

Pulse도금법에 의한 Ag주입 양극산화 알루미늄 합금의 항균특성에 관한 기초연구

임기영 · 기준서* · 장용석* · 이우민* · 윤정모**

LS전선(주)

*전북대학교 신소재 개발 연구센터

A Study on the Antibacterial Properties of Ag Electropulsed Anodized Aluminium Alloy

Ki-Young Lim, Joon-Seo Ki*, Yong-Seok Jang*, Woo-Min Lee* and Jeong-Mo Yoon**

LS Cable, Ltd., Jeongeup 580-810, Korea

**Advanced Material Development Research Center, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(2006년 8월 28일 받음, 2006년 10월 17일 최종수정본 받음)

Abstract Over the last two decades, microbiologically influenced corrosion (MIC) of metallic materials has received considerable attention due to its serious effects on industrial field. In this context, it is important to devise control methods which inhibit biofilm formation on various metallic compounds and are compatible with environment. It was change of various conditions (duty cycle, current density, AgNO₃ concentration and pH) for injection of Ag particles in anodized Aluminum alloy pore using pulsed current. Optimal condition was obtained by means of FE-SEM, ICP analysis etc. The antibacterial metal's specimen were manufactured under optimal condition and this specimen were tested the antibacterial characterization and anticorrosion characterization. In result of test, we can confirmed that the antibacterial characterization and anticorrosion characterization of the specimens of injected Ag particles in anodized Aluminum alloy pore using pulsed current were better than the anodized Aluminum alloy specimens.

Key words Aluminum anodizing, Antibacterial characterization, Ag Electropulsed plating.

1. 서 론

미생물에 의해서 공업재료나 제품의 성능이 약화되거나 문화재 등이 손상을 입으며, 가정에서도 욕실이나 세탁기 근처에서 세균이나 불쾌한 냄새성 물질 등이 발생하기도 한다. 미생물에 의한 부식(Microbiology Influenced Corrosion: MIC)으로 알루미늄과 튜링구브 제품인 헛드 연료 탱크, 식품산업용 스테인레스 탱크 및 파이프, 냉각용 탱크 등 각종 구리 파이프 및 전자제품의 IC프린트 배선 등에 부식 및 단락현상 등 미생물에 의한 사고가 발생하여 산업분야에 큰 피해를 입히고 있다.¹⁻³⁾

MIC에 의한 재료의 손실은 매년 막대한 양으로 증가하고 있다. 따라서 이것을 방지하기 위한 살균제를 사용하지 않는 환경 친화적 미생물 제어기술은 상래에 매우 중요하게 될 것이다. 또한, 앞으로 고령화가 진행되는 현대사회에서 의료, 재료 및 기계에의 항균화가 절실하게 필요한 실정이다.

우리가 사용하는 금속재료에 직접 항균성능을 부여하는 재료개발은 환경에 존재하는 미생물의 제거나 살균하여 MIC를 억제하는 적극적인 방법이 될 수도 있다. 이와 같은 기능을 가진 재료를 항균성 재료(Antibacterial Material)라 하며, 이러한 재료는 미생물의 증식억제를 나타내는 정균작용과 미생물을 사멸시키는 살균작용을 동시에 갖고 있다.⁴⁻⁶⁾

금속 중에서 정균작용이 강한 Ag는 매우 낮은 농도(0.03-1.25 µg/ml)에서도 여러 가지 세균에 대하여 정균작용이 있으며, 특히 대장균(*Escherichia coli*)과 황색포도구균(*Staphylococcus aureus*) 등의 세균에 대해 강한 살균작용을 나타낸다고 잘 알려져 있다. 비교적 안정성이 있는 금속 12종에 대한 지금까지 알려진 정균작용의 강도 크기는 Ag > Co > Ni ≥ Al ≥ Zn ≥ Cu = Fe > Mn ≥ Sn > Ba ≥ Mg ≥ Ca 순이다.

재료에 항균성 기능을 부여하는 목적이나 방법 등은 상황에 따라 큰 차이가 있으며, 미생물에 따라 이용하는 항균성분과 강도에도 차이가 있다. 지금까지 알려진 항균성 금속재료의 항균화 방법^{10),11),15-19)}으로 1) Ag나 Zn이

*E-Mail : yoonjm@meak.chonbuk.ac.kr

온의 독작용을 이용하여 인강이나 알루미늄세시에 표면 도상막을 형성하는 방법, 2) TiO_2 의 광촉매를 이용한 스테인레스강이나 티타늄의 표면개질 방법, 3) Ag나 Cu이온의 독작용을 이용하여 스테인레스강에 합금원소를 첨가하는 방법, 그리고 4) Cu, Co, Zn, Ag, Ni이온의 독작용을 이용한 도금피막형성 방법 등이 있다.

항균성능은 항균방법에 따라 크게 좌우되지만 재료 내부까지 항균화가 필요하지 않고 항균기능이 재료 표면에서 일어나기 때문에 4)의 도금피막법이 가장 경제적이면서 우수한 방법이다. 도금피막법은 항균분산매체의 첨가량에 의한 항균효과 조절이 가능하고, 도금물질에 의한 소지금속과의 결합력이 우수하여 항균성이 지속적이다. 또 bulk소재의 내식성을 약화시키지 않고 금속이온이 용출될 수 있고, 형상에 관계없이 대량생산이 가능하다는 장점이 있다.^{11,15)}

따라서 본 연구에서는 재료소재의 내식특성의 약화 없이 내식성과 항균성을 만족할 수 있도록 알루미늄 합금의 표면에 양극산화피막을 형성시킨후 펄스(pulse)도금법을 이용하여 기공형(porous-type) 피막 안에 항균금속을 주입하는 방법에 의한 알루미늄합금의 항균기능화에 대하여 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작 및 전해연마

2.1.1 시편제작

본 연구에서 사용된 양극 시편은 알루미늄 1000계 합금을 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 절단하여 사용하였으며 그 조성은 Table 1과 같다. 전해연마, 양극산화 및 펄스도금을 행하기 위하여 시편의 도금부와 양극 연결부를 제외한 나머지 부분에 thread seal tape(Hanyang Chemical Co.)을 이용하여 절연피복처리 하였다.

