

구연산을 이용한 스테인레스 스틸의 미세 전해가공

류시형[#]

Micro Electrochemical Machining of Stainless Steel Using Citric Acid

Shi Hyoung Ryu[#]

ABSTRACT

Micro electrochemical machining (ECM) is conducted on stainless steel 304 using non-toxic electrolyte of citric acid. Electrochemical dissolution region is minimized by applying a few hundred second duration pulses between the tungsten SPM tip and the work material. ECM characteristics according to citric acid concentration, feeding velocity and electric conditions such as pulse amplitude, pulse frequency, and offset voltage are investigated through a series of experiments. Micro holes of 60 μ m in diameter with the depth of 50 μ m and 90 μ m in diameter with the depth of 100 μ m are perforated. Square and circular micro cavities are also manufactured by electrochemical milling. This research can contribute to the development of safe and environmentally friendly micro ECM process.

Key Words : Electrochemical machining (전해가공), Citric acid (구연산), Stainless steel (스테인레스스틸), Micro hole (미세구멍), Micro cavity (마이크로캐비티), Ultra short pulse (초단펄스)

1. 서론

마이크로/나노 시스템 기술이 발전하기 위해서는 초미세 형상 가공에 대한 기반 기술의 확립이 선행되어야 한다. 전해가공 기술은 복잡한 형상의 금형가공이나 표면 다듬질 기술로 널리 이용되어 왔다. 최근에는 초단 펄스 전원을 이용한 미세 가공 기술이 개발되어 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다. Schuster 는 황산구리, 과염소산 혼합 수용액에서 구리판에 수십 나노초 펄스를 인가하여 미세 금형을 제작하였다.¹ Ahn 은 황산 전해액을 이용하여 스테인레스 스틸에 미세 구멍을 가공하고 전해 조건에 따른 가공 간극의 크기와 구멍의 형상을 살폈다.² Kim 은 특수한 형상의 전극을 제작

하여 구멍가공이나 밀링가공에서 테이퍼를 방지하는 방법을 제안하였고, 미세 방전으로 제작한 다중 전극을 이용하여 여러 개의 구멍을 동시에 가공하는 연구를 수행한 바 있다.³ 이러한 선행 연구들에서는 모두 황산이나 염산, 불산 등의 강산이나 강산의 혼합 용액을 전해액으로 사용한다. 전해가공이 가공면의 거칠기가 우수하고 공구마모나 열변질층이 없으며 기계적인 힘이 작용하지 않는 등 많은 장점을 가지고 있으나, 인체와 환경에 유해한 전해액을 사용한다는 점이 산업적으로 널리 이용되는데 걸림돌로 작용하였다. 본 논문에서는 친환경 전해액인 구연산을 이용하여 스테인레스 스틸에 미세 구멍을 가공하는 연구를 수행하였다. 구연산의 농도, 펄스의 크기와 지속 시간, 펄

접수일: 2007년 9월 6일; 게재승인일: 2007년 12월 3일

교신저자: 전북대학교 기계공학과

E-mail: ryu5449@chonbuk.ac.kr Tel. (063) 270-2325

스의 주파수, 옵션 전압에 따른 미세 가공 특성을 살펴보고 이로부터 미세 구멍과 미세 캐비티를 가공하였다.

실험에 사용된 스테인레스 스틸 (SS 304) 시편의 크기는 15mm×15mm 이며 두께는 각각 50μm, 100μm 이다.

2. 구연산을 이용한 미세 전해가공

2.1 구연산의 특징

구연산은 대표적인 유기산으로 식물의 씨나 과즙에 많이 함유되어 있으며, 인체에 유익하여 음료의 향신료, 첨가제로 흔히 사용된다.⁴ 또한 금속의 표면 세정이나 중착 공정에 이용되며 구리의 CMP에서 복합제로 사용되어 표면거칠기를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 전해액으로서 구연산은 전극 표면이나 전해액 내부에 불용성 침전물을 생성시키지 않는 특성을 갖는다.⁵

