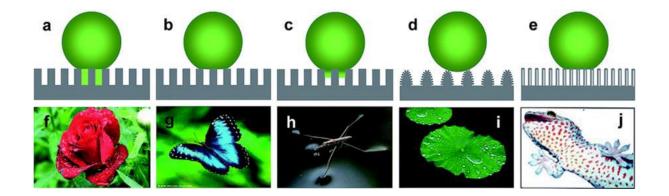


Figure 3. Five typical cases for anti-wetting surfaces (a: Wenzel state; b: Cassie state; c: Wenzel-Cassie state; d: "lotus" state; e: "gecko" state) and several common phenomena for anti-wetting in nature (f: petal; g: butterfly; h: strider; i: lotus leaf; j: gecko) [19].

와는 다른 계산법을 따르게 되며 이런 형태를 연잎 상태("lotus" state)라고 말한다. Figure 3 (e)는 언뜻 보면 Cassie — Baxter 상태와 유사하게 보이지만, 초소수성 표면이 아니다. 그이유는 표면이 높은 접착성을 가지고 있어서 초소수성의 성질을 가지지 않는다. 이런 상태를 게코 상태 ("gecko" state)라고 한다. 위에서 언급한 Wezel 상태와 Cassie — Baxter 상태의 접촉각을 계산하기 위해서는 Young's equation의 계산을 이용하여 정의된다. Figure 4의 Young's equation은 고체와 액체, 액체와 기체, 기체와 고체 사이의 접선을 이용하여 평평한 고체 표면에서의 물방울과의 접촉각을 계산하였다. Figure 4의 Wenzel 상태와 Cassie — Baxter 상태를 보면 초소수성 표면의 중요한 요소인 거친 표면이 두 상태 모두 존재하고 있다. 그러나 Wenzel 상태는 높은 표면 에너지를 가지고 있으며 반면에 Cassie — Baxter 상태는 낮은 표면 에너지를 가지고 있다. 그렇기에 초소수성 표면이 되기 위해서는 거친 표면과 더불어 낮은 표면 에너지를 가지는 것이 중요하다 [20-27].

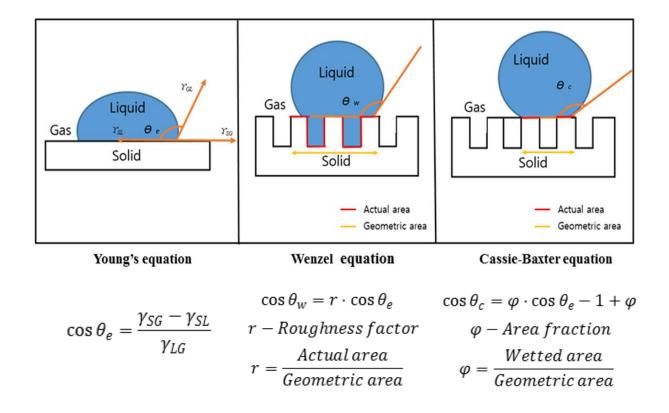


Figure 4. Wettability on a surface. [20,21,26]

1.3 ⇔ ⊗ (Application)

독특한 특성이 있는 제작된 초소수성 표면은 다양한 응용 분야에 사용될 수 있다. 그 예로 자가 세척 [28-30], 발수성 [31], 방빙 방지 [32-34], 부식 방지 [35-38] 및 오일 - 물 분리 [39-41] 등과 같이 일상생활이나 다양한 산업 분야에서 응용 및 응용 가능성을 가지고 있다. 다양한 응용 분야에 대한 것은 Figure 5 에 정리되어있다. 이처럼 대부분 금속, 폴리머, 실리콘 및 세라믹 재료는 초소수성 표면을 만드는 데 사용될 수 있다. 각재료 고유의 특성에 따라서 적합한 응용 분야에 적용할 수 있다. 그 예로서, 금속 재료는 다른 폴리머나, 종이에 비해 강한 기계적 성질을 지닌다. 따라서 강한 내구성으로 장시간 부식 방지와 같은 기능에 응용할 수 있다.

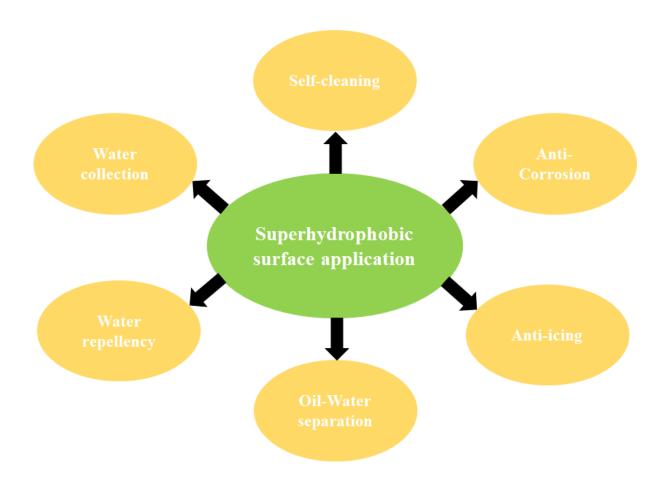


Figure 5. Applications of superhydrophobic surfaces.

1.4 초소수성 표면 제작(Fabrication of Superhydrophobic surface)

초소수성 표면을 제작을 위해서 많은 연구가 진행되고 있다. 그에 따라 다양한 재료와 방법을 이용하여 초소수성 표면을 제작하고 있다. 여러 재료 중에서 금속재료는 높은 전기 및 열 전도성, 우수한 기계적 특성 및 가공성으로 인해 현대산업에서 중요하고 대체하기 어렵다. 따라서 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄 및 티타늄 등은 산업 분야에서 폭넓은 응용 분야를 가지고 있다. 따라서 이러한 물질이 초소수성이 되면 우리의 삶과 산업 분야에 더 유용하게 활용될 수 있다. 금속재료를 이용하여 초소수성 표면을 만들기 위해 최근 많은 연구자가 Pulse laser 등을 사용하여 표면 가공을 수행한 다음 후처리를 하여 젖음성 개선하였다. 레이저 가공 직후, 금속 표면은 친수성을 가진다.

이후 단순히 오랜 시간 공기 중에 두는 것으로 친수성 금속 표면은 소수성 또는 초소수성이 될 수 있다 [42-45]. 그러나 각각의 금속재료마다 레이저 가공 후 공기 중에 두었을 때 친수성에서 초소수성 표면으로 변하는 시간은 각기 다르다. 결과적으로, Nanosecond and Picoseconds laser 가공된 알루미늄은 약 30 일에서 40 일 정도의 시간이 지난 후에 초소수성으로 변했다 [46, 47]. 그리고 구리나 황동은 Nanosecond laser 가공 후 약 11 일에서 14 일이 지난 후에 초소수성이 되었다 [48, 49]. 또, 티타늄은 Nanosecond laser 가공 후에 약 30 일 정도의 시간이 지난 후 초소수성이 되었다 [50]. 끝으로 스테인리스 스틸은 Femtosecond laser 가공 후 다른 재료에 비해 더 오랜 시간인 약 52 일에서 60 일 정도의 시간이 지난 후에 초소수성이 되었다 [51, 52]. 레이저 가공 후 초소수성 표면이 되기까지 오랜 시간이 걸리는 문제를 개선하기 위해 보일링(Boiling), 열처리(Heat treatment), 코팅(Coating) 등 다양한 방법이 시도되고 있다. Chi-Vinh Ngo 의 실험에 따르면 보일링과 오븐에서 열처리 비교실험에서 보일링 후에는 초친수에 가까운 결과를 보였고, 오븐에서 열처리 후에는 초소수성을 보임을 알 수 있었다. 또한, 보일링으로 후 처리된 시편은 60 일의 시간이 흘러도 친수성 정도에 그치는 것으로 나타났다 [53-55]. 또 최근에는 금속 재료가 아닌 3D 프린팅 기술을 이용해 초소수성 표면을 만드는 사례가 늘고 있다. 그 중 Kyong-Min Lee 의 실험을 보면 PLA 재료를 이용하여 선형 구조(Line pattern), 구멍 구조(Hole pattern), 격자 구조(Grid pattern)로 3D 프린팅 하였고, 출력물을 소수성 나노 실리카와 메틸에틸케톤으로 만든 코팅재로 딥 코팅 하여 초소수성 표면을 만든 사례가 있다 [56, 57]. 그러나 이런 코팅 방법은 몸과 환경에 유해한 화학물질을 사용하기에 다른 방면에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

1.5 알루미늄 합금과 알루미늄 합금의 부식(Aluminum alloy and Corrosion of aluminum alloy)

알루미늄 합금은 공업 재료 중에서 널리 사용되는 재료 중 하나이다. 알루미늄 합금의 장점은 자연에서 쉽게 구할 수 있고, 쉽게 가공할 수 있고, 낮은 비중, 높은 강성, 높은 전도성을 가진다는 것이다. 따라서 Figure 6 처럼 알루미늄 합금은 항공우주, 주방용품, 스포츠, 운송 및 민간사업에 다양하게 사용된다 [58]. 특히 본 실험에는 알루미늄 합금 중 6061/T651을 사용하였다. 6xxx 알루미늄 합금은 항공 우주 산업(비행기기체 표면 및 기타 응용 분야) 및 자동차 산업(차체 패널 및 범퍼용)에 많이 사용된다. 6xxx 알루미늄 합금의 장점에는 중간 정도의 강성, 성형성, 용접성, 내부식성 및 저렴한 비용이 있다. 특히, 6xxx 알루미늄 합금의 내식성은 2xxx 및 7xxx 알루미늄 합금보다 우수하다. 또한, 6xxx 알루미늄 합금은 2xxx 및 7xxx 알루미늄 합금보다 저렴한 비용으로 항공 산업에서 특히 많이 이용되고 있다. 또한, 6xxx 합금은 열처리할 수 있기 때문에 자동차 산업에서 사용되는 도장 - 소성 시에 강화될 수 있다 [59]. 이런 알루미늄 합금은 건조하고 염분이 없는 조건에서 얇은 알루미늄 산화 층을 형성한다. 이 알루미늄 산화 층은 추가 부식을 억제할 수 있다. 그러나 이 얇은 알루미늄 산화 층은 습하고 염분이 있는 환경에서 부식 및 오염되기 쉽다 [62, 63]. 실제 부식의 사례는 Figure 7을 통해확인할 수 있다.



Figure 6. Applications of aluminum alloy [60, 61].



Figure 7. Examples of aluminum alloy corrosion [64-67].

