

## UNS S31603에 대하여 완전요인설계를 이용한 전해연마조건에 따른 표면 거칠기의 유효인자 산출

황현규<sup>1</sup> · 김성종<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학로 91  
<sup>2</sup>목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91  
(2022년 8월 14일 접수, 2022년 8월 25일 수정, 2022년 8월 26일 채택)

### Identifying Factors Affecting Surface Roughness with Electropolishing Condition Using Full Factorial Design for UNS S31603

Hyun-Kyu Hwang<sup>1</sup> and Seong-Jong Kim<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Graduate school, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

<sup>2</sup>Division of marine engineering, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

(Received August 14, 2022; Revised August 25, 2022; Accepted August 26, 2022)

The objective of this investigation was to identify major factors affecting surface roughness among various parameters of electropolishing process using the design of an experiment method (full factorial design) for UNS S31603. Factors selected included electrolyte composition ratio, applied current density, and electrolytic polishing time. They were compared through analysis of variance (ANOVA). Results of ANOVA revealed that all parameters could affect surface roughness, with the influence of electrolyte composition ratio being the highest. As a result of surface analysis after electropolishing, the specimen with the deepest surface damage was about 35 times greater than the condition with the smallest surface damage. The largest value of surface roughness after electropolishing was higher than that of mechanical polishing due to excessive processing. On the other hand, the smallest value of surface roughness after electropolishing was 0.159  $\mu\text{m}$ , which was improved by more than 80% compared to the previous mechanical polishing. Taken all results together, it is the most appropriate to perform electrolytic polishing with a sulfuric acid and phosphoric acid ratio of 3:7, an applied current density of 300 mA/cm<sup>2</sup>, and an electrolytic polishing time of 5 minutes.

**Keywords:** Electropolishing, Mechanical polishing, Surface roughness, UNS S31603, Full factorial design

## 1. 서론

일반적으로 초기 생산 제품 표면은 거칠기가 크기 때문에 미세 흠 생성, 부식환경 조성(이물질에 의한 전위차로 발생), 응력집중으로 인한 피로(Fatigue) 형성 등의 문제가 발생한다 [1,2]. 이로 인해 제품 생산 후 바로 사용하지 않고, 추가 공정인 표면 마감처리 후 산업에 적용한다 [3,4]. 표면마감처리는 표면을 기계적으로 가공하는 기계연마(mechanical polishing)와 전기화학적 방법을 이용하는 전해연마가 있다 [5]. 기계연마는 물리적 도구를 이용하여 대상물의 표면을 연마하는 것이며, 대

표적으로 브러싱(Brushing), 숯돌을 이용한 호닝(Honing), 샌드블라스팅(Sand blasting) 등이 있다 [6,7]. 복잡한 형상 제품의 기계연마는 표면 스크레치나 불순물 제거가 어렵고 심지어 가공 시간과 비용 증가 그리고 적용하기 힘든 제품이 있을 수 있다 [8,9]. 전해연마는 기계연마의 단점을 보완하기 위해 개발된 가공법으로 표면이 매우 미려하여 광택효과를 갖는다 [10]. 전해연마 시 표면 광택뿐만 아니라 결함, 응력, 오염물 제거 그리고 내식성 향상 등의 효과가 있다 [11]. 연마 효과(표면 거칠기 감소)는 전기화학적 방법을 적용한 것이기 때문에 전해질 구성 성분, 전해연마 시간, 온도, 교반, 양극과 음극 면적비 등과 같은 다양한 변수에 따라 달라진다 [11,12]. 따라서 다양한 매개변수에 대한 최적 조건을 규명하는 것이 매우 중요하기 때문에 많은 관련 연구가

<sup>†</sup>Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

황현규: 박사과정, 김성종: 교수

진행 중이다. D. Brent *et al.*은 UNS S31603에 대하여 네 가지 변수(온도, 전해질 구성요소, 교반, 연마시간)에 대한 최적 조건 규명 연구를 진행하였으며, 그 결과 최적 조건에서 내식성과 내마모성이 향상되었다 [13]. C. C. Lin *et al.*은 UNS S30400에 대하여 전해질 구성요소(황산, 인산, 글리세롤), 온도, 전류밀도, 전해연마시간을 변수로 실험계획법 중 완전요인설계를 적용하여 주요요인을 산출하였으며, 그 결과 온도와 전해연마 시간을 주요요인으로 선정하였다 [11]. J. Y. Jang *et al.*은 치과 주조용 Co-Cr-Mo 합금에 대하여 온도와 시간을 변수로 하여 전해연마를 실시하였으며, 표면분석을 통해 안정된 조건을 규명하였다 [14]. 이와 같이 다양한 금속에 대하여 다양한 매개변수를 선정한 후 전해연마의 최적화 연구는 많이 수행되었으나, ASTM 규정에 준하여 매개변수 선정 후 실험계획법을 적용한 최적화 연구는 전무하다. 일반적으로 오스테나이트 스테인리스강은 강의 구성성분 및 함량에 따라 종류도 다양하며, 이에 따라 전기화학적 특성이 다르게 나타난다. 따라서 널리 사용되는 다양한 변수에 대한 특정 금속의 전해연마 최적화 연구는 중요할 것으로 사료된다.

본 연구는 실험계획법을 이용하여 전해연마 시 고려되는 다양한 매개변수에 대하여 주요인자를 산출하는 것이다. ASTM B912 (Standard Specification for Passivation of Stainless Steels Using Electropolishing)와 타 문헌을 참조하여 전해액 조성비, 전류밀도 및 전해연마시간 (Process time)을 매개변수로 선정하였으며, 나머지 실험 조건은 ASTM B912에 준하여 선정하였다 [11,13,15]. 실험계획법은 완전요인설계로 실시하였으며, 각 조건에서 금속표면의 거칠기와 형상을 비교·분석하여 최적 조건을 선정하였다.

## 2. 실험방법

일반 오스테나이트 스테인리스강인 UNS S31603에 대

하여 다양한 매개 변수에 따라 실험계획법 중 완전요인 설계를 적용하여 전해연마를 수행하였다. 전해연마를 수행하기 위해 작동전극, 대극 그리고 기준전극으로 전기화학셀을 구성하였고, 전류밀도 인가는 실시간으로 전위 변화량을 모니터링하기 위해 전기화학장비(VSP potentiostat, Biologic)로 수행하였다.

Table 1은 본 연구에 사용된 UNS S31603의 화학조성을 나타낸 것이다. 전해연마 재료는 오스테나이트 스테인리스강으로 해양산업에서 가장 널리 사용되는 UNS S31603으로 선정하였다. 시험편 가공은 냉각수가 공급되어 열변형을 최소화하는 미세절단기를 사용하였으며, 크기는 1 cm × 1 cm(노출 면적: 1 cm<sup>2</sup>)로 가공 후 에폭시 레진을 사용하여 마운팅하였다. 기계연마(Mechanical polishing)는 각 시험편에 대하여 에머리페이퍼(Emery paper) #220로 선정하였다. 연마 과정에서 발생한 이물질은 아세톤으로 탈지한 후 증류수에서 3분간 초음파 세척하였다. 가공한 작동전극은 건조기로 완전 건조(24 hours)시킨 후 실험을 수행하였다. 전해연마는 양극과 대응전극의 면적비에 따라 연마효과가 달라지기 때문에 ASTM B912에 준하여 면적비를 1:1(Anode:cathode)로 하였으며, 대극은 작동전극과 동일한 재료(UNS S31603)로 선정하였다. 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl saturated 3.3M KCl)전극으로 선정하였다.