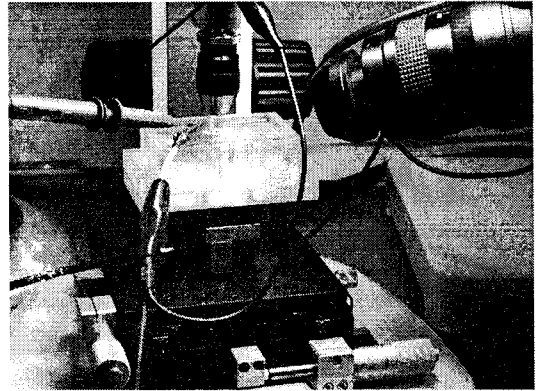


Fig. 1 Micro electrochemical machining system

2.2 초단펄스 미세 전해가공

초단펄스 미세 전해가공의 원리는 Schuster 에 의해 처음 제안된 것으로 하전된 전극과 전해액의 계면에 얇게 존재하는 전기 이중층의 축전효과를 이용해 전해 영역을 국부화하는 것이다.¹ 이전에도 펄스 전해가공에 대한 연구는 있었으나 펄스의 길이가 밀리초 정도이고 펄스를 사용했던 목적도 전원이 끊긴 시간에 전극 사이에 용해되어 존재하는 금속 이온을 제거하거나 새로운 전해액을 보충하는데 목적이 있었다. 반면에 Schuster 는 수십 나노초 길이의 펄스를 사용해 전극 사이에서 전류가 흐르는 영역을 전극간의 간격이 수 마이크로미터 이내인 곳으로 제한함으로써 미세한 영역에서 전해 작용이 일어나도록 하였다.

구연산 수용액에 1mm 깊이로 시편을 잠기게 한 후 스테인레스 스틸을 양극으로, 공구 전극을 음극으로하여 펄스 전압을 인가하였다. 텅스텐 탐침은 미세 드릴 척으로 고정하였다. 펄스 전원이 누설되거나 외란에 영향을 받지 않도록 MC 플라스틱 치구를 사용하여 공구 전극과 외부 시스템을 격리하였다. Table 1 은 실험에 사용된 주요 장비의 사양과 재료를 나타낸다.

3. 실험 및 결과

3.1 실험장치 구성

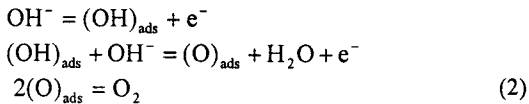
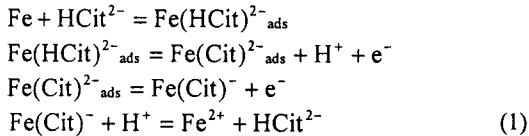
본 연구에서는 초단펄스 전원 발생 장치로 HP 사의 8116A 펄스 발생기를 사용하였다. Fig. 1 과 같이 PI 사의 나노 스테이지 위에 전해 수조를 위치시키고, 나노 스테이지의 3 축 이송제어를 통해 미세 가공을 수행하였다. 공구 전극으로는 Veeco 사의 텅스텐 SPM tip 을 사용하였다. 1GHz, 2 채널 오실로스코프를 이용하여 극간 전압을 측정하였으며 SNU precision 사의 비전시스템을 이용하여 전해과정을 모니터링 하였다. 가공된 형상은 JEOL 사의 JSM-6400 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

Table 1 Experimental apparatus and materials

Pulse generator	HP 8116A, 50MHz
Nano positioning system & controller	PI NanoCube p-611.3s PI E-501.00
Vision system	SNU precision MVS-300
Oscilloscope	Tektronix TDS 2002, 1GHz, 2Ch.
Tool electrode	Veeco Nanoprobe, TT-ECM
Electrolyte	Citric acid solution
Workpiece	Stainless steel 304, 15×15×0.05, 0.1

구연산 전해액에서 펄스가 인가될 때 양극에서는 식 (1)과 같이 Fe 의 산화반응에 의해 재료가 용출된다.⁶ SS 304 의 성분인 Cr, Ni 또한 구연산 복합체(citrate complex)를 형성하여 용해된다. 양극에

서는 식 (2)와 같이 물의 전기분해에 의해 산소가 발생하여 전해 특성에 영향을 미치며, 음극에서는 수소가 생성된다.



전해가공에 영향을 미치는 인자는 전해액의 종류와 농도, 인가 전압의 크기와 펄스 주파수, 펄스 지속시간, 음셋 전압 등이다. 먼저 전해액의 농도에 따른 전해 특성 실험을 수행하였다. 구연산 수용액의 농도가 0.2M 이하에서는 전해 시간이 길어지고 잦은 단락이 발생하였다. 0.3M 이상에서는 농도에 따른 전해 특성이 크게 변하지 않으면서 원활한 가공이 진행되었다. 본 연구에서는 적절한 전해액의 농도로 0.3M을 선정하고 이후 실험을 진행하였다.