1.6 연구 목표(Research objective)

본 연구는 크게 두 가지 목표를 가지고 있다. 첫째, 레이저 가공을 통해 만들어진 알루미늄 금속재료가 공기 중에 초소수성에 도달하는 데 오랜 시간이 소요되는 단점을 보완하기 위하여 열처리 기술을 이용하여 빠르고, 환경친화적이고, 간단한 공정으로 초소수성 표면을 제작할 것이다. 둘째, 제작된 초소수성 표면을 이용하여 습하고 염분이 있는 환경에서 알루미늄 합금의 부식 저항을 높일 것이다. 최적의 조건을 찾기 위해 다양한 레이저 파워와 Step size를 사용할 것이고, 그에 따른 부식 성능을 평가할 것이다. 그에 따른 간략한 정리는 Figure 8에 나와 있다.

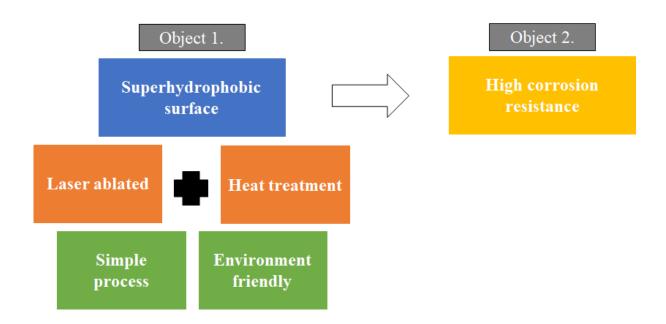


Figure 8. Research objective.

2. 실험(Experiment)

2.1 실험 준비(Sample preparation)

실험에 사용된 재료는 알루미늄 합금 6061/T651을 사용하였다(Al 95.85~98.56%, Silicon 0.4~0.8%, Iron 0~0.7%, Copper 0.15~0.4%, Manganese 0~0.15%, Magnesium 0.8~1.2%, Chromium 0.04~0.35%, Zinc 0~0.25%, Titanium 0~0.15%, Other elements 0~0.15%, The Mingtai Industry Corporation, China). 본 연구에 사용한 알루미늄 합금의 크기는 25mm x 25mm 면적과 5mm 두께를 가지는 재료를 사용하였다. 모든 재료는 가공 전 세척을 진행하였고, 세척을 위해 Ultrasonic cleaner를 사용했다. 세척에 사용된 액체는 Acetone, Ethanol, DI water 총 3가지이다. 세척 시간은 액체마다 5분씩 진행하고, 모든 액체로 세척 후에는 24시간 동안 상은에서 건조하였다. 세척에 사용한 Ultrasonic cleaner와 3개의 액체의 실물 사진은 Figure 9에 나와 있다.



Figure 9. Images of some items for cleaning, (a) Ultrasonic cleaner, (b) Acetone, (c) Ethanol (d) DI-water.

2.2 공정 과정 및 시스템(Fabrication process and system)

공정은 레이저, 열처리 가공을 거쳐서 제작되었다. 일련의 공정도는 Figure 10에 정리되어있다. 먼저 레이저 가공을 위하여 3-axis stage 위에 알루미늄 합금재료를 올렸고, 격자 구조를 만들기 위하여 Stage를 제어하였다. 실험에 사용된 레이저는 Q-switched ND:Yad Nanosecond pulsed laser를 사용하였고 시스템의 레이저는 20kHz에서 최대 3W까지의 레이저 파워를 낼 수 있으며, 이미 이 종류의 레이저는 많은 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 또한, 이 레이저를 이용하여 비교적 큰 버를 만들 수 있다. 수많은 버들이 합쳐져 거친 표면과 Micro 구조를 이루게 된다. 또한, 이 버들로 인해 물방울이 표면에 닿는 면적이 최소화된다. 실제 레이저를 가공한 면적은 15mm x 15mm이며, 레이저 파워는 0.125, 0.25, 0.375W를 사용하였다. 그리고 step size는 50, 100, 150, 200μm의 가공조건을 사용하였다. 레이저 가공조건은 Table 1에 정리되어 있다. 레이저 시스템은 Figure 11과 같이 구성되어 있으며 레이저 소스로부터 총 세 개의 거울을 사용하여 레이저의 방향을 조절하였고, 레이저는 기본적으로 27A로 설정하였고, 레이저 파워는 Attenuator를 이용하여 조절하였다. 사용한 Focusing lens는 이론적으로 5μm 크기로 레이저를 소스를 모아서 가공할 수 있다. 레이저 부품에 관한 상세한 설명은 Table 2에 나와 있다. Step size는 컴퓨터의 3D-Stage 프로그램을 이용하여 설정하였고, 또한, 모든 시스템이 자동으로 작동할 수 있도록 컴퓨터 코딩을 이용하여 레이저 시스템과 3D-Stage를 제어하였다. 레이저 가공 직후의 알루미늄 합금의 표면은 Figure 10과 같이 친수성을 보인다. 이를 빠르게 Aging 시키기 위하여 오븐을 이용하여 레이저 가공된 알루미늄 합금을 열처리했다. 열처리에 사용된 오븐은 Commercial oven(IN-64Vo, iNexus Inc., Korea)을 사용하였다. 그리고 오븐 온도는 200℃로 설정하였고, 6시간 동안 열처리하였다. 오븐 온도와 시간은 같은 연구실 연구원의 이전 결과를 참고하였다 [68].

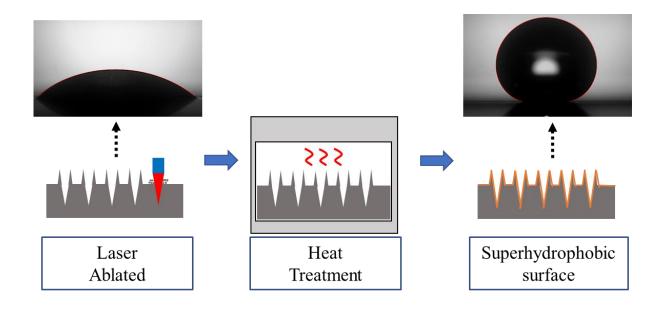


Figure 10. Fabrication process to make superhydrophobic surface.

Table 1. Laser processing conditions.

Laser processing conditions		
Kinds of Condition	Values	
Processing Area(mm ²)	15 x 15	
Laser power(W)	0.125, 0.25, 0.375	
Step size(μm)	50, 100, 150, 200	

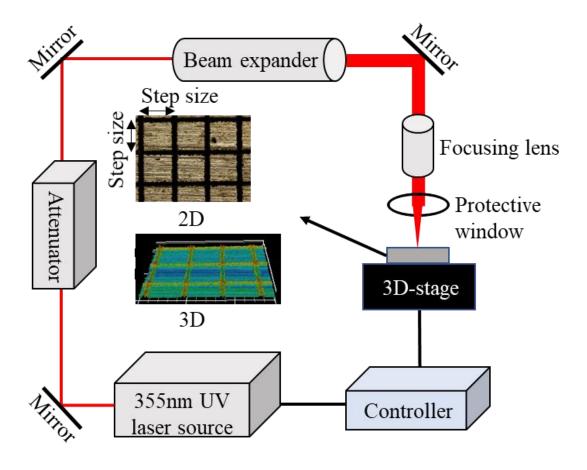


Figure 11. Schematic of a nanosecond pulsed laser ablation system.

Table 2. Specification of laser system parts.

Laser system specification				
Name of part	Model	Specification		
Laser source	AWAVE-355-3W-20k	- Wavelength: UV 355nm - Pulse width: <20ns at 20kHz - Laser power: >3 Watt at 20kHz - Diode-Pumped Q-Switched Nd: YAG Laser		
Attenuater	Qbtec-MSL·355			
Beam expander	BEX-355-X1	- 5X at 355nm - Input CA: 8mm - Output CA: 28mm		
Line laser mirror	NB1-K08	- Damage threshold 3.5J/cm², 10ns, 10Hz		
Focusing lens	LMU-3X-UVB	- 3X, 240-360nm, NA = 0.08		

2.3 표면 특성(Surface characteristic)

제작된 표면의 표면 형상을 관찰하기 위하여 3D Confocal microscopy(VK-X200 series, Keyence, Japan)을 사용하였다. 3D Confocal microscopy는 20배율의 현미경을 이용하여 관찰하였고, 이를 이용해 2D, 3D images를 얻을 수 있고, 버의 형상 또한 확인할 수 있다. 그리고 표면의 젖음성을 확인하기 위하여 Contact angle meter(SmartDrop, Femtofab Co. Ltd., Korea)를 사용하여 CA와 SA 측정 진행하였다. CA와 SA 측정을 위해서 11μL의 물방울을 사용하였다. SA 측정을 위해 1.6% tilting speed를 사용하였고, 모든 시편은 CA와 SA를 각각 3회씩 측정하여 평균값을 냈다. 사용한 두 장비의 실물 사진은 Figure 12에 나와 있다.

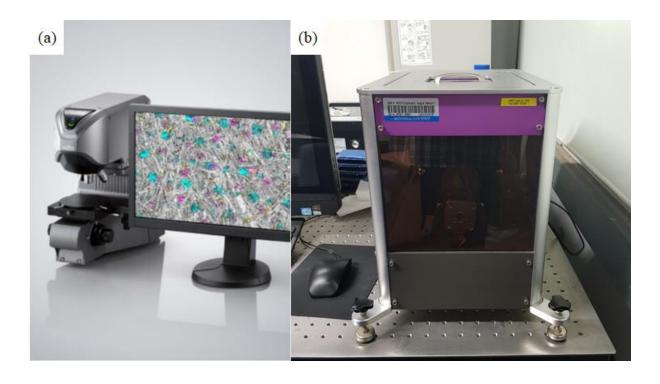


Figure 12. Surface analysis tool, (a) 3D confocal microscopy, (b) Contact angle meter.

