



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 이용허락조건을 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

SLM 방식의 3D 프린팅 및 무독성 후처리 공정으로 제작한
초소수성 금속 표면

Fabrication of superhydrophobic metal surface by selective laser melting
3D printing and non-toxic post-process

울산대학교 일반대학원
기계공학과 기계자동차공학전공

김 동 현

SLM 방식의 3D 프린팅 및 무독성 후처리 공정으로 제작한
초소수성 금속 표면

지도교수 천 두 만

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022 년 2 월

울산대학교 일반대학원
기계공학과 기계자동차공학전공
김 동 현

김 동 현의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장

김동규



심사위원

천두만



심사위원

김충수



울산대학교 일반대학원

2022 년 2 월

국 문 요 약

SLM 방식의 3D 프린팅 및 무독성 후처리

공정으로 제작한 초소수성 금속표면

Fabrication of Superhydrophobic Metal Surface by Selective Laser Melting 3D Printing and Non-toxic Post-process

울산대학교 대학원

기계자동차공학과

김동현

초소수성 표면은 표면과 물방울의 접촉각(Contact Angle: CA)이 150° 이상인 상태로 일반적으로 표면의 자유에너지를 낮추고 거칠기를 부여하여 제작한다. 따라서 연구자들은 이를 위해 낮은 표면 에너지를 띠는 물질을 활용하며 표면에 나노/마이크로 크기의 요철구조를 제작해 초소수성 표면을 구현하는 연구를 활발히 진행하고 있다. 하지만 그러나 금속 초소수성 표면을 제작하기 위해서는 공정이 복잡하며 독성의 화학 물질을 사용하는 후처리 공정이 필요해 이를 단순화하고 친환경적인 제조 공정을 개발하는 데 많은 연구가 집중되고 있다.

따라서 본 논문에서는 선택적 용융방식(SLM)의 금속 3D 프린팅과 무독성의 후처리 공정을 통한 금속 초소수성 제작 방법을 제안하였다. 티타늄과 마레이징강 분말을

활용해 제작하였으며 금속표면에 마이크로미터 크기의 요철 구조를 일정한 간격으로 배열시켰다. 요철구조의 직경은 200, 300, 400 μm 로 제작했고 요철구조 간 간격인 피치는 300 ~ 800 μm 까지 제작했다. 이후 후처리 공정으로 인체에 무해한 무독성의 실리콘 오일을 활용한 열처리 과정을 더해 표면에너지를 낮추었다. 그 결과 제작된 표면은 150 ° 이상의 접촉각과 낮은 구름각(Sliding Angle: SA)을 나타내는 초소수성 금속 표면을 제작할 수 있었다. 이를 통해 다양한 금속 소재를 활용할 수 있고 형상 자유도가 높은 금속 3D 프린팅의 장점을 살려 초소수성을 띄는 자유 곡면을 제작할 수 있었고 이를 활용해 초소수성 금속 3D 프린팅 부품 제작의 가능성을 확인할 수 있었다.

Contents

국 문 요 약.....	i
Contents	iii
Abstract.....	v
List of Figure.....	vi
List of Table.....	ix
1. 서론.....	1 0
1.1. 초소수성 표면에 대한 정의.....	1 0
1.2. 3D 프린팅 공정을 활용한 초소수성 표면 제작 연구 동향.....	1 4
1.2.1. Fused Deposition Modeling 방식 (FDM).....	1 4
1.2.2. Digital Light Process 방식 (DLP).....	1 6
1.2.3. Digital Light Process 방식 (DLP).....	1 8
1.2.4. Selective Laser Melting 방식 (SLM).....	1 9
1.3. 연구 목적.....	2 0
1.3.1. 티타늄.....	2 0
1.3.2. 마레이징강.....	2 1
2. 초소수성 티타늄 표면 제작.....	2 2
2.1. 재료 및 방법.....	2 2
2.2. 요철구조 설계 및 배열.....	2 7
2.3. 초소수성 표면 제작 공정 순서 및 효과.....	3 0
2.4. 표면 특성 및 화학적 조성.....	3 3
2.5. 표면 젖음성.....	4 1
3. 초소수성 마레이징강 표면 제작.....	4 7
3.1. 재료 및 방법.....	4 7

3.2. 표면 특성 및 화학적 조성.....	4 9
3.3. 표면 젖음성.....	5 7
4. 응용 가능성.....	6 2
5. 고찰.....	6 4
6. 결과.....	6 7
7. 참고문헌.....	6 9

Abstract

Fabrication of Superhydrophobic Metal Surface by Selective Laser Melting 3D Printing and Non-toxic Post-process

Superhydrophobic surfaces are generally fabricated by lowering the free surface energy and imparting roughness in a state where the contact angle (CA) between the surface and the water droplet is 150° or more. Therefore, researchers are conducting research on fabricating a superhydrophobic surface by using materials with low surface energy and fabricating nano/micro-sized structures on the surface. However, in order to produce a metal superhydrophobic surface, the processes are complicated and a post-treatment process using toxic chemicals is required, so a lot of research is being focused on simplifying these processes and developing an eco-friendly manufacturing process.

Therefore, in this paper, a method for manufacturing superhydrophobic metal through selective melting method (SLM) metal 3D printing and non-toxic post-treatment process was proposed. It was manufactured using titanium and maraging steel powder, and micrometer-sized pillar structures were arranged at regular pitches on the metal surface. The diameter of the pillar structure was 200, 300, and 400 μm , and the pitch, which is the interval between the structures, was manufactured from 300 to 800 μm . Afterward, as a post-treatment process, a heat treatment process using non-toxic silicone oil that is harmless to the human body was added to lower the surface energy. As a result, the fabricated surface was able to produce a superhydrophobic metal surface exhibiting a contact angle of 150° or more and a low sliding angle (SA). Through this, various metal materials can be used and the advantage of metal 3D printing with a high degree of freedom of shape can be used to create a free-form surface with superhydrophobicity, and using this, the possibility of manufacturing superhydrophobic metal 3D printing parts was confirmed.

List of Figure

Figure 1. Classification of the surface wettability by contact angle [1].	1	0
Figure 2. The contact angle on the (a) smooth surface, (b), (c) rough surfaces.	1	1
Figure 3. Scheme of Young’s model on the smooth surface.	1	1
Figure 4. 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) [10].	1	3
Figure 5. The applications of superhydrophobic coatings surface [11].	1	3
Figure 6. Schematic image of sample preparation [18].	1	4
Figure 7. Schematic of overall fabrication process for superhydrophobic polymer surfaces using 3D-printed mold [19].	1	5
Figure 8. Schematic of DLP printing with the description of ink components and an image of a water drop on top of the printed object [21].	1	6
Figure 9. 3D printing of superhydrophobic objects with bulk nanostructure [22].	1	7
Figure 10. SEM images of microtextured parts with different treatments [24].	1	9
Figure 11. Contact angle of different liquids on Ti surface and superhydrophobic surface [26].	2	0
Figure 12. Particle size distribution of pure-Ti powder	2	3
Figure 13. SEM images of pure-Ti powder. (a): x1000, (b):x2000.	2	4
Figure 14. Schematic of SLM 3D printing process.	2	5
Figure 15. Laser scan strategy and layer thickness	2	6
Figure 16. Schematic diagram of the designed structures and sample	2	8
Figure 17. 3D printed samples. Total 12 samples are arranged by parameters.	2	9
Figure 18. Procedure of superhydrophobic surface modification process.	3	1
Figure 19. Procedure of superhydrophobic surface modification.	3	2
Figure 20. SEM images of structures. ((a), (b): Designed diameter: 200 μm , (c), (d): Designed diameter: 300 μm , (e), (f): Designed diameter: 400 μm).	3	4

Figure 21. Optical microscopy images of top surfaces. ((a) ~ (d): Diameter: 200 μm , (e) ~ (h): Diameter: 300 μm , (i) ~ (l): Diameter: 400 μm)	3 5
Figure 22. Optical microscopy images of top surfaces with designed diameter: 200 μm . Pitch (a): 300 μm , (b): 400 μm , (c): 500 μm , (d): 600 μm	3 6
Figure 23. Optical microscopy images of top surfaces with designed diameter: 300 μm . Pitch (a): 400 μm , (b): 500 μm , (c): 600 μm , (d): 700 μm	3 7
Figure 24. Optical microscopy images of top surfaces with designed diameter: 400 μm . Pitch (a): 500 μm , (b): 600 μm , (c): 700 μm , (d): 800 μm	3 8
Figure 25. EDS analysis results of top surfaces. (a), (c): Before post process (b), (d): After post process.....	3 9
Figure 26. Effect on surface wettability by each process.	4 2
Figure 27. Contact angle and sliding angle of designed diameter 200 μm (Ti Grade2).....	44
Figure 28. Contact angle and sliding angle of designed diameter 300 μm (Ti Grade2).....	45
Figure 29. Contact angle and sliding angle of designed diameter 400 μm (Ti Grade2)...	4 6
Figure 30. SEM images of MS1 powder.	4 7
Figure 31. Schematic of EOS M290 3D printing process.	4 8
Figure 32. SEM images of structures. ((a), (b): Designed diameter: 200 μm , (c), (d): Designed diameter: 300 μm , (e), (f): Designed diameter: 400 μm).....	5 0
Figure 33. Optical microscopy images of top surfaces. ((a) ~ (d): Diameter: 200 μm , (e) ~ (h): Diameter: 300 μm , (i) ~ (l): Diameter: 400 μm)	5 1
Figure 34. Optical microscopy images of top surfaces and 3D morphologies that designed diameter: 200 μm . Pitch (a), (b): 300 μm , (c), (d): 400 μm , (e), (f): 500 μm , (g), (h): 600 μm	5 2
Figure 35. Optical microscopy images of top surfaces and 3D morphologies that designed diameter: 300 μm . Pitch (a), (b): 400 μm , (c), (d): 500 μm , (e), (f): 600 μm , (g), (h): 700 μm	5 3
Figure 36. Optical microscopy images of top surfaces and 3D morphologies that designed diameter: 400 μm . Pitch (a), (b): 500 μm , (c), (d): 600 μm , (e), (f): 700 μm , (g), (h): 800 μm	5 4
Figure 37. EDS analysis results of top surfaces. (a), (c): Before post process (b), (d): After post process.....	5 5

Figure 39. Contact angle and sliding angle of designed diameter 200 μm (MS1).....	59
Figure 40. Contact angle and sliding angle of designed diameter 300 μm (MS1).....	60
Figure 41. Contact angle and sliding angle of designed diameter 400 μm (MS1).....	6 1
Figure 42. Curved Surface design for superhydrophobic.....	6 2
Figure 43. Curved Surface design wettability transition. (a): 3D printed flat surface, (b): 3D printed flat surface after post-process, (c): 3D printed rough surface. (Structures are array on the surface.), (d): 3D printed rough surface after post-process	6 3
Figure 44. Fabricated structures. (a): MS1. Designed diameter: 400 μm , (b): Ti Grade 2. Designed diameter: 200 μm	6 5
Figure 45. Fabricated structures. (a): MS1. Designed diameter: 400 μm	6 6

List of Table

Table 1. Chemical composition ratio of Ti Grade2 [26].....	2 3
Table 2. SLM 3D printing laser parameters for Ti Grade2.....	2 5
Table 3: Structure diameter and pitch parameters.....	2 7
Table 4 . Chemical compositions of before and after post process.....	4 0
Table 5. Chemical composition transition ratio before and after post process	4 0
Table 6. Chemical composition ratio of MS1 powder	4 7
Table 7. Chemical compositions of before and after post process.....	5 6
Table 8. Chemical composition transition ratio before and after post process	5 6

1. 서론

1.1. 초소수성 표면에 대한 정의

표면에 물방울이 접촉했을 때 표면과 물방울 사이의 젖음성은 접촉각의 범위에 따라 Figure 1.과 같이 초친수, 친수, 소수, 초소수 4 가지 상태로 나눌 수 있다 [1]. 이는 표면의 자유 에너지와 표면에 있는 미세한 구조의 배열 상태에 따라 다르게 나타난다. 우선 초친수성 표면은 접촉각이 10° 이하인 상태이다 [2]. 친수성 표면은 접촉각이 10° 이상 90° 이하인 상태이고 소수성 표면은 접촉각이 90° 이상 150° 이하인 상태이다 [3]. 마지막으로 초소수성 표면은 접촉각이 150° 이상인 상태이며 물방울이 표면에서 쉽게 이탈한다. 이러한 초소수성 표면은 낮은 표면에너지를 가지며 나노/마이크로 크기의 계층 구조 또는 단일화된 미세구조가 나타나 있다 [4].

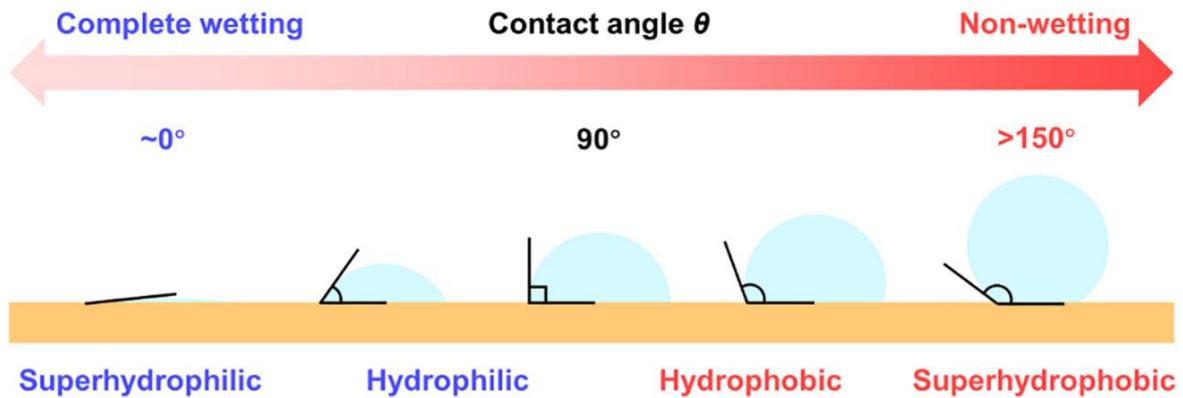


Figure 1. Classification of the surface wettability by contact angle [1].

초소수성 표면은 일반적으로 물과 낮은 접착력을 가져 10° 미만의 낮은 구름각을 가진 상태("Lotus effect")[5] 와 물에 대한 높은 접착력으로 인해 구름각이 크거나 없는 상태("Petal effect" or "Pinned effect")[6] 로 나뉜다.

이러한 표면에서 물방울 사이의 젖음성을 평가하기 위해 다양한 모델이 제안되었는데, 그 예로는 Figure 2. 와 같이 Young's model, Wenzel model, Cassie-Baxter model 이 있다. Young's model[7]은 평평하고 매끈한 표면에 적용할 수 있다. 반면에 표면 거칠기가 큰 표면에는 Wenzel model(Full wetting), Cassie-Baxter model(Partial wetting) [7] 를 사용한다. Young's model 을 적용하는 평평한 표면에서의 접촉각(θ_e)은 Figure 3. 과 식 (1) 을 사용하여 설명할 수 있다 [8].

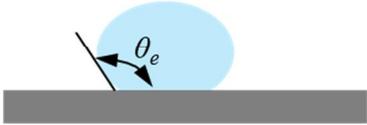
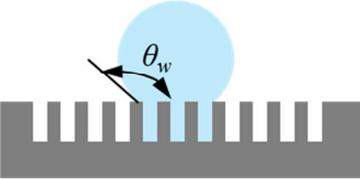
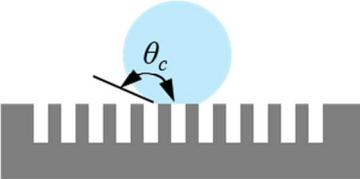
Surface morphology		
Flat surface	Rough surface	
		
Young' model	Wenzel model	Cassie-Baxter model

Figure 2. The contact angle on the (a) smooth surface, (b), (c) rough surfaces.

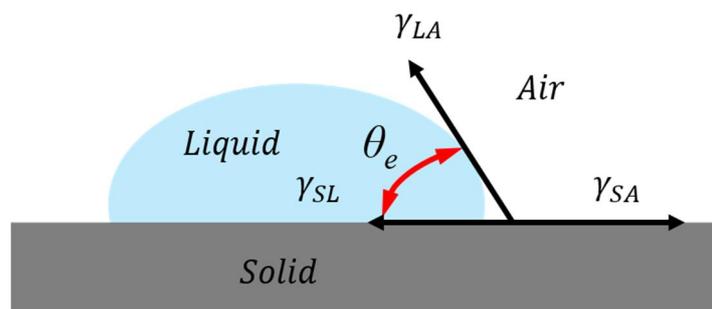


Figure 3. Scheme of Young's model on the smooth surface.

$$\cos\theta_e = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (1)$$

여기서 $\gamma_{SA}, \gamma_{SL}, \gamma_{LA}$ 는 각각 기체에 대한 고체, 액체에 대한 고체, 기체에 대한 액체의 표면 에너지이다.

Wenzel 과 Cassie-Baxter model 을 적용하는 거친 표면의 접촉각은 식 (2)와 (3)이 사용된다 [9].

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_e \quad (2)$$

$$\cos\theta_c = \varphi_1\cos\theta_e - \varphi_2 \quad (3)$$

여기서 r 은 거칠기 계수, θ_w 는 full wetting 상태에서의 물방울 접촉각, θ_c 는 Partial wetting 상태에서 접촉각, φ_1 은 액체, 고체 사이에서 투영된 영역의 면적 비, φ_2 은 액체, 기체 사이에서 투영된 영역의 면적 비를 나타낸다.

이러한 모델들은 Figure 4. 와 같이 자연에서 그 예를 찾을 수 있다. Figure 4 (a)에 나타나 있는 장미꽃 잎은 물방울이 요철구조의 사이로 들어가 있는 Wenzel state 이다. 반면 Figure 4 (b)에 나타나 있는 나비 날개의 경우 물방울이 표면의 요철구조 사이로 스며들지 않는 Cassie-Baxter state 이다. Figure 4 (c)에 나타나 있는 소금쟁이 다리의 경우 Wenzel state 와 Cassie-Baxter state 가 복합적으로 나타나 있는 상태이다. Figure 4 (d)의 연잎의 경우 요철구조에 더 미세한 돌기가 나있으며 물방울이 돌기 위에 접촉해 있다. 이는 Cassie-Baxter state 이며 구름각이 아주 작은 표면이다. Figure 4 (e) 의 개코 도마뱀의 다리는 Cassie-Baxter state 와 같이 요철구조 사이로 물방울이 스며들지 않는 상태이나 연꽃잎과 달리 높은 접착성으로 인해 구름각이 나타나지 않는 Gecko state 이다 [10].

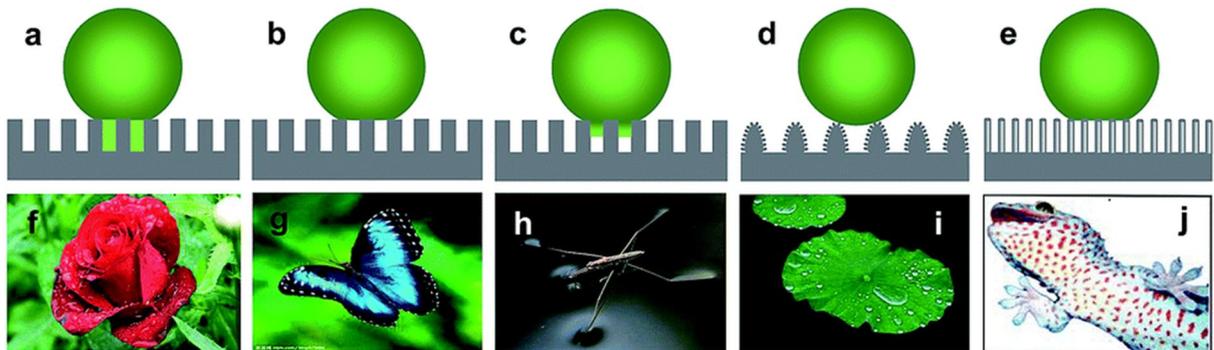


Figure 4. Five typical cases for anti-wetting surfaces (a: Wenzel state; b: Cassie state; c: Wenzel–Cassie state; d: “lotus” state; e: “gecko” state) and several common phenomena for anti-wetting in nature (f: petal; g: butterfly; h: strider; i: lotus leaf; j: gecko) [10].

위의 예시들을 바탕으로 초소수성 표면은 자연에서 영감을 받아 제작한다. 표면에너지가 낮은 물질을 활용해 미세한 요철구조를 주기적으로 표면에 배열해 제작하거나 요철구조 위에 표면에너지가 낮은 물질을 코팅하여 인공적인 초소수성 표면을 구현한다. 초소수성 표면의 응용분야는 Figure 5. 에 나타난 바와 같이 자가 세척, 항력 감소, 결빙 방지, 부식 방지, 오일/물 분리 등이 있다.



Figure 5. The applications of superhydrophobic coatings surface [11].

초소수성 표면을 제작하는 방법에 대한 연구는 다양한 방법으로 진행되고 있다. 표면에 마이크로/나노 크기의 요철구조를 전기화학 증착법 [12], 화학적 기상 증착법 [13], 층별 코팅 증착법[14], 졸-겔법 [15], 압축 성형 [16]등으로 제작하여 초소수성 표면을 구현하였다. 하지만 이러한 제작방법은 정교하고 복잡한 절차와 높은 제작 비용이 요구되는 방법이다. 이러한 문제를 극복하고 다양한 산업 영역에 초소수성을 활용하기 위해 최근 3D 프린터를 활용해 초소수성 표면을 구현하는 연구가 활발히 진행 중이다.

1.2. 3D 프린팅 공정을 활용한 초소수성 표면 제작 연구 동향

1.2.1. Fused Deposition Modeling 방식 (FDM)

적층 제조 기술(Additive Manufacturing) 일명 3D 프린팅(3D Printing)은 은 산업 전반에 널리 보급되었다. 그 중에서 가장 보편화 된 기술은 폴리머 소재를 압출하는 기술을 기반으로 한 FDM (Fused Deposition Modeling) 혹은 FFF(Fused Filament Fabrication) 방식이라 불리는 3D 프린팅 기술이다 [17]. 이렇게 간단한 방식의 3D 프린팅 제조공정을 활용해 초소수성 표면을 구현하는 것은 많은 연구자들의 관심을 끌었다.

Kyong-Min Lee 의 연구결과 FDM 3D 프린터로 PLA(Polylactic acid) 필라멘트 소재를 활용해 격자 및 선형의 표면 패턴화한 요철구조를 제작하였으며, 소수성 실리카 나노입자와 메틸에틸케톤을 이용한 딥코팅 공정으로 초소수성 코팅을 구현하였다 [18].

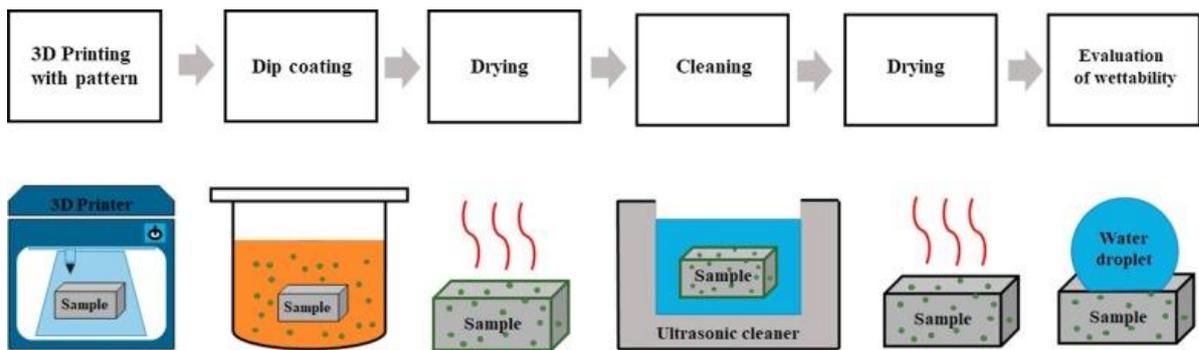


Figure 6. Schematic image of sample preparation [18].