양극시편의 전처리 과정은 SiC연마지로 #1000, #1500, #2000 연마후 아세톤으로 20분간 초음파 세척하고 전해연마, 잔류 산화피막 제거, 1차 양극산화, 세척, 2차 양극산화를 순차적으로 실시하였다.

2.1.2 전해연마

전해연마는 알루미늄 시편(1000계)을 양극으로 하고 대극으로는 Pt를 사용하였다. Pt전극은 $1 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 직사각형 type을 사용하였고, 양극 알루미늄 시편은 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ 를 사용하였다. 전해연마를 위한 전해질은 에탄올(EtOH)과 과염소산($HClO_4$)을 5:1 부피비로 혼합된 것을 사용하였으며, 전해연마시 극간거리는 3 cm를 유지하였

다. 전해액의 온도는 항온조를 이용하여 $10^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 로 유지하였고, 전해연마과정 중 알루미늄 표면에는 20 V전압을 인가하였다. 전해연마를 위한 분극시간은 알루미늄 표면에서 제거되는 자연산화막의 모습을 관찰하면서 조정하며 120초 동안 진행하였다.

2.1.3 잔류 산화피막 제거

전해연마를 실시한 후 알루미늄시편의 표면에 생성되는 잔류 산화피막의 제거는 20 g/L H_2CrO_4 와 35 mL H_3PO_4 혼합액에 80°C 로 2분간 침지시킨다.³⁰⁾

2.1.4 양극산화

다공성산화층은 전해연마 과정을 마친 알루미늄을 양극으로 하여 인산법으로 형성시켰다. 양극산화 과정은 2차에 걸쳐 실시하였다. 이것은 H. Masuda가 1995년 Science지에 발표한 2차 양극산화 과정 후 알루미늄 산화층에 형성된 pore의 정렬이 더 규칙적이었기 때문이다. 양극산화는 용극으로 $1 \times 3 \text{ cm}^2$ 인 Pt전극을 사용하였고, 양극에는 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 0.8 \text{ mm}$ 의 알루미늄(1000계)을 사용하였다. 양극산화시 극간 거리는 3 cm를 유지하였고, 전류밀도는 30 mA/cm^2 , 전해액의 온도는 20°C 로 실험하였으며, 양극산화장치는 DC Power Supply UP 1500-PCI DAS 9112(Unicom Co.)를 이용하였다.

2.1.5 양극산화 피막의 평가

양극산화 피막의 평가로써 표면형상은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-5600)을 이용하여 양극산화 기공형 피막의 셀 밀도와 균일성, pore의 직경을 관찰하고, 피막의 단면 관찰을 통해 기공형 피막의 두께를 측정하였다. 피막의 부식전위와 부식전류는 EG&G Potentiostat/Galvanostat 273A를 이용하여 3.0 wt.% NaCl욕에서 동전위법으로 측정하였다.

2.2 펄스도금액의 조성 및 전해조건

펄스도금에 이용한 전해액은 질산염($AgNO_3$)을 기본욕으로 하였으며, 전해액 내에 전기전도도를 높여주기 위하여 황산 마그네슘($MgSO_4$)을 첨가하였다. Table 2에 전

Table 2. $AgNO_3$ electrolysis composition and operating conditions.

Bath Composition	Pulse Operating Condition
$AgNO_3$ 4 g/l	Counter electrode : Pt($1 \times 2 \text{ cm}^2$)
	Working electrode : Al alloy ($2 \times 2 \text{ cm}^2$)
$MgSO_4$ 20 g/l	Current density : 5~20mA/ cm^2
	Temperature : $25^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$
	Duty Cycle : 2~10%
	pH : 3

Table 1. Compositions of specimen.

Al alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	(wt.%)
1050	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.03	

해액 조성 및 펄스전해조건을 나타내었다. 펄스도금장치는 Dynatronix DuPR-10 series pulse power supply를 이용하여 도금욕에서 양극과 음극간의 거리를 3 cm로 고정하였으며, 이때 자석 교반기를 이용하여 교반을 행하였다.

2.3 항균력 평가

2.3.1 시험세균 배양

양극산화피막내에 도금되어 주입된 Ag의 항균력평가에 대장균(*Escherichia coli*), 황색포도구균(*Staphylococcus aureus*)을 사용하였다. 이들 균종은 일상 주변환경에서 흔히 분리되는 균들이다. 이들 각 세균을 LB broth에 37°C에서 24시간 진탕(200 rpm)배양한 후, 각 배양액 50 μ l를 50 ml의 LB broth에 접종하여 위와 동일한 조건에서 3시간 동안 배양함으로써 대수증식기의 세균을 사용할 수 있도록 하였다. 각 세균 배양액의 흡광도(600 nm)를 측정하여 실험목적에 따라 비교적 일정한 균량을 사용할 수 있도록 하였으며, 각 배양액을 멸균된 인산완충액(PBS)으로 10배 희석하여 LB 고형평판배지에 접종 배양함으로써 배양액내의 생존균수(Colony Forming Unit, CFU)를 매 실험마다 측정하였다.