2.4 부식 저항 실험(Corrosion resistance test)

부식 실험으로 저항성은 전기 화학적인 결정되기 때문에 연구에서는 Electrochemical workstation(CS350, WUHAN Corrtest instruments CO, Ltd., China)을 이용하여 부식 저항 실험을 진행하였다. 실물 사진은 Figure 13에 나와 있다. 이 장비는 a fast digital function generator, data acquisition circuitry, a potentiostat and a galvanostat 와 같은 기능이 있다. 또한, 안정적이고, 높은 성능을 내며, 정확성 또한 가진다. 그렇기에 이 장비는 부식, 배터리, 전기화학 분석, 센서, 친환경 등 광범위한 분야에 사용될 수 있다. 실험에는 3.5 w.t% NaCl 수용액을 사용하였고, 수용액을 만들기 위해 DI-water와 NaCl을 400rpm, 30℃에서 30분 동안 섞었다. 부식 저항 실험 동안 알루미늄 합금재료는 지름 1cm의 면적에 노출되었다. 실험에는 Working, counter, SCE reference electrode 이렇게 총 세 개의 전극을 Electrochemical workstation과 Corrosion cell에 연결하여 사용하였다. 실험에는 Linear sweep voltammetry 방법을 사용하였고, Polarization curves를 얻기 위해 실험 조건으로

10mV/s의 Scan rate를 사용하였고, Potential(V)의 범위를 -1.6 ~ 0V로 지정하였다. Working electrode에서 산화 반응이 일어나고, 이 과정이 모니터링된다. 그리고 Working electrode와 Reference electrode 사이에 Potential이 인가되고 이에 따라 Potentiostat에 전류가 측정된다. Counter electrode를 사용하므로 회로가 완성되고, Working electrode의 균형을 맞춰주는 역할을 한다. 또한, 산화/환원 반응에 따라 전류 방향이 바뀌게 된다. Polarization curves는 Anodic, Cathodic, Cyclic의 3가지 형태가 있다. 실험에 사용된 형태는 Anodic과 Cathodic이 모두 있는 Cyclic polarization이다. 실제 Polarization curves에서 Anodic과 Cathodic이 만나 아래로 처지는 점의 의미는 산화/환원 반응이 발생하는 지점이다 [69]. 실험에 사용한 부속 장치들은 Figure 14에 정리되어 있고, Figure 15에서 부식 저항 실험의 개략도를 확인할 수 있다. 실험으로 얻어진 Polarization curves에서 corrosion potential (E_{corr})와 corrosion current density (Icorr)를 얻기 위하여 Tafel plot을 사용하여 값을 구하였다. Electrochemistry의 주요 법칙 중 하나인 Tafel law는 1905년에 Bockris와 Reddy에 의해 만들어졌다. Tafel law에 따르면, 이는 경험적으로 관찰되었고, Electrochemistry에서 전류 밀도의 대수는 전극 전위(개방 회로 잔류 전위로부터 제거된 전위)에 따라 선형적으로 변화한다. 그러나 부식 반응과 관련된 Tafel law의 평가는 몇몇 후속 연구로 개발되었다. 전극 공정 전극 표면에서의 느린 반응(활성화 분극), Eyring et al.의 절대 반응 속도이론의 적용은 잘 알려진 Butler-Volmer 방정식을 만드는 기반이 되었다. 이 방정식은 순 전류밀도를 단일 전극 공정, 예를 들어 Fe \rightarrow Fe²⁺ + 2e⁻는 Electrode potential, $E: i = i_o[exp\left(\frac{\alpha_a zF}{RT}\right)(E-E_0) - E_0]$ $exp\left(\frac{\alpha_c zF}{RT}\right)(E-E_0)$]가 된다. i_0 는 equilibrium potential E_o 에서 exchange current density(순방향 또는 역방향 half-cell 반응 비율)이다. α_a , α_c 는 각각 anodic, cathodic charge transfer coefficients이고, $(E-E_o)$ 는 over voltage value, z는 the number of electrons, F는 Faraday constant(96485 C mol⁻¹), R은 gas constant(8.31 J K⁻¹ mol⁻¹), 그리고 T는 absolute temperature이다 [70].

Front panel



Rear panel



Figure 13. Electrochemical Workstation.

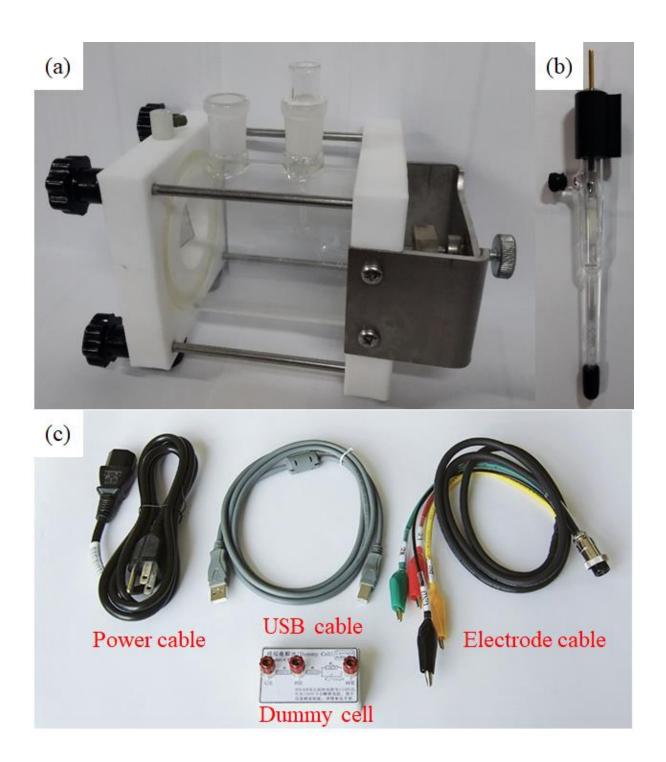


Figure 14. Corrosion test tools (a) Corrosion test cell, (b) SCE reference electrode, (c) Cables and Dummy cell.

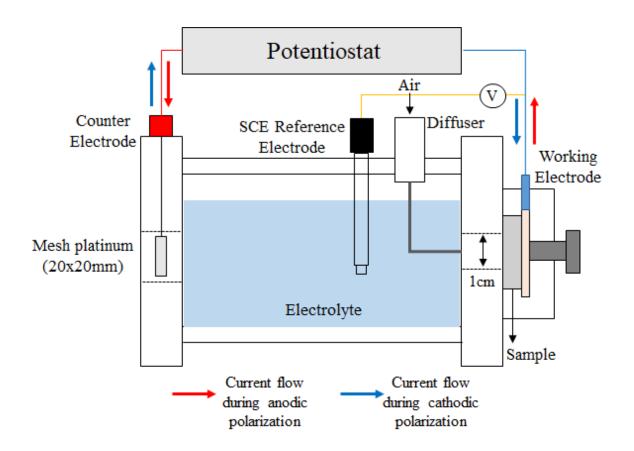


Figure 15. Schematic of a corrosion resistance test machine and tool.

3. 결과(Result)

3.1 표면 형상(Surface morphology)

레이저 가공과 후처리로 제작된 알루미늄 합금재료는 일정한 Step size 를 가진 격자구조(Grid pattern)로 만들어졌다. Figure 16 (a-c)는 50μm step size 로 제작되었다(a: 0.125W, b: 0.25W, c: 0.375W). 가공된 표면 중 가장 조밀한 격자구조를 보이며 레이저 파워가커짐에 따라 다소 구조가 흐리게 보인다. Figure 16 (d-f)는 100μm step size 로 제작되었다(d: 0.125W, e: 0.25W, f: 0.375W). 50μm step size 의 표면과 비교해 보면 더 명백한 격자구조가보인다. Figure 16 (g-i)는 150μm step size 로 제작되었다(g: 0.125W, h: 0.25W, i: 0.375W). 마지막으로 Figure 16 (j-l)은 200μm step size 로 제작되었고(j: 0.125W, k: 0.25W, i: 0.375W), 다른 Step size 보다 가장 큰 격자구조를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Figure 17-20 에는 Confocal microscopy 3D images 와 그에 따른 버의 형상을 확인할 수 있다. 버의 높이는 레이저 파워에 따라 유사한 경향을 보였고, 0.125W 에서 평균 5.8μm, 0.25W 에서 평균 11.3μm, 0.375W 에서 평균 12.5μm 의 버의 높이를 가짐을 확인할 수 있었다. 버 높이에 대한 정리는 Table 3 에 정리되어 있다.

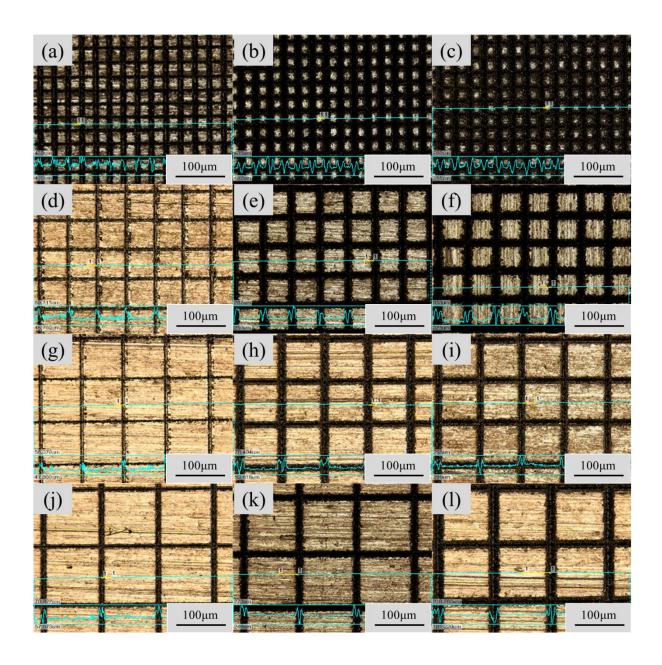


Figure 16. Confocal microscopy 2D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) 50 μ m, (d-f) 100 μ m, (g-i) 150 μ m, (j-l) 200 μ m; (a, d, g, j) 0.125W, (b, e, h, k) 0.25W, (c, f, i, l) 0.375W.

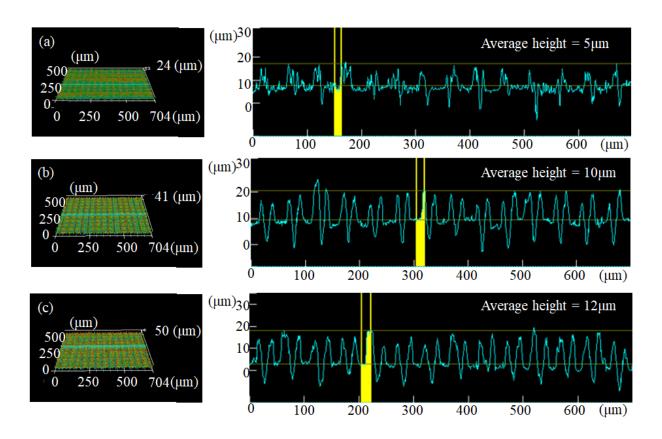


Figure 17. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) $50\mu m$; (a) 0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W.

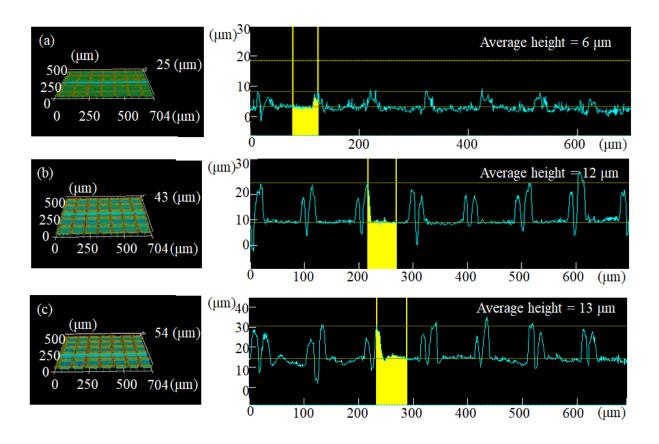


Figure 18. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) $100\mu m$; (a) 0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W.