Beomchan Kang 은 FDM 방식 3D 프린팅의 표면품질이 낮은 단점을 초소수성 표면 제작에 더욱 효과적으로 활용할 수 있음을 나타냈다. 표면의 프린팅 각도를 매개 변수로 제어하여 출력한 몰드 표면에 PDMS (Polydimethylsiloxane) 코팅을 찍어내 초소수성 표면을 구현하였다. 이 연구는 초소수성 표면이 기존 미세 가공 방법의 복잡하고 여러 절차에 비해 3D 프린팅 기술을 사용하여 쉽고 빠르게 제작할 수 있음을 나타냈다 [19].

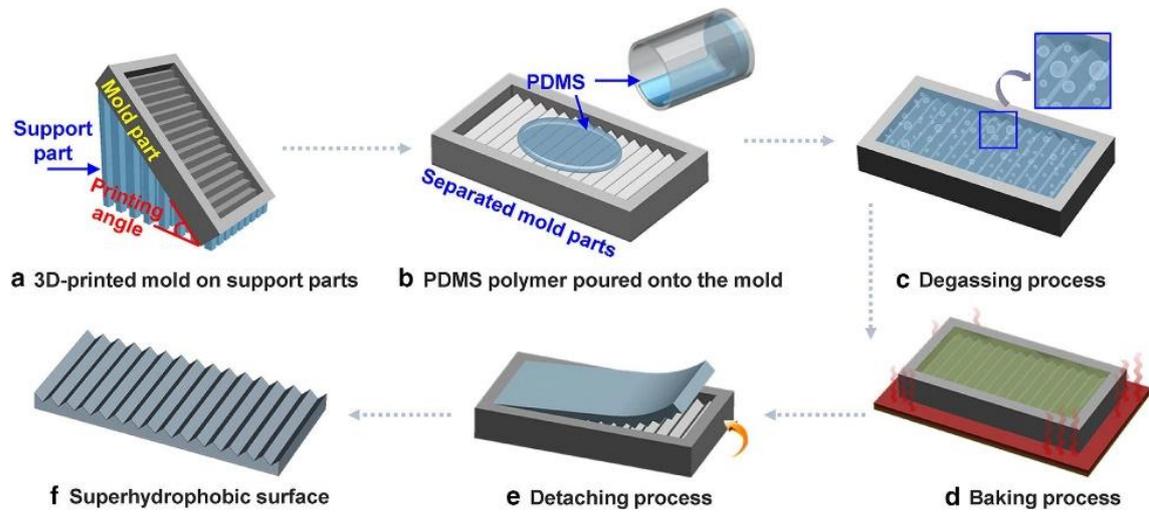


Figure 7. Schematic of overall fabrication process for superhydrophobic polymer surfaces using 3D-printed mold [19].

1.2.2. Digital Light Process 방식 (DLP)

DLP (Digital Light Process) 방식은 광경화성 수지에 선택적으로 빛을 투사하여 경화시켜 제품을 제작하는 3D 프린팅 기술이다 [20]. 최근 이러한 공정으로 초소수성 표면을 구현하려는 연구가 지속되고 있다.

Gurpreet Kaur 은 DLP 방식의 3D 프린팅 공정으로 초소수성 표면과 벌크 제품을 제작하는 간단하고 효율적인 방법에 대해 연구하였다. 마이크로 크기의 요철구조를 표면에 배열하고 표면 에너지를 낮추기 위해 분산된 소수성의 건식 실리카(Hydrophobic Fumed Silica)로 구성된 적층 소재를 사용하여 초소수성 표면을 구현하였다. 이를 통해 물에 뜰 수 있는 초소수성 벌크 제품을 프린팅 하였다 [21].

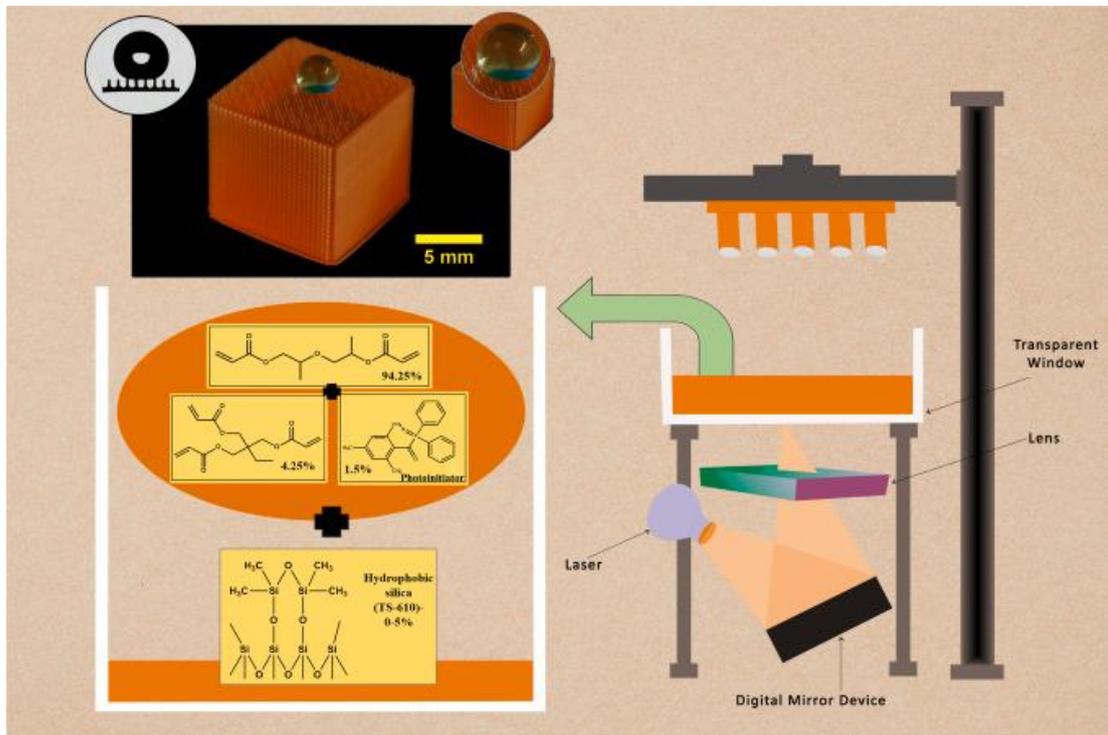


Figure 8. Schematic of DLP printing with the description of ink components and an image of a water drop on top of the printed object [21].

Zheqin Dong 의 연구결과에 따르면 표면에 나노 크기의 요철구조를 가진 초소수성 벌크 제품을 DLP 방식으로 3D 프린팅 할 수 있는 새로운 방법이 개발되었다. 이는 설계 유연성을 가진 3D 프린팅의 장점을 살려 다양한 분야에서 적용이 가능하다. 또한,

1.2.3. Digital Light Process 방식 (DLP)

ISA(Immersed Surface Accumulation) 방식의 3D 프린팅 공정은 광경화성 수지 내부에서 광케이블 이송에 따라 경화시키며 적층 하는 방식이다. 이 공정으로 물체의 표면에 다중 스케일 요철 구조의 제작이 가능하다. Yang Yang 는 부유성 고사리 잎의 돌기에서 영감을 받은 요철구조를 제작하고 PDMS 를 사용하여 초소수성 표면을 ISA 방식의 3D 프린팅으로 제작하는 방법을 제시하였다 [23].

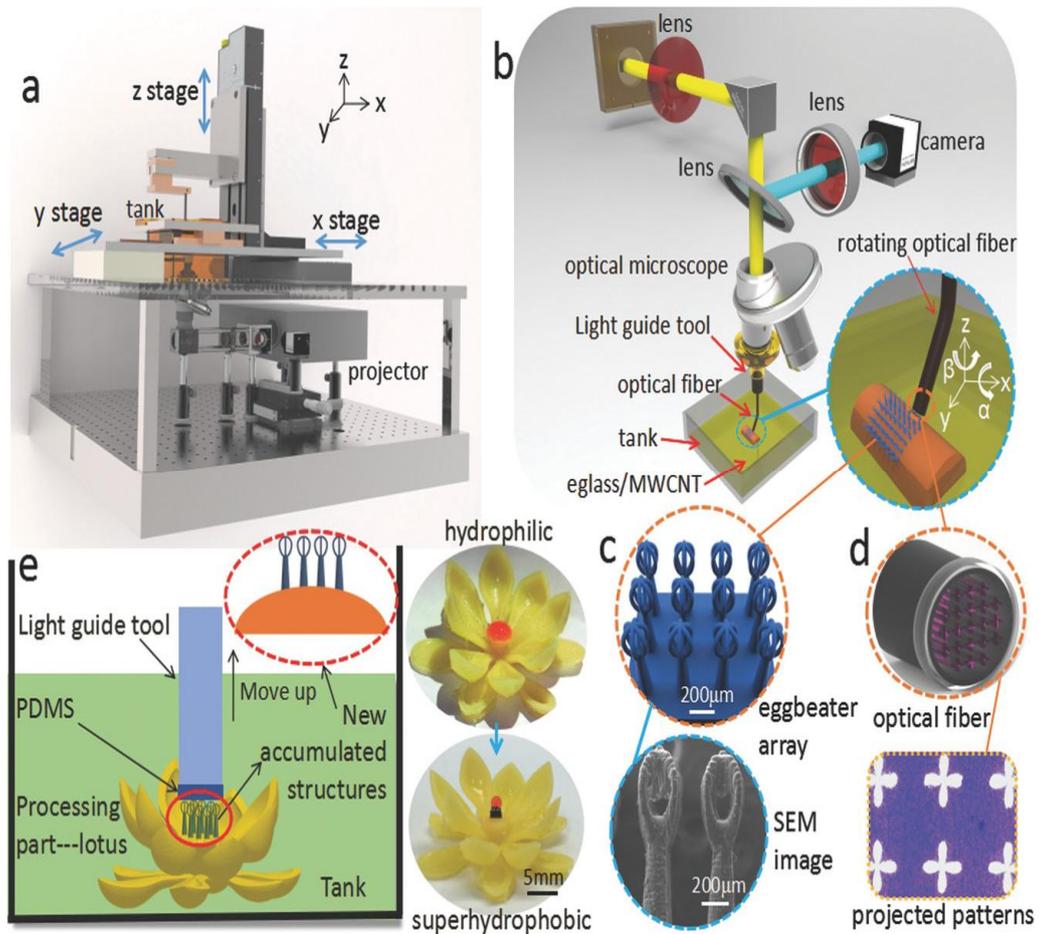


Figure 10. Schematic diagram of the immersed surface accumulation based 3D printing (ISA-3D) process [23].

1.2.4. Selective Laser Melting 방식 (SLM)

SLM(Selective Laser Melting) 방식은 금속분말을 레이저로 선택적으로 용융 시켰다가 응고시켜 층별로 적층 하는 3D 프린팅 공정이다. 3 차원 복잡한 금속 부품을 제작할 때 설계 유연성이 크다는 장점이 있어 주목받고 있는 제조 기술이다. Jianfeng Sun 의 논문에서는 SLM 방식의 3D 프린팅으로 역 사다리꼴 구조를 제작하였다. 이후 불소화합물을 사용한 화학적 개질 공정을 더해 초소수성 표면을 구현하였다 [24]. 하지만 인체에 닿거나 호흡 시에 독성을 띄는 불소화합물을 사용한 공정이라는 것에 그 한계가 있다.

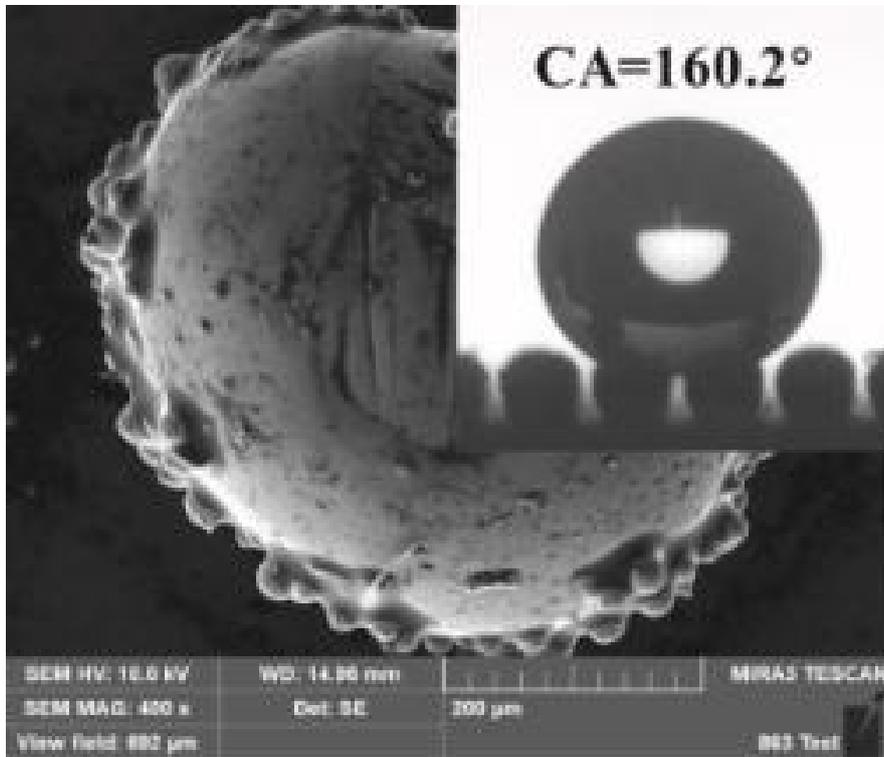


Figure 10. SEM images of microtextured parts with different treatments [24].

1.3. 연구 목적

독성의 화학 물질 없이 금속 초소수성 표면을 만들기 위한 간단한 후처리 공정 방법은 Hybrid Manufacturing Technology Lab 에서 이미 개발되었다. 따라서 금속 3D 프린팅 공정에 이러한 방식을 도입하고자 한다. 3D 프린팅 공정과 무독성의 후처리 공정을 통해 초소수성 표면을 제작하는 기술은 다음과 같은 이유로 제조 및 산업 분야에 적용하기에 좋은 후보가 될 수 있다.

- 다양한 종류의 금속 소재에 적용 가능
- 높은 설계 자유도, 복잡한 구조의 부품에 구현 가능 (자유 곡면/부품내부).
- 친환경적인 무독성 후처리 공정(실리콘 오일 활용).

1.3.1. 티타늄

혈액과 접촉하는 임플란트에서 혈액의 단백질과 표면 사이의 흡착 상호작용과 관련된 연구는 지난 몇 년 동안 광범위하게 진행되었다. 그러나 이러한 연구들은 주로 금속보다는 표면 에너지가 낮은 고분자 소재에 초점을 맞추고 있기 때문에 초소수성 금속 표면의 단백질 흡착을 방해하는 이론적인 메커니즘은 여전히 많은 연구가 필요하다 [25]. Jing Zhang 의 연구결과에 따르면 초소수성 Ti 표면은 물, 혈장 및 전혈에 큰 반발성을 나타냈다. 또한 초소수성 표면에는 소량의 단백질만 접촉됨을 확인하였다. 이를 통해 초소수성 표면이 혈장 단백질 및 혈액 세포의 흡착을 효과적으로 제거할 수 있고 생체의학 장치에서 활발히 응용이 될 수 있음을 알 수 있었다 [26].

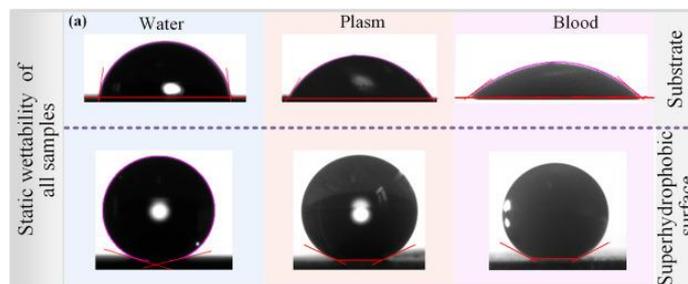


Figure 11. Contact angle of different liquids on Ti surface and superhydrophobic surface [26].

뿐만 아니라 Pure-Ti 는 해수 냉각 원자력 발전소에서 널리 사용되는 응축기의 튜브에 사용되고 있다 [27]. 하지만 우수한 내식성과 달리 해수에서 생물학적 오염이 발생하기 쉽다는 문제가 있다. 따라서 최근에는 티타늄의 초소수성 표면 제작에 대한 중요성이 더욱 부각되고 있다.

1.3.2. 마레이징강

공구강 그룹에 속하는 마레이징강은 탄소 함량이 낮기 때문에 쉽게 용접되고 SLM 방식의 3D 프린팅이 용이해 가장 많이 사용 및 연구되고 있다 [28]. 하지만 부식에 취약한 단점이 있어 초소수성 표면을 제작하여 이를 극복한다면 고 기능성 금속 3D 프린팅 부품을 제작할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

2. 초소수성 티타늄 표면 제작

2.1. 재료 및 방법

공정에 사용한 분말은 SLM Solutions Group AG 사의 Pure-Ti (Ti Grade 2)이다. 분말 입도분포 분석 결과는 **Figure 12.** 에 나타나 있으며 평균 입도는 약 $41.8 \mu\text{m}$ 다. **Figure 13.** 에 분말 SEM 사진을 나타냈으며 분말의 화학적 조성은 **Table 1.** 과 같다.

샘플은 SLM 280HL (SLM Solutions Group AG) 장비에서 제작했다. 장비의 모식도 및 사진은 **Figure 14.** 에 나타냈다. 실험에 사용된 레이저 조건과 레이저 스캔 경로는 **Table 2.** 와 **Figure 15.** 에 각각 나타냈다. 적층이 진행되는 동안 아르곤 가스는 챔버 내부에 채워져 0.1 % 이하의 산소농도를 유지하였으며. 베이스 플레이트의 온도는 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 유지했다.

적층이 끝난 후 샘플은 와이어방전가공을 통해 베이스 플레이트에서 잘라 냈으며 표면의 요철구조는 광학 현미경 (Hirox, RH-2000, Korea)과 전계방출 주사전자현미경 (Carl Zeiss, Supra 40, Swiss)으로 분석했다.

후처리 전후 샘플 표면의 젖음성 변화는 접촉각 측정기 (Smartdrop SDLab200TEZD, FemtoFab, Korea)로 정적 접촉각 (Static Contact Angle)과 구름각 (Sliding Angle)을 통해 평가하였다. 실험에 사용한 증류수 물방울의 부피는 $10 \mu\text{l}$, 기울기 속도는 $2.3^\circ/\text{s}$ 이다.

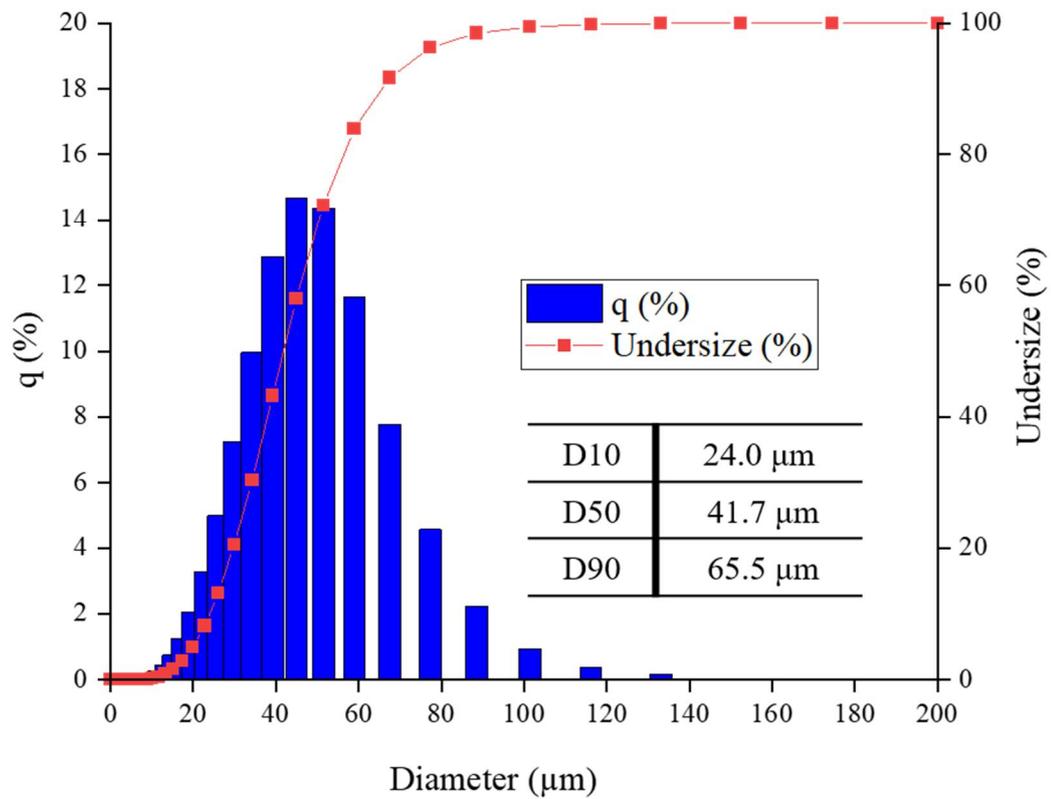


Figure 12. Particle size distribution of pure-Ti powder

Table 1. Chemical composition ratio of Ti Grade2 [26]

Element	Ti	C	Fe	H	N	O
wt %	Bal.	0.08	0.30	0.015	0.03	0.25

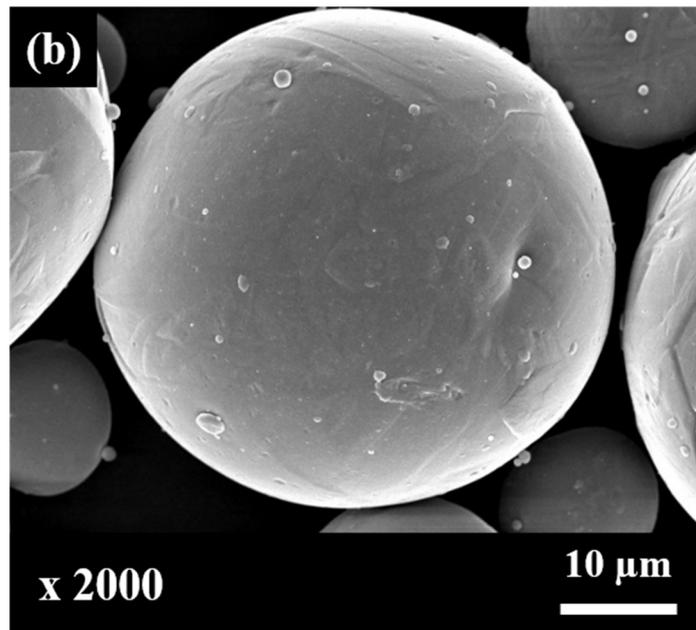
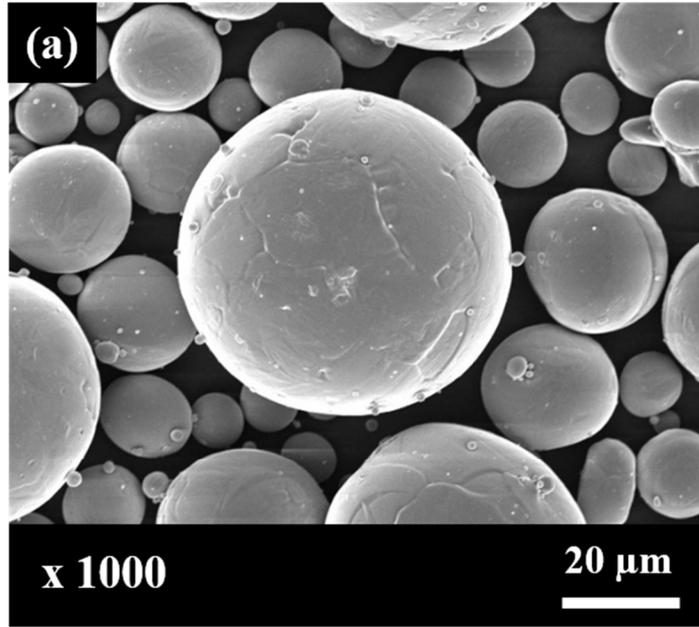