2.3.2 각종 금속이온 및 금속재료의 항균력 평가

아세톤과 에탄올로 탈지한 후 이를 증류수로 세척하고 고온증기멸균(121°C, 15분)하여 건조된 시편을 항균력시험에 사용하였다. 위에서 기술한 것과 같이 배양한 세균을 PBS로 3회 세척한 후, 그 균량이 $1 \times 10^{5-6}$ CFU/ μ l가 되도록 조정하여 50 μ l를 시험시편 표면에 고르게 도포하고, 공기 중에서 마르도록 방치한다. 그 후 이를 25°C에 방치하고(상대습도 약 50%) 시간의 경과에 따른 금속시편 위의 생존균수를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 양극산화 된 알루미늄합금의 펄스도금

3.1.1 양극산화

Fig. 1은 알루미늄합금을 20°C에서 20분 동안 양극산화처리시 농도와 전류밀도 변화에 따른 양극산화 피막의 표면 형상을 나타낸 것이다. (a)-(c)는 0.2 M 농도에서 전류밀도 변화에 따른 표면 형상으로 (a)의 20 mA/cm²에서 형성된 양극산화 피막은 다른 전류밀도에서 형성된 양극산화 피막보다 pore size가 현저히 작음을 알 수 있고, (b)는 30 mA/cm²에서 형성된 피막으로 다른 전류밀도에

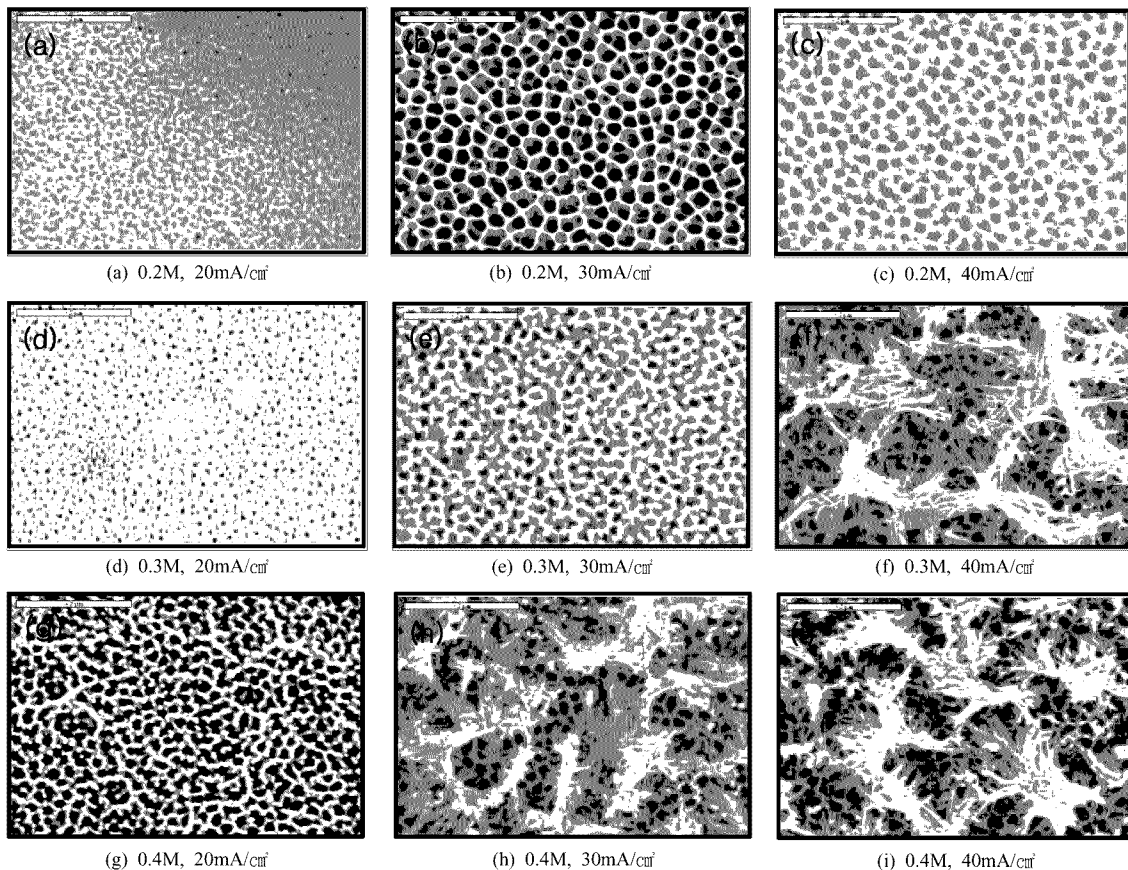


Fig. 1. SEM morphology of 1000 series Al alloy anodizing.