표면 거칠기를 개선시키며, 표면 광택도를 향상시키기 위한 매개 변수로 전해액 조성비, 전류밀도 및 전해연마시간(Process time)으로 결정하였으며, 나머지 실험 조건은 최적화 연구에 적절한 ASTM B912에 기인하여 선정(온도조건: 75 °C, 작동전극과 대응전극 간극: 5 mm)하였다. 전해연마는 Table 2에 따라 수행되었으며, 이는 완전요인설계로 3 요인(전해액 조성비, 전류밀도, 전해연마시간), 2 수준(-1, +1)으로 구성하였으며, 중앙점을 설정하였다. 전해질[황산(95 %/w)과 인산(85 %/w)]의 최소수준은 3:7, 최대수준은 7:3 (v/v)이며, 인가전류밀도의 최소수준은 100, 최대수준은 300 mA/cm<sup>2</sup>이며, 연마

Table 1. Chemical compositions of UNS S31603 (wt%)

| Ni    | Cr   | Mo   | C     | Si   | Mn   | P     | S      | Cu    | N     | Fe   |
|-------|------|------|-------|------|------|-------|--------|-------|-------|------|
| 10.19 | 16.7 | 2.03 | 0.023 | 0.60 | 1.05 | 0.034 | 0.0028 | 0.282 | 0.012 | Bal. |

Table 2. Designed factors and their levels for screening design

| Factors             | Unit  | Level     |          |
|---------------------|---|-----------|----------|
|                     |   | Min. (-1) | Max. (1) |
| Electrolyte (A)     | 95 %/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , : 85 %/w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 3:7       | 7:3      |
| Current density (B) | mA/cm <sup>2</sup>  | 100       | 300      |
| Process time (C)    | Min   | 1         | 5        |

시간(Process time)의 최소수준은 1, 최대수준은 5 분이다. 전해연마는 전기화학실험을 적용했기 때문에 신뢰성 확보를 위해 3회 반복 수행하였다. 실험설계 및 통계적 분석(주요요인, 분산분석)은 Minitab® 21 소프트웨어를 통해 수행하였다.

전해연마 후 3D 분석현미경 및 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 표면을 분석 및 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Table 3은 각 조건에 대하여 전해연마 후 거칠기에 대하여 정량적 측정 결과를 나타낸 것이며, 데이터 생성은 랜덤화의 원리와 직교의 원리를 모두 적용한 것이다[16]. 각 수준의 요인이 반응치(표면 거칠기)에 미치는 영향에 대하여 통계적 분석을 수행하였다. 거칠기 값(Ra)은 0.196에서 7.482 μm까지 다양한 분포를 나타내었다.

Table 4는 분산분석 결과를 나타낸 것이며, 이는 세 가지 매개변수(A 요인: 전해질 조성비, B 요인: 전류밀도, C 요인: 전해연마시간)의 영향을 상대적으로 비교·분석하기 위해 수행하였다 [17]. 산포란 데이터가 중심점으로부터 얼마나 퍼져있는지를 의미한다. 이에 따라 분산은 반응치(거칠기 값)의 산포를 나타내며, 요인 A는 A에 의하여 일어나는 분산(SS<sub>A</sub>, A분산의 Sum of squares)과 A외의 오차로 발생하는 오차 분산(SS<sub>E</sub>, e분산)으로 분해할 수 있다. 여기서 제곱합(Sum of squares, SS)이란 표본 내의 반응치(표면 거칠기)와 반응치 평균 사이의 편차(중심으로 반응치가 얼마나 벗어나는지 알 수 있는 역할)를 제곱한 값의 총합으로, 표본 내의 변산성(Variability)의 총량을 나타내는 수치이다. A에 의하여 발생하는 분산은 계산할 수 있으나, 오차에 의한 분산은 규명되지 않았기 때문에 계산하기 어렵다 [18]. 반응치에 대하여 요인 A, B, C 및 오차가 있다면 총 분산은 SS<sub>T</sub> = SS<sub>A</sub> + SS<sub>B</sub> + SS<sub>C</sub> + SS<sub>E</sub>로 나타낸다. 본 실험은 모든 교호 작용 및 곡면성까지 고려하여, SS<sub>T</sub> = SS<sub>A</sub> + SS<sub>B</sub> + SS<sub>C</sub> + SS<sub>AB</sub> + SS<sub>BC</sub> + SS<sub>CA</sub> + SS<sub>ABC</sub> + SS<sub>E</sub> + SS<sub>Curvature</sub>으로 계산하였다. R<sup>2</sup>은 결정계수(Coefficient of Determination)라 하며, 표본 내 변동의 총량에서 설명 가능한 변동을 나눈 값이다. 따라서 1에 가까울수록 설명 가능한 변동이 총 변동에 대하여 차지하는 비율이 크기 때문에 데이터의 오차 변동이 거의 없다는 의미로 설명력을 의미한다. 본 연구의 R<sup>2</sup> 값은 0.99이므로 매개변수로 반응치의 결과를 99%로 설명 가능하다. 또한 매개변수의 평균제곱합(Mean of square, MS)은 각 요인의 제곱합(SS)을 자유도(Degree of freedom, DF)로 나눈 값이다. 여기서 자유도란 주어진 조건 하에서 자유롭게

변화할 수 있는 매개변수의 수(표본자료 중 모집단에 대한 정보를 주는 역할)라 하며, 이는 통계량을 추정할 때 사용되는 데이터 정보량을 의미하며, 이에 따라 분산분석 시, 자유도를 모두 소비하면 회귀분석을 할 수 없다. 매개변수의 제곱평균(MS)을 오차의 제곱합(MSE, Mean of square of error)의 합으로 나눈 값을 F-value (Fisher-Snedecor distribution)로 정의하였으며, 이는 각 항(요인)이 반응치와 연관되어 있는지 여부를 확인하기 위한 값(정량적 평가)으로 사용된다. 따라서 F값이 클수록 반응치와 연관이 높은 것을 의미하므로 각 요인의 상관관계 순서는 A > AC > C > AB > B > ABC >