Figure 13. SEM images of pure-Ti powder. (a): x1000, (b):x2000

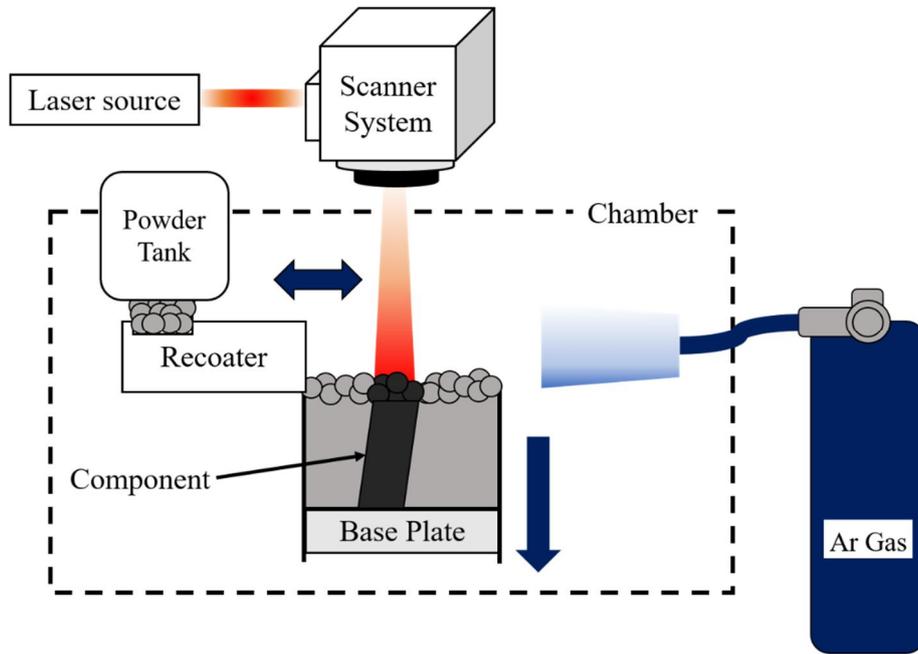


Figure 14. Schematic of SLM 3D printing process

Table 2. SLM 3D printing laser parameters for Ti Grade2

Parameter	Unit	Value
Laser Power	W	350
Scan Speed	mm/s	1400
Hatch Distance	μm	100
Layer thickness	μm	30

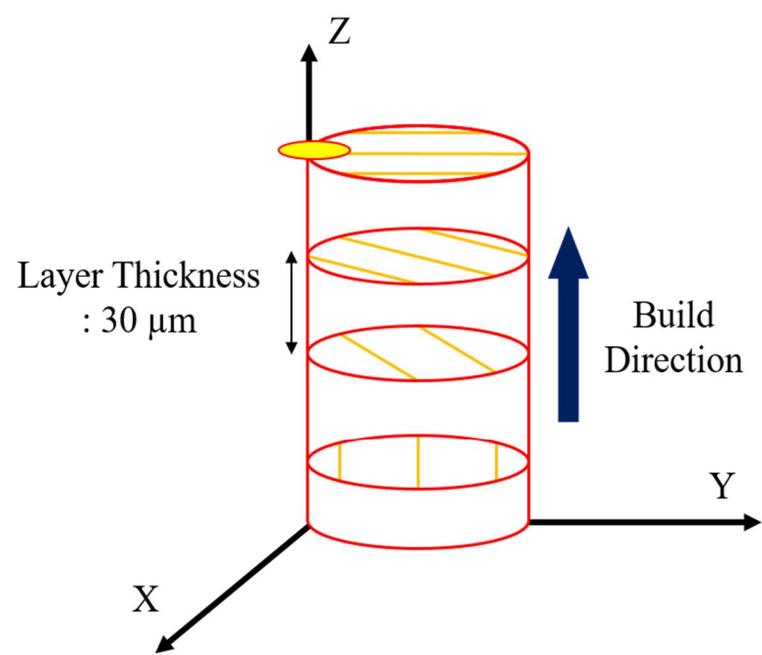
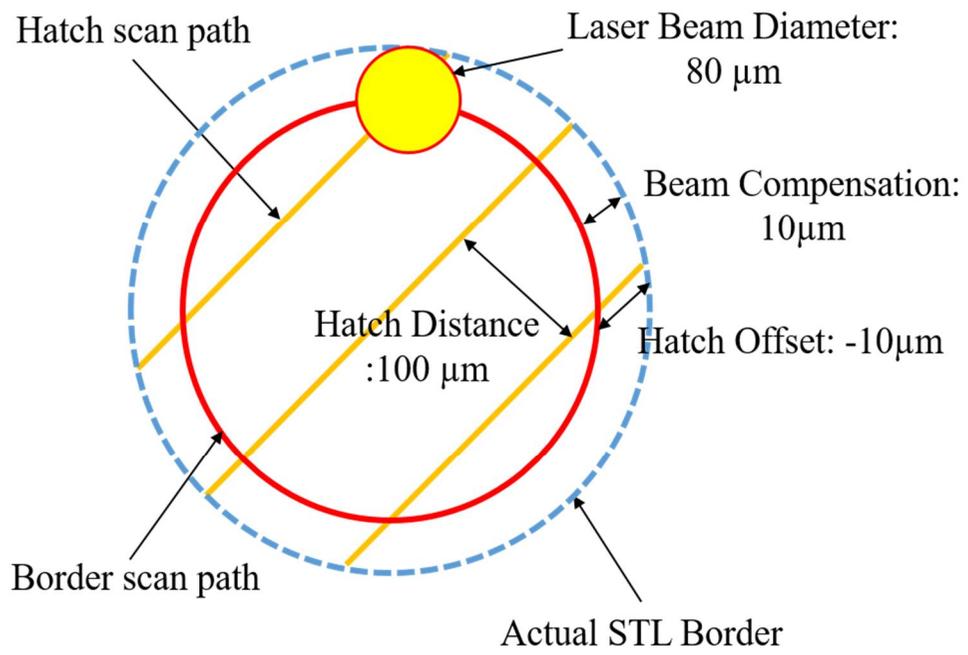


Figure 15. Laser scan strategy and layer thickness

2.2. 요철구조 설계 및 배열

초소수성 표면과 공기, 물방울 계면 사이의 장력 외에 물방울은 표면에 형성된 미세한 요철구조 상단 부 및 측면 부 가장자리에서 추가적인 힘이 가해진다. 따라서 초소수성을 위한 요철구조의 형상은 다양하게 연구 되고 있다. 대표적으로 T 자형, 역사다리꼴 형상 그리고 일반적인 기둥 형상이 있으며 각각의 형상에 따른 표면의 접촉각은 다르게 나타난다 [27]. SLM 방식의 3D 프린팅 공정에서 T 자형과 역사다리꼴 형상과 같은 오버행 구조는 적층 안정성이 떨어져 기둥 형상의 요철구조를 선택하였다.

설계한 요철구조를 포함하는 샘플의 모습은 **Figure 16.** 에 나타나있다. 샘플의 베이스 플레이트는 20 x 15 x 3 mm 로 설계하였으며 베이스 플레이트 위 4 개의 5x5 mm 의 영역에 요철구조를 배열하였다. 요철구조의 높이는 1 mm 로 고정하였으며 요철구조의 직경은 각각 200, 300, 400 μm 이다. 각각의 직경에서 요철구조간 간격은 최소 100 μm , 최대 400 μm 으로 설계하였으며 이에 따라 요철구조의 피치가 정해졌다. 피치는 직경 + 간격으로 총 12 가지의 변수로 나누어 요철구조를 배열하였다. 요철구조의 직경 및 피치는 **Table 3.** 에 정리했고 12 가지의 샘플은 순서를 매겨 **Figure 17.** 에 나타냈다.

Table 3. Structure diameter and pitch parameters

Diameter (μm)	Pitch (μm)
200	300
	400
	500
	600
300	400
	500
	600
	700
400	500
	600
	700
	800

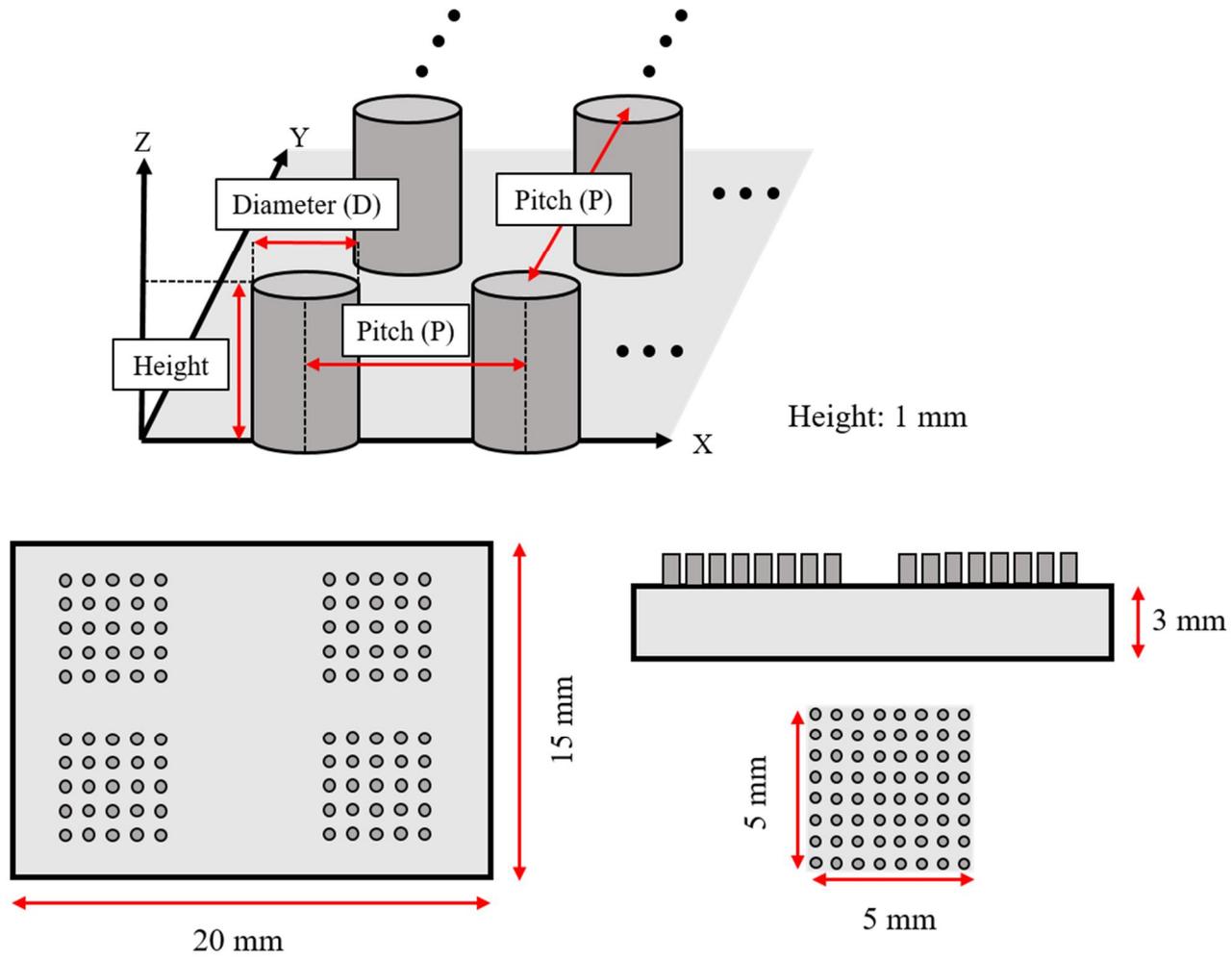


Figure 16. Schematic diagram of the designed structures and sample

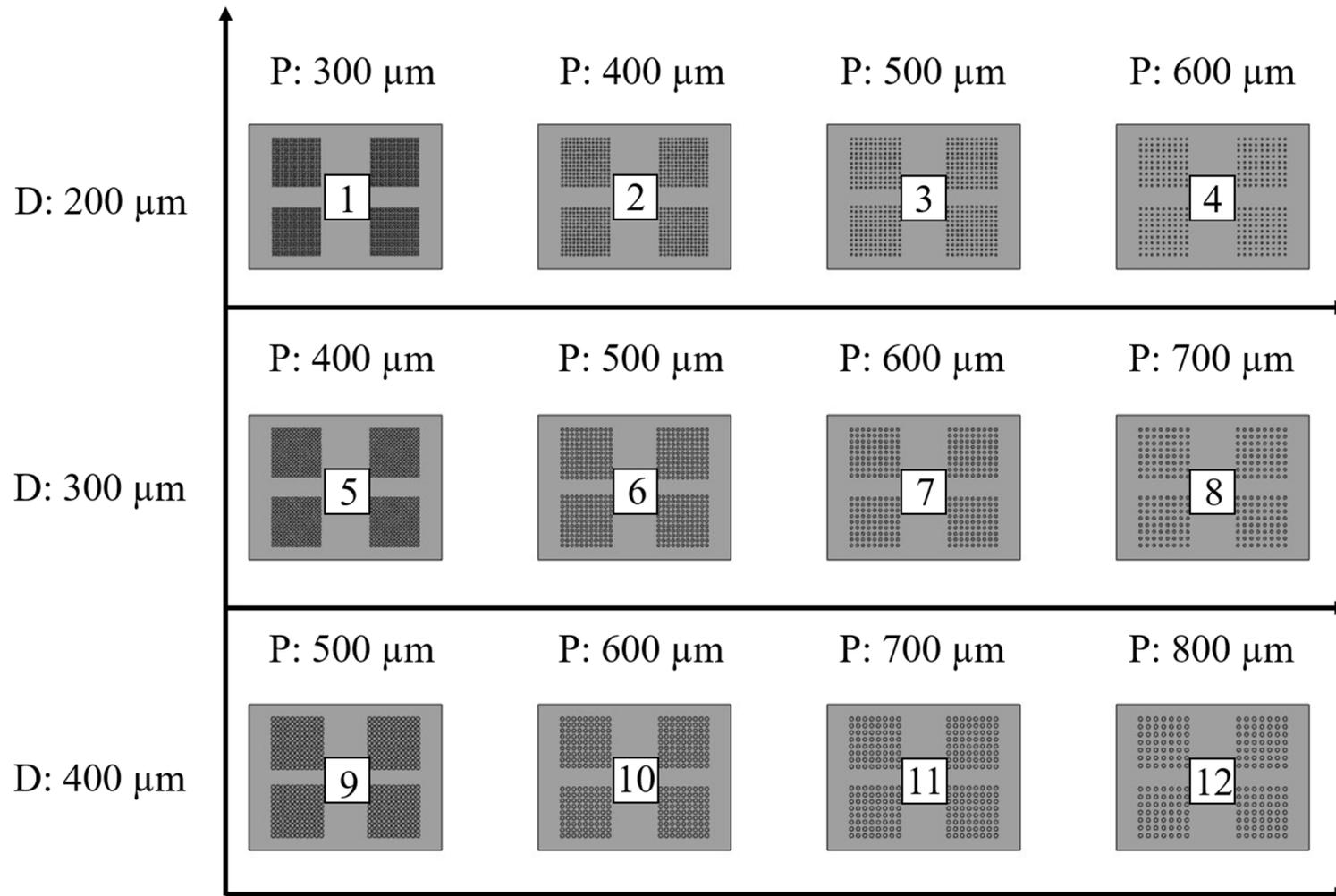


Figure 17. 3D printed samples. Total 12 samples are arranged by parameters.

2.3. 초소수성 표면 제작 공정 순서 및 효과

Ngoc Giang Tran 은 금속표면을 레이저로 표면을 가공한 후 빠르게 초소수성 표면을 구현하는 방법을 개발했다. 이 연구에서는 후처리 공정으로 무독성의 실리콘 오일을 활용한 열처리를 하여 초소수성 금속 표면을 제작하였다 [28].

이를 SLM 방식의 3D 프린팅으로 제작한 요철구조를 포함하는 표면에 도입하였다. 공정의 모식도는 **Figure 18.** 에 나타냈다. 3D 프린팅 완료 후 샘플은 초음파 세척기에서 순수 이소프로필 알코올 (IPA, Purity 99.5%, 대웅화학)로 3 분간 세척하여 잔여 금속 분말을 씻어냈다. 세척 후 실리콘 오일(KF-96, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan) 용액에 샘플을 담가 60 분 동안 200 ° C 의 상업용 오븐에 넣어 열처리하였다. 열처리가 끝나고 샘플은 다시 IPA 로 10 분 동안 초음파 세척하여 잔여 실리콘 오일을 제거하였다. 마지막으로 실온에서 샘플을 건조시킨 후 젖음성 변화를 측정하였다.

이러한 후처리 공정은 3D 프린팅 한 금속 표면을 빠르게 초소수성 표면으로 전이시킨다. SLM 방식의 3D 프린팅은 금속 분말이 짧은 시간 동안 레이저에 의한 용융이 일어난 후 응고되는 과정이 반복된다. 따라서 표면이 불안정적이기 때문에 표면에 유기물을 흡착시켜 표면 에너지를 낮게 만들 수 있다. 이러한 유기물 흡착 반응은 높은 온도와 유기물이 풍부한 환경에서 가속화된다. 이를 위해 유기물이 풍부한 실리콘 오일을 사용하였다. **Figure 19.** 과 같이 실리콘 오일은 풍부한 탄소질 그룹으로 이루어져 있다. 탄소질 그룹은 무극성 분자이기 때문에 물을 끌어당기지 않으며 **Figure 19.** 과 같이 200 ° C 의 고온 환경에서 표면에 흡착되어 표면에너지를 낮추는 역할을 한다.

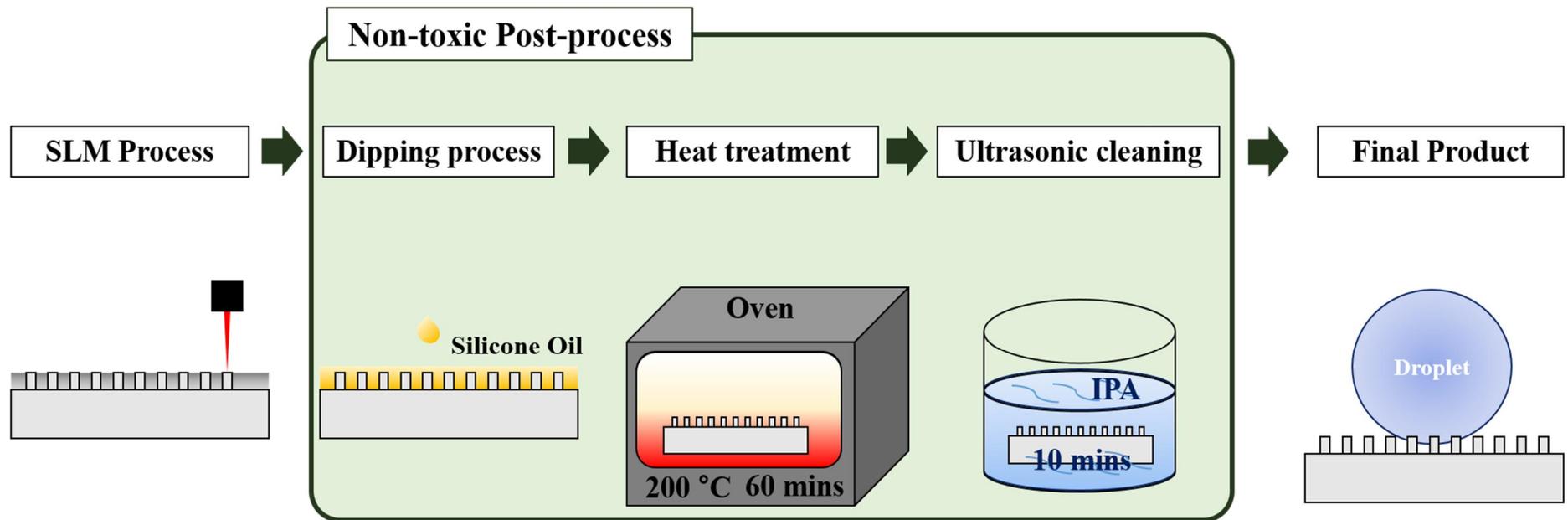
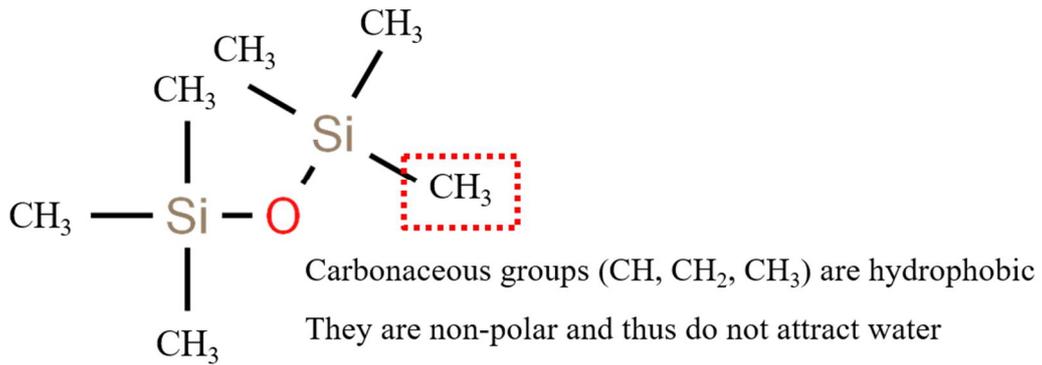


Figure 18. Procedure of superhydrophobic surface modification process.



Hydrophilic



Hydrophobic

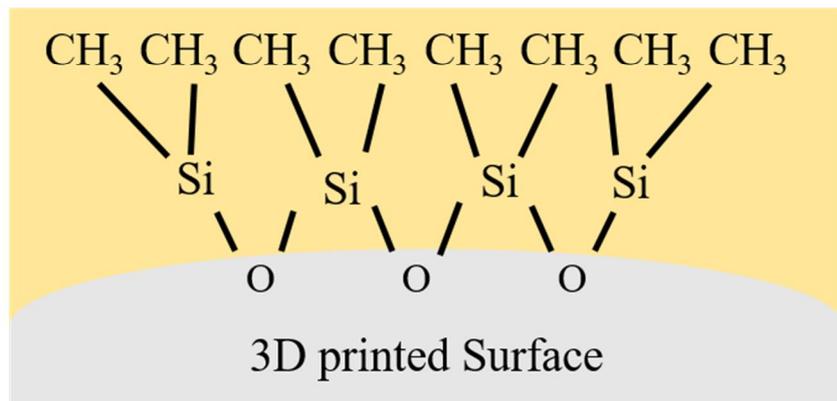


Figure 19. Procedure of superhydrophobic surface modification.

2.4. 표면 특성 및 화학적 조성

제작된 요철구조의 상면 및 측면을 전계방출 주사전자현미경(Carl Zeiss, Supra 40, Swiss)으로 관찰하였고 **Figure 20.** 에 이를 나타냈다. **Figure 20 (a), (c), (e)** 와 같이 요철구조 상면은 설계한 것과 달리 약간 부풀어 오른 모습이다. 요철구조의 측면은 표면이 매끄럽지 않은데 이는 충분히 용융되지 않은 분말이 달라붙어 있는 형태이다.