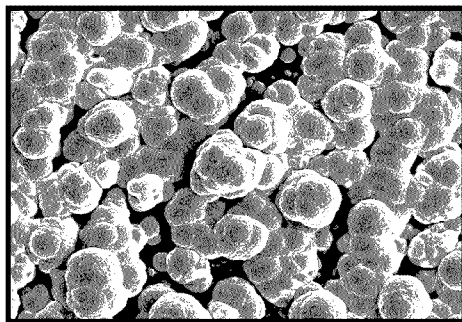
서 형성된 피막보다 가장 안정된 피막이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, (c)의 40 mA/cm^2 로 형성된 양극산화 피막은 pore size가 크지만 불안정한 피막이 형성된 것을 확인할 수 있다. (d)~(f)는 0.3 M 농도에서 전류밀도 변화에 따른 표면 형상으로, (d)의 20 mA/cm^2 조건에서 형성된 양극산화 피막은 pore size가 0.3 M 농도에서의 다른 전류밀도 조건에서 보다 현저히 작게 형성된 것을 관찰할 수 있다. (e)의 30 mA/cm^2 조건으로 형성시킨 양극산화 피막은 0.2 M 40 mA/cm^2 에서 형성된 피막과 비슷한 양상을 보이지만 형성된 pore가 매우 불안정한 것을 확인할 수 있었으며, (f)의 40 mA/cm^2 에서 형성된 피막은 0.3 M 의 농도에서는 볼 수 없었던 수화물로 생각되는 피막이 형성되었다. 이것은 양극산화 시 형성되는 pore 위에 생성됨으로써 펄스 도금법에 의해 Ag가 pore안에 주입되는 것을 방해 할 것으로 생각된다. (g)~(i)는 농도 0.4 M 에서 전류밀도 변화에 따른 표면 형상으로 (g)의 경우, 0.3 M , 30 mA/cm^2 에서 형성된 양극산화 피막과 비슷한 양상을 나타내고 있다. (h)와 (i)는 0.3 M , 40 mA/cm^2 조건에서 형성된 피막과 같이 수화물로 생각되는 침상의 조각이 pore를 덮고 있는 것을 관찰할 수 있다.

3.1.2 펄스도금에 의한 Ag주입

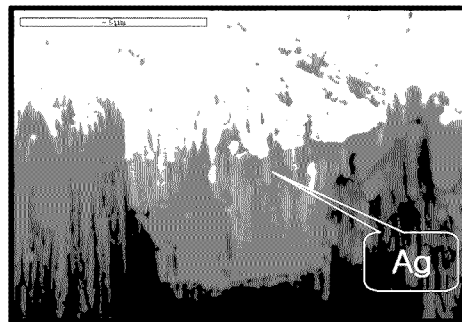
Fig. 2는 직류, 펄스전류에서 양극산화된 알루미늄합금의 pore에 주입되는 Ag입자의 표면형상 및 단면조직을 관찰한 SEM사진이다. (a)는 양극산화된 알루미늄시편을 25°C 증류수에 4 g/l AgNO_3 , 20 g/l MgSO_4 의 전해액에서

직류, 15 mA/cm^2 의 전류밀도에서 도금한 표면형상이며, (c)는 펄스전류를 이용하여 25°C 증류수에 4 g/l AgNO_3 , 20 g/l MgSO_4 의 전해액에서 duty cycle 6%와 전류밀도 15 mA/cm^2 에서 도금한 표면형상을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 직류를 이용한 도금은 Ag입자가 표면부에 응집되어 pore안으로 주입되기 어려운 것을 보여주고 있는 반면, 펄스전류에서는 Ag입자가 pore 안에 잘 주입되는 것을 보여주고 있다. (b)와 (d)는 각 조건에 따른 양극산화 피막의 파단면을 관찰한 사진으로써 Ag 주입에 있어서 직류전류를 이용하였을 경우와 펄스전류를 이용하였을 경우의 차이를 더욱 확실히 보여주고 있다.

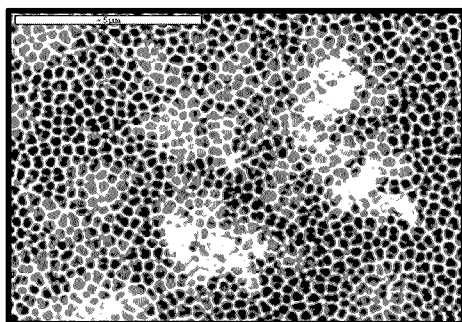
Fig. 3의 (a)~(e)는 25°C 에서 전류밀도 15 mA/cm^2 , 4 g/l AgNO_3 와 첨가제로써 20 g/l MgSO_4 를 첨가하고 황산을 이용하여 pH 3으로 조정 한 후 5 min 동안 duty cycle 변화(2~10%)에 따라 양극산화된 알루미늄합금의 pore에 Ag가 주입된 양상을 FE-SEM을 통해 관찰한 단면형상이다. (a)의 경우, duty cycle 2%에서는 전류인가 시간이 매우 짧아 pore에 Ag가 거의 주입되지 않았고, 양극산화된 알루미늄 시편 표면에서도 Ag입자 거의 확인되지 않았다. (b)~(e)의 경우, duty cycle이 길어질수록 pore에 주입되는 Ag입자가 많아지는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 (c), (d)에서는 시편 표면부에도 매우 작은 Ag입자의 형성이 시작되는 것이 관찰되었다. (e)의 duty cycle 10%에서는 pore에 많은 양의 Ag입자가 pore에 주입되기는 하였으나, 직류에서 관찰되었던 표면형상과 같



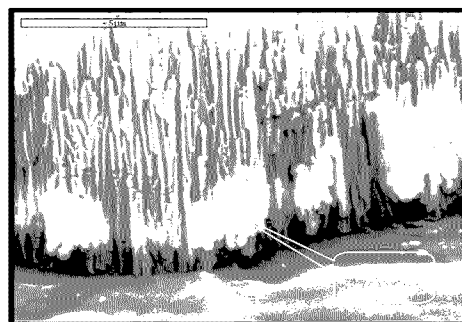
(a) Surface morphology of direct current



(b) Cross section morphology of direct current



(c) Surface morphology of pulsed current



(d) Cross section morphology of pulsed current

Fig. 2. Comparison of direct current and pulsed current electrodeposition type.