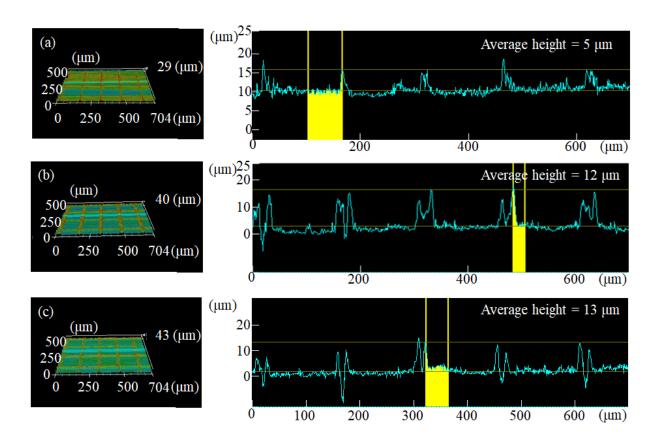


Figure 19. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) $150\mu m$; (a) 0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W.

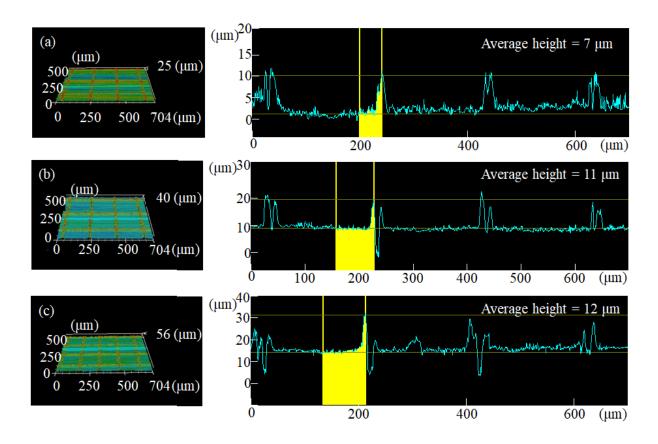


Figure 20. Confocal microscopy 3D images of laser-ablated aluminum alloy surfaces: (a-c) $200\mu m$; (a) 0.125W, (b) 0.25W, (c) 0.3W.

Table 3. Burr height of all surfaces and its average height

Burr height(μm)		Step Size				Average
		50μm	100µm	150µm	200µm	Average
_	0.125W	5	6	5	7	5.8
Laser Power	0.25W	10	12	12	11	11.3
1 ower	0.375W	12	13	13	12	12.5

3.2 표면의 젖음성(Surface wettability)

격자구조로 레이저가공을 하고 6 시간의 열처리 후 이 표면들이 초소수성을 가지는 것을 확인하기 위하여 Contact angle meter 를 활용하여 CA와 SA 측정을 진행하였다. CA를 측정한 접촉각 사진은 Figure 21에 나타나 있다. 모든 조건에서 150°이상의 CA를 가졌고, 평균 약 167°정도의 CA를 가짐을 알 수 있었다. CA와 SA의 결과 그래프는 Figure 22에서 확인할 수 있다. Figure 22(a)에 나타난 CA 그래프 대부분 편차가 적었고 평균값 167°의 CA 값과 유사하게 나타났다. 그러나, Figure 22(b)에 나타난 SA 결과는 CA와 달리 0.125W에서 Step size에 따라 분명히 다른 결과를 보였다. 그래프를 보면 0.125W중 50, 100μm와 같이 비교적 작은 Step size에서 작은 SA 결과를 가졌고, 비교적 큰 150, 200μm Step size에서 상대적으로 큰 SA 결과를 가졌다.

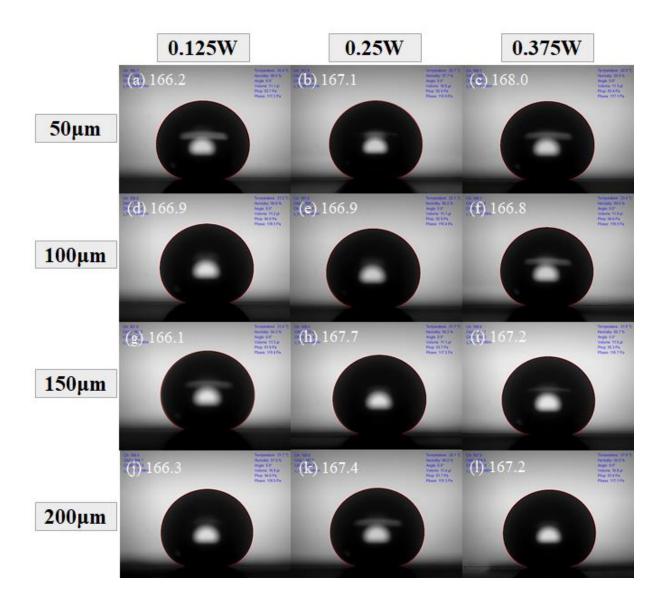


Figure 21. Images of water droplet contact angle: (a-c) $50\mu m$ step size, (d-f) $100\mu m$ step size, (g-i) $150\mu m$ step size, (j-l) $200\mu m$ step size; (a, d, g, j) 0.125W, (b, e, h, k) 0.25W, (c, f, i, l) 0.375W.

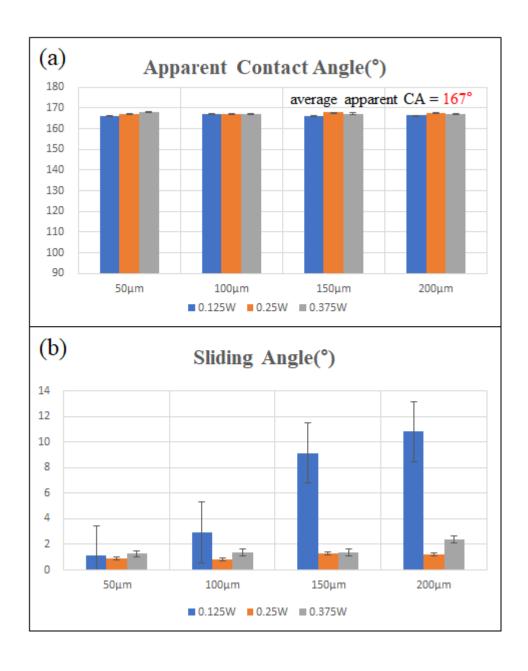


Figure 22. Wettability on the superhydrophobic aluminum alloy surface (a) apparent contact angle, (b) Sliding angle.

3.3 부식 특성(Corrosion characteristic)

Potentiodynamic polarization curve는 알루미늄 합금으로 제작된 초소수성 표면이 부식 성능에 미치는 영향을 알아보기에 유용한 방법이다. 부식 성능에 뛰어난 표면은 낮은 Corrosion current density(I_{corr})와 높은 Corrosion potential(E_{corr})를 가진다 [71]. 3.5 wt. % NaCl 용액에서 측정된 Corrosion potential과 Corrosion current density의 변화를 Figure 23-26의 potentiodynamic polarization curve를 통해 확인할 수 있다. Figure 23에 나타난 50μm step size의 결과는 모두 가공하지 않은 표면보다 초소수성 표면이 부식 성능이 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 그러나 50µm를 제외한 다른 결과에서는 0.125W의 초소수성 표면이 가공하지 않은 표면보다 부식 성능이 떨어짐을 알 수 있었다. 특히나 Figure 26에 나타난 200μm의 경우는 초소수성 표면 모두 가공되지 않은 표면보다 부식 성능이 떨어짐을 확인할 수 있었다. 좀 더 정확한 분석을 위하여 Tafel extrapolation method를 이용하여 E_{corr} 와 I_{corr} 값을 구하였다. 그 결과는 Table 4에 정리되어있다. 이해를 돕기 위해 가공되지 않은 표면보다 부식 성능이 우수하면 파란색으로 영역을 표시하였고, 반대로 부식 성능이 떨어지면 빨간색으로 표시하였다. 먼저, Current density 결과를 보면, 모든 조건에서 가공하지 않은 표면(4.89E-06)보다 부식 성능이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 전체 Icor의 평균은 약 1.76E-07의 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 그러나, Corrosion potential은 Current density와는 다소 다른 경향을 보였다. 가공하지 않은 표면은 -0.86V의 값을 가졌지만, 빨간색으로 표시한 총 5개의 영역에서 부식 성능이 떨어짐을 확인할 수 있었다. 해당 영역은 100μm, 150μm step size의 0.125W에서 그리고 200μm step size 모든 레이저파워에서 나타났다. 가장 낮은 Corrosion potential 값은 150μm의 0.125W의 경우에서 -1.17V의 값으로 나타났다. 반면에 50μm Step size 경우는 모두 부식 성능이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

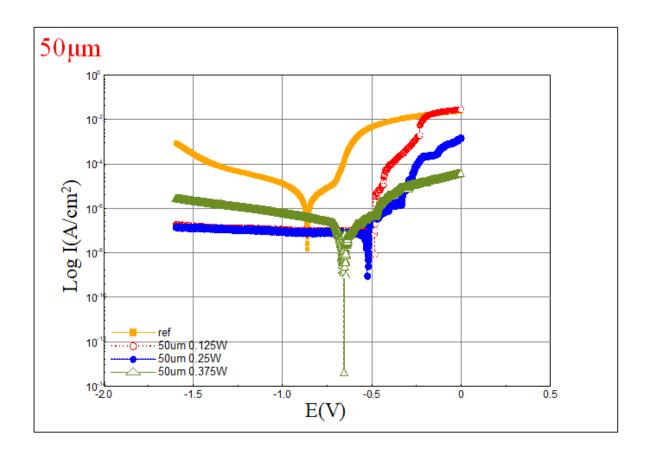


Figure 23. Potentiodynamic polarization curves of untreated and 50µm step size superhydrophobic aluminum alloy surfaces, Yellow line is untreated surface, red line is 0.125W surfaces, blue line is 0.25W surfaces, green line is 0.375W surfaces.

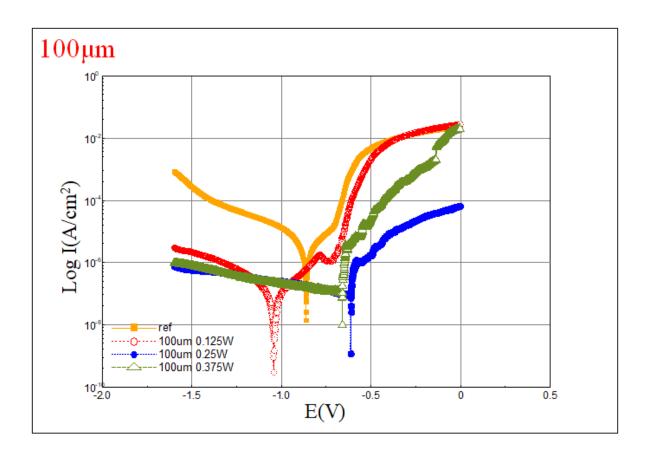


Figure 24. Potentiodynamic polarization curves of untreated and 100μm step size superhydrophobic aluminum alloy surfaces, Yellow line is untreated surface, red line is 0.125W surfaces, blue line is 0.25W surfaces, green line is 0.375W surfaces.