Figure 20. 에서 설계한 요철구조의 크기를 빨간색 점선으로 나타냈다. 제작된 샘플과 이를 비교해보면 설계했던 직경보다 크게 제작되었음을 알 수 있다. 이러한 편차는 **Figure 20(a)** 의 직경 200 μm 에서 가장 크게 나타나며 **Figure 20(c)** 400 μm 에서는 거의 일치한다. 그 이유는 요철구조 측면의 용융되지 않은 분말이 달라붙어 있으며 레이저 스캔 경로가 설계한 영역 보다 크게 지나가기 때문이다.

전체 시편의 요철구조의 상면은 광학 현미경(Hirox, RH-2000, Korea)으로 관찰했고 **Figure 21.** 에 나타냈다. 스케일 바를 기준으로 설계했던 직경은 빨간색 점선, 피치는 노란색 선으로 나타냈다. 그림과 같이 직경은 다소 크게 제작되었으나 피치는 설계한 것과 같이 제작되었다. 각 직경 별 요철구조의 상면은 **Figure 22, 23, 24.** 에 각각 나타냈다. **Figure 22.** 는 직경을 200 μm 로 설계한 요철구조이다. 피치가 300, 400 μm 인 **Figure 22 (a), (b)** 의 경우 요철구조가 서로 달라붙어 제대로 제작되지 않았다. 마찬가지로 직경을 300 μm , 피치를 400 μm 로 설계한 **Figure 23 (a)** 와 직경 400 μm , 피치 500 μm 으로 설계한 **Figure 24 (a)** 에서도 이러한 현상이 나타났다.

후처리 공정 전후로 요철구조의 화학적 조성 변화를 측정하기 위해 전계방출 주사전자현미경 (Carl Zeiss, Supra 40, Swiss)을 사용해 에너지 분산 분광법 (Energy-dispersive spectrometry, EDS)으로 측정하였다. 후처리 전 표면의 화학적 조성을 **Figure 25.** 에 나타냈다. **Figure 25 (a), (b)** 에 나타나 있듯 요철구조의 최 상단면에서 측정하였다. **Figure 25 (c)**는 후처리 공정 전 요철구조의 상면 EDS 분석 결과이다. 그림과 같이 C 와 Ti 가 검출되었다. 반면 후처리 공정 후 상면의 EDS 분석 결과 **Figure 25 (d)** 와 같이 Si 와 O 가 검출되었다. 자세한 분석결과는 Table 4. 에 정리되어 있다. 표에서 열처리 후 C 는 기존의 2.91 %에서 6 % 로 증가하였고 Si 은 후처리 전 검출되지 않았으나 후처리 공정 후 거의 5 % 가 검출되었다. 이는 후처리 공정에 사용된 실리콘 오일이 표면에 잘

흡착되었음을 나타낸다. 또한 O 가 나타난 것은 표면이 산화되었음을 나타낸다. Table 5. 는 후처리 공정 전후 C 와 Si 의 Ti 대비 비율 변화를 나타낸 표이다. C 의 경우 기존 3 %에서 후처리 공정 이후 8.44 %로 증가하였으며 Si 는 새로 검출되어 Ti 대비 6.88 %의 비율로 나타났다.

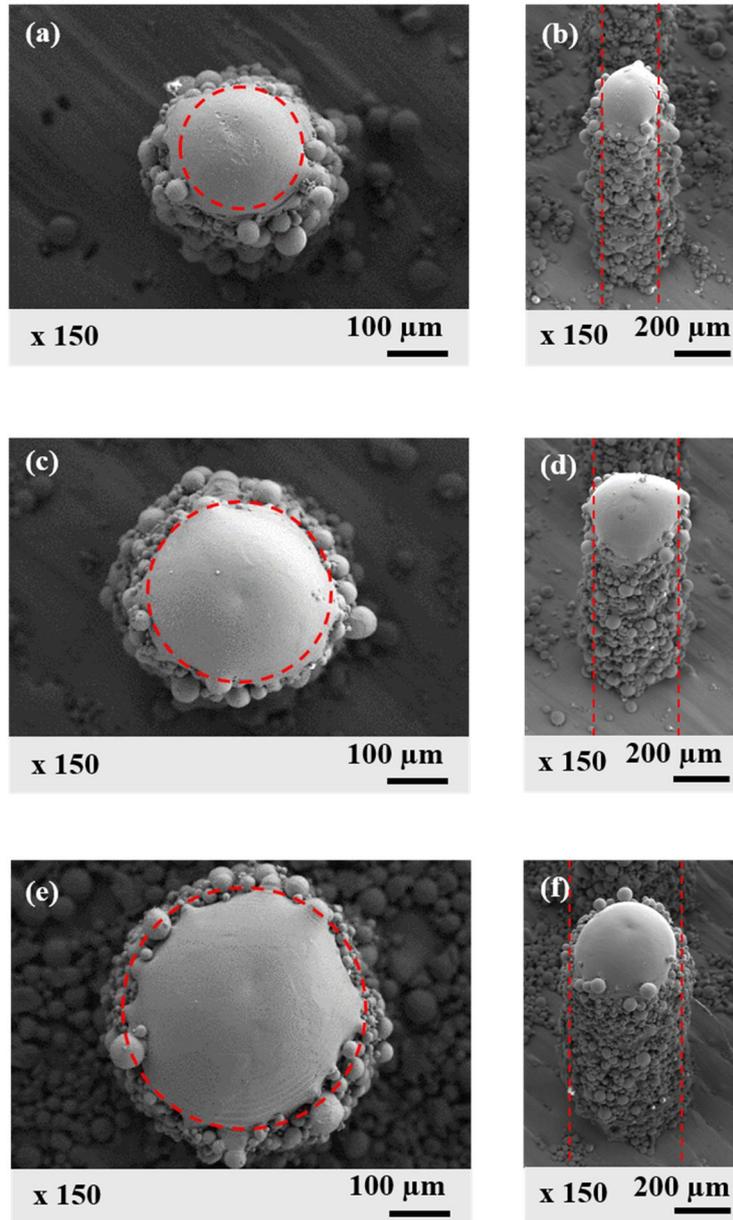


Figure 20. SEM images of structures. ((a), (b): Designed diameter: 200 μm , (c), (d): Designed diameter: 300 μm , (e), (f): Designed diameter: 400 μm)

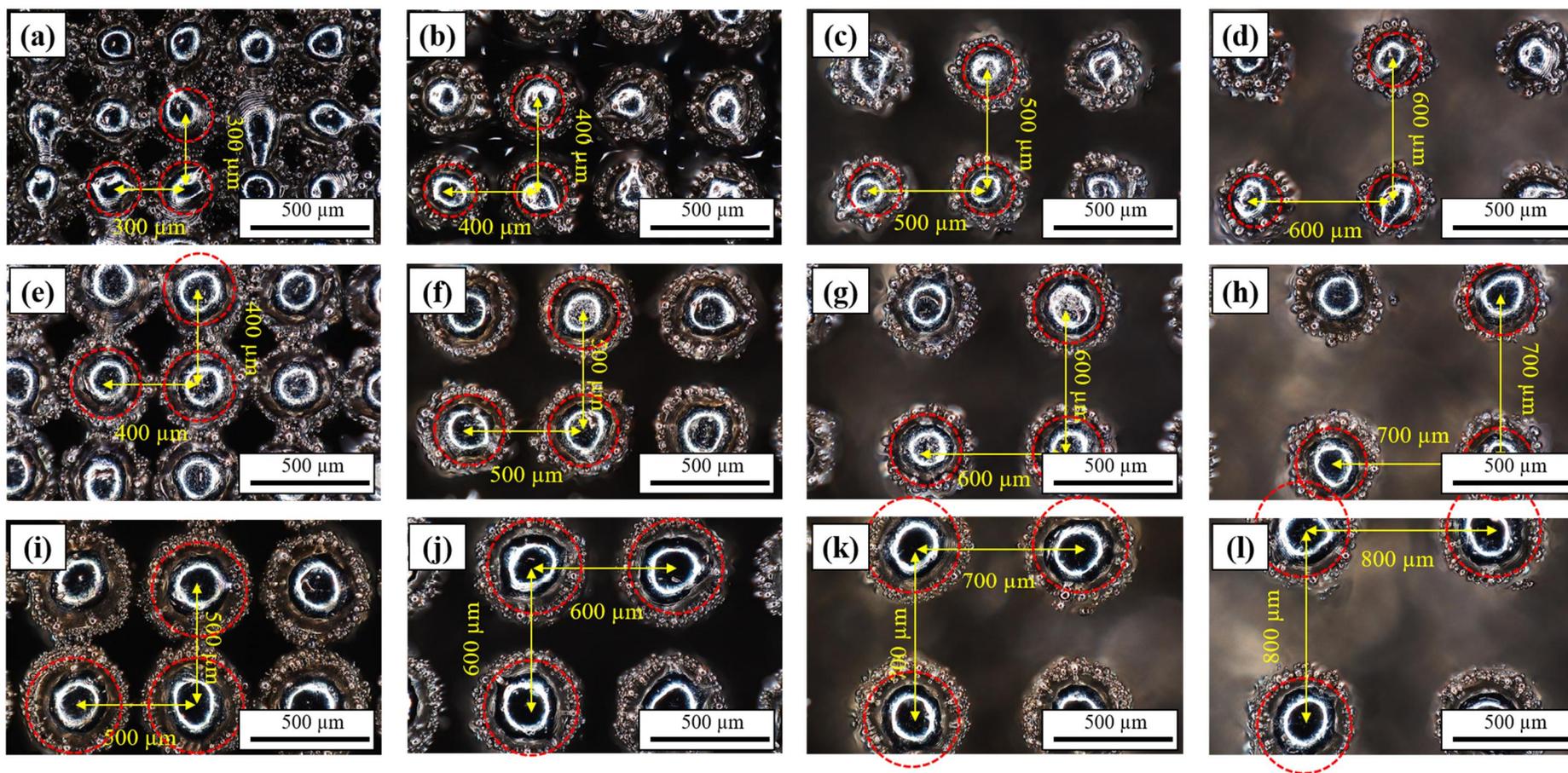


Figure 21. Optical microscopy images of top surfaces. ((a) ~ (d): Diameter: 200 μm , (e) ~ (h): Diameter: 300 μm , (i) ~ (l): Diameter: 400 μm)

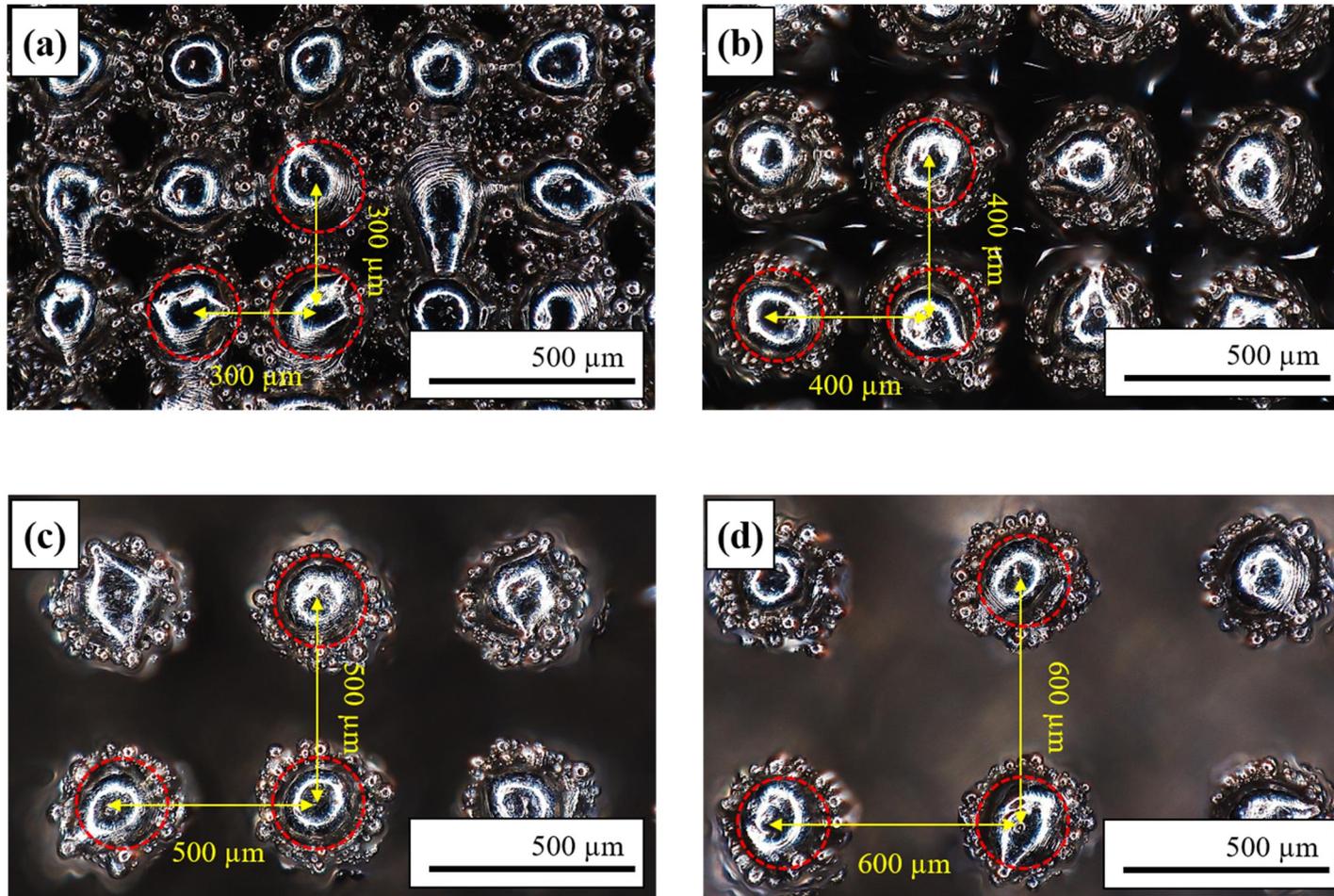


Figure 22. Optical microscopy images of top surfaces with designed diameter: 200 μm. Pitch (a): 300 μm, (b): 400 μm, (c): 500 μm, (d): 600 μm.

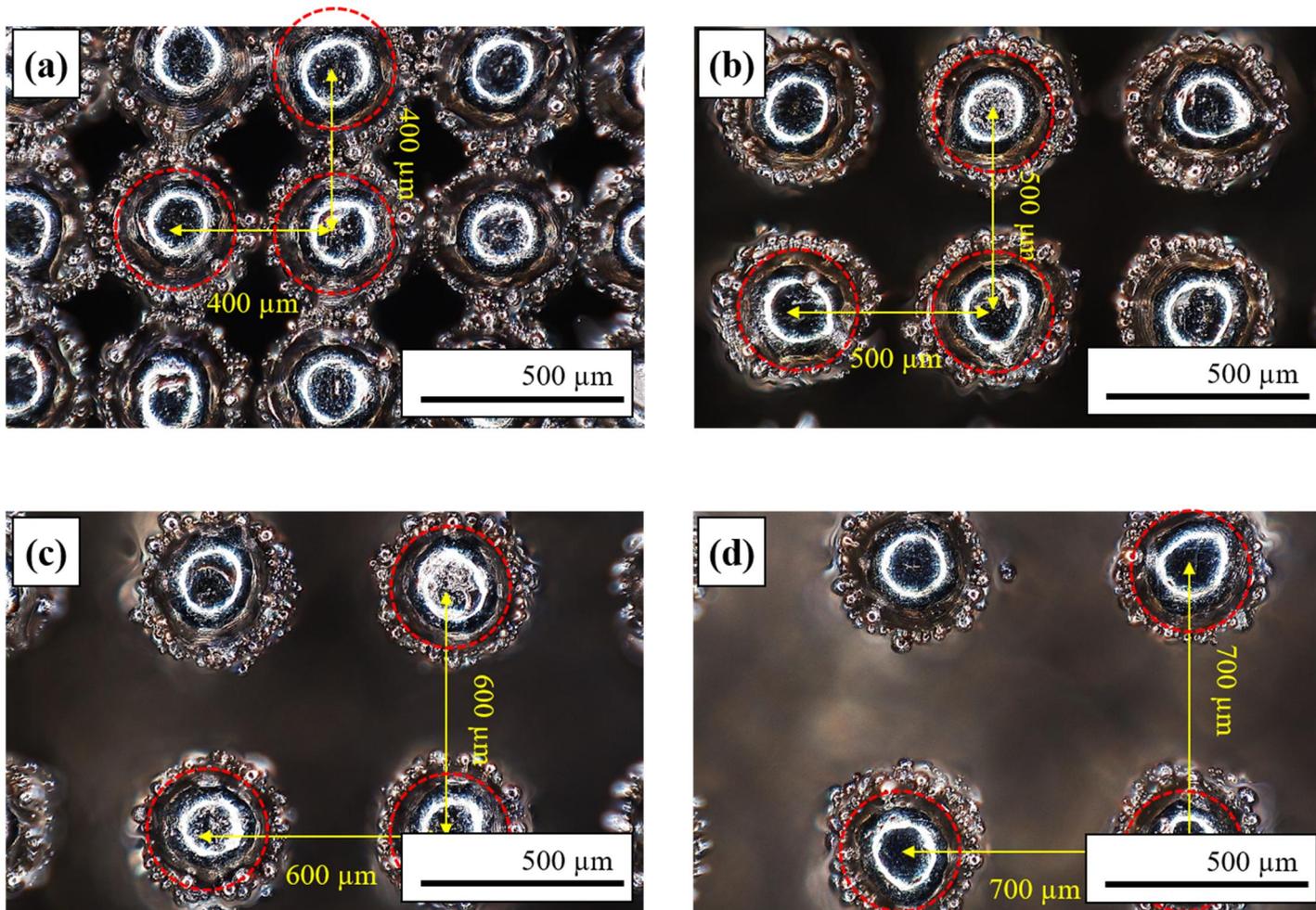


Figure 23. Optical microscopy images of top surfaces with designed diameter: 300 μm. Pitch (a): 400 μm, (b): 500 μm, (c): 600 μm, (d): 700 μm.

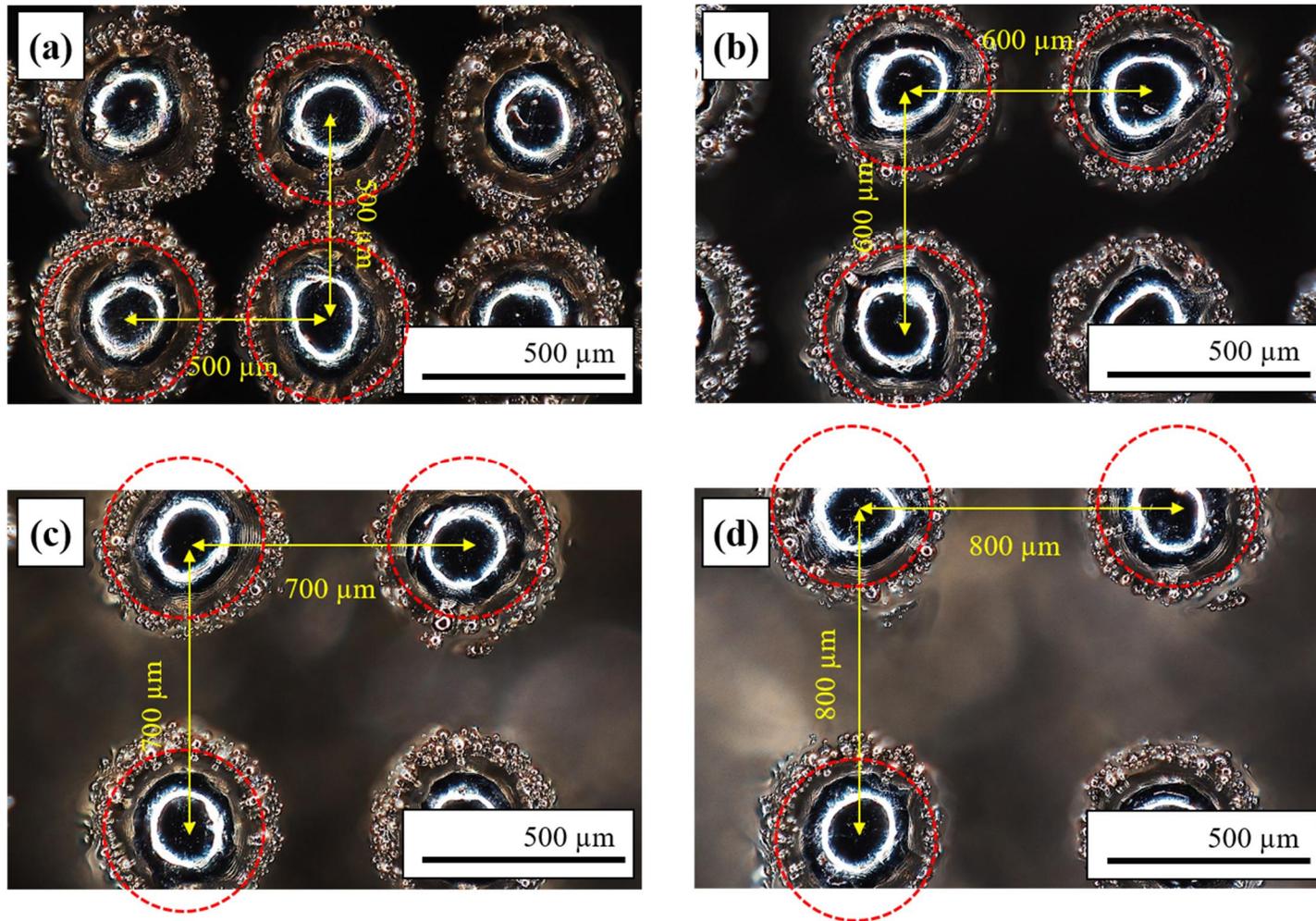


Figure 24. Optical microscopy images of top surfaces with designed diameter: 400 μm. Pitch (a): 500 μm, (b): 600 μm, (c): 700 μm, (d): 800 μm.