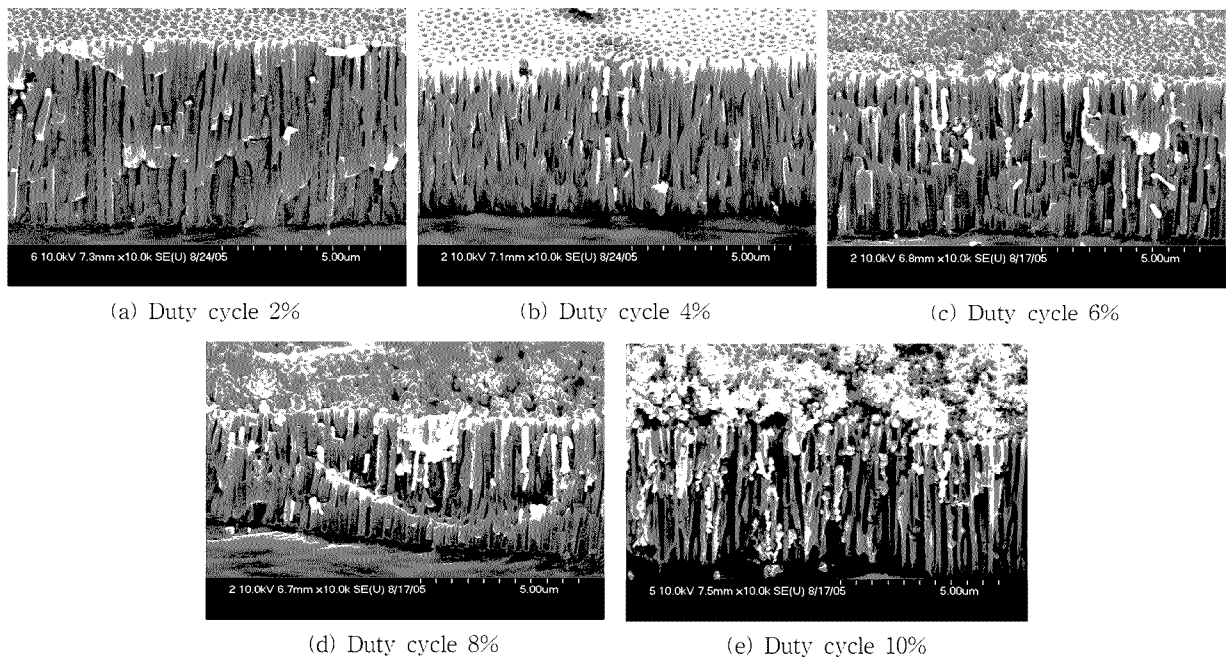


Fig. 3. FE-SEM cross section images after pulsed electrodeposition of Ag with various duty cycle.

이 표면부를 Ag입자가 응집되어 뒤덮고 있는 것을 확인하였다. 그러나 펄스전류에서 형성된 Ag입자들은 직류에서 형성된 입자와는 달리 나노 size로 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 펄스전류의 특성인 휴지시간 동안 재결정화가 일어나 결정립들이 미세하고 안정화 되는 것을 나타내고 있다.

Fig. 4는 25°C에서 duty cycle 6%, 4 g/l AgNO₃와 첨가제로써 20 g/l MgSO₄를 첨가하고 황산을 이용하여 pH 3으로 조정 한 후 5분 동안 전류밀도 변화(5~20 mA/cm²)에 따라 양극산화된 알루미늄합금의 pore에 Ag가 주입된 양상을 FE-SEM을 통해 관찰한 것을 나타낸다.

(a)의 5 mA/cm²의 저전류밀도 영역에서는 거의 Ag입자의 주입이 이루어지지 않았으며, (b)~(d)와 같이 인가 전류가 증가할수록 pore에 주입되는 Ag입자가 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 (d)와 같이 상대적으로 높은 전류밀도 영역에서는 직류전류를 인가하였을 때와 같이 Ag입자가 표면부에만 형성되고 pore안으로의 Ag입자가 주입되지 않았다. 이는 표면부에 형성된 Ag입자가 계속 성장하면서 Ag입자의 pore내로의 주입을 방해하였기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5은 ICP 정량분석을 통한 전류밀도 변화에 따른 Ag의 전착량을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 전류밀도가 증가함에 따라 Ag입자의 전착량도 함께 증가하는 것을 보여주고 있으며, 15 mA/cm²까지는 서서히 증가하다가 20 mA/cm²에서 급격히 증가하고 있는데 이는 15 mA/cm²까지는 pore에 주입되는 Ag입자의 양이 증가하다가 그 이상의 전류밀도에서는 직류전류 인가에서 보

였던 형상과 같이 표면부에 전착되는 Ag입자가 갑자기 증가하였기 때문으로 생각된다.