**Table 3. Designed factors and their levels for screening design (Principle of Randomization)**

| Row | Factors   |                                       |                    | Roughness, μm |
|-----|---|---------------------------------------|--------------------|---------------|
|     | Electrolyte (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 95 %/w) | Current density (mA/cm <sup>2</sup> ) | Process time (min) |               |
| 1   | 7   | 300                                   | 1                  | 1.442         |
| 2   | 3   | 100                                   | 5                  | 0.346         |
| 3   | 3   | 300                                   | 1                  | 0.374         |
| 4   | 7   | 100                                   | 5                  | 3.385         |
| 5   | 7   | 300                                   | 1                  | 1.213         |
| 6   | 7   | 100                                   | 1                  | 0.416         |
| 7   | 7   | 300                                   | 5                  | 7.392         |
| 8   | 3   | 100                                   | 1                  | 0.545         |
| 9   | 7   | 300                                   | 1                  | 1.213         |
| 10  | 7   | 100                                   | 1                  | 0.443         |
| 11  | 7   | 100                                   | 5                  | 3.416         |
| 12  | 5   | 200                                   | 3                  | 0.480         |
| 13  | 3   | 100                                   | 1                  | 0.514         |
| 14  | 3   | 300                                   | 1                  | 0.369         |
| 15  | 7   | 100                                   | 1                  | 0.387         |
| 16  | 3   | 100                                   | 5                  | 0.354         |
| 17  | 3   | 300                                   | 1                  | 0.391         |
| 18  | 7   | 100                                   | 5                  | 3.312         |
| 19  | 3   | 300                                   | 5                  | 0.199         |
| 20  | 7   | 300                                   | 5                  | 7.482         |
| 21  | 7   | 300                                   | 5                  | 7.321         |
| 22  | 3   | 300                                   | 5                  | 0.158         |
| 23  | 3   | 100                                   | 5                  | 0.352         |
| 24  | 3   | 300                                   | 5                  | 0.196         |
| 25  | 3   | 100                                   | 1                  | 0.521         |

**Table 4. The result of ANOVA in screening design for roughness (Round to 4 decimal places)**

| Source | DF | Adj SS  | Adj MS | F-value  | P-value |
|--------|----|---------|--------|----------|---------|
| Model  | 8  | 134.459 | 16.807 | 4707.46  | 0.000   |
| Linear | 3  | 81.898  | 27.299 | 7646.05  | 0.000   |
| A      | 1  | 45.659  | 45.659 | 12788.21 | 0.000   |
| B      | 1  | 7.888   | 7.888  | 2209.27  | 0.000   |
| C      | 1  | 28.351  | 28.351 | 7940.66  | 0.000   |
| AB     | 1  | 10.204  | 10.204 | 2857.91  | 0.000   |
| AC     | 1  | 33.377  | 33.378 | 9348.46  | 0.000   |
| BC     | 1  | 3.687   | 3.687  | 1032.71  | 0.000   |
| ABC    | 1  | 3.771   | 3.771  | 1056.11  | 0.000   |
| Error  | 16 | 0.057   | 0.004  |          |         |
| Total  | 24 | 134.516 |        |          |         |

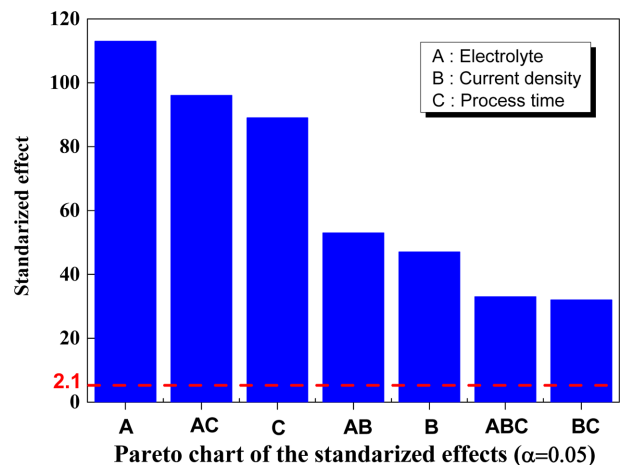
\*  $R^2 = 99.94$

(DF: Degree of freedom, Adj SS: Adjusted sums of squares, Adj MS: Adjusted mean of squares, F-value: Fisher-Snedecor distribution, P-value: Probability value)

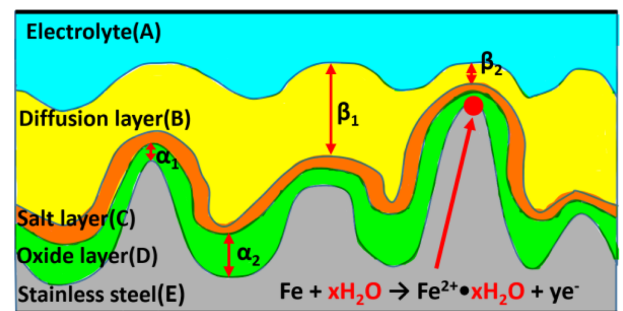
BC로 사료된다. P-value (Probability value)는 분산분석에서 가장 중요하게 여기며, 그 까닭은 P-값을 이용하여 가설을 검정하기 때문이다 [19]. 신뢰수준 95%에서 계산된 P-값이 0.05보다 크면, 귀무가설(요인이 표면 거칠기에 영향을 미친다)을 기각해야 하며, 0.05보다 작은 경우, 대립가설(요인이 표면 거칠기에 영향을 미치지 않는다)이 기각된다. 따라서 본 실험의 모든 해당인자의 P-값은 0.05보다 작으므로 모든 수준 값에 따라 반응 값의 변화에 유효한 영향을 미친다.

Fig. 1은 반응치에 대하여 유효인자의 파레토차트를 나타낸 것이다. 여기서 표준화된 영향(Standardized effect)이란 유효인자(매개변수)들을 비교할 때, 효과 크기(Effect size)를 산포 정도로 나누어 유효인자의 단위에 상관없이 직관적으로 서로 비교할 수 있도록 한 것이다. 여기서 임계선(2.1, 빨강선)보다 큰 값은 반응치에 대하여 유효하다는 의미이며, 각 요인의 크기에 따라 반응치에 대하여 유효 정도를 나타낸다. 표면 거칠기는 전해질의 조성비에 대한 상관관계가 가장 높으며, 인가한 전류밀도의 상관관계가 가장 낮은 것으로 관찰되었다. 전해연마시 인자 A는 표면 거칠기에 영향을 주는 가장 중요한 요인임을 나타낸다.

Fig. 2는 전기화학적 연마과정의 메커니즘을 나타낸 것이다. 일반적으로 전해연마 반응은 양극 용해(전기 분해를 거쳐 광택이 나며 화학식은 다음과 같다[20]. 전기화학적 연마 공정에서 일반적인 반응인 양극은 전자를 잃어 이온화 되며( $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ ), 음극 반응은 수소이온이 전자를 얻어 수소분자( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ )가 된다 [21]. 또한 철은 물에 의한 수화반응으로 전자를 잃



**Fig. 1. Pareto chart of standardized effect for factors in the screening design for roughness**



**Fig. 2. Schematic diagram of the mechanism of the electropolishing process (A: Sulfuric acid+Phosphoric acid, B:  $H_2O+OH^-$ , C: Phosphates (V), Sulphates (VI), D:  $Cr_2O_3$ , E: UNS S31603)**