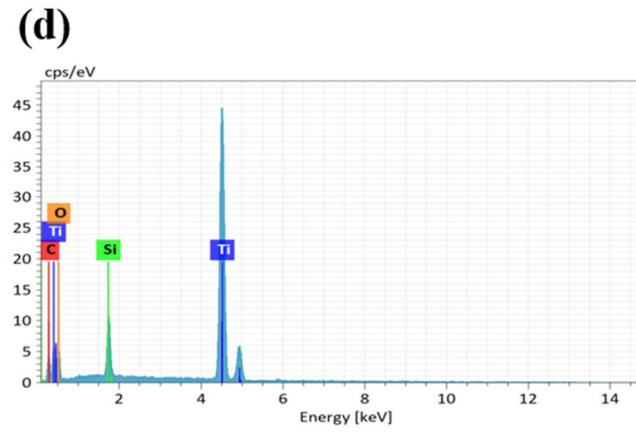
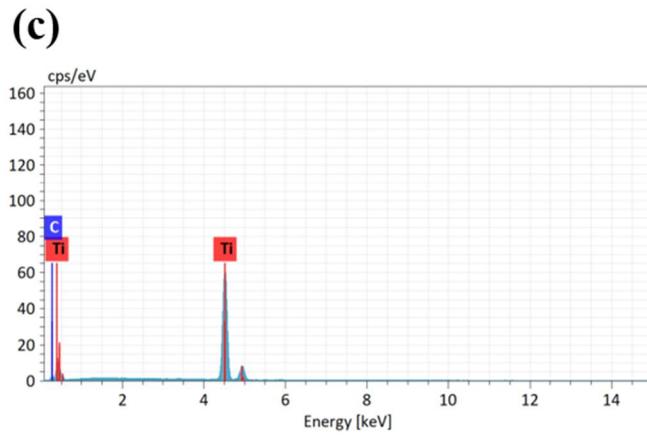
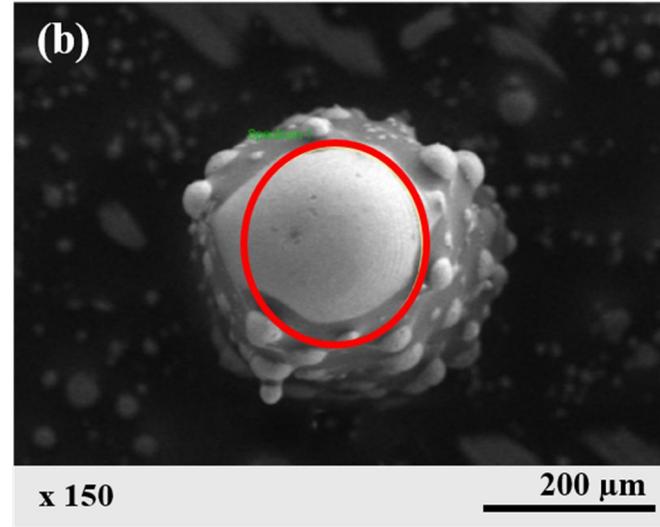
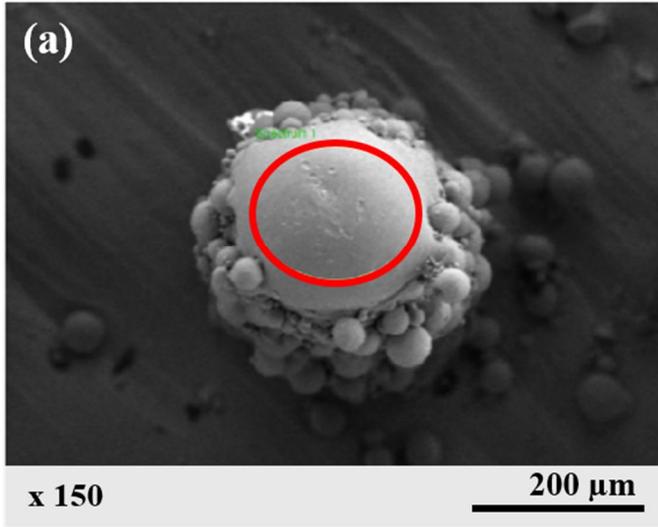


Figure 25. EDS analysis results of top surfaces. (a), (c): Before post process (b), (d): After post process

Table 4 . Chemical compositions of before and after post process

Element	C	Ti	Si	O	Sum
Before wt%	2.91	97.09	-	-	100
After wt%	6.00	71.12	4.89	17.99	100

Table 5. Chemical composition transition ratio before and after post process

Post prcess wt %	Before post process	After post process
(C/Ti) x 100 %	3.00	8.44
(Si/Ti) x 100 %	-	6.88

2.5. 표면 젖음성

SLM 방식의 3D 프린팅으로 제작한 시편의 젖음성 변화는 접촉각 측정기를 활용하여 접촉각(Contact angle, CA) 및 구름각(Sliding angle, SA)로 평가하였다. 우선, 각 공정이 젖음성 변화에 미치는 영향을 조사하기 위해 공정별로 젖음성 변화를 관찰하였다. 이는 **Figure 26.** 에 나타나 있다. 3D 프린팅으로 제작한 Ti 평판의 접촉각은 80° 정도로 높은 표면에너지로 인해 친수성을 띄는 표면이다. 이러한 표면의 표면 에너지를 낮추기 위해 평판에 실리콘 오일을 활용한 후처리 공정을 한 결과 실리콘 오일이 표면에 흡착되어 100° 이상의 접촉각이 나타났다. 후처리 공정을 통해 친수성 표면을 소수성으로 변화시켰다. 이를 초소수성 표면으로 만들기 위해 우선 표면에 요철구조를 생성시켰다. 요철구조만 생성시킨 결과 물방울이 요철구조 사이로 들어가 표면의 접촉각을 측정할 수 없었다. 하지만 요철구조에 후처리 공정을 더한 결과 표면과 물방울의 접촉각이 150° 이상인 초소수성 표면을 제작할 수 있었다. 이처럼 표면의 요철구조와 낮은 표면 에너지는 표면의 젖음성 변화에 중요한 변수로 작용한다.

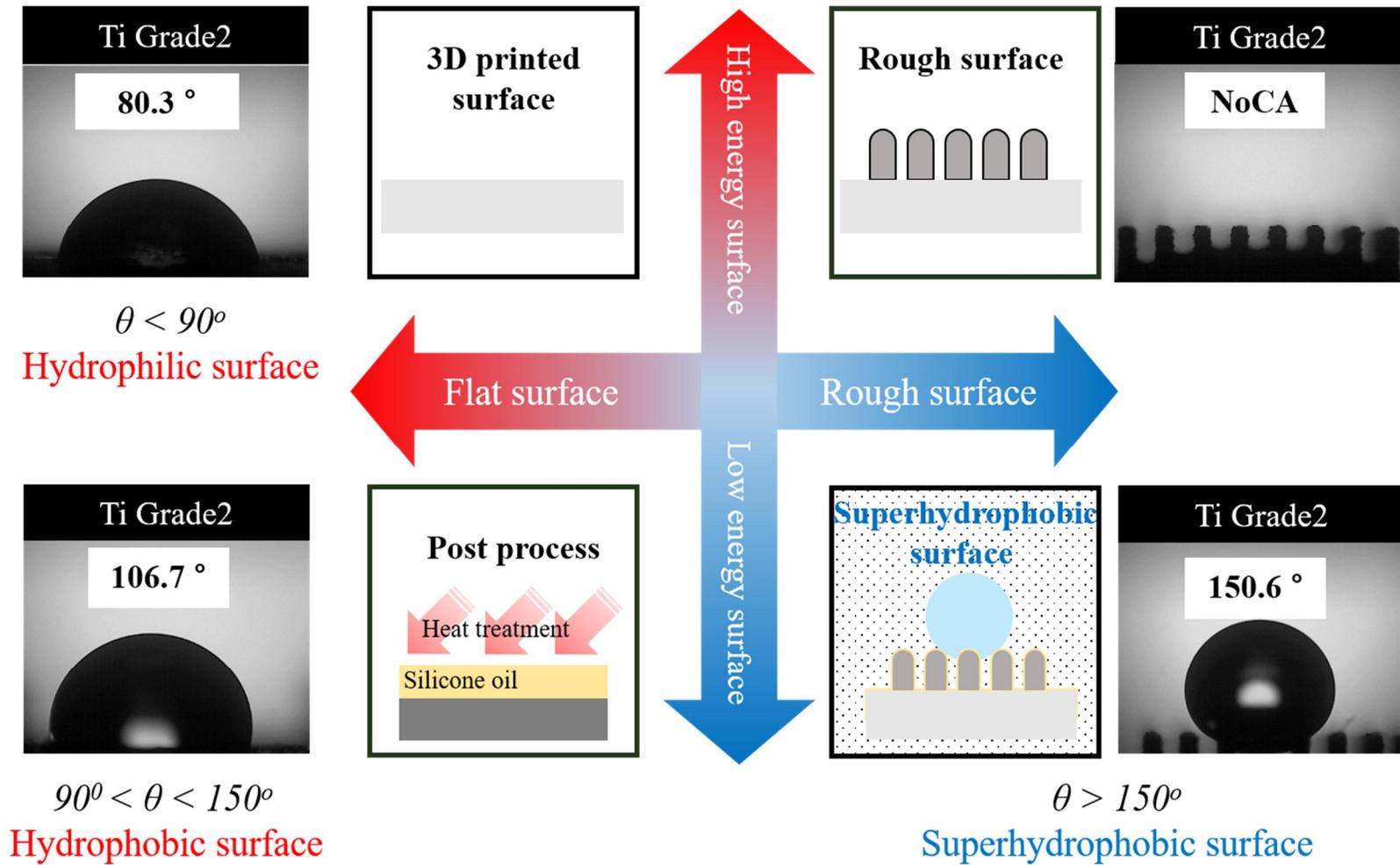


Figure 26. Effect on surface wettability by each process.

Figure 27, 28, 29. 은 각각 200, 300, 400 μm 의 직경으로 설계한 요철구조에서 각 피치 별 시편의 CA 와 SA 를 나타낸 결과이다. CA 및 SA 는 각각의 변수에서 4 번 측정하였다.

Figure 27. 에서 직경 200 μm 로 설계한 요철구조에서 각 피치 별 물방울의 사진과 함께 접촉각 및 구름각을 그래프로 나타냈다. 그래프에서 나타나있듯 피치가 300, 400 μm 일 때 접촉각은 피치가 500, 600 μm 에서 보다 작게 나타났다. 이는 요철구조의 직경이 설계했던 것 보다 크게 제작되어 요철구조간 달라붙어 피치가 제대로 구현되지 못했기 때문이다. 피치가 500 μm 일 때 접촉각이 150° 이상인 초소수성 표면이 구현되었다. 하지만 피치가 600 μm 로 더 커지면서 접촉각이 다소 작아져 150° 이상 되지 않았지만 초소수성에 근접한 표면이 만들어졌다. 구름각의 경우 피치가 작은 300, 400 μm 에서는 나타나지 않았다. 요철구조간 간격이 없어졌기 때문에 물방울과 표면이 닿는 면적이 커졌기 때문이다. 하지만 요철구조간 간격이 커지면서 50° 이하의 구름각을 나타냈다.

Figure 28. 에서는 직경 300 μm 로 설계한 요철구조에서 피치 별 접촉각 및 구름각을 그래프로 나타냈다. 이전과 마찬가지로 피치가 좁은 400, 500 μm 일 때 접촉각은 피치가 600, 700 μm 에서 보다 작게 나타났다. 피치가 커지면서 600 μm 일 때 초소수성 또는 그에 근접한 표면이 만들어졌지만 완전히 구현되지는 않았다. 구름각도 마찬가지로 피치가 작았던 400, 500 μm 에서는 나타나지 않았고 피치가 커지면서 50° 정도의 구름각이 나타났다.

Figure 29. 에 직경 400 μm 로 설계한 요철구조에서 피치 별 접촉각 및 구름각이 그래프로 나타나 있다. 피치가 좁은 500 μm 일 때만 작은 접촉각이 나타났다. 이는 직경이 200, 300 μm 일때와 달리 설계한 직경 크기에 맞게 제작되었기 때문에 피치가 잘 구현되었기 때문이다. 피치가 커지면서 접촉각이 140° 부근으로 초소수성에 근접한 표면이 만들어졌다. 구름각은 마찬가지로 피치가 작은 500 μm 에서는 나타나지 않았고 피치가 커지면서 40° 부근의 구름각이 나타났다.

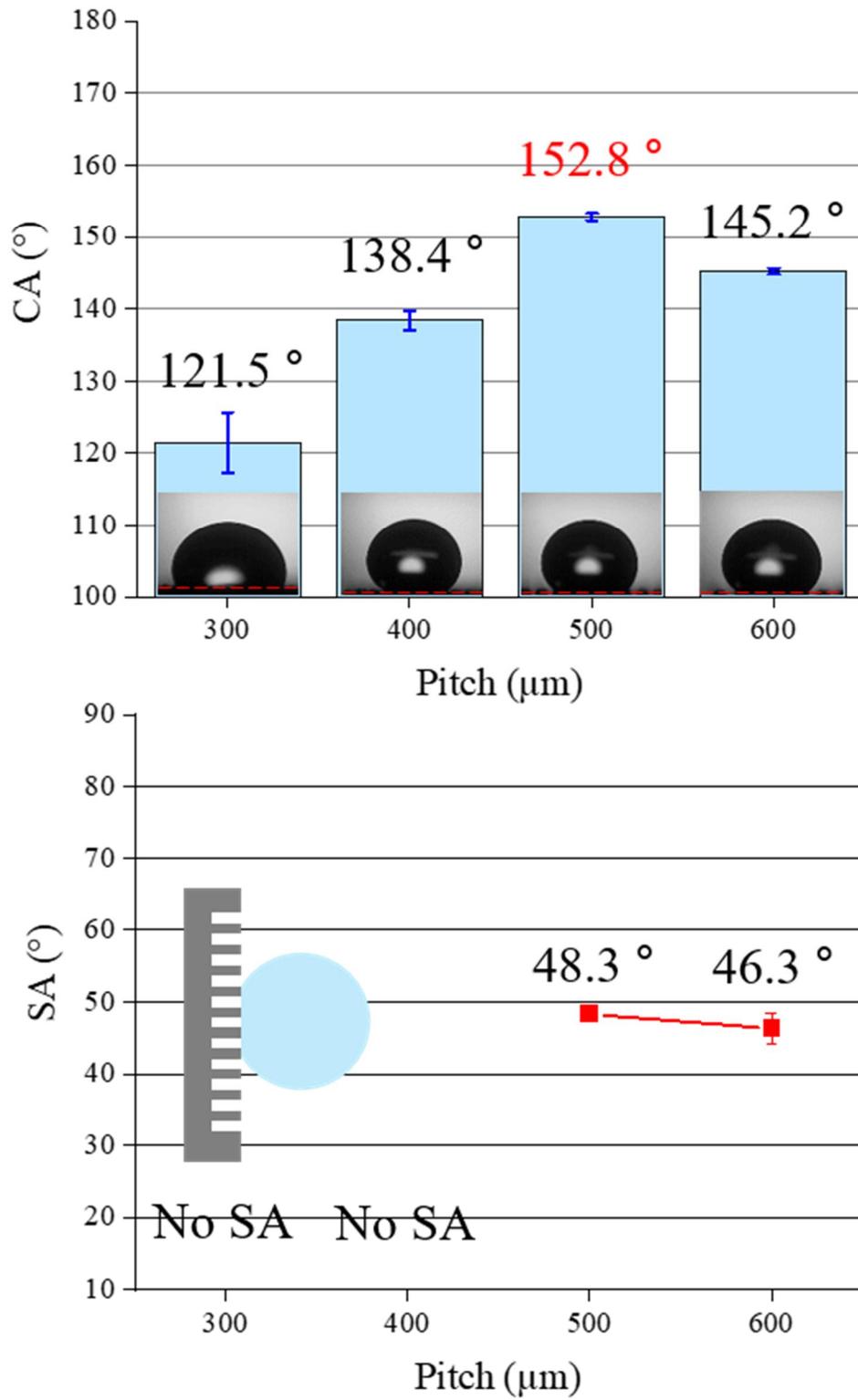


Figure 27. Contact angle and sliding angle of designed diameter 200 μm (Ti Grade2).

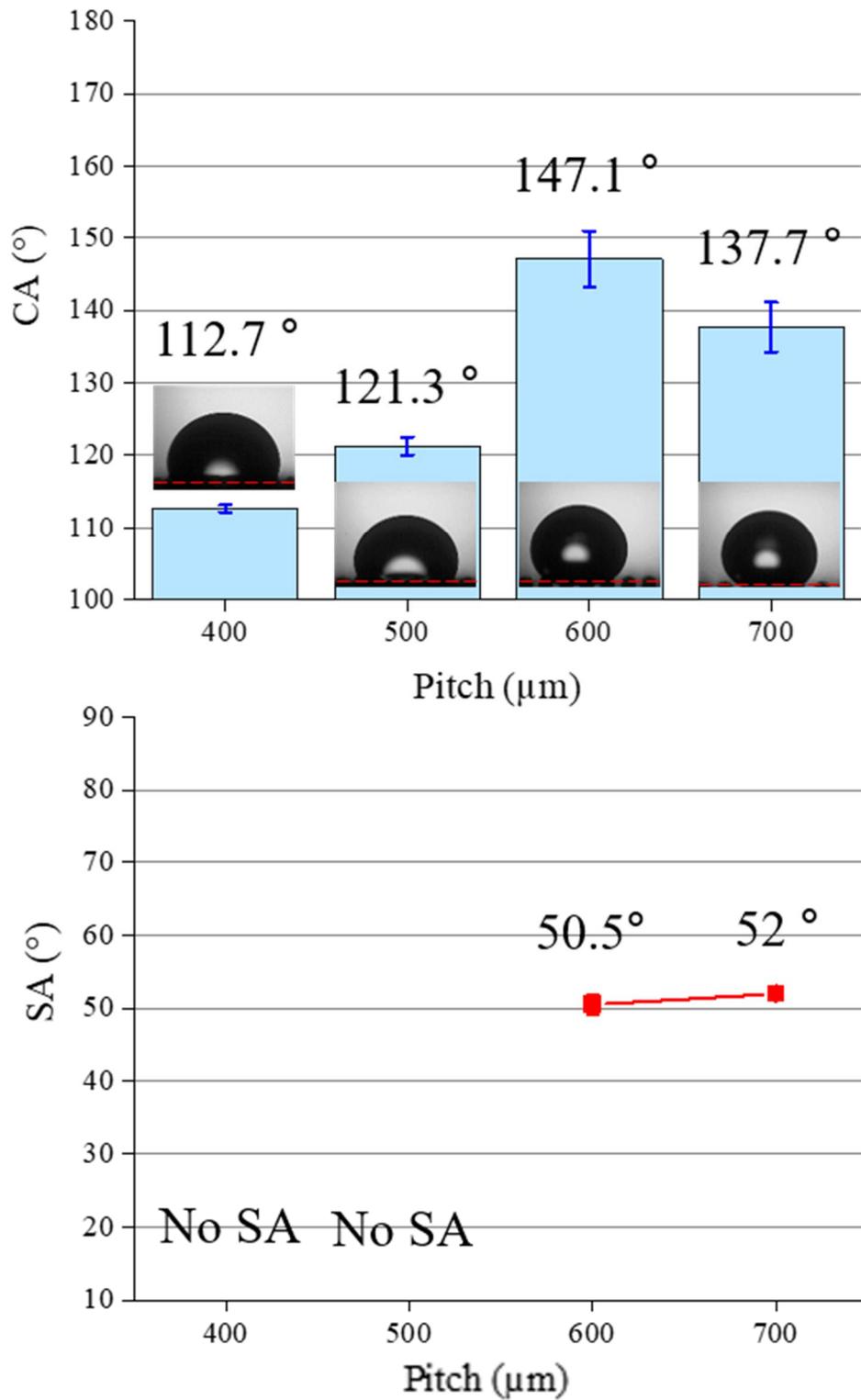


Figure 28. Contact angle and sliding angle of designed diameter 300 μm (Ti Grade2).

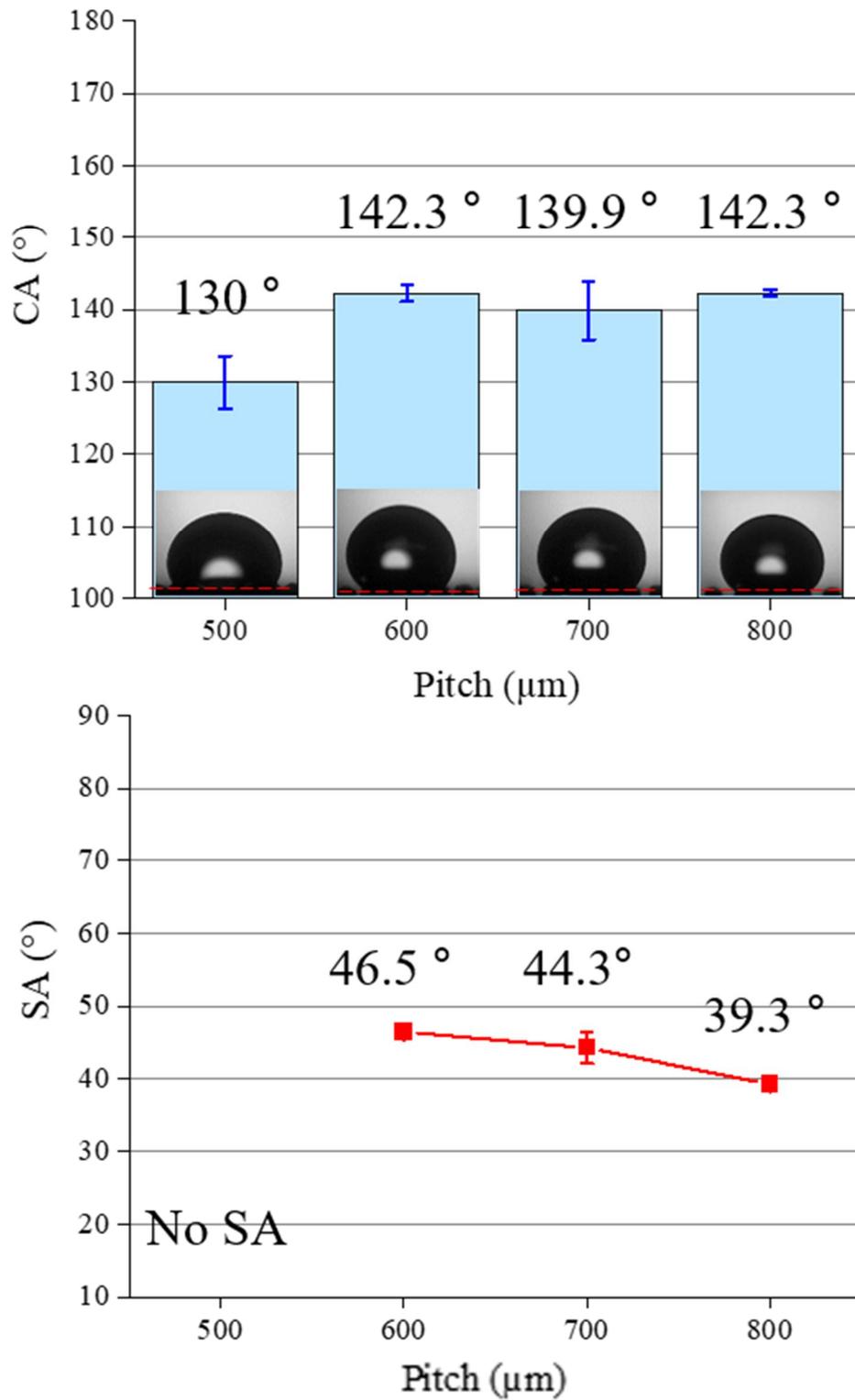


Figure 29. Contact angle and sliding angle of designed diameter 400 μm (Ti Grade2).

3. 초소수성 마레이징강 표면 제작

3.1. 재료 및 방법

공정에 사용한 분말은 EOS 사의 Maraging steel (MS1)이다. 분말의 평균 입도는 약 35 μm 인 구형의 분말이다. **Figure 30.** 에 분말의 SEM 사진을 나타냈으며 분말의 화학적 조성은 **Table 6.** 과 같다.

샘플은 EOS M290 (EOS) 장비에서 제작했다. 장비의 모식도 및 사진은 **Figure 31.** 에 나타냈다. 적층 공정이 끝난 후 샘플은 와이어방전가공을 통해 베이스 플레이트에서 잘라 냈으며 표면의 요철구조는 이전 티타늄 시편과 같이 광학 현미경과 전계방출 주사전자현미경으로 분석했다. 또한 후처리 공정도 동일하게 진행하였으며 샘플 표면의 젖음성 변화를 측정했다.

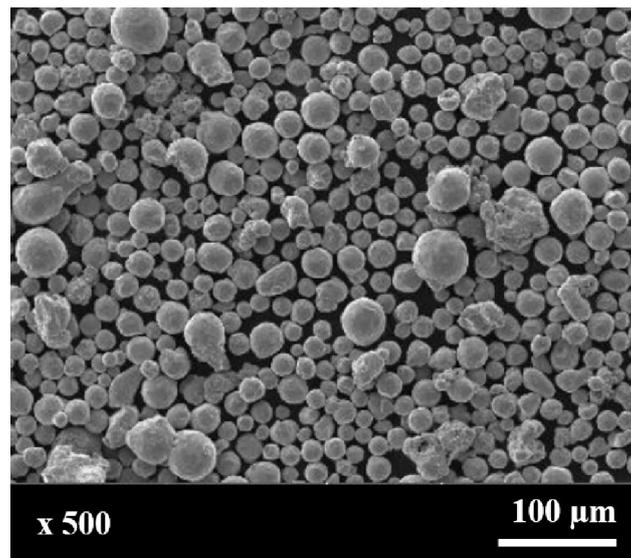


Figure 30. SEM images of MS1 powder.