3.2 내식성 비교

Fig. 6은 1000계 알루미늄합금과 양극산화된 알루미늄합금, 양극산화 후 펄스전류를 이용하여 Ag입자가 주입된 시편의 내식성을 비교하기 위하여 EG&G Potentiostat/Galvanostat 273A를 이용하여 3.0 wt.% NaCl용액에서 동전위 분극법으로 분극거동의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯이 각 시편의 부식전위는 1000계 알루미늄합금의 경우 부식전위 값은 -920.5 mV(vs. SCE)이었으며, 양극산화된 알루미늄합금의 부식전위 값은 -700.6 mV(vs. SCE)으로 1000계 알루미늄합금보다 높았다. 이는 알루미늄합금이 양극산화 되면서 형성되는 Al₂O₃ 산화물이 강한 내식성을 가지기 때문이다. 또한 양극산화 후 펄스전류를 이용하여 Ag입자가 주입된 시편의 부식전위 값은 -640.4 mV(vs. SCE)로써 양극산화된 알루미늄합금보다 약간 우수한 내식성을 나타내고 있다. 이것은 이후 실험 결과에서 보여지는 바와 같이 알루미늄합금의 양극산화 후 Ag입자를 pore에 주입시킨 시편이 항균성 및 내식성이 우수함을 보이는데 주목 할만 하다.

3.3 항균특성 평가

Table 3은 양극산화된 알루미늄합금 시편과 각 전류밀도에 따라 pore에 Ag입자가 주입된 시편의 *E. coli*에 대한 항균력 평가 결과를 나타낸 것이다. 양극산화된 알루미늄합금의 경우 처음 *E. coli*가 1×10⁷ CFU/ml에서 시

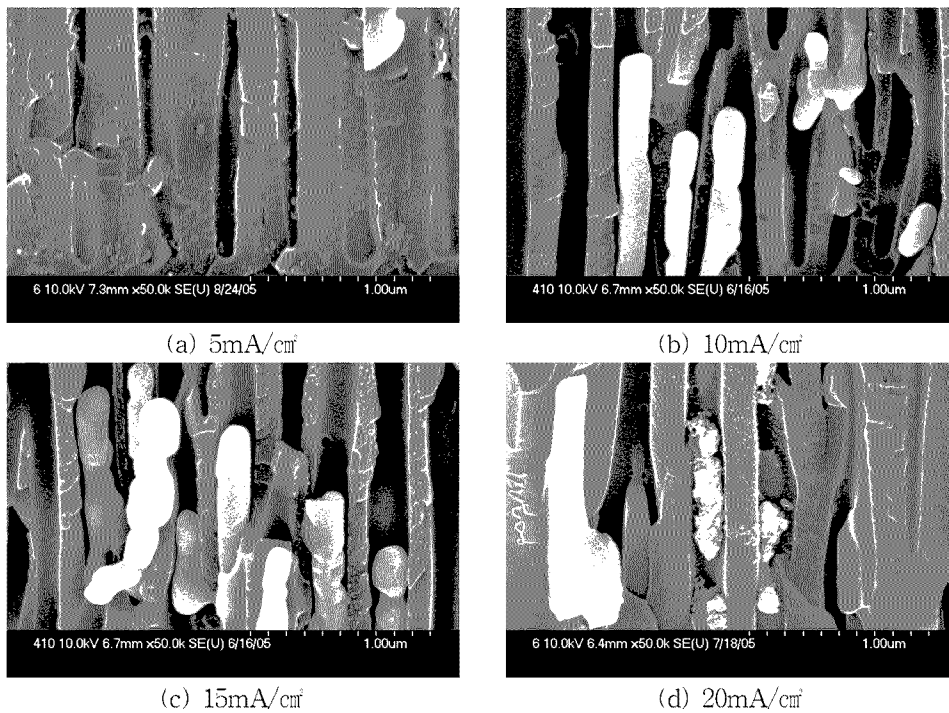


Fig. 4. FE-SEM cross section images after pulsed electrodeposition of Ag with various current densities.

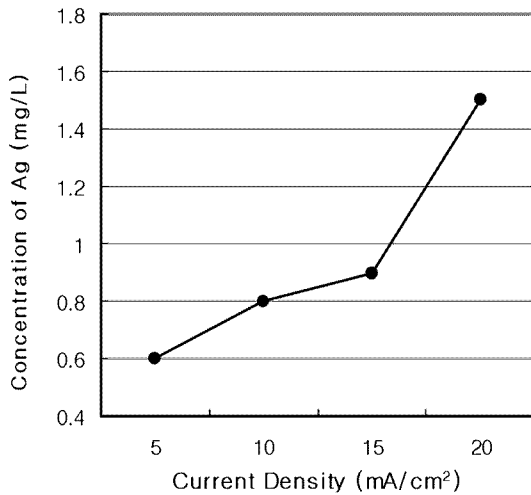


Fig. 5. ICP results after pulsed plating of Ag.

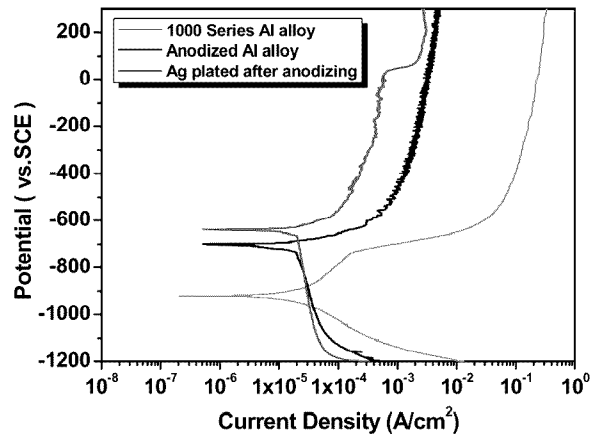


Fig. 6. Polarization curves of 1000 series Al alloy, anodized Al alloy, Ag plated after anodizing sheets in 3wt.% NaCl solution.

Table 3. Time-dependent reduction of *E.coli* in the various current densities coupons.