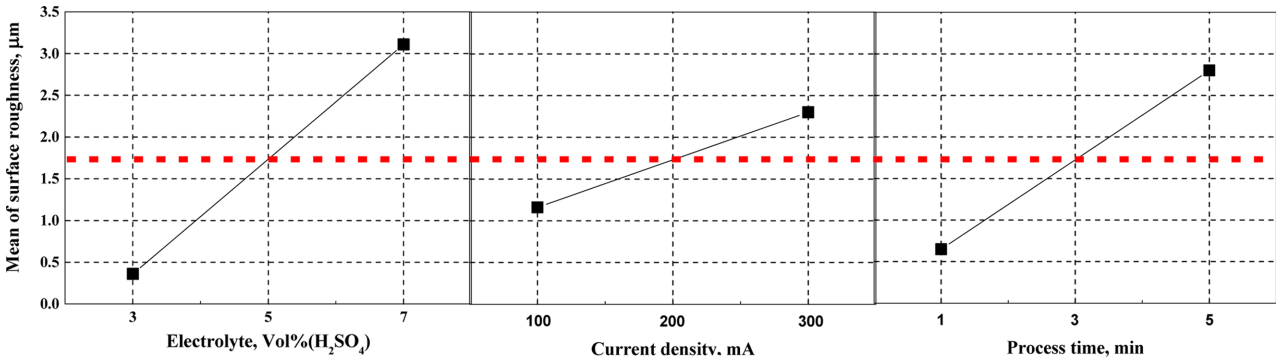


Fig. 3. Interaction effect plot for critical pitting potential in the screening design for roughness

으면서 용해( $Fe + xH_2O \rightarrow Fe^{2+} \cdot xH_2O + ye^-$ )된다 [22].

전해연마 과정의 메커니즘은 수많은 가설이 있다. 첫 번째 전해연마 가설 [23]은 전해연마 시 양극 측에 높은 전기저항을 갖는 산화층이 생성된다는 것이다 [24]. 모재 표면에 발생한 산화층( $\alpha$ , Oxide layer)의 형상 (Morphology)은 모재에 접촉(Metal - Oxide layer)한 면과 용액에 인접(Oxide layer - Electrolyte)한 면이 다르다는 것이다. 용액과 접한 면의 형상은 상대적으로 평탄하나, 모재와 인접한 면은 모재의 산과 골에 따라 너비가 달라진다. 산에 인접한 산화층은 얇고( $\alpha_1$ ), 골에 인접한 산화층은 상대적으로 두껍게 형성( $\alpha_2$ )된다. 결과적으로 얇은 산화층에서 상대적으로 두꺼운 산화층보다 높은 밀도의 전류가 통과하면서 산이 먼저 용해되어 금속표면은 평탄해진다는 것이며, 산과 골의 전류밀도 차이에 의해 전해연마되는 가설이다 [25]. 두 번째 가설은 첫 번째 가설(높은 산화층 생성)과 더불어 전해연마는 억셉터(acceptor)가 중요한 역할을 한다는 것이다. 억셉터란 전해질 내 포함된 물과 음이온으로써 양이온(용해) 반응 시키는 물질이다. 물은 수화작용으로 금속을 이온화시키므로 물의 확산은 용해 과정에 중요한 요소이다. 이 확산층(억셉터)은 모재에 인접하여 수화작용이 발생할 때 농도는 낮게 된다. 따라서 산과 골 사이에 약간의 경사가 있기 때문에 산에서 먼저 수화작용이 발생한 후 골에서 진행되기 때문에 골에서 금속의 용해 과정은 약간 지연된다 [23]. 따라서 이는 전기저항이 높은 산화층과 확산층의 수화작용 정도에 의해 전해연마의 메커니즘을 증명하였다. 세 번째 가설 [24]은 금속 표면의 산화층이 용해와 생성을 반복한다고 주장하였으며, 이 산화층 위에 염(salt)층이 존재한다는 가설이다. 생성된 염층은 대류현상 없이 확산에 의해 이온의 이동이 발생하며, 이는 온도구배 없는 환경에서 이온화가 진행된다는 의미이다. 이와 상반된 가설은 부동태층(산화층)에서의 이온 이동이 어렵기 때문에 전해질의 높은 저항에 의해 금속표면에 열이 발생하여 대류현상을 촉진시키

로 이온화(전해연마)가 진행된다는 것이다 [25]. 마지막으로 Lin *et al.*은 이 모든 가설을 종합하여 새롭게 모델링하였다 [11]. 금속표면의 산화층은 과포화 상태이다. 따라서 산화층 위에 염층과 확산층의 농도 구배로 발생한 정전기력에 의해 과포화상태인 양이온들이 용액 쪽으로 이동 및 확산이 된다.

본 실험에서는 두 번째 가설과 비슷한 결과를 나타낸다. 그 까닭은 높은 전류밀도를 인가하면, 금속표면에 높은 에너지가 형성되어 온도가 상승하며, 이에 따라 대류작용이 일어나, 본 연구의 표면 거칠기의 주효과는 전류밀도가 적기 때문이다. 또한 전해질 조성비에 따라 염층(황산염, 인산염)의 구성도 달라져, 이에 따라 표면 거칠기에 영향을 미쳤기 때문이다.

Fig. 3은 요인에 대한 주효과도를 나타낸 것이다. 중심선의 기울기(평균 표면 거칠기)가 큰 요인은 표면거칠기에 큰 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 파레토 차트에서 나타난 것과 동일하게 반응치에 대한 요인의 영향도 순서는 A (전해질 조성비), C (전해연마시간), B (전류밀도)로 나타났다. 또한 전해질 조성비 중 인산에 비해 황산 비가 증가할수록 거칠기는 증가하였다. 일반적으로 전해연마 시간과 전류밀도가 증가할수록 이온화 작용이 더 많이 발생하여 거칠기도 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4는 각 전해연마 조건에 따라 전위 값을 나타낸 것이다. 본 연구에서 최소(-1)와 최대(+1) 수준(Level)을 각각 1, 2로 나타내었으며, 이를 바탕으로 전해질 조성비(A)의 최소수준(-1)은 A<sub>1</sub>로 정의하였으며, 나머지 요인에 대한 수준도 동일한 원리로 나타내었다. 예를 들어 전해연마 조건에 대하여 전해질 조성비의 최소수준(-1, 3:7), 인가전류밀도의 최소수준(-1, 100 mA/cm<sup>2</sup>) 그리고 연마시간의 최대수준(+1, 5 Minute)으로 실험한 조건은 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>로 표현된다. A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>과 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>의 전위 값은 동일하며, A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>과 A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>의 전위 값도 유사(두 조건의 그래프가 겹침)하여 전해질 조성비의 최소 조건(A<sub>1</sub>)에서 전해연마의 재현성이 관찰된다. 또한 A<sub>1</sub> 조건