3.2 인가 전압에 따른 전해 특성

펄스 인가 전압의 크기를 5.0~10.0V, 펄스 지속시간을 100~500nsec 범위에서 변화시키면서 전해 실험을 수행하였다. 6.0V 이하에서는 과부동화 영역임에도 불구하고 전해가 일어나지 않거나 표면에 전해 흔적이 남는 정도에서 전해가 진행되지 않았다. 6.5V 이하에서는 30μm 정도의 이송 깊이에서부터 공작물과의 잦은 단락이 발생하였으며, 구멍이 관통된다고 하더라도 가공된 형상이 좋지 않았다. 인가 전압의 크기가 7.0~8.0V 범위에서 가공된 구멍의 형상이 가장 우수하였다. 인가 전압의 크기가 더욱 증가하면 양극에서 과도한 산소 기포가 발생하여 전극 주위를 덮으며 이는 전류의 흐름을 편향 시키고 균일한 전해작용을 방해하였다. 이처럼 과도한 산소 기포의 발생은 가공면의 형상을 왜곡시키는 역할을 하나 한편 전해액의 대류를 촉진시켜 용해된 금속 이온을 제거하고 새로운 전해액을 가공 간극에 공급시키는 역할도 한다.

3.3 음셋 전압에 따른 전해 특성

음셋 전압은 공구 전극에 걸리는 DC 전압으로 양의 값을 가지면 유기산 전해액에서 공구에 탄소가 증착되거나 제거된 금속이온이 환원되어 공구에 부착한다. 또한 탄소 덩어리들이 공작물의 표면이나 공구의 주변에서 부유하여 일정한 전해 조건을 형성하는 것을 방해한다. 이는 유기산 전해액인 구연산을 전해액으로 사용하기 때문에 일어나는 현상이다. 공구에 탄소의 증착을 방지하기 위하여 공구의 전위를 음으로 유지하였다. 음셋 전압의 변화에 따른 실험 결과에서 가공에 적절한 음셋 전압의 크기는 -1.5 ~ -2.0V 범위로 생각된다.

3.4 펄스 주파수와 펄스 지속 시간의 영향

펄스 지속시간이 200nsec 이하에서는 전해 작용이 이루어지지 않았다. 이는 공구 전극의 침지 면적에 의한 인덕턴스의 영향으로 펄스 상승 시간이 상승해 전기이중층에서의 전압의 크기가 전해를 일으키기에 충분하지 못하기 때문인 것으로 판단된다.⁷ 공구 전극의 직경이 작아져 침지된 표면적이 줄어들면 더 짧은 펄스 지속시간에서도 전해 작용이 이루어질 것으로 생각된다. 직경이 10μm 이하의 미세 프로브를 사용할 경우 50nsec 이하의 펄스에서도 전해 작용이 이루어지나 이럴 경우에는 전극 강성 유지와 생성되는 산소 기포에 의한 전극의 흔들림 현상을 해결해야 하는 어려움이 있다. 200~280nsec 범위에서는 가공 깊이가 깊어짐에 따라 단락이 자주 발생하여 가공이 원활하지 않으며 구멍이 가공된다 하더라도 형상이 좋지 않았다. 300~350nsec의 범위에서는 단락 없이 우수한 형상의 구멍이 가공되었다. 펄스 지속시간이 400nsec 이상이면 과도한 기포가 발생하고 가공되는 구멍의 직경이 급속히 커지는 현상이 발생하였다. 펄스의 주파수는 1MHz를 사용하였으며, 주파수 크기가 커지면 펄스 오프 시간이 짧아져 DC 전원을 인가했을 때와 유사하게 가공되는 구멍의 크기가 커지게 된다. 1MHz 이하의 주파수에서는 가공되는 형상에 큰 변화가 없었으나, 가공 시간이 길어지는 단점을 가지고 있다.