Time (hr)	20 mA/cm ²	15 mA/cm ²	10 mA/cm ²	5 mA/cm ²	Anodized Al alloy
0	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷
1	DL	DL	1×10 ⁵	1×10 ⁷	1×10 ⁷
2	DL	DL	1×10 ²	1×10 ⁴	1×10 ⁴
4	DL	DL	DL	1×10 ²	1×10 ³

- DL, detection limit, means less than 100 CFU/

간 경과에 따라 생존균수가 조금씩 줄어들어 4시간 경과 후 1×10³ CFU/ml 정도였다.

또한 전류밀도가 높아질수록 *E.coli*에 대한 항균력이 우수하게 나타났으며, 15 mA/cm² 이상의 전류밀도에서는 1

시간이내 100 CFU/ml 이하로 떨어져 측정이 불가능한 범위까지 줄어들었다.

Table 4는 양극산화된 알루미늄합금과 각 전류밀도에 따라 pore에 Ag입사가 주입된 시편의 *S. aureus*에 대한 항균력 평가 결과를 나타낸 것이다. 양극산화된 알루미늄합금 시편의 경우 처음 *S. aureus*가 1×10^7 CFU/ml에서 시간 경과에 따라 생존균수가 조금씩 줄어들어 4시간 경과후 1×10^3 CFU/ml 정도였다. 또한 전류밀도가 높아질수록 *S. aureus*에 대한 항균력이 우수하게 나타났으며, 10 mA/cm²이상의 전류밀도에서는 1시간 경과 후 100 CFU/ml 이하로 떨어져 측정이 불가능한 범위까지 줄어들었다. 10 mA/cm²의 전류밀도에서는 Ag입사가 조금씩 주입되면서 15 mA/cm²에서 가장 많은 Ag입사의 주입이 이루어졌다. 그러나 20 mA/cm²에서는 표면부만 집중적으로 Ag입사의 성장이 이루어졌다. *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균력 비교 결과 양극산화된 알루미늄합금은 *S. aureus*에 대한 항균력이 *E. coli*에 대한 항균력보다 다소 좋은 항균력을 나타냈으나 양극산화된 알루미늄합금의 pore에 Ag입사의 주입이 이루어진 시편에서 *E. coli*에 대한 항균력이 *S. aureus*에 대한 항균력보다 우수함을 나타내었다.

Table 5는 양극산화된 알루미늄합금과 각 duty cycle

에 따라 pore에 Ag입사가 주입된 시편의 *E. coli*에 대한 항균력 평가 결과를 나타낸 것이다. 양극산화된 알루미늄합금 시편의 경우 처음 *E. coli*가 1×10^7 CFU/ml에서 시간 경과에 따라 생존균수가 조금씩 줄어들어 4시간 경과 후 1×10^3 CFU/ml 정도였다. 또한 Fig. 8에 나타난 바와 같이 duty cycle 2%에서는 pore내부뿐만 아니라 표면부에도 Ag입사가 관찰되지 않았으나 미량의 Ag입사가 pore 내부나 표면부에 성장된 것으로 생각되며, 양극산화된 알루미늄합금 보다 다소 우수한 항균력을 나타내고 있다. 또한 Table 7에 나타난 바와 같이 duty cycle이 증가하면서 *E. coli*에 대한 항균력은 우수하게 나타나고 있으며 6% 이상의 duty cycle에서는 1시간 이내에 100 CFU/ml 이하로 떨어져 측정이 불가능한 범위까지 줄어들었다.

Table 6은 양극산화된 알루미늄합금과 각 duty cycle에 따라 pore에 Ag입사가 주입된 시편의 *S. aureus*에 대한 항균력 평가 결과를 나타낸 것이다. 양극산화된 알루미늄합금의 경우, 처음 *S. aureus*가 1×10^7 CFU/ml에서 시간 경과에 따라 생존균수가 조금씩 줄어들어 4시간 경과 후 1×10^3 CFU/ml 정도였다. 또한 duty cycle 2%에서는 양극산화 된 알루미늄합금 시편과 비슷한 항균력을 나타내고 있으며, duty cycle이 4% 이상으로 높아질수록

Table 4. Time-dependent reduction of *S. aureus* in the various current densities coupons.

Time (hr)	20 mA/cm ²	15 mA/cm ²	10 mA/cm ²	5 mA/cm ²	Anodized Al alloy
0	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
1	1×10^5	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^5
2	DL	DL	DL	1×10^2	1×10^3
4	DL	DL	DL	DL	1×10^2

- DL, detection limit, means less than 100 CFU/

Table 5. Time-dependent reduction of *E. coli* in the various duty cycle coupons.

Time (hr)	2%	4%	6%	8%	10%	Anodized Al alloy
0	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
1	1×10^5	1×10^1	DL	DL	DL	1×10^7
2	1×10^3	1×10^2	DL	DL	DL	1×10^1
4	1×10^2	DL	DL	DL	DL	1×10^3

- DL, detection limit, means less than 100 CFU/

Table 6. Time-dependent reduction of *S. aureus* in the various duty cycle coupons.