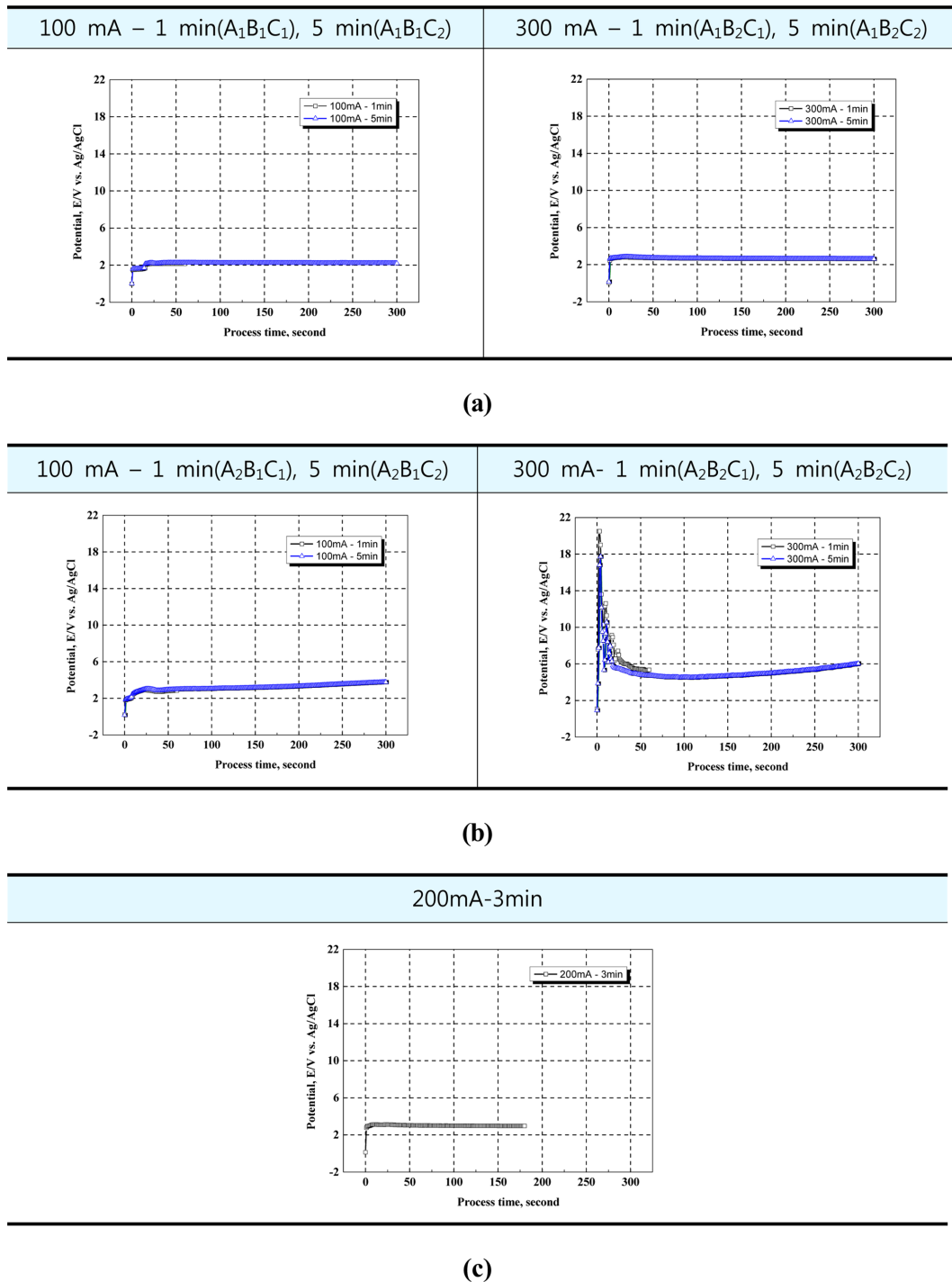


Fig. 4. Galvanostatic experiment for EP with electrolyte : (a) 3:7, (b) 7:3, (c) 5:5 [Sulfuric acid(95 %/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : Phosphoric acid(85 %/w H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)]

에서 전해연마 시간에 따라 전위 값이 일정한 것을 나타내어 연마공정이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 그러나 A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>에서 전해연마시간에 따라 전위값은 동일하여 전해연마의 재현성은 관찰되었으나, 150초 이후 전위는 점진적으로 증가하여 금속 표면의

전기화학 반응은 더욱 활성화되고 있다는 의미로 표면 거칠기가 증가할 것으로 예측된다. A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>는 시간에 따라 전위의 변화량에 대한 경향은 비슷하나 전해연마 시작 후 30초까지 공정은 불안정하였으며, 이에 따라 재현성이 타 조건에 비해 떨어져 전해연마공정조

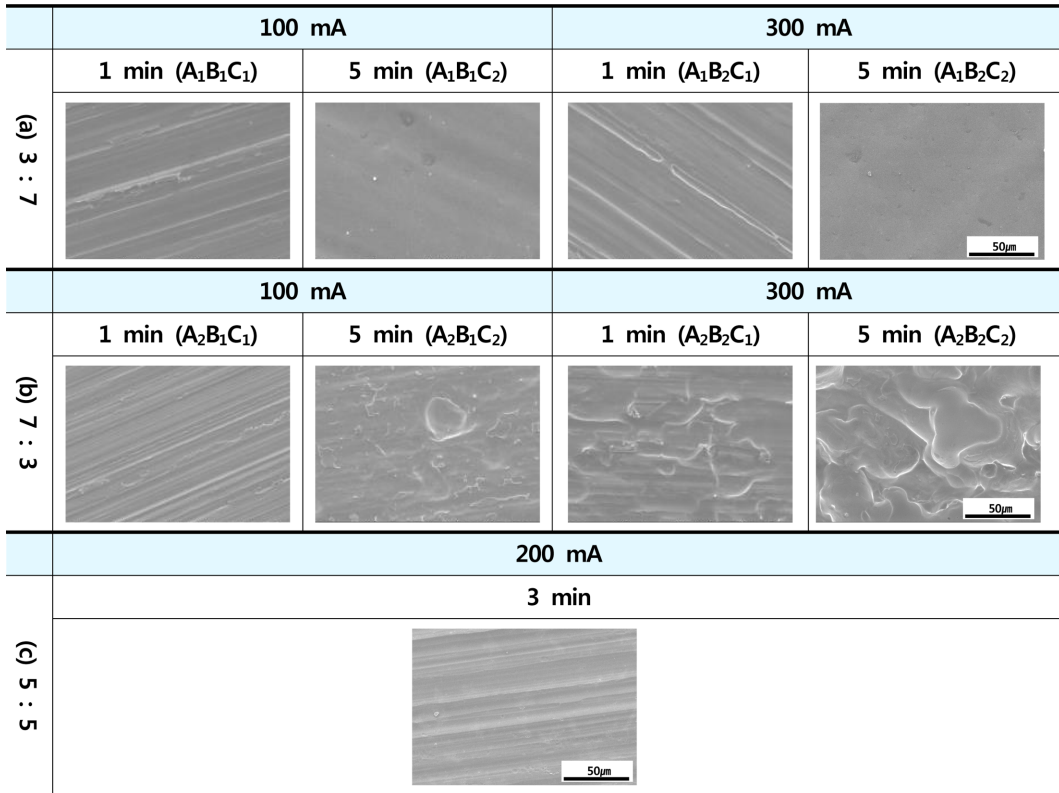


Fig. 5. Surface morphologies after EP with electrolyte, [Sulfuric acid(95 %/w  $H_2SO_4$ ) : Phosphoric acid(85 %/w  $H_3PO_4$ )]

건으로 애매한 점이 있다. 또한 150초 이후 전위 값은 다른 조건들에 비해 급격히 상승하였으며, 이는 시간에 따른 전위변화율이 가장 높으므로 표면 거칠기는 클 것으로 예측할 수 있다. 중앙 값 조건(전해액 조성비 5:5, 200 mA-3 min)의 경우, 시간에 따라 전위가 안정적인 것을 나타낸다. 따라서  $A_2$  요인을 포함한 조건 외 모든 공정 조건은 전해연마를 안정적으로 수행할 수 있음을 나타낸다.