Table 6. Chemical composition ratio of MS1 powder

Element	Fe	C	O	Ti	Co	Ni	Mo
wt %	Bal.	4.06	0.74	1.07	9.37	17.04	5.58

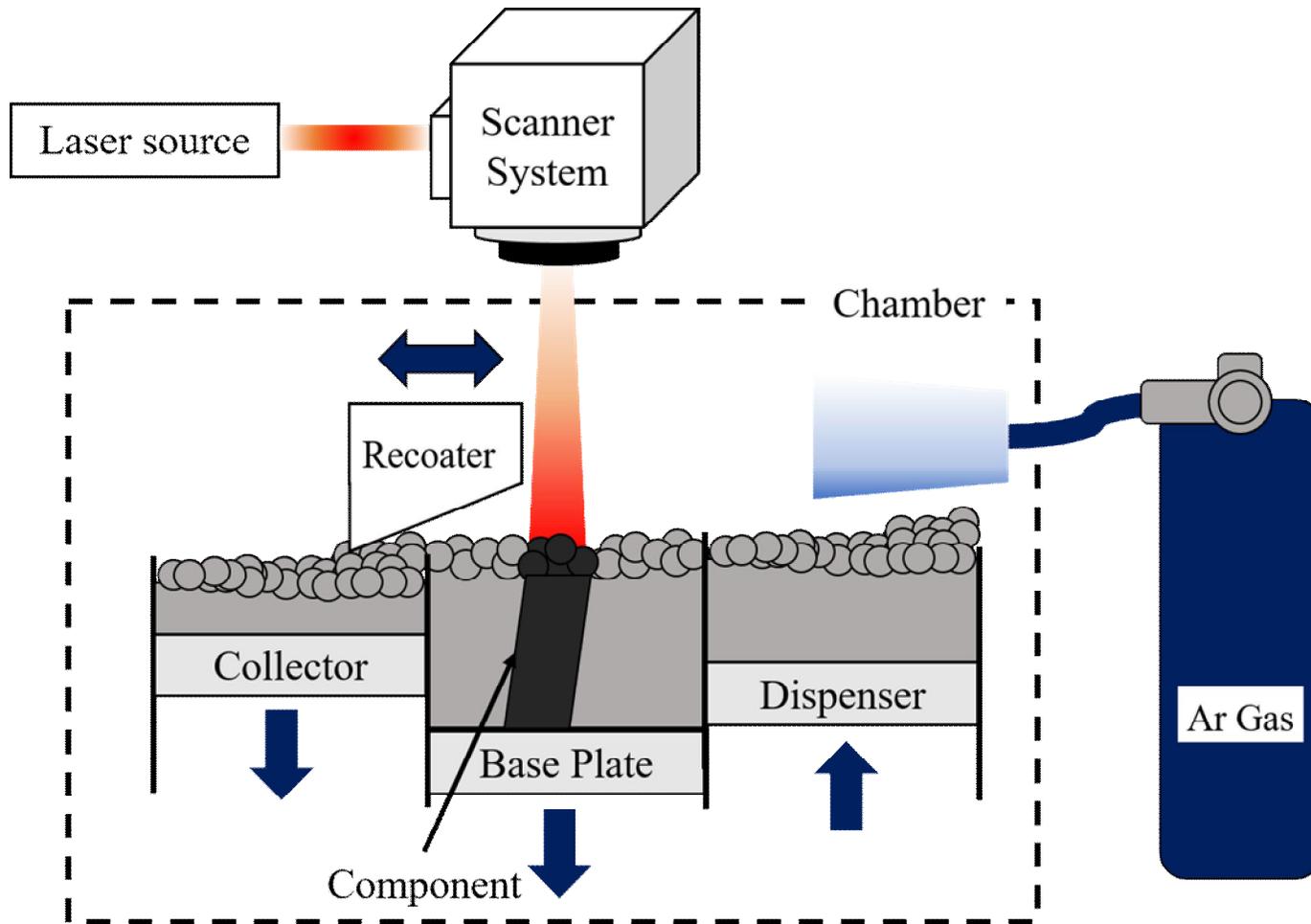


Figure 31. Schematic of EOS M290 3D printing process.

3.2. 표면 특성 및 화학적 조성

제작된 요철구조의 상면 및 측면을 마찬가지로 전계방출 주사전자현미경(Carl Zeiss, Supra 40, Swiss)으로 관찰하였고 **Figure 32.** 에 이를 나타냈다. **Figure 32 (a), (c), (e)** 와 같이 요철구조 상면은 설계한 것과 달리 약간 부풀어 올라있고 **Figure 32 (b), (d), (f)** 와 같이 요철구조의 측면에 용융되지 않는 분말이 달라붙어 있는 형태를 띄고 있다.

Figure 32. 에서 설계한 요철구조의 크기를 빨간색 점선으로 나타냈다. 제작된 샘플과 이를 비교해보면 티타늄의 경우보다 설계했던 직경에 가깝게 제작되었음을 알 수 있다. 요철구조 측면의 용융되지 않은 분말이 티타늄의 경우보다 덜 붙어있으며 분말의 크기가 작았고 레이저 스캔 경로가 설계한 영역 안으로 지나갔기 때문이다.

전체 시편의 요철구조의 상면은 광학 현미경으로 관찰했고 **Figure 33.** 에 나타냈고 각 직경 별 요철구조의 상면사진과 요철구조를 3D 로 나타낸 결과는 **Figure 34, 35, 36.** 에 각각 나타냈다. 티타늄의 경우 설계했던 직경보다 크게 제작되어 피치가 작은 경우 요철구조가 서로 달라붙었으나 마레이징강은 거의 동일하게 출력되어 요철구조 간 피치가 잘 구현되었다.

후처리 공정 전후로 요철구조의 화학적 조성 변화를 측정하기 위해 전계방출 주사전자현미경을 사용해 에너지 분산 분광법으로 측정했다. 마레이징강 요철구조의 최상단면의 후처리 전후 표면의 화학적 조성 변화를 **Figure 37.** 에 나타냈고 자세한 분석결과는 **Table 7.** 에 정리했다.

표에서 후처리 후 C 는 기존의 4.43 %에서 10.91 % 로 증가하였고 Si 는 후처리 전 은 0.81 %, 후처리 후에는 4.75 %가 검출되었다. 이는 후처리 공정에 사용된 실리콘 오일이 표면에 잘 흡착되었다는 것을 나타냈다. **Table 7.** 는 후처리 공정 전후 C 와 Si 를 Balance 소재인 Fe 대비 비율 변화를 나타낸 표이다. C 의 경우 22.79 %로 증가하였으며 Si 는 9.92 %의 비율로 증가했다.

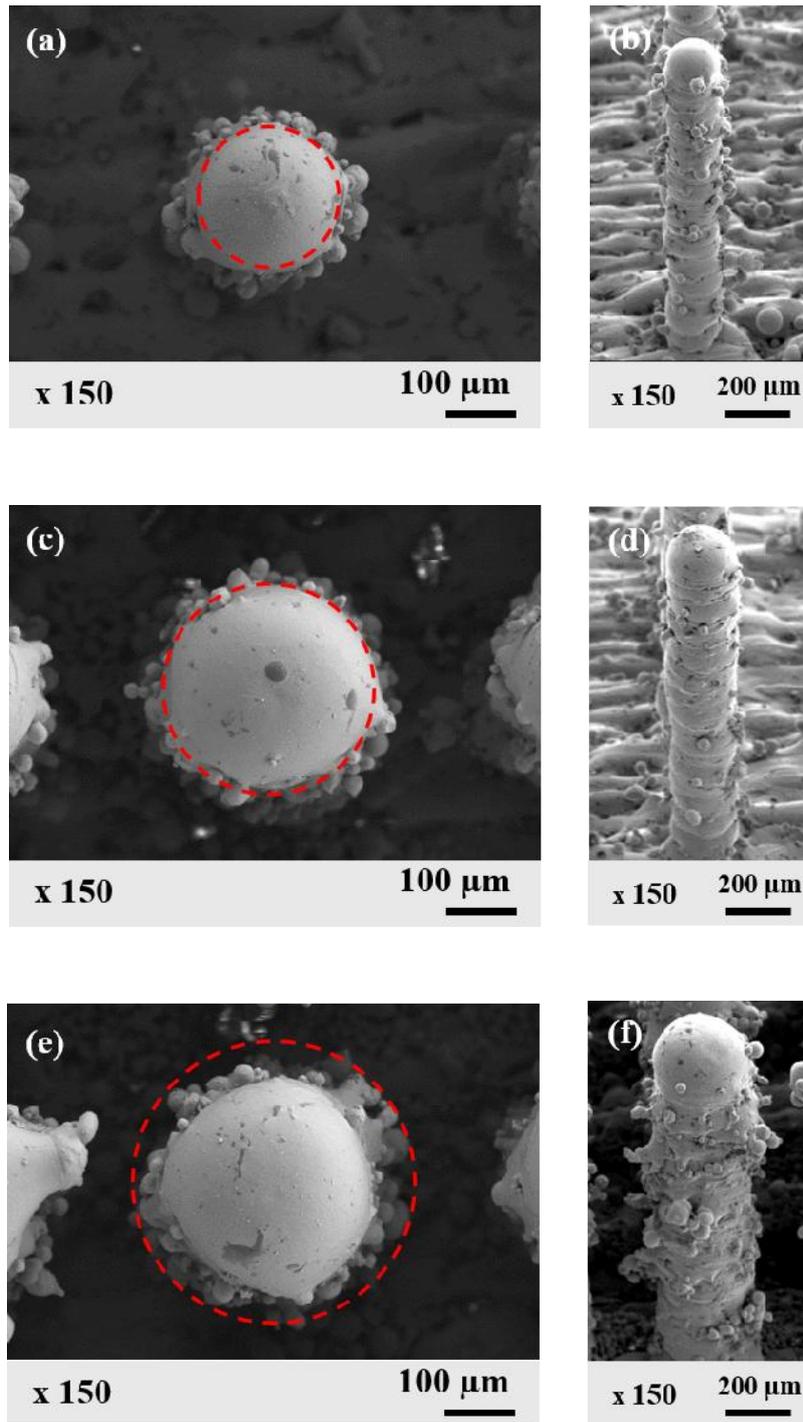


Figure 32. SEM images of structures. ((a), (b): Designed diameter: 200 μm , (c), (d): Designed diameter: 300 μm , (e), (f): Designed diameter: 400 μm)

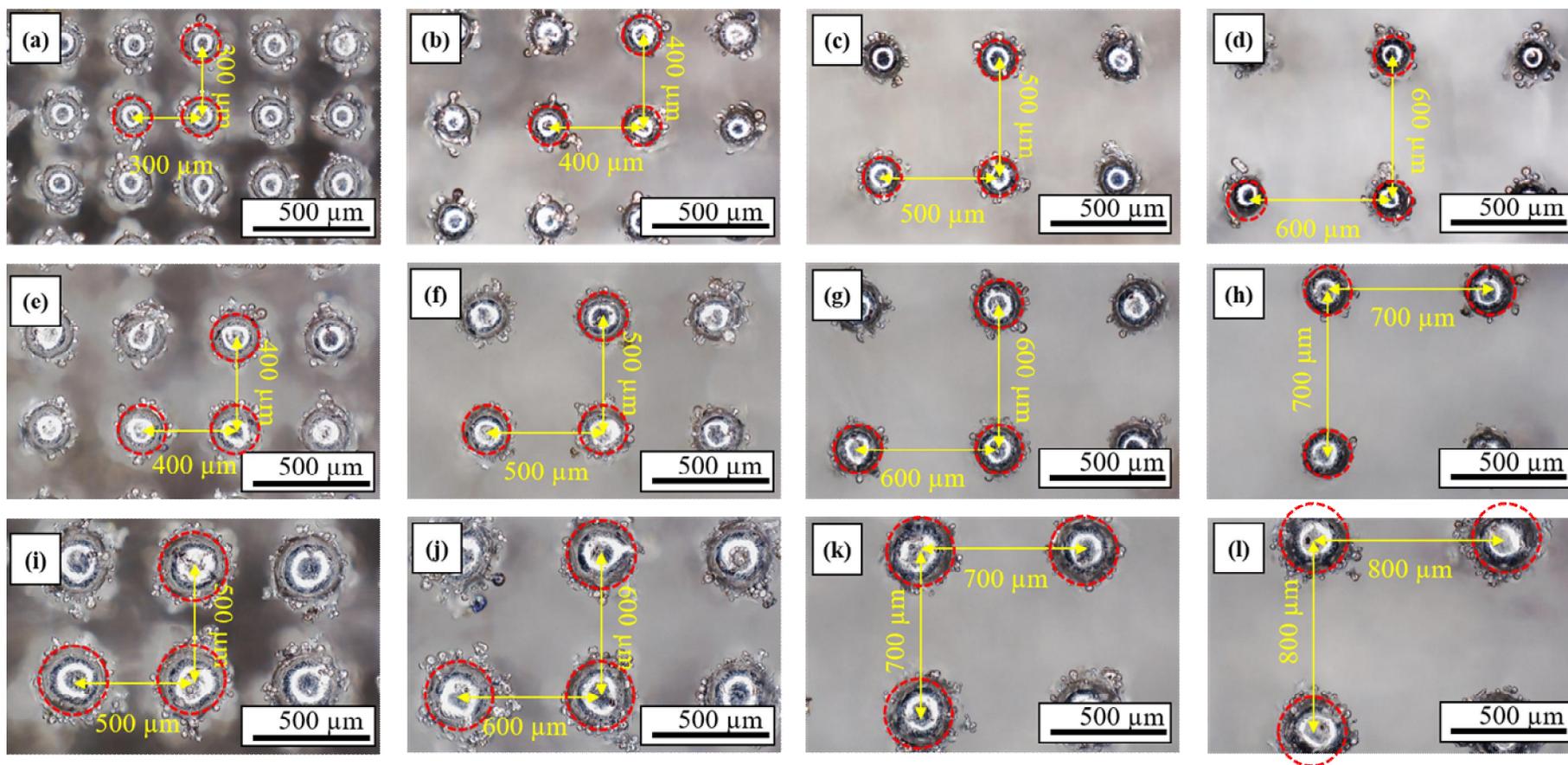


Figure 33. Optical microscopy images of top surfaces. ((a) ~ (d): Diameter: 200 μm , (e) ~ (h): Diameter: 300 μm , (i) ~ (l): Diameter: 400 μm)

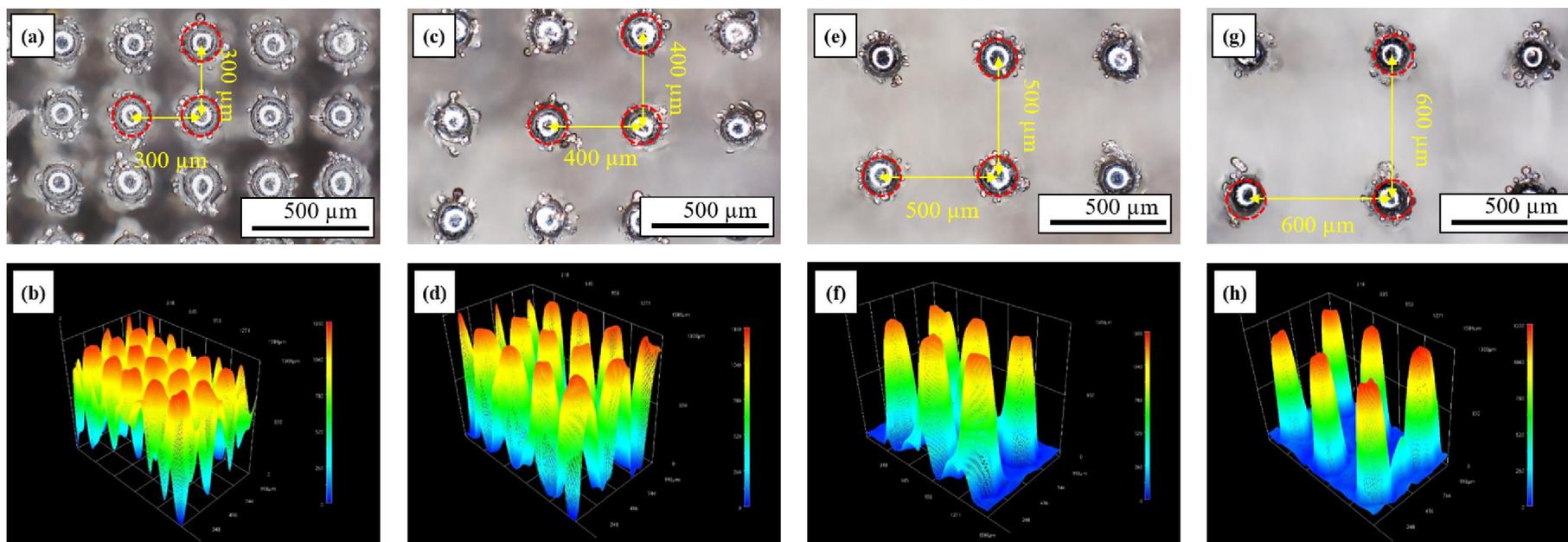


Figure 34. Optical microscopy images of top surfaces and 3D morphologies that designed diameter: 200 μm.
Pitch (a), (b): 300 μm, (c), (d): 400 μm, (e), (f): 500 μm, (g), (h): 600 μm.

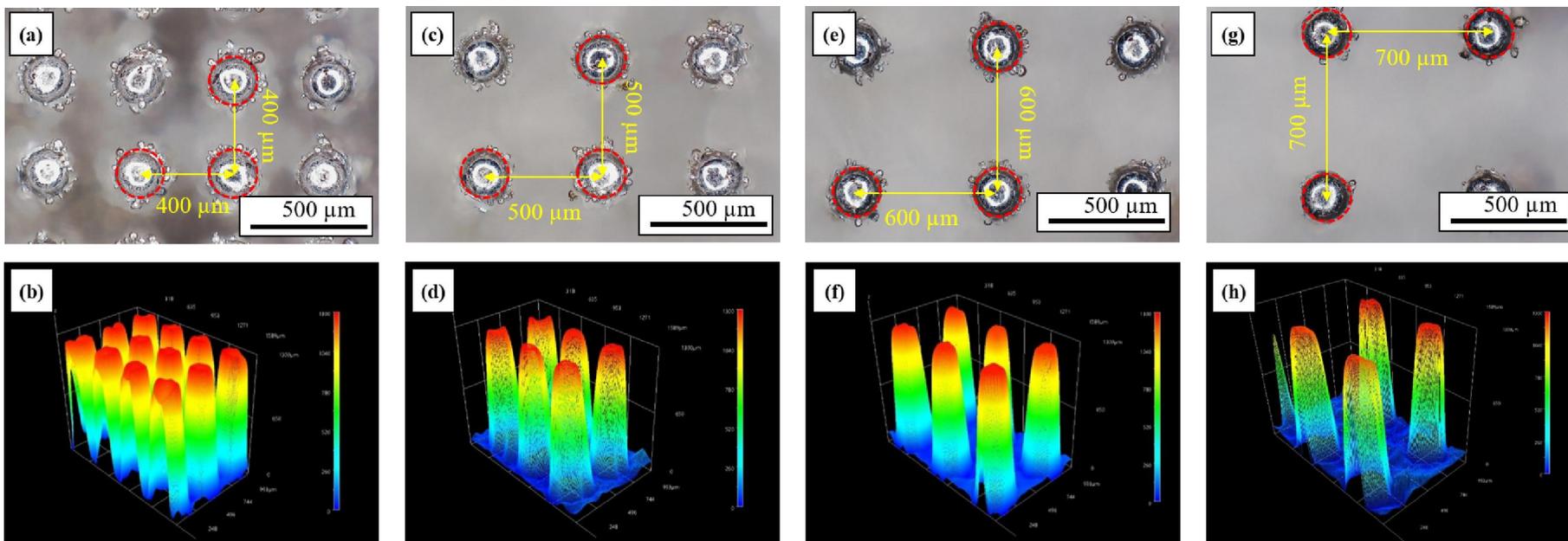


Figure 35. Optical microscopy images of top surfaces and 3D morphologies that designed diameter: 300 μm .
Pitch (a), (b): 400 μm , (c), (d): 500 μm , (e), (f): 600 μm , (g), (h): 700 μm .

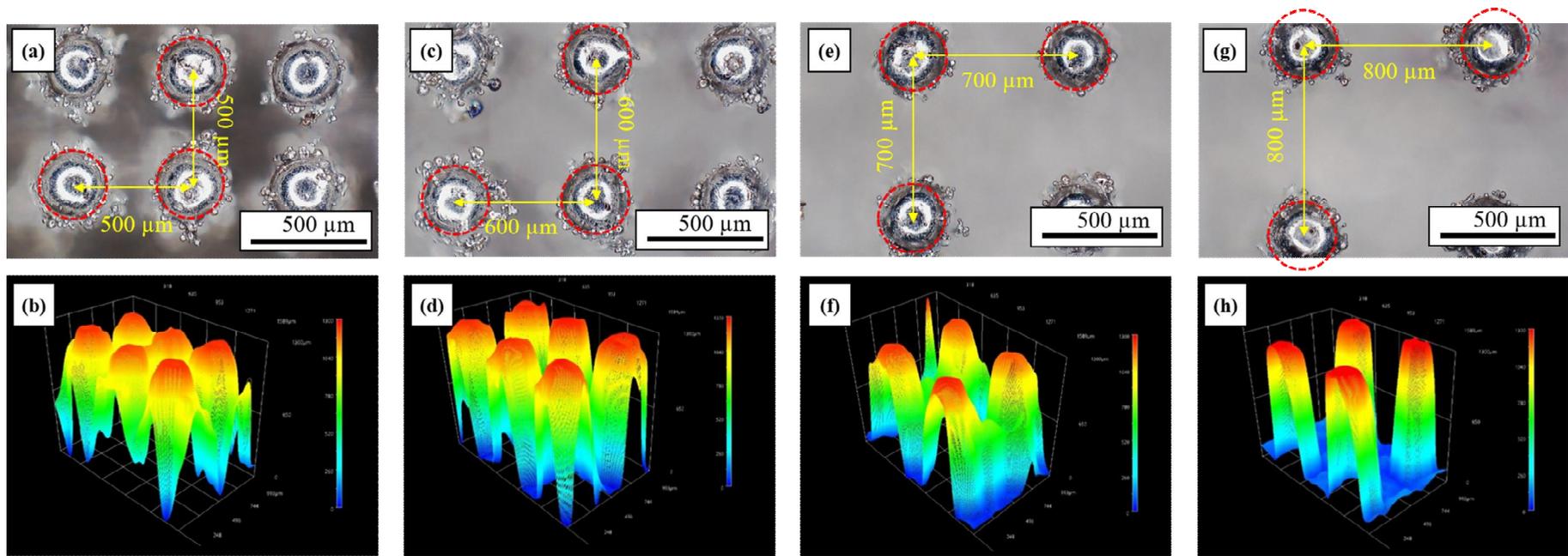


Figure 36. Optical microscopy images of top surfaces and 3D morphologies that designed diameter: 400 μm . Pitch (a), (b): 500 μm , (c), (d): 600 μm , (e), (f): 700 μm , (g), (h): 800 μm .