3.5 이송 속도에 따른 가공 특성

전해가공은 방전가공에 비해 가공속도 측면에서 불리하다. 실험 결과 구연산을 이용한 전해가공에서도 황산이나 염산 전해액에서와 유사한 가공속도를 나타냈다.^{2,3} 300nsec의 펄스 지속시간에

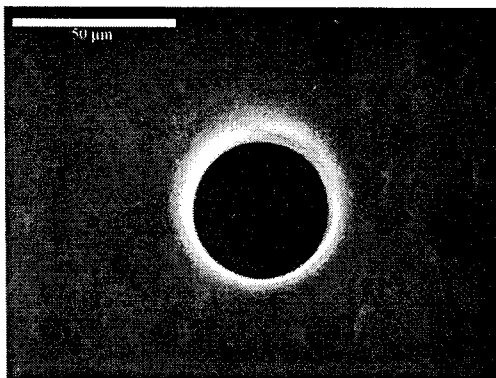
서 이송속도가 0.2 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 일 때는 가공의 후반부에 단락이 발생하여 더 이상 가공이 진행되지 않았다. 이는 금속 이온의 용출과 배출 속도에 비해 공구 전극의 이송속도가 과대하기 때문이다. 단락이 발생할 경우 5~10 μm 을 후퇴해야 단락이 해소되는 것을 알 수 있어서 팁과 구멍 내벽 사이에 부착력이 작용하는 것을 알 수 있었다. 단락이 발생하지 않으면서 원활히 가공이 진행되는 이송속도는 50 μm 두께의 시편의 경우에 0.15 $\mu\text{m}/\text{sec}$, 100 μm 두께의 시편의 경우 0.1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 이하이다. 이상의 실험 결과를 바탕으로 SS 304 의 미세 구멍 가공에 적합한 전해 조건을 정리하면 Table 2 와 같다.

Table 2 Recommended machining condition for micro-hole drilling on SS 304 using citric acid solution

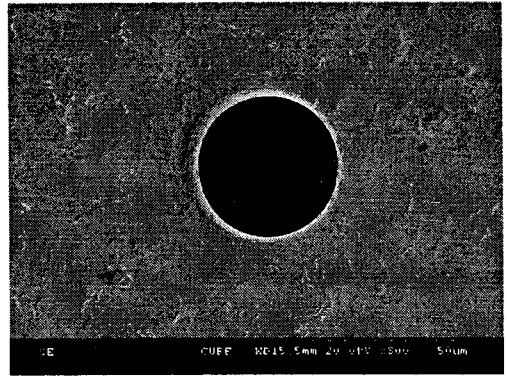
Pulse amplitude	7.0 ~ 8.0 V
Pulse frequency	≤ 1 MHz
Pulse duration	300 ~ 350 nsec
Tool electrode base potential	-1.5 ~ -2.0 V
Feeding velocity	$\leq 0.15\mu\text{m}/\text{sec}$ for t 50 μm $\leq 0.1\mu\text{m}/\text{sec}$ for t 100 μm
Concentration of citric acid	≥ 0.3 M

3.6 미세 구멍 전해가공

앞 절의 실험 결과를 바탕으로 두께 50 μm 의 SS 304 에 미세 구멍을 가공하였다. Fig. 2 와 Fig. 3 은 가공된 미세 구멍의 입구부와 출구부 SEM 사진이다.

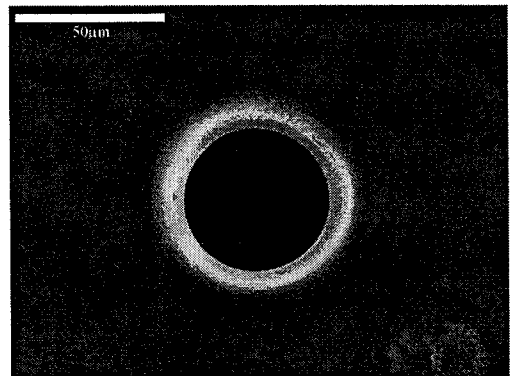


(a) Entry (ϕ 60 μm)

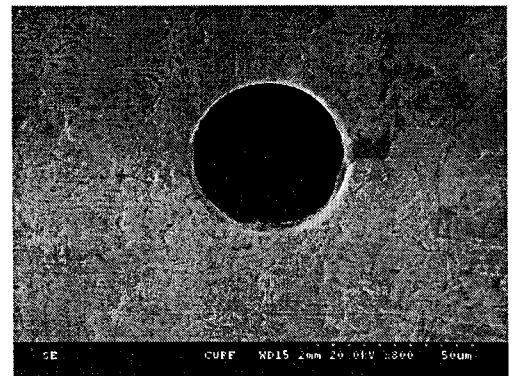


(b) Exit (ϕ 43 μm)