Fig. 5는 각 조건에 대하여 전해연마 후 금속 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다.  $A_1B_1C_1$ ,  $A_1B_2C_1$ ,  $A_2B_1C_1$  그리고 중앙 값 조건에서 기계연마(Mechanical polishing) 스크레치가 관찰되어 전해연마공정이 충분치 못하다는 것을 알 수 있다.  $A_1B_1C_2$ 와  $A_1B_2C_2$ 는 표면이 미려하게 관찰되어 최적연마조건으로 사료된다. 반면에  $A_2B_1C_2$ ,  $A_2B_2C_1$  그리고  $A_2B_2C_2$ 에서 전해연마공정이 과도하게 진행되어 표면 손상이 발생하였다. 전체적으로 손상은 입계부식보다 전형적인 타원형의 공식 형태로 관찰되었다 [26]. 이는 전해연마에 의해 표면이 미려해진 후 부동태 피막의 불순물이나 국소 부위에서 우선적으로 용해되기 때문이다 [27].  $A_2B_1C_2$ 는  $A_2B_2C_1$ 에 비해 공식 개수는 적으나, 생성된 깊이방향으로 손상이 진행되었다. 이는 전류밀도가 낮아 부동태피막이 부분적으

로 손상된 후, 대음극 소양극 반응에 의해 시간에 따라 깊이 방향으로 진행된 것으로 사료된다 [28].  $A_2B_2C_2$ 는 인가된 전류밀도 높고 연마공정시간이 길기 때문에 공식의 크기가 너비방향과 깊이방향으로 모두 성장된 것으로 사료된다. 이는 금속 부식형태를 판단하기 힘들 정도로 손상되었다.

Fig. 6은 각 조건에 대하여 전해연마 후 금속 표면의 프로파일과 산과 골의 높이차를 나타낸 것이다.  $A_1B_1C_1$ ,  $A_1B_2C_1$ ,  $A_2B_1C_1$  그리고 중앙 값 조건 모두 높이차가 유사하며 프로파일 형상이 기계연마와 흡사하기 때문에 연마공정의 효과가 낮은 것으로 사료된다. 표면 프로파일과 높이차를 통해 주사전자현미경으로 미려한 정도가 구분되지 않았던( $A_1B_1C_2$ 와  $A_1B_2C_2$ ) 전해연마의 최적조건을 알 수 있다. 프로파일 결과 직관적으로  $A_1B_2C_2$ 의 표면이  $A_1B_1C_2$ 보다 미려할 것으로 여겨진다. 또한  $A_1B_2C_2$ 의 높이차가 가장 낮게 관찰됨으로써 이 조건에서 전해연마효과가 가장 높은 것으로 사료된다. 또한  $A_2B_1C_2$ 에서 공식 외 나머지 표면부분은 미려하여 과도한 전해연마공정으로 사료된다. 높이차가 가장 큰 조건( $A_2B_2C_2$ )은 가장 작은 조건( $A_1B_2C_2$ )보다 약 35배 높은 것으로 보아 요인에 따라 반응치는 민감하게 반응하는 것을 알 수 있다.

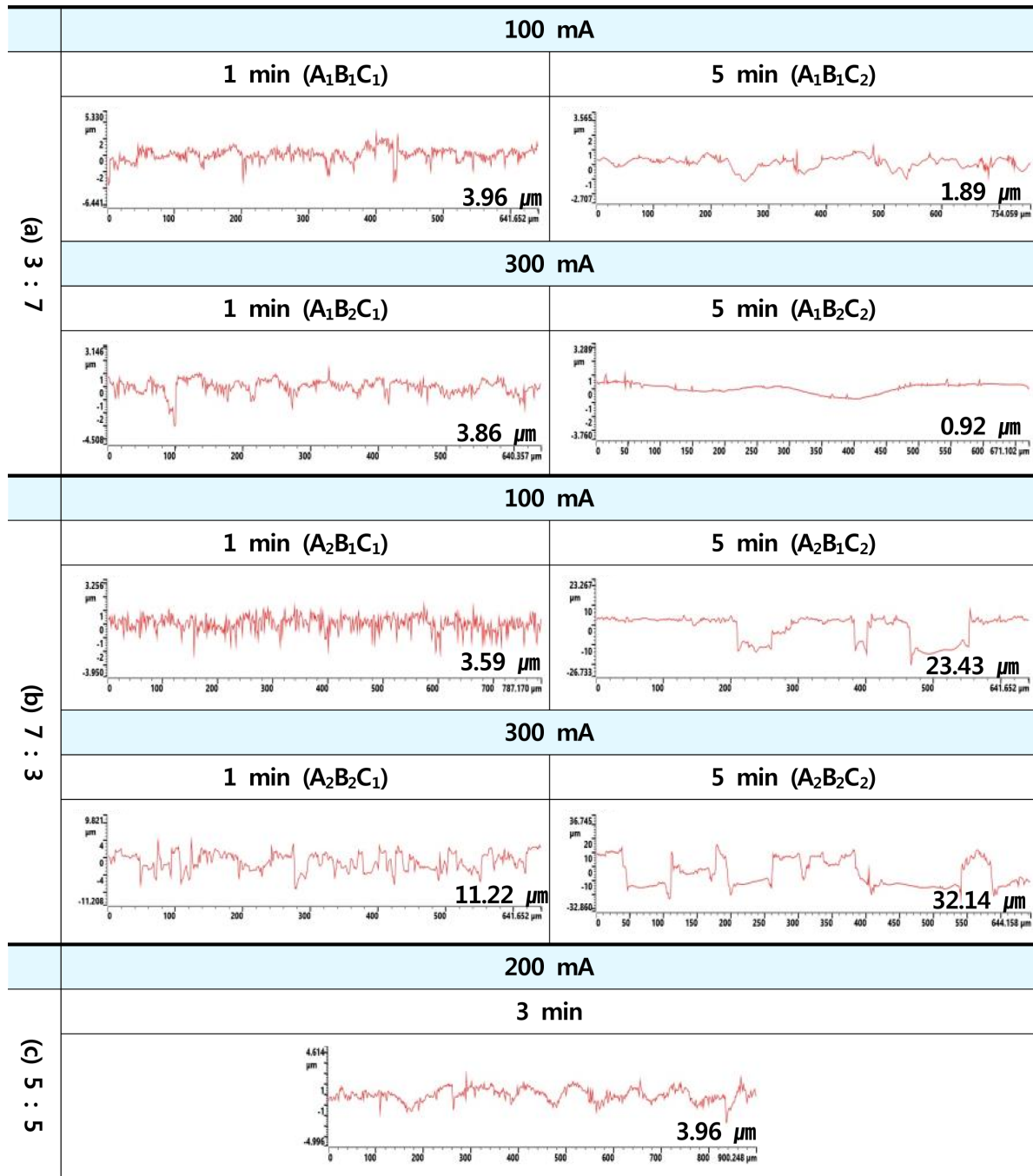


Fig. 6. Height difference between mountain and valley after EP with electrolyte [Sulfuric acid(95 %/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : Phosphoric acid(85 %/w H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)]