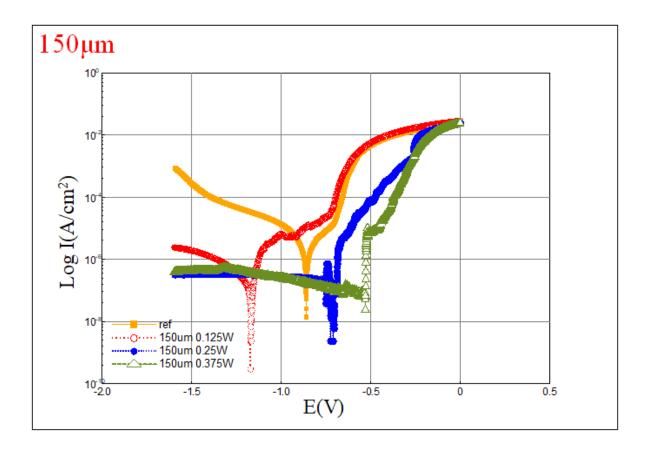


Figure 25. Potentiodynamic polarization curves of untreated and 150µm step size superhydrophobic aluminum alloy surfaces, Yellow line is untreated surface, red line is 0.125W surfaces, blue line is 0.25W surfaces, green line is 0.375W surfaces.

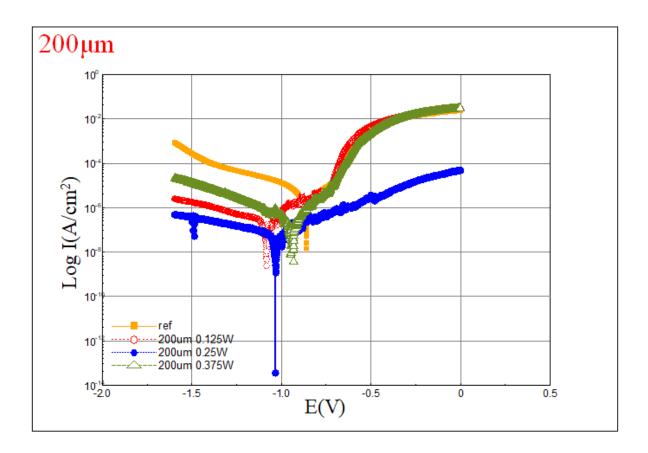


Figure 26. Potentiodynamic polarization curves of untreated and 200µm step size superhydrophobic aluminum alloy surfaces, Yellow line is untreated surface, red line is 0.125W surfaces, blue line is 0.25W surfaces, green line is 0.375W surfaces.

Table 4. Corrosion potential(E_{corr}) and current density(I_{corr}) by Tafel plot method.

Density(A/Cm ²)		Step Size				
		50μm	100µm	150µm	200μm	
Laser Power	0.125W	9.95E-08	7.90E-08	1.67E-07	5.41E-07	
	0.25W	9.65E-08	1.67E-07	8.58E-08	2.64E-07	
	0.375W	1.51E-07	1.63E-07	1.14E-07	1.81E-07	
Untreated sample = 4.89E-06						



Potential(V)		Step Size				
		50µm	100µm	150µm	200μm	
Laser Power	0.125W	-0.48	-1.04	-1.17	-1.08	
	0.25W	-0.52	-0.61	-0.71	-1.03	
	0.375W	-0.65	-0.66	-0.53	-0.93	
	-	Untreated	sample = -(0.86		

4. 토의(Discussion)

초소수성 표면의 분석을 위해 선행 연구자들은 많은 분석 도구를 이용하여 분석을 진행하였다. 대표적인 방법들로는 XRD(X-Ray Diffraction), Point EDS(Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy), FESEM(Field Emission Scanning Microscopy), FT-IR(Fourier Transform Infrared) 등을 사용하고 있었다. 그러나 본 실험에서는 위와 같은 표면 분석을 진행하지 못하여 연구실 선임연구자의 Aluminum 결과를 참조하였다. EDS 분석을 통하여 화학적 조성의 변화를 확인할 수 있었다. C, O, Al 등 다양한 화학물질이 검출되었는데, 특히 C의 함유량이 레이저 가공 후에는 평균 1.5%에서 6시간 동안의 열처리 후에는 13.64%로 많이 증가하였다. 상대적으로 O와 Al의 함유량은 다소 감소하였다. XRD 분석에서는 레이저가공 후와 열처리 후를 비교했을 때, 특별한 구조적 변화를 확인할 수 없었다. 그리고 FT-IR 분석 또한 레이저가공 후와 열처리 후를 비교했을 때, 특별한 구조적 변화를 확인할 수 없었다. 그리고 FT-IR 분석 또한 레이저가공 후와 열처리 후를 비교했을 때, 열처리 후에 새로운 화학물질(hydrophobic -CH₃, -CH₂-)이 검출됨을 알 수 있었다. 이로써 레이저가공 직후 친수성이었던 표면이 6시간의 열처리를 통하여 C양의 증가로 새로운 화학조성으로 초소수성 표면이 될 수 있는 것을 알 수 있었다. 이로써 레이저 가공을 통해 계층구조를 가진 거친 표면을 얻을 수 있고, 열처리로 낮은 표면 에너지를 가진 표면 제작을 할 수 있는 것을 알 수 있었다. [62].

초소수성 표면의 부식 저항 실험의 결과는 SA 결과와 비교하여 분석할 수 있었다. Figure 27에서 확인할 수 있듯이 50μm step size의 SA는 모두 2° 이하의 아주 작은 값을 가졌다. 좋은 초소수성 표면일수록 큰 CA와 작은 SA를 가지므로 상대적으로 모두 작은 SA를 가진 50μm step size 결과에서 Corrosion potential의 값도 가공하지 않은 표면의 값(-0.86V)보다 모두 큰 값을 가져 부식 성능이 향상되었음을 알 수 있었다. 다른 Step size에서는 0.125W 경우 즉 비교적 작은 레이저 파워로 가공하였을 때, 상대적으로 큰 SA를 가졌고 이는 곧 큰 Corrosion potential 결과로 이어져 부식 성능이 떨어지는 것을 알

수 있었다. 그러나 200μm 결과는 예외적으로 0.25W, 0.375W에서는 작은 SA 값을 가졌음에도 불구하고, 낮은 Corrosion potential 값을 가졌다.

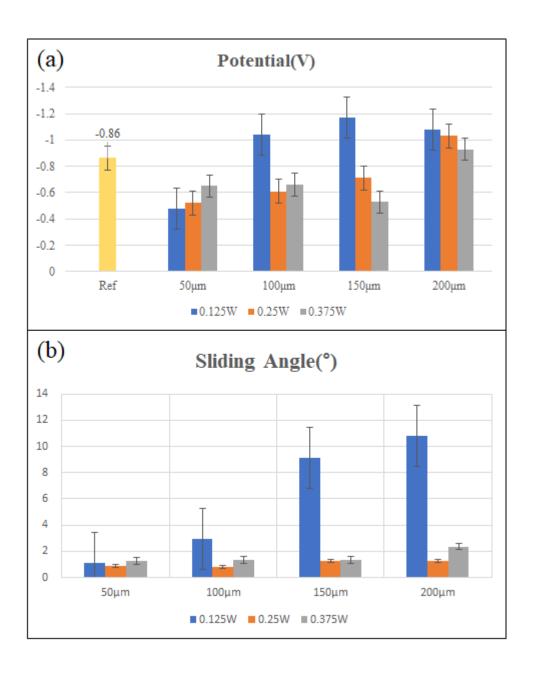


Figure 27. (a) Graphs of corrosion potential results, (b) Graphs of sliding angles.

Table 5의 예시로 부식 성능 향상 및 하락 이유를 확인할 수 있다. 50μm step size와 같이 상대적으로 조밀한 구조에서는 부식 저항 실험 후에도 레이저 파워에 상관없이 버 아래 표면까지 물이 도달하기 어려워 부식 성능이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 그러나 200μm step size와 같은 상대적으로 큰 격자구조에서는 부식 저항 실험 후 레이저 파워에 상관없이 버 아래 표면까지 물이 도달하여 부식 성능이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 가공하지 않은 표면은 부식 성능실험 전, 후 특별한 젖음성의 변화는 확인할 수 없었다.

Table 5. Wetting state of after corrosion test.

After corrosion test Wetting state		Step Size			
		50μm	200μm		
Laser	0.125W				
Laser Power	0.375W				
Untreated surface					

또한, 부식 저항 실험 후 CA 와 SA 를 재측정하였다. Figure 28 결과를 보면 먼저, CA 결과는 부식 성능이 향상되었던 50µm step size 결과에서 0.125W 의 경우는 소폭 CA 가 감소하였다. 그러나 아직 150°에 근접한 결과를 보였다. 0.375W 경우에는 아직 167° 정도의 높은 CA 를 가졌다. 반면에 200µm step size 는 0.125W 에서 114° 정도의 CA 를 0.375W 는 137° 정도의 CA 를 가져 소수성 정도의 CA 를 가지게 되었다. 그리고 SA 결과는 부식 저항 실험 후, 50µm step size, 0.375W 의 경우만 여전히 10° 이하의 우수한 SA 값을 가졌고, 나머지의 경우엔 SA 값이 측정되지 않았다.

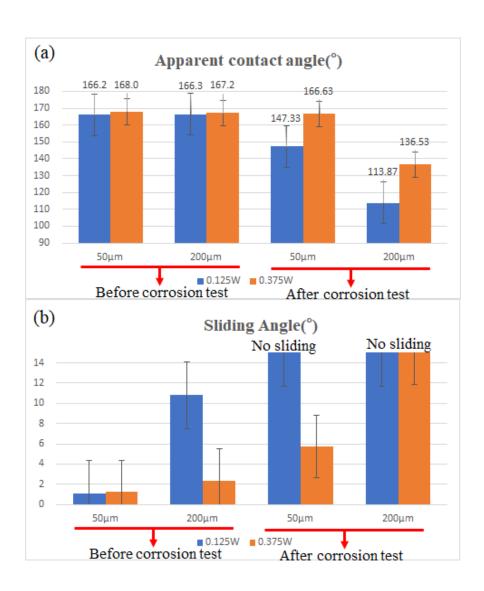


Figure 28. Graphs of water droplet apparent (a) contact angles of before & after corrosion test (b) sliding angles of before & after corrosion test.