Fig. 2 Micro-hole on 50 μm thickness 304 SS. 300nsec pulse duration, 1MHz, 7.5V pulse amplitude, -1.5V offset and 0.15 $\mu\text{m}/\text{sec}$ feeding velocity



(a) Entry (ϕ 67 μm)

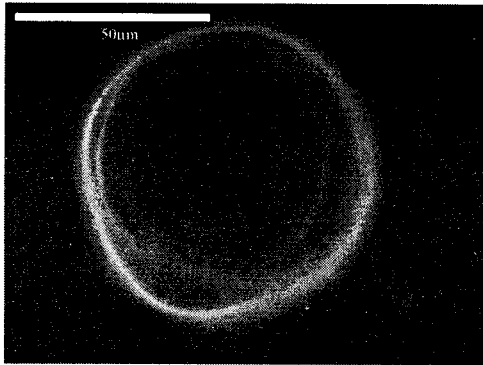


(b) Exit (ϕ 48 μm)

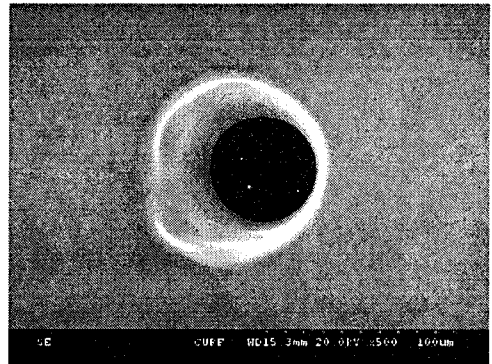
Fig. 3 Micro-hole on 50 μm thickness 304 SS. 300nsec pulse duration, 1MHz, 8V pulse amplitude, -2V offset and 0.15 $\mu\text{m}/\text{sec}$ feeding velocity

Fig. 2 에 제시된 실험 조건에서 입구부 직경 60 μm , 출구부 직경 43 μm 의 구멍이 가공되었으며 이 때 입구부 가공간극은 21 μm 이다. Fig. 3 에 나타난 전해 조건에서 입구측 직경 67 μm , 출구측 직경 48 μm 의 구멍이 가공되었다. 입구부에서 가공간극은 24 μm 로 관측되었다.

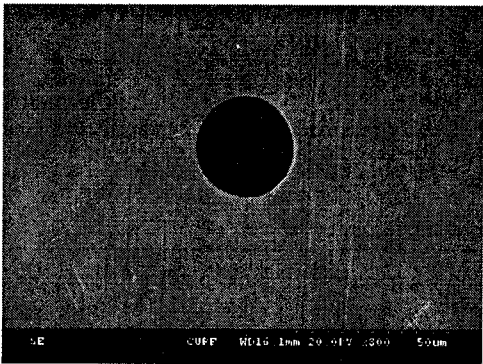
의 크기가 30 μm 이므로 입구측 구멍 직경 94 μm 을 고려할 때 입구부에서 가공간극이 32 μm 에 이르고 있음을 알 수 있다. 이는 실험된 전해 조건에서 충분한 전해 국부화가 이루어지지 않은 결과이다. Fig. 6 에서 공구 전극의 끝이 다소 문드러짐을 볼 수 있는데 이는 공구의 초기 위치를 선정하는 과정에서 공작물과 공구 전극의 접촉이 발생했기 때문으로 보인다.



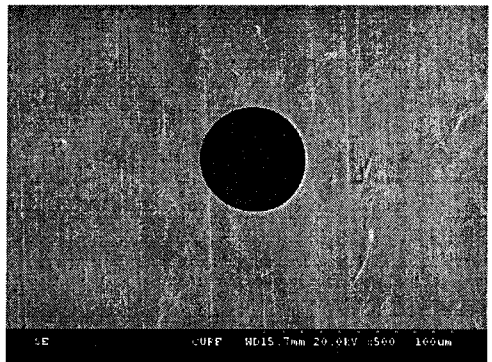
(a) Entry (ϕ 94 μm)



(a) Entry (ϕ 90 μm)



(b) Exit (ϕ 31 μm)



(b) Exit (ϕ 55 μm)