Fig. 7은 각 조건에 대하여 전해연마 후 표면 거칠기와 깊이 히스토그램을 나타낸 것이다. 일반적으로 금속 표면의 산과 골은 전기화학적 반응에 의한 부식이 발생하며, 과도한 전해연마로 인해 표면 손상이 증가하여 거칠기는 커진다 [29]. 본 연구의 연마조건에서 3D 표면 관찰 결과 및 거칠기 값을 통해 전해연마 시 전기화학적 반응에 의한 부식의 거칠기는 1 μm를 초과하는 것

을 알 수 있다. 또한 A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>에서 표면 거칠기가 가장 낮아 최적의 전해연마 조건임을 알 수 있다. 거칠기뿐만 아니라 깊이히스토그램으로 전해연마의 최적조건을 판단할 수 있다. 히스토그램은 금속 표면의 깊이에 따라 분포의 빈도수를 퍼센트로 시각화하여 나타낸 그래프이다. 금속표면의 깊이는 X축으로 분포된 빈도수는 Y축으로 나타낸다 [30]. 히스토그램의 산포를 통해 각 깊이



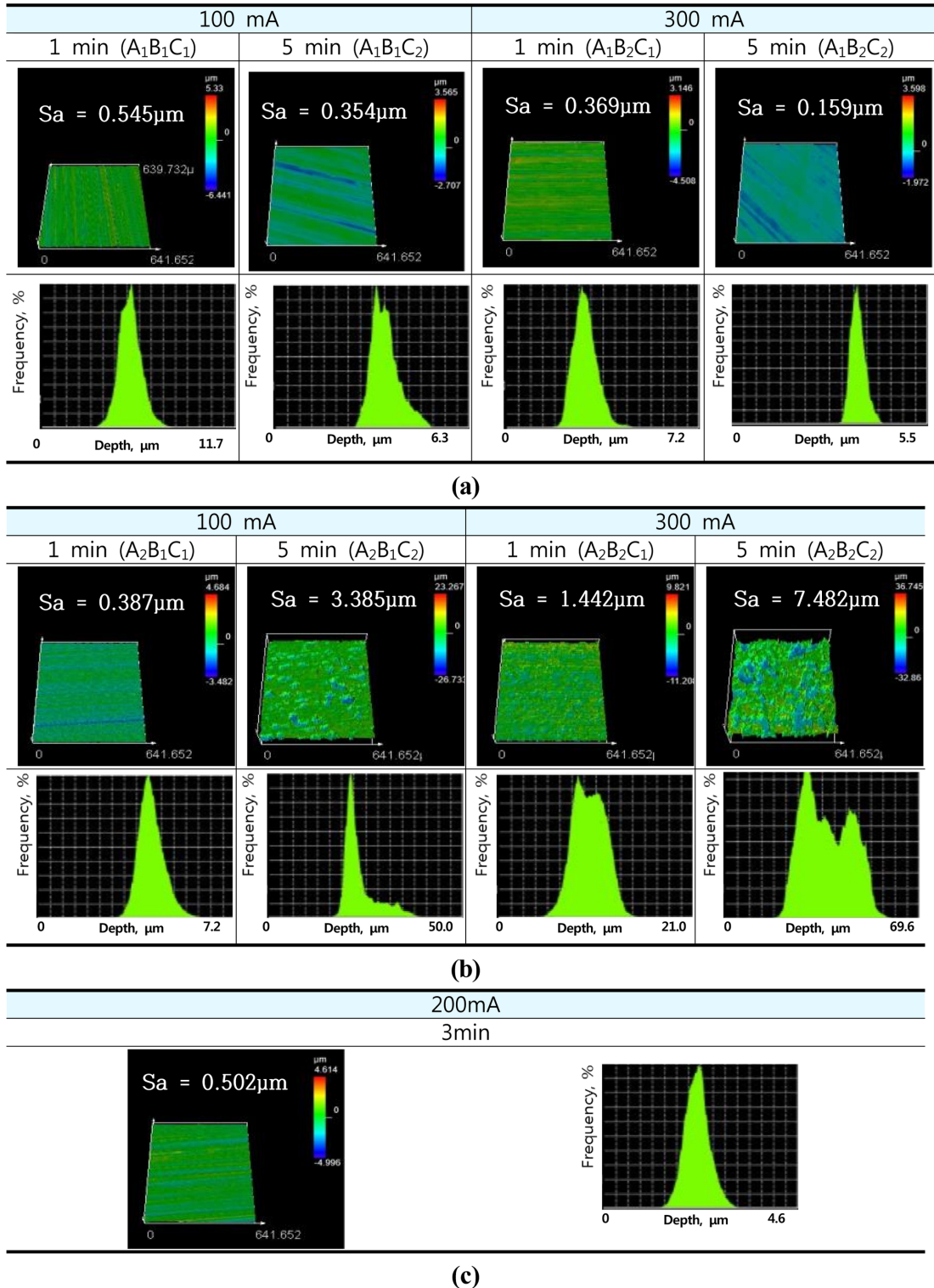


Fig. 7. 3D analysis and histogram of damaged surface after EP with electrolyte : (a) 3:7, (b) 7:3, (c) 5:5 [Sulfuric acid(95 %/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : Phosphoric acid(85 %/w H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)]

의 분포경향을 알 수 있다. 산포란 평균(기댓값)을 중심으로 데이터가 퍼져있는 정도를 나타내는 척도로, 산포가 클수록 깊이가 다양하게 분포되어 표면의 부식정도

가 큰 것을 알 수 있다. A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>는 깊이의 분포도가 낮아 전체적으로 깊이가 유사한 것을 알 수 있다. 그러나 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>에서는 깊이의 산포가 넓게 형성되어 표면의 형

태는 고르게 얇으며, X축의 크기(범위)도 크기 때문에 손상이 큰데 이는 공식이 전체적으로 발생하여 균일부식처럼 손상되었기 때문이다.

최종적으로 전해연마 시 과도한 연마조건에 의해 금속 표면은 손상되었기 때문에 모든 요인은 반응치에 대하여 민감한 것으로 사료된다. 따라서 금속표면 관찰과 인가된 전류밀도에 따른 전위의 변화를 고려해 볼 때, 황산과 인산 비율이 3:7인 전해질에서 300 mA/cm<sup>2</sup>으로 5분(A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)동안 전해연마하는 것이 가장 적절할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구는 UNS S31603에 대하여 완전요인설계를 통해 전해연마의 다양한 매개변수 중 주요인자를 산출하였으며, 각 조건에서의 전해연마 후 전기화학적 거동과 금속표면을 비교 분석하여 전해연마 최적조건을 규명하였다.