그리고 Figure 29 를 보면 부식 성능 실험 후 표면의 변화를 확인할 수 있다. 실험 후 Figure 29 (c) 50μm step size 의 0.375W 표면을 제외한 대부분 표면에서 여러 개의 점이 찍힌 듯한 현상이 나타났다. 이를 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 Confocal microscopy 로 부식 성능 실험 후의 표면을 관찰하였고, 그 사진들은 Figure 30-34 에 정리되어있다. Figure 30 (a)를 보면 가공하지 않은 알루미늄 합금 표면의 여러 곳이 검게 변한 곳을 확인할 수 있다. 이는 Figure 30 (b), (c)에서 검게 변한 부분 중 움푹 파인 듯한 형상을 확인할 수 있다. 이는 부식으로 인해 표면이 변형된 것을 알 수 있다. Figure 31 에는 50μm step size, 0.125W 의 표면을 관찰한 사진이 있다. Figure 31 (a)를 보면 찾기 힘들 정도로 일부분만 검게 변한 것을 확인할 수 있다. 그리고 Figure 31 (c)에 부식의 미세한 영향으로 표면이 약간 움푹 파인 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 32 에는 50µm step size, 0.375W 표면을 관찰한 사진이 있다. 부식 성능 실험 후에도 특별한 표면 변화가 없었고, 부식 성능이 우수함을 알 수 있었다. 그다음으로 Figure 33 에서 200µm step size, 0.125W 표면의 관찰 결과를 볼 수 있다. 전체적으로 부식에 심각한 영향을 받은 것을 확인할 수 있고, 부식으로 새로운 형태의 결정이 생성된 것을 확인할 수 있다. 마지막으로 Figure 34 에서는 200μm step size, 0.375W 표면의 관찰 결과를 볼 수 있다. Figure 34 (a)에서 전반적으로 부식에 영향을 받았음을 알 수 있고, Figure 34 (c)에서 부식으로 움푹 파인 곳과 새로운 결정이 형성된 곳이 있는 것을 알 수 있었다. 그러므로 이 또한 부식에 큰 영향을 받았음을 알 수 있다. 이로써 상대적으로 작은 Step size 와 큰 레이저 파워를 이용하는 것이 부식 성능 향상에 도움이 된다는 것을 알 수 있었다.

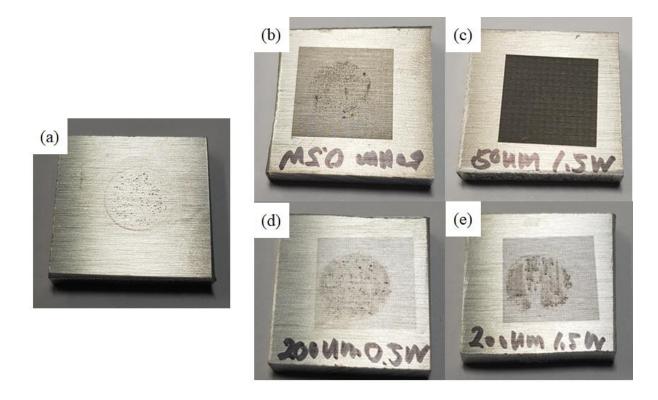


Figure 29. Surface images after corrosion test (a) untreated sample, (b) $50\mu m$ step size with 0.125W, (c) $50\mu m$ step size with 0.375W, (d) $200\mu m$ step size with 0.125W, (e) $200\mu m$ step size with 0.375W

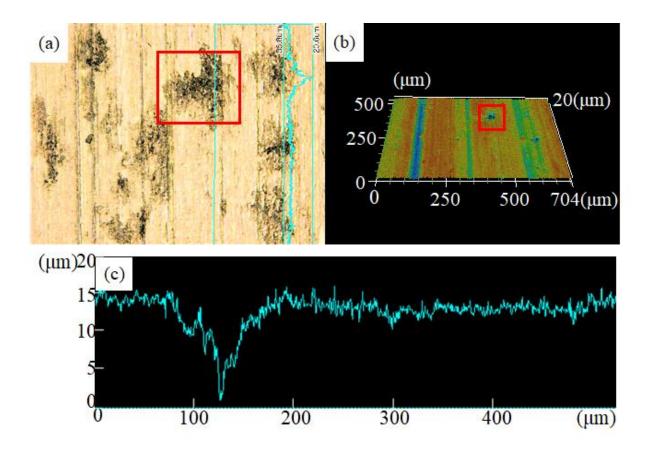


Figure 30. Confocal microscopy images of untreated surface after corrosion test (a) 2D image, (b) 3D image, (c) burr shape.

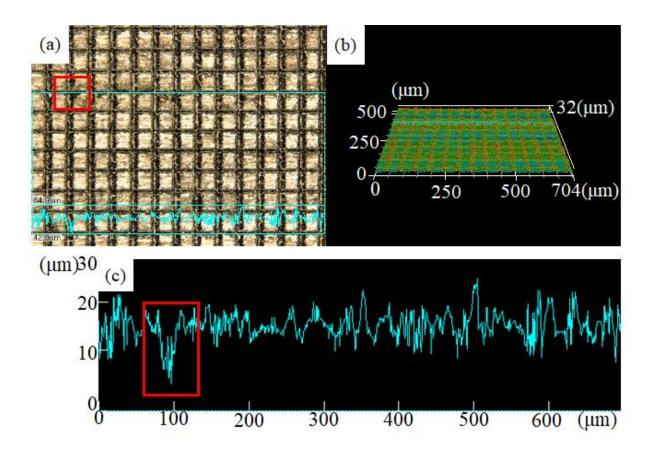


Figure 31. Confocal microscopy images of 50µm step size with 0.125W after corrosion test (a) 2D image, (b) 3D image, (c) burr shape.

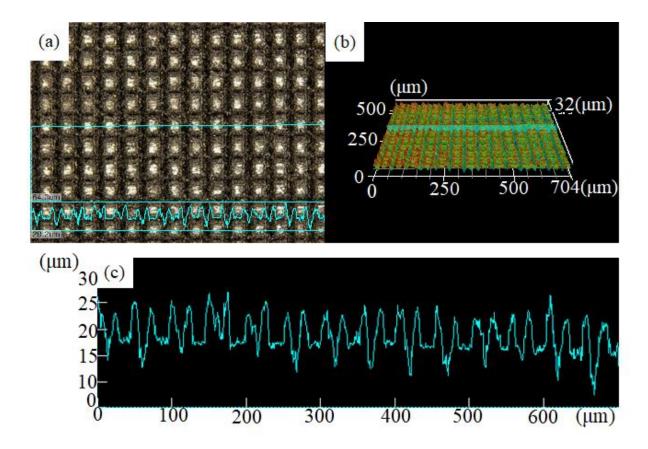


Figure 32. Confocal microscopy images of $50\mu m$ step size with 0.375W after corrosion test (a) 2D image, (b) 3D image, (c) burn shape.

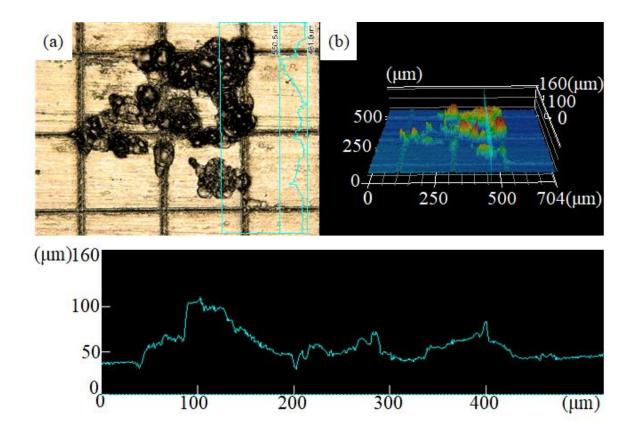


Figure 33. Confocal microscopy images of 200µm step size with 0.125W after corrosion test (a) 2D image, (b) 3D image, (c) burr shape.

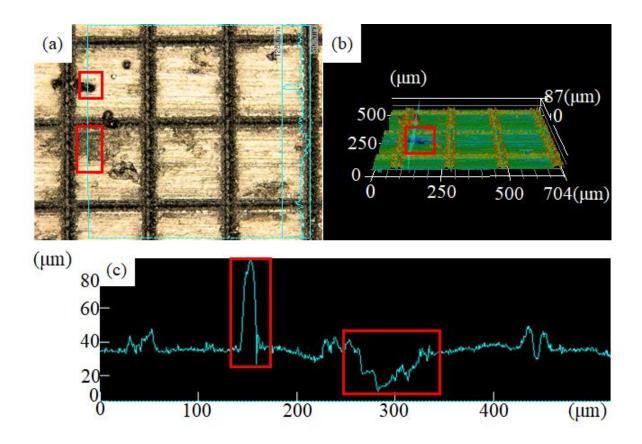


Figure 34. Confocal microscopy images of 200µm step size with 0.375W after corrosion test (a) 2D image, (b) 3D image, (c) burr shape.

5. 응용 가능성(Potential application)

앞에 장에서는 알루미늄 합금 표면의 단순히 표면과 접촉하는 사진만을 다루었다. 그러나 초소수성 표면의 젖음성을 이용하여 다양한 응용 분야에 활용 가능성을 알아보기 위해서는 좀 더 구체적인 성능 테스트가 필요하였다. 따라서 몇 가지 방법을 통하여 초소수성 표면의 성능 실험을 진행하였다. 먼저, 알루미늄 합금 표면의 품질을 확인하기 위하여 Figure 35 (a)처럼 초소수성 표면 위에 단순히 10μL의 물방울을 닿게 한 뒤 바늘을 이용하여 압축하였다. 바늘이 물방울에서 미끄러졌지만, 여전히 물방울은 깨지지 않았다. 그 후 바늘을 다시 위로 올리니 물방울이 표면에 닿지 않고 다시 진동하며 올라오는 것을 확인할 수 있었다. 이로써, 제작한 초소수성 표면이 충분히 좋은 품질을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한, Figure 35 (b)에서는 부식 실험 후에도 그 표면 품질이 유지되는지 확인하기 위해 부식 저항 실험 후에 다시 실험해보았다. 부식 성능이 향상된 경우에 여전히 좋은 표면 품질을 유지하고 있었다.