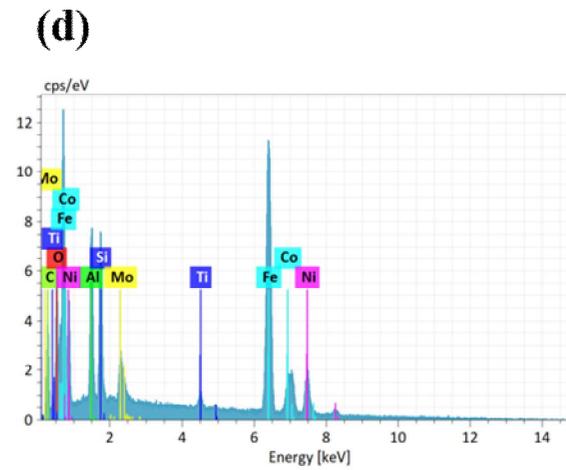
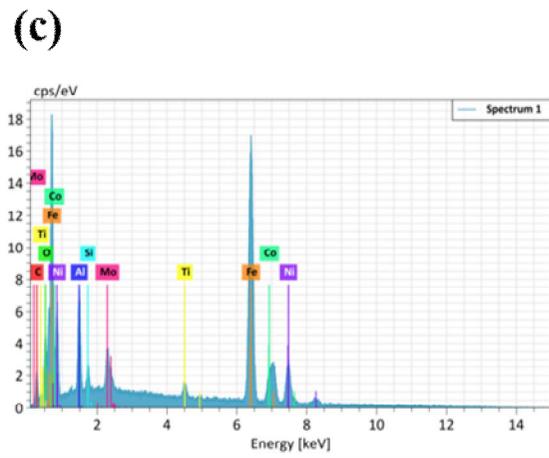
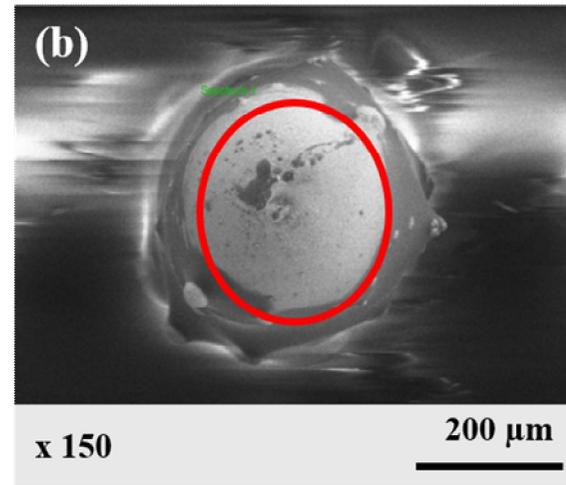
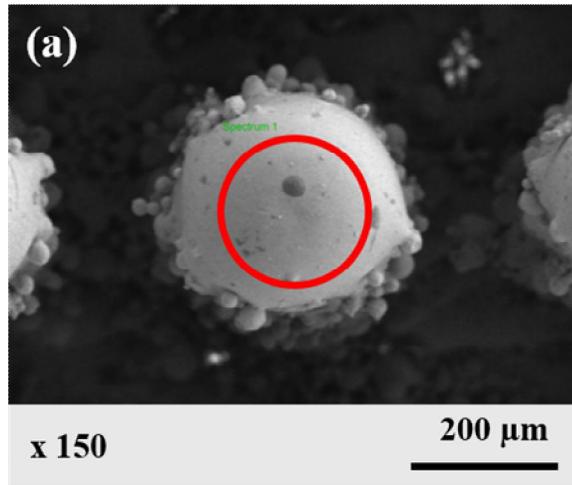


Figure 37. EDS analysis results of top surfaces. (a), (c): Before post process (b), (d): After post process

Table 7. Chemical compositions of before and after post process

Element	Fe	Ni	Co	Mo	C	Al	O	Ti	Si	Sum
Before wt%	52.5	14.05	7.8	4.45	4.43	3.98	3.2	1.39	0.81	92.62
After wt%	47.87	12.41	7.05	3.87	10.91	5.15	6.37	1.29	4.75	100

Table 8. Chemical composition transition ratio before and after post process

Post process wt %	Before post process	After post process
(C/Fe) x 100 %	8.44	22.79
(Si/Fe) x 100 %	1.54	9.92

3.3. 표면 젖음성

마레이징강의 경우에도 각 공정이 젖음성 변화에 미치는 영향을 조사하기 위해 공정별로 젖음성 변화를 관찰해 **Figure 38.** 에 나타냈다. 3D 프린팅으로 제작한 마레이징강 평판의 접촉각은 55° 정도로 높은 표면에너지를 가진 친수성 표면이다. 이 평판의 표면에너지를 낮추기 위해 후처리 공정을 한 결과 120° 이상의 접촉각을 띄는 소수성 표면이 구현되었다. 요철구조에 후처리 공정을 더한 결과 표면과 물방울의 접촉각이 150° 이상이고 구름각을 나타내는 초소수성 표면을 제작할 수 있었다.

Figure 39, 40, 41. 은 마레이징강 분말로 각각 200, 300, 400 μm 의 직경으로 설계한 요철구조에서 각 피치 별 시편의 접촉각과 구름각을 나타낸 결과이다.

Figure 39. 에 직경 200 μm 로 설계한 요철구조의 접촉각 및 구름각을 그래프로 나타냈다. 요철구조간 달라붙지 않았기 때문에 최소 피치값인 300 μm 일 때 초소수성에 근접한 표면이 구현되었으며 피치가 400 μm 일 때 접촉각이 150° 이상인 초소수성 표면이 만들어졌다. 티타늄과 달리 피치값이 커지면서 물방울이 요철구조 사이로 들어가는 현상이 발생해 접촉각이 작아졌다. 구름각의 경우 전체 피치에서 50~40° 정도의 구름각이 나타났고 피치가 커질수록 낮은 특징을 띄고 있다.

Figure 40. 에서는 직경 300 μm 로 설계한 요철구조에서 피치 별 접촉각 및 구름각을 그래프로 나타냈다. 이전과 마찬가지로 피치가 작은 400, 500 μm 일 때 초소수성 또는 그에 근접한 표면이 만들어졌고 피치가 커지면서 값이 줄어들었다. 구름각은 피치가 가장 작은 400 μm 에서 접촉면적의 증가로 나타나지 않았다. 또한 피치가 가장 큰 700 μm 에서는 물방울이 요철구조 사이로 들어가 나타나지 않았다.

Figure 41. 의 직경 400 μm 로 설계한 요철구조에서는 직경이 커졌기 때문에 피치가 다소 큰 700 μm 일 때 초소수성 표면이 만들어졌다. 구름각은 마찬가지로 접촉면적이 많은 작은 피치에서는 나타나지 않았고 피치가 커지면서 40 ~ 50° 정도의 구름각이 나타났다.

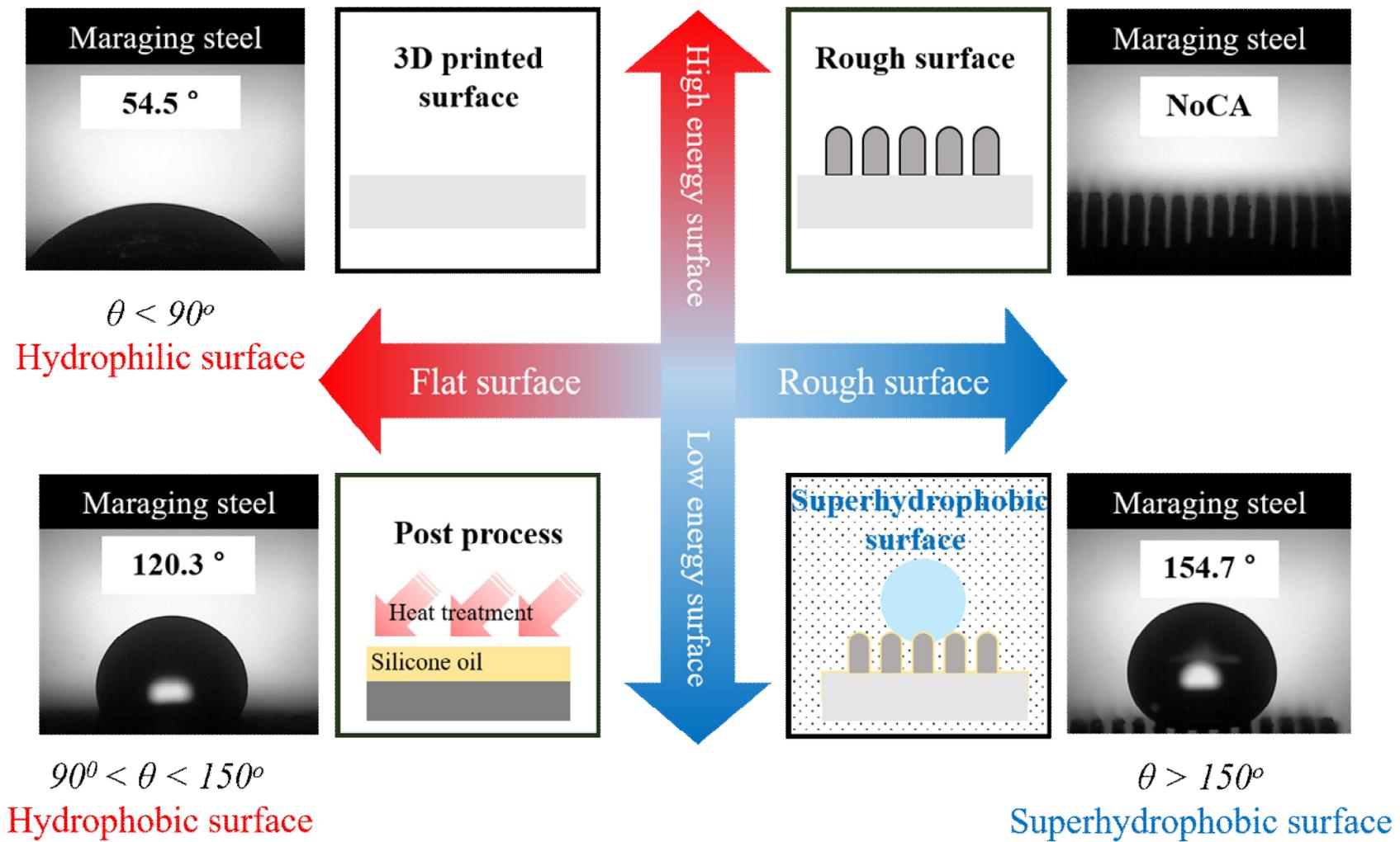


Figure 38. Effect on surface wettability by each process.

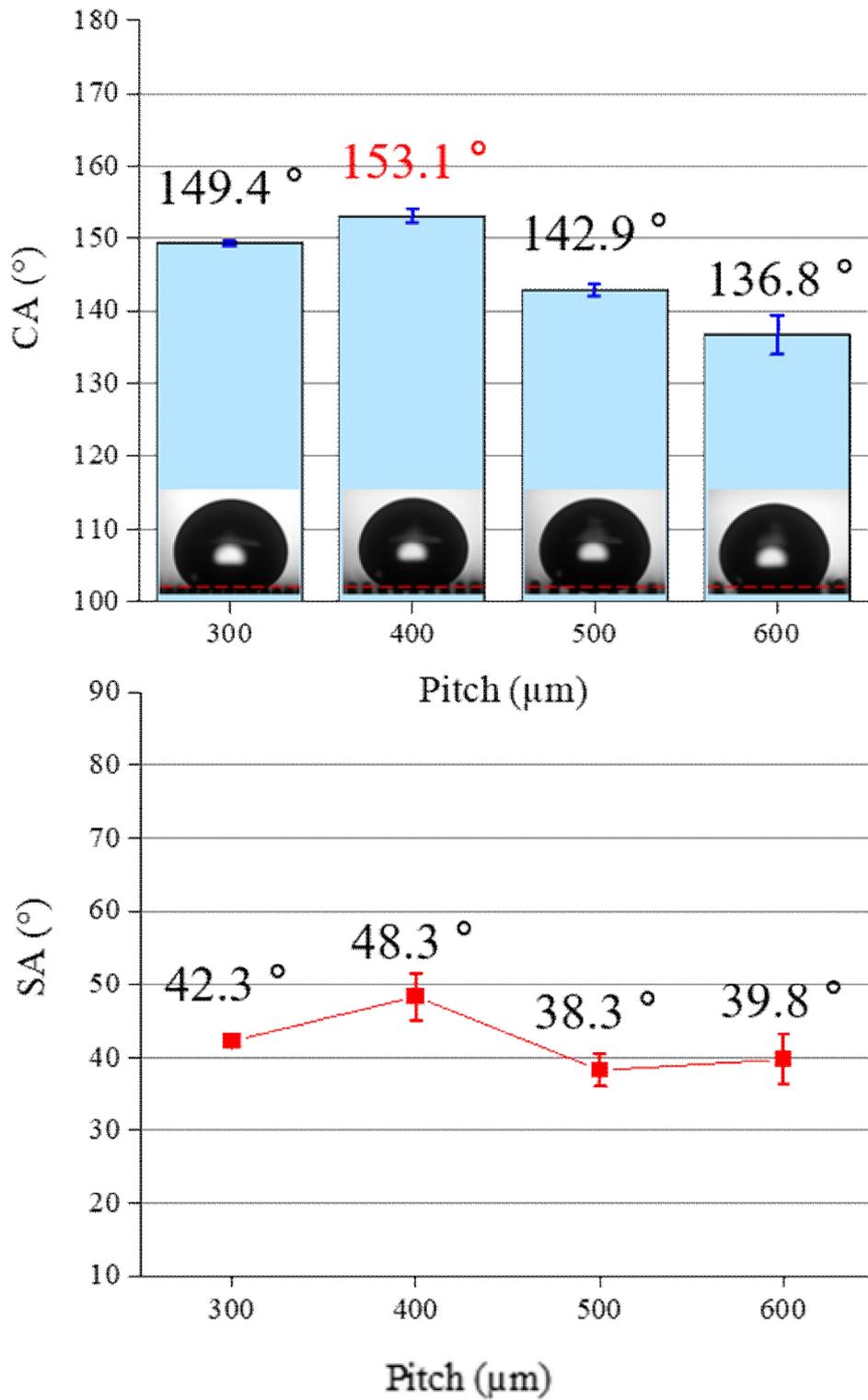


Figure 39. Contact angle and sliding angle of designed diameter 200 μm (MS1).

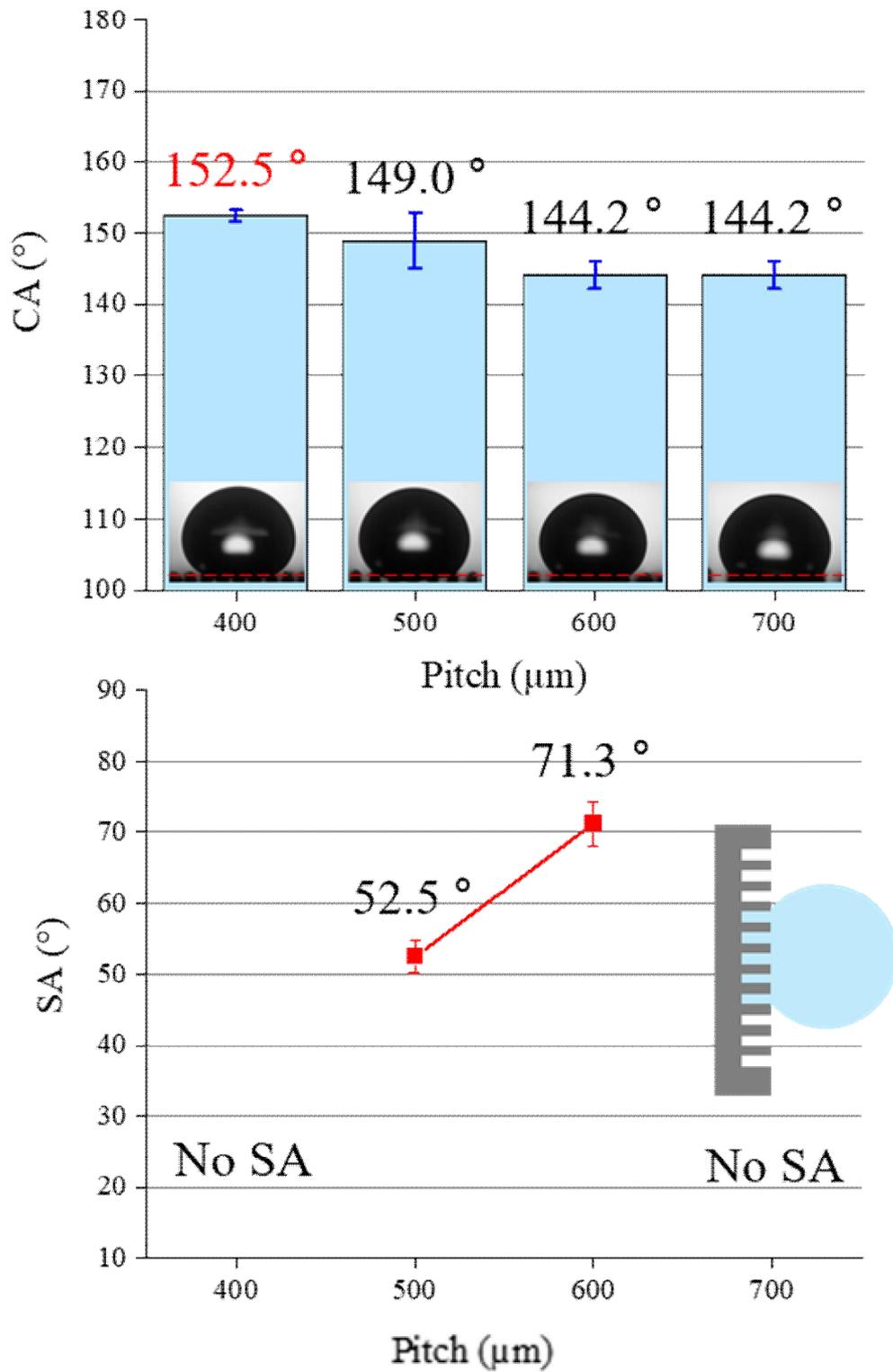


Figure 40. Contact angle and sliding angle of designed diameter 300 μm (MS1).

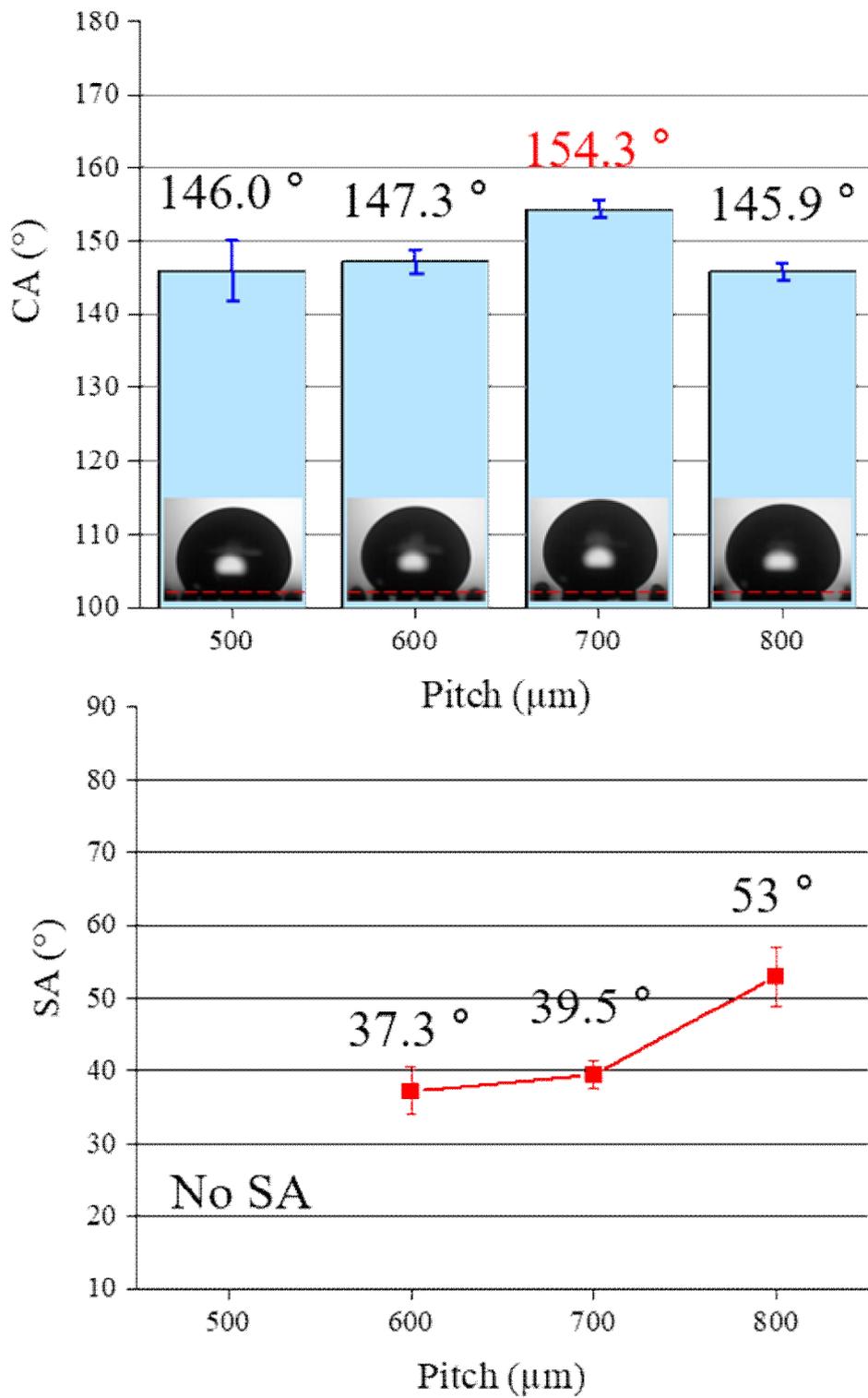


Figure 41. Contact angle and sliding angle of designed diameter 400 μm (MS1).

4. 응용 가능성

SLM 방식의 3D 프린팅은 기존의 생산 방법으로는 제작이 불가능한 매우 복잡한 형상을 구현할 수 있으며 다양한 금속소재를 활용해 부품을 생산할 수 있다 [30]. 이러한 장점을 살리기 위해 기존의 금속 초소수성 표면 제작 방법과 달리 자유곡면에 적용하여 보았다. 곡면의 특성상 요철구조의 피치가 일정하지 않기 때문에 구름각이 모든 피치에서 낮고 안정적으로 나타난 마레이징강으로 제작한 직경 $200\ \mu\text{m}$ 으로 시편을 제작했다. 자유곡면의 형상은 Figure 42. 와 같다. 시편의 구름각이 40° 내외 였기 때문에 곡면의 기울기가 40° 정도로 제작하였다. 또한 자유곡면 형상의 샘플에서 공정별 젖음성 변화를 Figure 43. 에 나타냈다.