Fig. 4 Micro-hole on 100 μm thickness 304 SS. 300nsec pulse duration, 1MHz, 7V pulse amplitude, -1.5V offset and 0.1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ feeding velocity

Fig. 5 Micro-hole on 100 μm thickness 304 SS. 300nsec pulse duration, 1MHz, 8V pulse amplitude, -2V offset and 0.1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ feeding velocity

Fig. 4 와 Fig. 5 는 100 μm 두께의 SS 304 에 미세 구멍을 가공한 형상이다. 입구의 구멍이 크고 출구 쪽의 구멍이 작은 테이퍼 형상의 구멍이 가공되었다. 이러한 테이퍼는 가공 시간의 편차와 더불어 공구 전극의 형상에 기인하는 바가 크다. Fig. 6 은 가공 후의 공구 전극의 사진이다. 공구 전극의 테이퍼 형상이 구멍의 형상에 그대로 전사되고 있음을 알 수 있다. 공구 전극 100 μm 이송시 공구 직경

공구 전극과 공작물 사이의 전압 모니터링을 통해 단락을 확인하나 텅스텐 팁 끝의 직경이 수 μm 의 범위에서는 미세한 접촉에서도 이러한 문드러짐이 발생한다. 마이크로 영역에서는 재료의 강성이 약해져 일어나는 현상이다. Fig. 7 에서 보듯이 공구 전극 표면의 EDS 분석 결과 전극에 용

출된 금속이나 기타 성분이 증착되지 않았음을 알 수 있었고 이는 공구 전극에 금속 이온이 증착되지 않도록 음의 오프셋 전압을 인가한 결과이다.

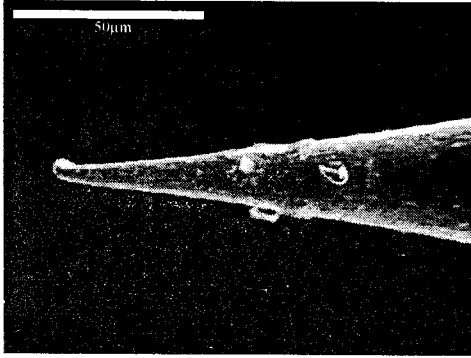


Fig. 6 Tool electrode shape after machining

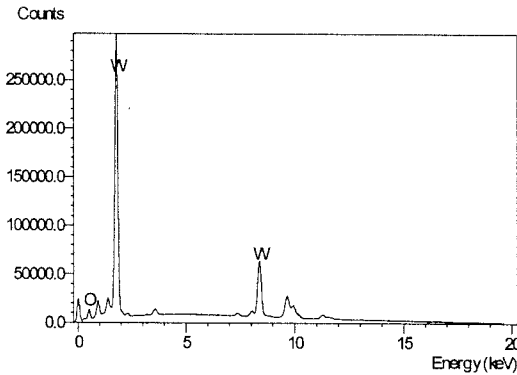


Fig. 7 EDS spectra of tool electrode surface after machining

3.7 미세 전해밀링

미세 전해밀링은 공구 전극의 이송을 통하여 삼차원 형상을 제작하는데 목적이 있다. 본 연구에서는 삼차원 형상 가공의 기초 단계로 비교적 간단한 형상의 미세 캐비티를 제작하였다. Fig. 8 은 X, Y 축의 연속 이송을 통하여 중앙에 아일랜드를 갖는 사각형 형상의 미세 캐비티를 가공한 사진이다. 스텝당 4µm 의 깊이로 5 회 가공하였으며 이송 중단락에 의한 공구 경로의 변화로 캐비티의 형상이 왜곡되었다. 제작된 캐비티의 한 변의 길이는 100µm 이다. Fig. 9 는 X, Y 축 동시 이송을 통하여 원형 형상의 캐비티를 가공한 사진으로 스텝당 4µm 의 깊이로 5 회 가공하였으며, 제작된 캐비티

의 직경은 110µm 이다. 미세 구멍가공에 비해 전해밀링에서는 전해액의 공급과 금속 이온의 제거가 용이하여 짧은 펄스와 높은 이송 속도에서도 전해가 이루어짐을 알 수 있다. 가공된 형상이나 표면의 품질이 좋지는 않으나 구연산 전해액을 이용한 미세 전해밀링이 가능함을 확인할 수 있다.