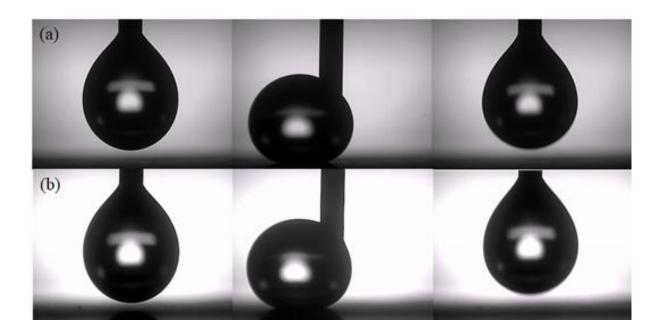


Figure 35. Demonstration of a touch of 10μL of water droplet on the superhydrophobic aluminum alloy surface of 100μm step size with 0.375W. (a) before corrosion test (b) after corrosion test.

다음으로는 Figure 36(a)와 같이 초소수성 알루미늄 합금 표면에서 물과의 접촉성을 확인하기 위하여 표면 위에 11μL의 물방울을 올려놓고 1.6°/s 의 Tilting speed 로 물방울을 표면 위에서 굴려보았다. 그 결과로 2° 이하의 SA 를 보이며 표면에서 물방울 쉽게 이탈하였다. 또한, Figure 36(b)에서는 부식 실험 후에도 똑같은 실험을 하였고, 여전히좋은 표면상태를 유지하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 표면은 발수/방수 표면과 같이활용하여 습기나 염분에 취약한 표면을 개선할 수 있다.

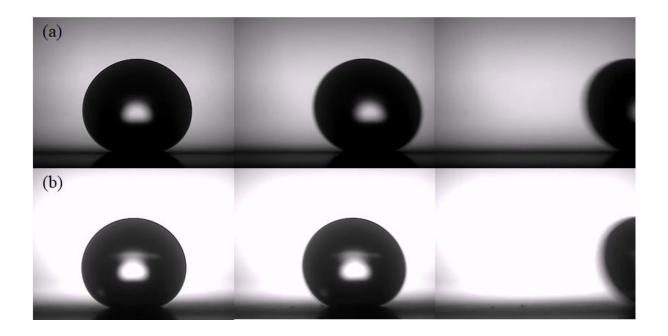


Figure 36. Demonstration of the water sliding on the superhydrophobic aluminum alloy surface of 100µm step size with 0.375W. (a) before corrosion test (b) after corrosion test.

그 다음으로는, 높은 곳에서 물방울이 떨어졌을 때의 표면의 성능을 확인하기 위하여 Figure 37 과 같이 8° 만큼 기운 초소수성 알루미늄 합금 표면의 3cm 높이에서 10μL 의물방울을 떨어뜨렸다. 결과는 Figure 36 과 같이 일정 높이에서 물방울을 떨어뜨려도 물방울이 깨지지 않고 다시 튀어 오르는 것을 알 수 있었다. 이후 표면상에 연속하여물방울을 떨어뜨려도 물방울이 계속하여 튀어 오르는 것으로 초소수성 표면의 우수성을확인할 수 있었다.



Figure 37. Demonstration of Water bouncing effect on the superhydrophobic aluminum alloy surface.

또한, 초소수성 표면의 자가세척 성능을 확인하기 위하여 Figure 38 과 같이 8° 만큼 표면을 기울인 다음에 표면 위에 흰색의 가루를 뿌린 후 물방울을 10μ L 씩 떨어뜨렸다. 그 결과만으로 손쉽게 표면을 세척할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 초소수성 표면을 활용하여 오염에 취약한 표면에 활용하여 손쉬운 세척을 할 수 있다는 것을 알수 있었다.



Figure 38. Demonstration of self-cleaning property on the superhydrophobic aluminum alloy surface.

마지막 응용 분야에 대한 실험으로는 Figure 39 와 같이 초소수성 구조 사이에 가공하지 않은 공간을 두어 물방울을 일정한 구조로 배치하고, 물방울을 저장할 수 있는 표면을 제작하였다. 이러한 방법으로 여러 생물학적 응용 분야에 활용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

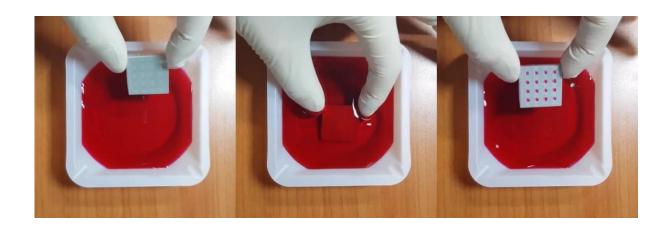


Figure 39. Demonstration for water array/water storage application.

위와 같은 응용 분야에 대한 실험을 통해 레이저 가공을 통해 마이크로 계층구조를 가지는 표면으로 실제 다양한 산업 분야에서 활용될 수 있음을 알았다. 위의 응용실험으로 초소수성 표면으로 물과 표면 사이에 마찰을 줄이고, 항력 또한 감소함을 알 수 있었다. 이는 곳 모든 유체를 사용하는 시스템과 미세 유체 장치, 생물/의학 장치, 파이프 등과 같은 수많은 실제 응용 분야에 활용될 수 있다. 또한, 본 연구의 주된 연구중 하나인 부식 성능 실험을 통하여 알아보았듯이 반도체, 차량, 선박 등 표면의 부식 성능 개선이 필요한 많은 분야에 활용 가능성을 알 수 있었다.

6. 결론(Conclusion)

레이저 표면가공과 비교적 짧은(200°C, 6h) 열처리를 통하여 손쉽게 초소수성 표면을 제작할 수 있음을 알 수 있었다. 이는 환경친화적인 방법이고 또 간단한 공정으로 초소수성 표면 제작이 가능하였다. 제작된 표면은 평균 167° CA를 가졌고, 평균 2.9°의 SA를 가지는 좋은 품질의 초소수성 표면이 되었다. 그 후에 초소수성 알루미늄 표면을 이용하여 부식 저항 실험을 진행한결과 제작된 모든 표면은 Corrosion current density값이 평균 1.76E-07A/cm²로 가공하지 않은 표면의 4.89E-06A/cm²보다 더 낮은 값을 가져 부식 저항에 개선됨을 알 수 있었다. 그러나 Corrosion potential은 다른 경향을 보였다. 그중 50μm step size 결과는 모든 레이저 파워 결과에서 가공하지 않은 표면에 비해서 부식 성능이 향상됨을 알 수 있었다. 반면에 200µm step size 결과는 모든 레이저 파워 결과가 부식 성능이 가공하지 않은 표면보다 떨어지는 것을 알 수 있었다. 특히나 낮은 레이저 파워(0.125W)를 사용하여 가공하면 50µm를 제외한 모든 결과에서 부식 성능이 떨어졌다. 또 한 SA와 Corrosion potential을 비교하면 200μm step size를 제외하고 낮은 SA 값을 가질수록 상대적으로 큰 Corrosion potential 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 50μm 정도의 작은 Step size와 비교적 큰 레이저 파워를 사용한다면 더욱 쉽게 부식 성능을 향상할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 한계는 있다. 레이저 가공으로 제작된 초소수성 표면의 경우 외부 손상으로 그 성질이 쉽게 망가지는 내구성의 문제가 있었다. 그러나 외부 손상 없이 공기 중에 두면 초수성이 유지된다는 점을 이용한다면 충분히 활용 가능성이 있다.

7. 참고문헌(Reference)

- [1] J.M. Chem, FEATURE ARTICLE, (2011). doi:10.1039/c1jm12523k.
- [2] J. Drelich, E. Chibowski, D. Meng, K. Terpilowski, Soft Matter, (2011). doi:10.1039/c1sm05849e.
- [3] J.M. Chem, Journal of Materials Chemistry, (2012) 2834–2837. doi:10.1039/c2jm15987b.
- [4] M.J. Alonso, P. Calvo, C. Remun, Novel Hydrophilic Chitosan Polyethylene Oxide Nanoparticles as Protein Carriers, (n.d.) 125–132.
- [5] K. Tadanaga, J. Morinaga, Superhydrophobic Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol Gel Method, (2000) 590–592. doi:10.1021/cm990643h.
- [6] B.L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial **, (2002) 1857–1860.
- [7] K. Irgum, Review Hydrophilic interaction chromatography, 2006. doi:10.1002/jssc.200600199.
- [8] P. Bonho, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gra, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts †, (1996) 1168–1178. doi:10.1021/ic951325x.
- [9] C.-V. Ngo, G. Davaasuren, H.-S. Oh, D.-M. Chun, Transparency and superhydrophobicity of cone-shaped micropillar array textured polydimethylsiloxane, Int. J. Precis. Eng. Manuf. 16 (2015) 1347–1353. doi:10.1007/s12541-015-0177-z.

- [10] S. Hoshian, V. Jokinen, V. Somerkivi, A.R. Lokanathan, S. Franssila, Robust Superhydrophobic Silicon without a Low Surface-Energy Hydrophobic Coating, (2014). doi:10.1021/am507584j.
- [11] X. Li, P. Yan, H. Li, X. Gao, Fabrication of Tunable, Stable, and Predictable Superhydrophobic Coatings on Foam Ceramic Materials, (2016). doi:10.1021/acs.iecr.6b02541.
- [12] Y. Liao, C.H. Loh, R. Wang, A.G. Fane, Electrospun superhydrophobic membranes with unique structures for membrane distillation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 16035–16048. doi:10.1021/am503968n.
- [13] C.V. Ngo, D.M. Chun, Laser Printing of Superhydrophobic Patterns from Mixtures of Hydrophobic Silica Nanoparticles and Toner Powder, Sci. Rep. 6 (2016) 1–9. doi:10.1038/srep36735.
- [14] Z. She, Q. Li, Z. Wang, L. Li, F. Chen, J. Zhou, Novel Method for Controllable Fabrication of a Superhydrophobic CuO Surface on AZ91D Magnesium Alloy, (2012). doi:10.1021/am3009949.
- [15] Biomimetics: lessons from nature an overview, (2009) 1445–1486. doi:10.1098/rsta.2009.0011.
- [16] W. Barthlott, C. Neinhuis, H. Verlot, C.L. Schott, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, (1997) 1–8.
- [17] L.B. Boinovich, On the Rostrum of the RAS Presidium Superhydrophobic Coatings As a New Class of Polyfunctional Materials, 83 (2013) 8–18. doi:10.1134/S1019331613010024.
- [18] D.E. Rodak, Is the lotus leaf superhydrophobic?, 144101 (2010) 15–18. doi:10.1063/1.1895487.
- [19] S. Li, J. Huang, Z. Chen, Y. Lai, models, fabrication technologies and, (2017) 31–55. doi:10.1039/c6ta07984a.