Time (hr)	2%	4%	6%	8%	10%	Anodized Al alloy
0	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
1	1×10^1	1×10^1	1×10^1	1×10^3	1×10^2	1×10^5
2	1×10^3	1×10^2	DL	DL	DL	1×10^3
4	1×10^2	DL	DL	DL	DL	1×10^2

- DL, detection limit, means less than 100 CFU/

*S. aureus*에 대한 항균력이 우수하게 나타났다. 그리고 6%이상의 duty cycle에서는 1시간 경과 후 100 CFU/ml 이하로 떨어져 측정이 불가능한 범위까지 줄어들었다. Duty cycle 변화에 따른 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균력 비교 결과, 양극산화된 알루미늄합금은 *S. aureus*에 대한 항균력이 *E. coli*에 대한 항균력보다 다소 우수한 항균력을 나타냈으나, 양극산화된 알루미늄합금의 pore에 Ag입사의 주입된 시편에서 *E. coli*에 대한 항균력이 *S. aureus*에 대한 항균력보다 우수함을 나타내었다.

4. 결 론

펄스전류를 이용하여 양극산화된 알루미늄합금의 pore에 Ag입사를 주입시키기 위해 duty cycle, 전류밀도, AgNO₃ 및 pH 등의 변화를 통해 시편을 제조하여 FE-SEM, ICP 분석 등을 통하여 duty cycle 2%, 전류밀도 15 mA/cm², AgNO₃ 4 g/l, pH 3의 최적 조건을 도출하였다. 최적 조건에 의해 수행된 실험결과를 요약하면 아래와 같다.

i) AgNO₃ 4 g/l, MgSO₄ 20 g/l, 25°C의 pulse전해용의 Ag주입에 있어서; (1) 직류인가에 비해 pulse전류에 의한 Ag입사의 알루미늄 산화피막의 pore에 주입된 형상이 우수하였으며, (2) 동일전류밀도(15 mA/cm²)에서 duty cycle이 증가할수록 보다 안정적인 나노크기의 Ag입사의 주입이 관찰되었다

ii) 1000계 알루미늄합금, 양극산화된 알루미늄합금, pulse에 의한 Ag주입 알루미늄합금의 부식전위 분석결과, 각각 -920.5 mV(vs. SCE), -700 mV(vs. SCE), -640 mV (vs. SCE)순으로 pulse에 의한 Ag주입 알루미늄합금의 내식성이 우수함을 알 수 있었다.

iii) 항균시험의 결과 양극산화처리된 시행한 알루미늄합금도 어느 정도의 항균성을 보유하고 있는 것이 관찰되었다. 이는 양극산화피막의 생성으로 인한 내식성의 향상이 이부분에 대해 어느 정도 기여했다고 보여진다. 게다가 알루미늄 양극산화피막의 pore 내부에 잘 알려진 항균속인 Ag를 전해 주입함으로써 시간에 따른 각 공시군에 대한 항균성은 더욱 증가하였다. 또한 Ag 전해 주입시 인가된 전류밀도 및 duty cycle이 증가할수록 각 공시군에 대한 항균력이 우수함(*E. coli* > *S. aureus*)을 알 수 있었으나 어느 정도의 한계(전류밀도 15 mA/cm², duty cycle 15% 이상)를 지나서 그 효과가 별 차이 없음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 한국과학재단 기초과학연구사업(R01-2002-000-00465-0)의 지원에 의해 연구되었음

참 고 문 헌

1. Dubey RS and Upadhyay SN, Biosensors & Bioelectronics, 16, 995 (2001).
2. Biezma M, Victoria, International Journal of Hydrogen Energy, 26, 515 (2001).
3. Mba D, Bannister R. H and Findlay G.E, Wat. Res., 33(18), 3679 (1999).
4. Silva S. Da, Basseguy R and Bergel A, Bioelectrochemistry, 56, 77 (2002).
5. Dubey R.S and Upadhyay S. N, Biosensors & Bioelectronic, 16, 995 (2001).
6. Keresztes Z, Felhosi I and Kalman E, Electrochimica Acta, 46, 3841 (2001).
7. Naguib A and Mansfeld I, Electrochimica Acta, 00, 1 (2002).
8. Li-Chong Xu, Kwong-Yu chan and Herbert H.P. Fang, Materials characterization, 5476, 1 (2002).
9. Naguib A and Mansfeld I, Corrosion Science, 43, 2001 (2001).
10. Grimsdottir MR and Hensten-Petersen A, Scand J Dent Res, 229 (1993).
11. Urushihara W, Kobe Steel Engineering Rep, 50(2), 34 (2002).
12. Kikuchi Y, Tomoto K, Ozawa M, Kanamari T, Sakane T, Proceed. Int. Symp. on Environment-Conscious Innovative Materials Proc Sources, (1998) 401.
13. Busalmen J. P, Vazquez M, S.R. de Sanchez, Electrochimica Acta, 47, (2002) 1857.
14. Ingworth BL, Tweden K, Schroeder RF, Cameron JD, J Heart Valve Dis, (1999) 346.
15. Rajendra U,Vaidya, Susan M, Brozik, Alina Deshpande, Larry E,Hersman and Darryl P,Butt, The Minerals, Metals & Materials Society, (1999) 2109.
16. Yasunoritani, Yuhki Morono, Aya Soejima, Katsutoshi Hori, Hajime Juno, Journal of Bioscience and Bioengineering, 88(5), (1999) 551.
17. Kikuchi Y, Matsuda F, Tomoto K, Okayama T and Sakane T, Proceeding of the 6th Int. Welding Symposium, (1996) 429.
18. Kielemoes J and Verstraete W, Letters in Applied Microbiology, 33, (2001) 148.
21. Anne Lise Dons, Einar K, Einar K, Jensen and Yngve Langsrud, Egil Tromborg, Stig Brusethaug, The Minerals, Metals & Materials Society, 30(8), 2135 (1999).
20. YuCheng Sui, JoseM. Saniger, Materials Letters, 48, 127 (2001).