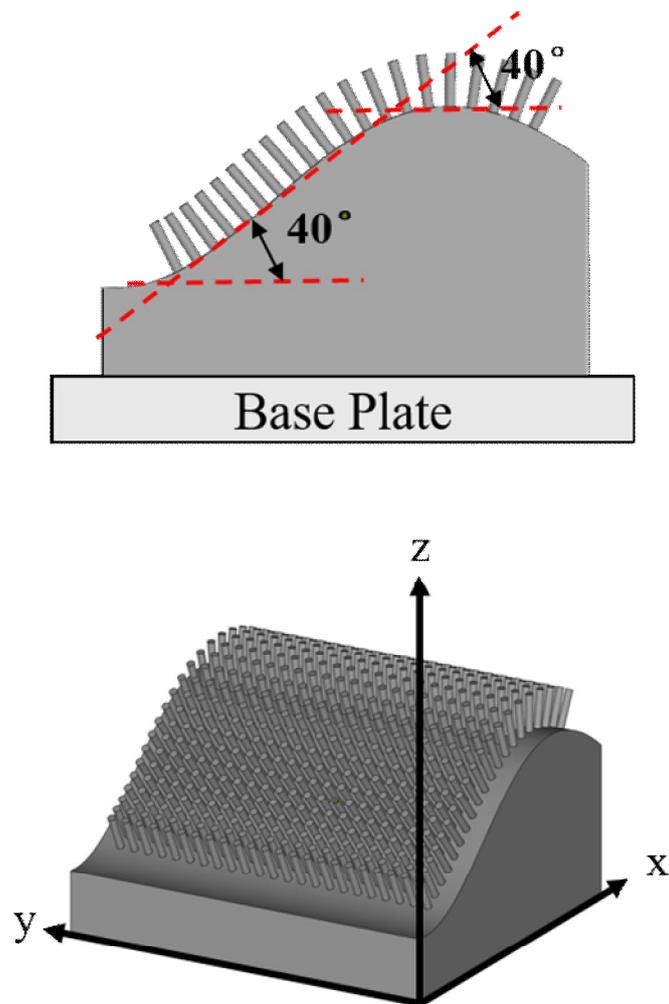


Figure 42. Curved Surface design for superhydrophobic.

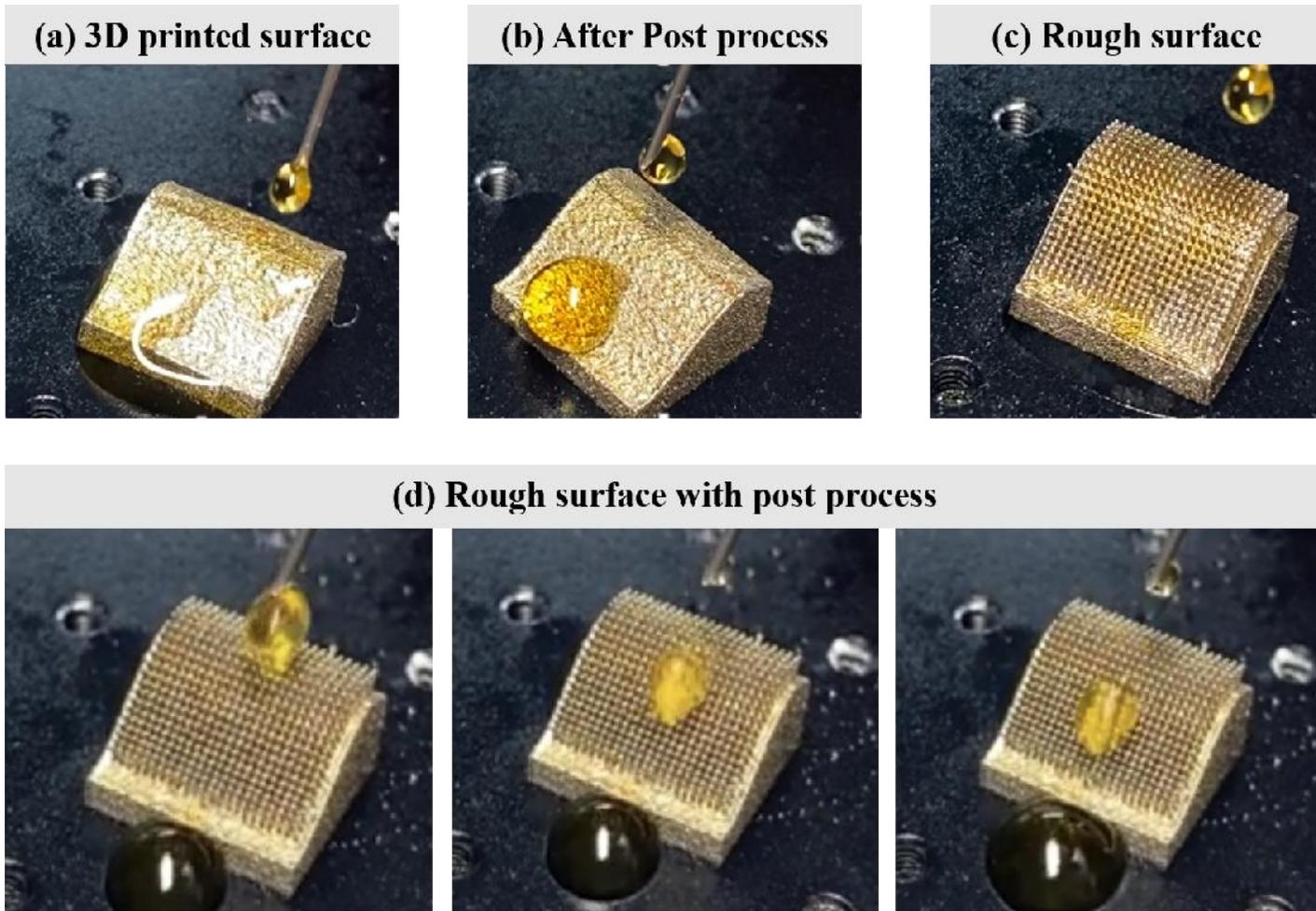


Figure 43. Curved Surface design wettability transition. (a): 3D printed flat surface, (b): 3D printed flat surface after post-process, (c): 3D printed rough surface. (Structures are array on the surface.), (d): 3D printed rough surface after post-process

Figure 43 (a) 는 3D 프린팅 공정 후 표면을 IPA 로 세척만 진행한 샘플이다. 물방울이 표면에 떨어지면 높은 표면에너지로 인해 물이 표면 전체에 달라붙었다. Figure 43 (b) 의 경우 프린팅한 표면에 후처리 공정을 진행한 표면이다. 물방울이 떨어졌을 때 아무런 처리를 하지 않은 샘플과 달리 맺혀 있는 모습이다. 후처리 공정으로 인해 표면 에너지가 낮아져 물방울이 표면에 완전히 흡착되지 않았지만 아직 물방울이 표면을 이탈하지 않는 상태이다. Figure 43 (c) 는 곡면 표면에 직경 200 μm 로 설계한 요철구조를 생성시킨 상태이다. 물방울이 표면에 떨어지자 요철구조 사이로 물방울이 침투하여 흡착되었다. 따라서 이를 초소수성으로 만들기 위해 Figure 43 (d) 에서 요철구조를 생성시킨 표면에 후처리 공정을 더했다. 그 결과 물방울이 그림과 같이 표면에 맺히지 않고 굴러 떨어지는 모습을 확인할 수 있었다. 이를 통해 자유 곡면을 비롯한 복잡한 형상의 금속 부품에 초소수성을 적용해 활용범위를 넓힐 수 있음을 알 수 있었다.

5. 고찰

본 연구에서는 새롭게 금속 초소수성 표면 제작 공정을 제안했고 그 결과를 검증하였다. 제안한 공정에서는 2 가지 종류의 SLM 방식 금속 3D 프린터를 활용했다. 또한 티타늄과 마레이징강 분말을 사용해 마이크로 미터 크기의 요철구조를 제작하였다. 동일한 크기로 설계한 요철구조를 제작하였으나 티타늄과 마레이징강의 요철구조 직경은 다르게 제작되었다. Figure 44. 와 같이 200 μm 로 설계했던 티타늄 요철구조의 직경과 400 μm 로 설계했던 마레이징강 요철구조의 직경이 오차범위 10 μm 안팎으로 차이가 났다. 따라서 이 둘의 접촉각을 비교하여 요철구조의 크기가 표면 젖음성에 미치는 영향을 분석했다. Figure 45. 는 두 요철구조의 피치 별 접촉각 변화를 나타냈다. 같은 범위의 피치에서 분석하기 위해 200 μm 로 설계했던 티타늄 요철구조의 경우 기존 보다 더 넓은 피치 범위인 800 μm 까지 제작하여 비교하였다. 비교한 결과 피치가 500 에서 700 μm 인 영역에서 접촉각이 크게 나타났으며 특히 피치가 700 μm 일 때 초소수성 표면이 나타났고 물방울의 형태를 아래에 소재 별로 나타냈다. 피치가 800 μm 일 때 요철구조

사이의 간격이 너무 커서 두 소재 모두 물방울이 요철구조 사이로 들어가 접촉각이 크게 줄었다.

이를 통해 본 연구에서 사용한 공정이 소재별로 후처리 공정에서 실리콘 오일의 흡착 정도에 따른 차이 보다 표면의 요철구조 크기 및 피치가 주요 변수라는 것을 알 수 있었다. 따라서 프린팅 공정에서 레이저 변수 및 적층 경로를 최적화하여 설계한 크기로 요철구조를 제작하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있었다.

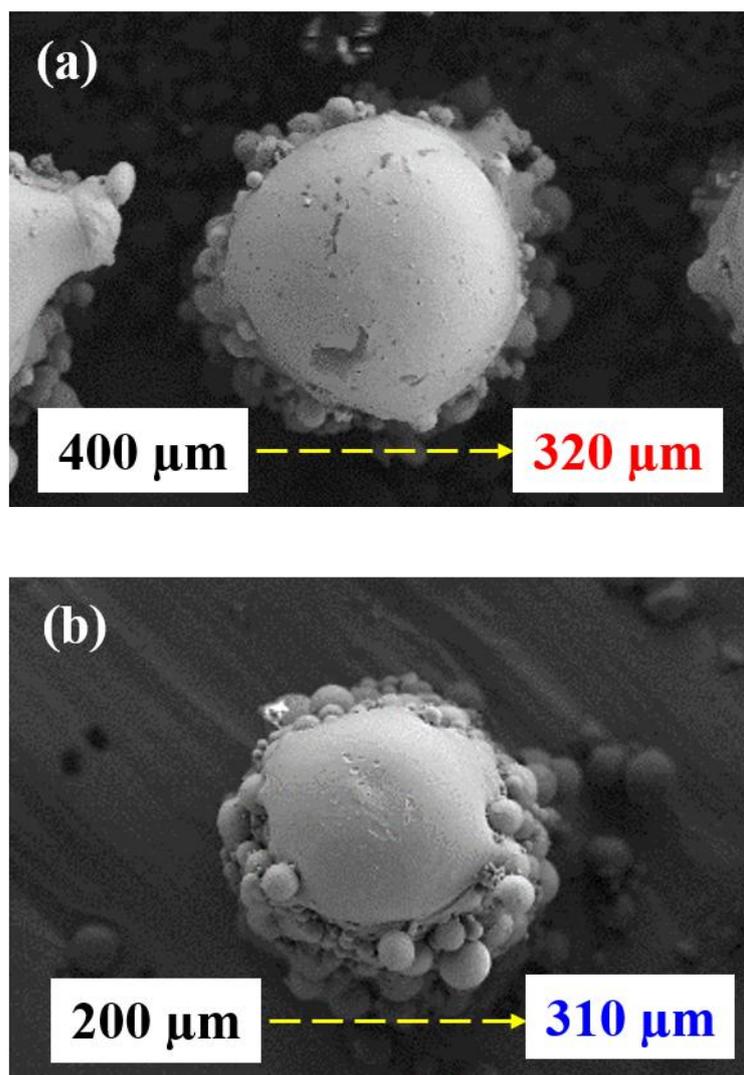


Figure 44. Fabricated structures. (a): MS1. Designed diameter: 400 μm, (b): Ti Grade 2. Designed diameter: 200 μm.

Contact Angle

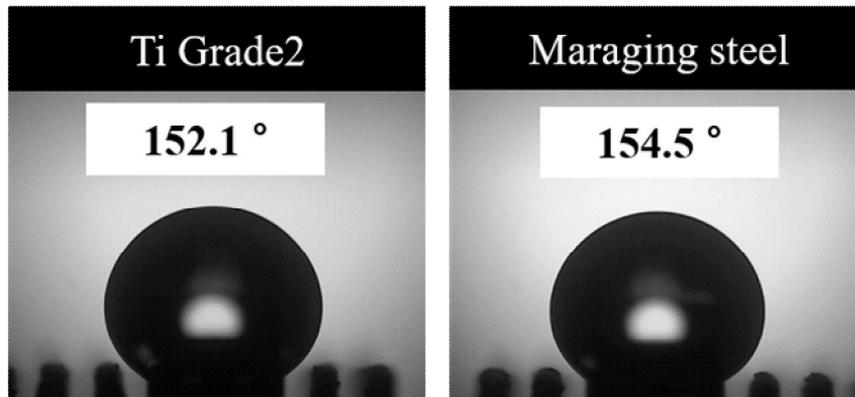
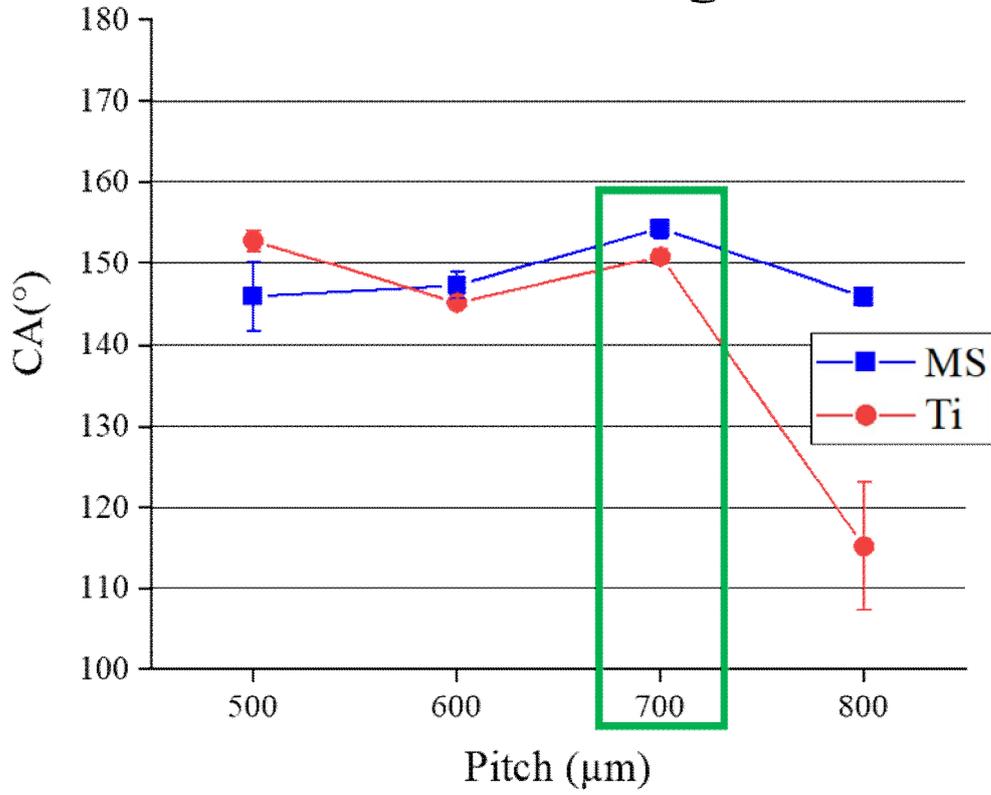


Figure 45. Fabricated structures. (a): MS1. Designed diameter: 400 μm .

6. 결과

본 연구에서는 SLM 방식의 금속 3D 프린팅 공정과 무독성의 후처리 공정을 더해 초소수성 금속 표면을 제작하였다. 사용한 금속 소재는 티타늄과 마레이징강이며 각각의 소재는 다른 종류의 금속 3D 프린터를 활용해 제작했다. 이는 해당 연구의 결과가 한가지 소재 혹은 한가지 장비에 국한되지 않고 다양한 금속 소재와 다양한 SLM 방식의 금속 3D 프린터를 통해 구현될 수 있다는 것을 입증하기 위함이다.

표면에 기둥 형상의 요철구조를 제작하고 후처리 공정을 거친 결과 초소수성 금속 표면 제작을 할 수 있었다. 요철구조와 후처리 공정은 각각의 역할을 담당하였다. 요철구조는 물방울이 표면과 닿는 면적을 줄여 물방울과 표면 사이에 공기 층을 형성시켰다. 후처리 공정은 기존의 금속 초소수성을 제작할 때 사용하는 독성의 불소 화합물을 대신하여 인체에 무해한 무독성의 실리콘 오일을 활용하였다. 실리콘 오일은 200 °C 의 오븐에서 요철구조 표면에 흡착되어 표면에너지를 낮추는 역할을 하였다.

요철구조의 직경이 작을수록 높은 접촉각과 낮은 구름각을 띄는 표면이 잘 구현되었다. 티타늄의 경우, 설계했던 요철구조의 직경보다 크게 출력되었기 때문에 200 μm 로 설계했던 요철구조는 실제 약 55 % 정도 크게 제작되었다. 반면, 마레이징강의 경우 설계했던 직경보다 오히려 20 % 정도 작게 제작되었다. 이는 소재 별 분말 크기의 영향, 장비 레이저 직경 크기의 영향, 적층 경로의 영향 등의 요인이 작용하였기 때문이다. 따라서 소재 및 장비에 따른 마이크로 단위의 구조물 제작을 위한 공정변수 최적화가 필요하다.

본 논문에서 제시한 초소수성 금속 표면 제작에서 표면의 젖음성에 가장 큰 영향을 미친 요소는 기둥 형상의 요철구조의 직경이다. 대부분 직경이 작은 시편에서 초소수성 또는 이에 준하는 표면이 만들어짐과 동시에 낮은 구름각이 나타났다. 실험 결과 가장 작게 제작된 마레이징강으로 200 μm 로 설계한 요철구조에서 높은 접촉각과 함께 전체 피치구간에서 낮고 안정적인 구름각이 나타났다. 따라서 마이크로 단위의 구조물을 더욱

정밀하게 프린팅할 수 있다면 더욱 발수특성을 잘 나타내는 초소수성 금속 표면을 제작할 수 있을 것이다.

본 논문에서는 금속 3D 프린팅 기술인 SLM 방식으로 초소수성 금속 표면을 구현하는 방법을 제시했다. 따라서 금속 3D 프린팅의 이점인 소재의 다양성, 높은 설계 자유도를 살려 고기능성 부품에 초소수성을 적용하여 향후 높은 활용가치를 기대할 수 있다.

7. 참고문헌

- [1] Jia-Wen Song, Li-Wu Fan (2021) Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 288 102339
- [2] Kim W, Kim D, Park S, Lee D, Hyun H, Kim J (2018) Engineering lotus leaf-inspired micro-and nanostructures for the manipulation of functional engineering platforms. *J Ind Eng Chem* 61:39–52
- [3] Kwok, D.Y.; Neumann, A.W (1999) Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci*, 81, 167–249.
- [4] V. Anand Ganesh, Hemant Kumar Raut, A. Sreekumaran Nair, Seeram Ramakrishna (2011) A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 16304
- [5] Abraham Marmur (2004) The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. *Langmuir*, Vol. 20, 9, 3517-3519
- [6] Lin Feng, Yanan Zhang, Jinming Xi, Ying Zhu, Nu Wang, Fan Xia, Lei Jiang (2008) Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. *Langmuir*, Vol. 24, 8, 4114-4119
- [7] Parvate S, Dixit P, Chattopadhyay S (2020) Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment. *J Phys Chem B* 124:1323–1360
- [8] D.Y. Kwok, C.N.C. Lam, A. Li, A. Leung, R. Wu, E. Mok and A.W. Neumann, 1998. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142, 219.
- [9] B.D. Cassie, S. Baxter (1994) Wettability of Porous Surface. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546-551.
- [10] Shuhui Li, Jianying Huang, Zhong Chen, Guoqiang Chen, Yuekun Lai (2017) A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications. *J. Mater. Chem. A*, 5, 31-55.
- [11] Hooda A, Goyat MS, Pandey JK, Kumar A, Gupta R (2020) A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Prog Org Coatings* 142:105557.

- [12] Zhang B, Zhao X, Li Y, Hou B (2016) Fabrication of durable anticorrosion superhydrophobic surfaces on aluminum substrates via a facile one-step electrodeposition approach. *Rsc Adv* 6:35455–35465.
- [13] Hozumi A, Cheng DF, Yagihashi M (2011) Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis. *J Colloid Interface Sci* 353:582–587.
- [14] Syed JA, Tang S, Meng X (2017) Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application. *Sci Rep* 7:1–17.
- [15] Zhang X, Zheng F, Ye L, Xiong P, Yan L, Yang W, Jiang B (2014) A one-pot sol–gel process to prepare a superhydrophobic and environment-resistant thin film from ORMOSIL nanoparticles. *RSC Adv* 4:9838–9841
- [16] Lee K-M, Ngo C-V, Jeong J-Y, Jeon E, Je T-J, Chun D-M (2017) Fabrication of an anisotropic superhydrophobic polymer surface using compression molding and dip coating. *Coatings* 7:19418.
- [17] Vassilakos, A.; Giannatsis, J.; Dedoussis, V. (2021) Fabrication of parts with heterogeneous structure using material extrusion additive manufacturing. *Virtual Phys. Prototyp.*, 16, 267–290.
- [18] Kyong-Min Lee, Hani Park, Jihun Kim, Doo-Man Chun (2019) 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. *Applied Surface Science Volumes 467–468 Pages 979-991*.
- [19] Kang, B., Sung, J., So, H. (2021) Realization of Superhydrophobic Surfaces Based on Three-Dimensional Printing Technology. *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.* 8, 47–55.
- [20] Samuel Clark Ligon, Robert Liska, Jurgen Stampfl, Matthias Gurr, Rolf Mulhaupt (2017) *Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing*. *Chem. Rev*, 117,15,10212-10290.
- [21] Gurpreet Kaur, Abraham Marmur, Shlomo Magdassi (2020) Fabrication of Superhydrophobic 3D objects by Digital Light Processing. *Additive Manufacturing*, Volume 36 101669.

- [22] Zheqin Dong, Maja Vuckovac, Wenjuan Cui, Quan Zhou, Robin H. A Ras, Pabel A. Levkin (2021) 3D Printing of Superhydrophobic Objects with Bulk Nanostructure. *Advanced Materials*, Volume 33 2106068.
- [23] Yang Y, Li X, Zheng X, Chen Z, Zhou Q, Chen Y (2018) 3Dprinted biomimetic super-hydrophobic structure for microdroplet manipulation and oil / water separation. *Advanced Materials*, Volume 30 1704912.
- [24] Jianfeng Sun, Weiqiang Wang, Zhu Liu, Bo Li, Kaifeng Xing, Zhou Yang (2020) Study on selective laser melting 316L stainless steel parts with superhydrophobic surface. *Applied Surface Science* Volume 533 147445.
- [25] Svetlana A. Shabalovskaya, Daniel Siegismund, Erik Heurich, Markus Rettenmayr (2012) Evaluation of wettability and surface energy of native Nitinol surfaces in relation to hemocompatibility. *Materials Science and Engineering: C*, Volume 33, Issue 1.
- [26] Jing Zhang, Guiling Li, Jia Man, Yifei Qu, Ziyu Guo, Song Zhang, Donghai Li (2021) Mechanism of anti-proteins adsorption behavior on superhydrophobic titanium surface. *Surface and Coatings Technology* Volume 421 127421.
- [27] P.V. Mahalakshmi, S.C. Vanithakumari, J. Gopal, U. Kamachi Mudali, Baldev Raj (2011) Enhancing corrosion and biofouling resistance through superhydrophobic surface modification. *Curr. Sci.*,101, pp.1328-1336.
- [28] Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E. & Emmelmann, C. (2016) Additive manufacturing of metals. *Acta Mater.* 117, 371–392.
- [29] https://www.slm-olutions.com/fileadmin/Content/Powder/MDS/MDS_Ti-Alloy_Ti_Grade_2_0519_EN.pdf
- [30] Thomas Duda. L., Venkat Raghavan. (2016) 3D Metal Printing Technology. *IFAC-PapersOnLine*, Vol. 49, Issue 29, 103-110.