완전요인설계 후 분산분석 결과, P-값에 따라 모든 인자는 반응치에 대하여 유효하였으며, 유효 순서는 A > AC > C > AB > B > ABC > BC로 관찰되었다.

3D 현미경 분석결과, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>에서 가장 거칠기 값이 크고, A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>에서 거칠기 값이 가장 작게 나타났으므로 A 요인이 표면 거칠기에 대하여 가장 주요요인으로 사료되어 분산분석 결과와 일치하였다.

A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>로 전해연마 시 기존 거칠기(0.972 μm)에 비해 80%이상 개선효과를 나타내어 전해연마로 선정하여도 되나, 주요 요인 중 A와 C를 채택하고 추가적으로 온도를 매개변수로 선정할 후 다구찌강건설계를 이용하여 고도화된 최적의 전해연마 조건을 산출 할 계획이다.

#### 감사의글

이 논문은 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(선박 배출 대기오염 물질 동시저감 후처리시스템 실증 및 인증체계 구축).

#### References

1. P. S. Maiya and D. E. Busch, Effect of surface roughness on low-cycle fatigue behavior of type 304 stainless steel, *Metallurgical Transactions A*, **6**, 1761 (1975). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02642305>
2. T. Ogawa, K. Tokaji and K. Ohya, The effect of microstructure and fracture surface roughness on fatigue crack propagation in a Ti-6Al-4V alloy, *Fatigue & Fracture of*

- Engineering Materials & Structures*, **16**, 973 (1993). Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.1993.tb00132.x>
3. I. Gibson, D. W. Rosen and B. Stucker, Photopolymerization Processes, *Additive manufacturing technologies*, **4**, 78 (2010). Doi: [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9_4)
4. H. Zhao, J. V. Humbeek, J. Sohler and I. D. Scheerder, Electrochemical polishing of 316L stainless steel slotted tube coronary stents, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, **13**, 911 (2002). Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1019831808503>
5. S. H. Kim, S. H. Lee, J. H. Cho, D. H. Lim, J. S. Choi and C. H. Park, Process Optimization for Life Extension of Electropolishing Solution using Half Round Bus Bar, *The Korean Institute of Surface Engineering*, **49**, 447 (2016). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.5.447>
6. F. Nazneen,, P. Galvin, D. W. M. Arrigan, M. Thompson, P. Benvenuto and G. Herzog, Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16**, 1389 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1539-9>
7. M. Baumers, P. Dickens, C. Tuck and P. Hague, The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push, *Technological Forecasting and Social Change*, **102**, 193 (2016).
8. R. J. Hebert, Viewpoint: metallurgical aspects of powder bed metal additive manufacturing, *Journal of Materials Science*, **51**, 1165 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9479-x>
9. M. Baumers, P. Dickens, C. Tuck, and P. Hague, The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push, *Technological Forecasting and Social Change*, **102**, 193 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2015.02.015>
10. S.C. Tam, N.L. Loh, C.P.A. Mah, N.H. Loh, Electrochemical polishing of biomedical titanium orifice rings, *Journal of Materials Processing Technology*, **35**, 83 (1992). Doi: [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(92\)90303-A](https://doi.org/10.1016/0924-0136(92)90303-A)
11. C.C Lin, C. C. Hu, Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model, *Electrochimica Acta*, **53**, 3356 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.075>
12. D. Landolt, Fundamental aspects of electropolishing, *Electrochimica Acta*, **32**, 1 (1987). Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)87001-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)87001-9)

13. D. Brent, T. A. Saunder, F. G. Moreno, P. Tyagi, Taguchi Design of Experiment for the Optimization of Electrochemical Polishing of Metal Additive Manufacturing Components, *Proceedings of the ASME 2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, **2**, 1 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1115/IMECE2016-67492>
14. J. Y. Jang, J. S. Song and J. S. Nah, Effect of polishing solution temperature and times by electro-polishing in dental casting Co-Cr-Mo alloy, *Journal of Korean Academy of Dental Technology*, **34**, 145 (2012). Doi: <https://doi.org/10.14347/kadt.2012.34.2.145>
15. S. H. Kim, Process Optimization for Life Extension of Electropolishing Solution for Semiconductor Piping Tube, A thesis for a doctorate, KWANGWOON University (2016).
16. K. H. Jung, Investigation on the Prediction of Electrochemical and Mechanical Characteristics of Stainless Steel for Marine Environments using Machine Learning and Experimental Design, A thesis for a doctorate, Mokpo National Maritime University (2020).
17. G. Taguchi, Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes, *The National Academies of Sciences, Engineering and Medicine*, **191** (1986). <http://worldcat.org/isbn/9283310845>
18. S. B. Lee, Minitab example-driven design of experiments, ERETECH, 9 (2018).
19. S. G. Nahm, Understanding Effect Sizes, *Hanyang Medical Reviews*, **35**, 40 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.7599/hmr.2015.35.1.40>
20. C. Clerc, M. Datta, and D. Landolt, On the theory of anodic levelling: Model experiments with triangular nickel profiles in chloride solution, *Electrochimica Acta*, **29**, 1477 (1984). Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87031-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87031-0)
21. E. J. Taylor, and M. Inman, Electrochemical Surface Finishing, *The Electrochemical Society Interface*, **23**, 57 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.F05143if>
22. E. L. Widła, P. Lochynski and G Nawrat, Electrochemical Polishing of Austenitic Stainless Steels, *Materials*, **13**, 2557 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma13112557>
23. E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*, **114**, 11060 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
24. S. J. Lee, Y. H. Chen, J. H. Hung, The Investigation of Surface Morphology Forming Mechanisms in Electropolishing Process, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 12495 (2012). <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.657.9335&rep=rep1&type=pdf>
25. M. Datta and D. Landolt, Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication, *Electrochimica Acta*, **45**, 2535 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00350-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00350-9)
26. S. T. Kim, Y. S. Park and H. J. Kim, Effects of copper and sulfur Additions on corrosion resistance and machinability of austenitic stainless steel, *Corrosion Science and Technology*, **31**, 122 (2002). <https://www.j-cst.org/data/issue/CST/C000102/C00010200122.pdf>
27. Y. Wang and P. M. Singh, Corrosion Behavior of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Thiosulfate and Chloride-Containing Environments, *CORROSION*, **71**, 937 (2015). Doi: <https://doi.org/10.5006/1694>
28. I. C. Park and S. J. Kim, Electrochemical Damage Characteristics of Anodized 5083 Aluminum Alloy with Flow Rate in Seawater, *Journal of the Korean institute of surface engineering*, **49**, 349 (2016). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.4.349>
29. H. K. Hwang and S. J. Kim, Electrochemical Properties of Austenitic Stainless Steel with Initial Delay Time and Surface Roughness in Electropolishing Solution, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 158 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.2.158>
30. D. H. Shin, S. J. Kim, Corrosion Characteristics of 316L Stainless Steel with Chloride Concentrations in Cathode Operating Conditions of Metallic Bipolar Plate for PEMFC. *Corrosion Science and Technology*, **20**, 435 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.435>