- [20] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [21] J. Bico, C. Tordeux, L. Ostrovskaya, X. Hu, D. Lu, Pearl drops, (1999).
- [22] B.D. Cassie, Of porous surfaces, (1944) 546–551.
- [23] E. Chemistry, Engineering chemistry, (n.d.) 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [24] Q. Fu, G.V.R. Rao, S.B. Basame, D.J. Keller, K. Artyushkova, J.E. Fulghum, G.P. Lo, Reversible Control of Free Energy and Topography of Nanostructured Surfaces, (2004) 8904–8905. doi:10.1021/ja047895q.
- [25] T.J. Mccarthy, Ultrahydrophobic Surfaces . Effects of Topography Length Scales on Wettability, (2000) 7777–7782. doi:10.1021/la0005980.
- [26] N.A. Patankar, On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces, (2003) 1249–1253.
- [27] L.I.E.L. Qu, Superhydrophobic states, (2003) 457–460. doi:10.1038/nmat924.
- [28] J.M. Chem, Low-cost and large-scale fabrication method for an environmentally-friendly, (2012) 4097–4105. doi:10.1039/c2jm14475a.
- [29] J.M. Chem, Journal of Materials Chemistry, (2012) 2834–2837. doi:10.1039/c2jm15987b.
- [30] W. Li, Z. Kang, Surface & Coatings Technology Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability, Surf. Coat. Technol. 253 (2014) 205–213. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.05.038.
- [31] M. Callies, D. Que, D. Que, D. Que, On water repellency, (2005) 55–61. doi:10.1039/b501657f.
- [32] L. Cao, A.K. Jones, V.K. Sikka, J. Wu, D. Gao, Anti-Icing Superhydrophobic Coatings, 25 (2009) 12444–12448. doi:10.1021/la902882b.

- [33] S. Jung, M. Dorrestijn, D. Raps, A. Das, C.M. Megaridis, D. Poulikakos, Are Superhydrophobic Surfaces Best for Icephobicity?, (2011) 3059–3066. doi:10.1021/la104762g.
- [34] N. Srikanth, E. Liu, P. Wilson, Z. Chen, Development of Sol Gel Icephobic Coatings: E ff ect of Surface Roughness and Surface Energy, (2014). doi:10.1021/am504348x.
- [35] T.T. Isimjan, T. Wang, S. Rohani, A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface, Chem. Eng. J. 210 (2012) 182–187. doi:10.1016/j.cej.2012.08.090.
- [36] Z. She, Q. Li, Z. Wang, C. Tan, J. Zhou, L. Li, Surface & Coatings Technology Highly anticorrosion, self-cleaning superhydrophobic Ni Co surface fabricated on AZ91D magnesium alloy, Surf. Coat. Technol. 251 (2014) 7–14. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.03.060.
- [37] C. Liu, F. Su, J. Liang, P. Huang, Surface & Coatings Technology Facile fabrication of superhydrophobic cerium coating with micro-nano fl ower-like structure and excellent corrosion resistance, Surf. Coat. Technol. 258 (2014) 580–586. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.032.
- [38] S. Zheng, C. Li, Q. Fu, M. Li, W. Hu, Q. Wang, M. Du, X. Liu, Z. Chen, Surface & Coatings Technology Fabrication of self-cleaning superhydrophobic surface on aluminum alloys with excellent corrosion resistance, Surf. Coat. Technol. 276 (2015) 341–348. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.07.002.
- [39] C. Wang, T. Yao, J. Wu, C. Ma, Z. Fan, Z. Wang, Y. Cheng, Q. Lin, B. Yang, Facile Approach in Fabricating Superhydrophobic and Superoleophilic Surface for Water and Oil Mixture Separation, 1 (2009) 2613–2617. doi:10.1021/am900520z.
- [40] J.M. Chem, Stable superhydrophobic coatings from thiol-ligand nanocrystals and their application in oil / water separation †, (2012) 9774–9781. doi:10.1039/c2jm30931a.
- [41] V.A. Online, Materials Chemistry A, (2015) 2825–2832. doi:10.1039/c4ta05332j.

- [42] P. Bizi-bandoki, S. Valette, E. Audouard, S. Benayoun, Applied Surface Science Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations, Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 399–407. doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.054.
- [43] R. Jagdheesh, Fabrication of a Superhydrophobic Al 2 O 3 Surface Using Picosecond Laser Pulses, (2014). doi:10.1021/la5033527.
- [44] B. Wu, M. Zhou, J. Li, X. Ye, G. Li, L. Cai, Applied Surface Science Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser, 256 (2009) 61–66. doi:10.1016/j.apsusc.2009.07.061.
- [45] E. Fadeeva, V.K. Truong, M. Stiesch, B.N. Chichkov, R.J. Crawford, J. Wang, E.P. Ivanova, Bacterial Retention on Superhydrophobic Titanium Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser Ablation, (2011) 3012–3019. doi:10.1021/la104607g.
- [46] R. Jagdheesh, Applied Surface Science One-step fabrication of near superhydrophobic aluminum surface by nanosecond laser ablation, 374 (2016) 2–11. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.104.
- [47] J. Long, M. Zhong, H. Zhang, P. Fan, Journal of Colloid and Interface Science Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air, J. Colloid Interface Sci. 441 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.jcis.2014.11.015.
- [48] D. V Ta, A. Dunn, T.J. Wasley, R.W. Kay, J. Stringer, P.J. Smith, C. Connaughton, J.D. Shephard, Applied Surface Science Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications, 357 (2015) 248–254.
- [49] M. Tang, V. Shim, Z.Y. Pan, Y.S. Choo, M.H. Hong, Laser Ablation of Metal Substrates for Super-hydrophobic Effect, 6 (2011) 6–9. doi:10.2961/jlmn.2011.01.0002.
- [50] C. Yang, X. Mei, Y. Tian, D. Zhang, Y. Li, Modification of wettability property of titanium by laser texturing, Int. J. Adv. Manuf. Technol. (2016) 1663–1670. doi:10.1007/s00170-016-8601-9.

- [51] H. Kenar, E. Akman, E. Kacar, A. Demir, H. Park, H. Abdul-khaliq, C. Aktas, E. Karaoz, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Femtosecond laser treatment of 316L improves its surface nanoroughness and carbon content and promotes osseointegration: An in vitro evaluation, Colloids Surfaces B Biointerfaces. 108 (2013) 305–312. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.02.039.
- [52] A. Kietzig, S.G. Hatzikiriakos, P. Englezos, Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces, 25 (2009) 4821–4827. doi:10.1021/la8037582.
- [53] M. Mo, P. Gregor, Applied Surface Science Nanosecond laser texturing of uniformly and non-uniformly wettable micro structured metal surfaces for enhanced boiling heat transfer Matev ci, 399 (2017) 480–490. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.120.
- [54] A.M. Emelyanenko, F.M. Shagieva, A.G. Domantovsky, L.B. Boinovich, Applied Surface Science Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion, Appl. Surf. Sci. 332 (2015) 513–517. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.202.
- [55] C. Ngo, D. Chun, Applied Surface Science Control of laser-ablated aluminum surface wettability to superhydrophobic or superhydrophilic through simple heat treatment or water boiling post-processing, Appl. Surf. Sci. 435 (2018) 974–982. doi:10.1016/j.apsusc.2017.11.185.
- [56] K. Lee, H. Park, J. Kim, D. Chun, Applied Surface Science Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles, Appl. Surf. Sci. 467–468 (2019) 979–991. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.205.
- [57] Y. Yang, X. Li, X. Zheng, Z. Chen, Q. Zhou, Y. Chen, 3D-Printed Biomimetic Super-Hydrophobic Structure for Microdroplet Manipulation and Oil / Water Separation, 1704912 (2018) 1–11. doi:10.1002/adma.201704912.

- [58] L.P. Troeger, E.A.S. Jr, Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy, 277 (2000) 102–113.
- [59] L. Feng, Y. Che, Y. Liu, X. Qiang, Y. Wang, Applied Surface Science Fabrication of superhydrophobic aluminium alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method, Appl. Surf. Sci. 283 (2013) 367–374. doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.117.
- [60] https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=326
- [61] http://jinyangaluminum.com/aluminum-alloy-5052-plate-coil-foil/
- [62] W. Xu, J. Song, J. Sun, Y. Lu, Z. Yu, Rapid Fabrication of Large-Area, Corrosion-Resistant Superhydrophobic Mg Alloy Surfaces, (2011) 4404–4414.
 doi:10.1021/am2010527.
- [63] C.V. Ngo, D.M. Chun, Effect of Heat Treatment Temperature on the Wettability Transition from Hydrophilic to Superhydrophobic on Laser-Ablated Metallic Surfaces, Adv. Eng. Mater. 20 (2018) 1–11. doi:10.1002/adem.201701086.
- [64] https://corrosion.ksc.nasa.gov/intercor.htm
- [65] http://www.scorpiosail.com/web/mast_2.html
- [66] http://www.dviaviation.com/aircraft-corrosion.html
- [67] http://www.all-science-fair-projects.com/project1145_147_1.html
- [68] C.V. Ngo, D.M. Chun, Effect of Heat Treatment Temperature on the Wettability Transition from Hydrophilic to Superhydrophobic on Laser-Ablated Metallic Surfaces, Adv. Eng. Mater. 20 (2018) 1–11. doi:10.1002/adem.201701086.

- [69] https://en.wikipedia.org/wiki/Linear_sweep_voltammetry#cite_note-SkoogHoller2017-1
- [70] E. Mccafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, 47 (2005) 3202–3215. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.046.]
- [71] W. Xu, J. Song, J. Sun, Y. Lu, Z. Yu, Rapid Fabrication of Large-Area, Corrosion-Resistant Superhydrophobic Mg Alloy Surfaces, (2011) 4404–4414. doi:10.1021/am2010527.

Study of corrosion resistance of superhydrophobic aluminum alloy surface fabricated by laser texturing and post-process

Jihun Kim School of Mechanical Engineering, University of Ulsan, South Korea

ABSTRACT

Recently, superhydrophobic has been studied by a lot of fields and scientists. For making superhydrophobic surface, most of the techniques need long fabrication time or toxic chemicals. However, this study made some samples of grid pattern using nanosecond pulsed laser ablation and very simple post-process within 6 hours through environment friendly and simple process method. These samples have more than 150° apparent contact angle (CA) and less than 10° sliding angle (SA). So, they are exactly shown that superhydrophobicity. All samples have 167±3° apparent CA and 3±3° SA. Superhydrophobic surfaces can apply in various kinds of manufacturing field for example self-cleaning, anti-icing, anti-corrosion, water-oil separation. Especially, this study focuses on the anti-corrosion part. For this experiment, using aluminum alloy. Usually, aluminum (Al) alloys have been widely used in extensive field. However, if corrosion and contamination affect aluminum alloys, they are having serious problems to their function and appearance. To prevent corrosion, this study used environmentally friendly and simple process method for preparing the surperhydrophobic aluminum alloy surface. To making samples, normally used 50, 100, 150 and 200 µm step size with 0.125, 0.25 and 0.375 W laser power. These samples are shown that it has better than the untreated sample conditionally. The results are that small step size samples with high laser power have excellent corrosion resistance. But large step size samples with low laser power shown that bad corrosion resistance.