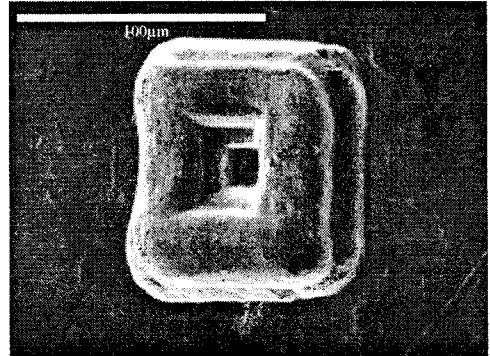


Fig. 8 Micro square cavity with central island on 304 SS. 250nsec pulse duration, 1MHz, 7V pulse amplitude, -1.5V offset and 0.5µm/sec feeding velocity

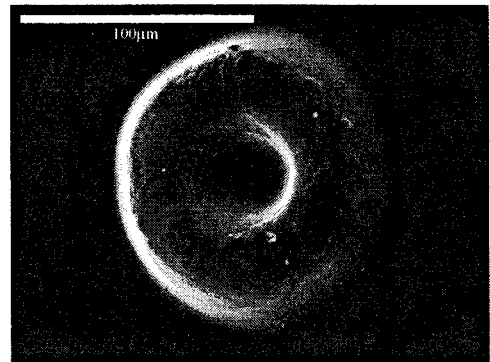


Fig. 9 Micro circular cavity with central island on 304 SS. 250nsec pulse duration, 1MHz, 8V pulse amplitude, -2V offset and 0.3µm/sec feeding velocity

형상정밀도가 우수한 자유곡면 미세 전해밀링 기술을 개발하기 위해서는 전해조건에 따른 가공 간극의 예측과 표면 거칠기 개선에 관한 연구가 더욱 진행되어야 한다. 또한 전해액의 온도, 공구 전극의 침지 깊이에 따른 전해 특성 연구가 필요

하다고 생각된다.

4. 결론

인체에 무해하며 환경 친화적인 구연산 전해액을 이용하여 스테인레스 스틸에 미세 구멍과 캐비티를 가공하였다. 텅스텐 미세 탐침과 SS 304 사이에 초단펄스를 인가하여 전해 영역을 국부화 하였다. 구멍의 형상과 가공 시간의 측면에서 적절한 전해 조건은 펄스 전압의 크기 7~8V, 펄스 지속시간 300~350nsec, 옴셋 전압 -1.5~-2V, 펄스 주파수는 1MHz 이하로 생각된다. 구연산의 농도는 0.3M 이상에서 가공성에 큰 영향을 주지 않는다. 이로부터 두께 50 μ m 와 100 μ m 의 SS 304 에 각각 직경 60 μ m 과 90 μ m 의 미세 구멍을 가공하였으며 중앙에 아일랜드를 갖는 사각형과 원형의 미세 캐비티를 제작하였다. 테이퍼 형상의 공구 전극으로 인하여 미세 구멍 또한 테이퍼 형태로 가공되었으나 직경이 균일한 미세 축을 공구로 사용한다면 진직도가 높은 미세 구멍을 가공할 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구를 통해 구연산을 이용한 미세 전해가공이 가능함을 확인하였고, 이로부터 친환경적인 전해가공 기술이 널리 확산되고 산업적으로 응용될 수 있음을 보였다.

후 기

이 논문은 2007 년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-331-D00029).

참고문헌

- Schuster, R., Kirchner, V., Allongue, P. and Etrl, G., "Electrochemical Micromachining," Science, Vol. 289, No. 5476, pp. 98-101, 2000.
- Ahn, S. H., Ryu, S. H., Choi, D. K. and Chu, C. N., "Localized Electro-chemical Micro Drilling Using Ultra Short Pulses," Journal of the Korean Society of Precision Engineering, Vol. 20, No. 8, pp. 213-220, 2003.
- Kim, B. H., "Taper Reduction by Disk-type Electrode in Micro Electrochemical Machining," Ph. D. dissertation, Seoul National University, pp. 1-121, 2005.
- Zerfaoui, M., Oudda, H., Hammouti, B., Kertit, S. and Bekaddour, M., "Inhibition of Corrosion of Iron in Citric Acid Media by Aminoacids," Progress in Organic Coatings, Vol. 51, Issue 2, pp. 134-148, 2004.
- Trettenhahn, G. and Koberl, A., "Anodic Decomposition of Citric Acid on Gold and Stainless Steel Electrodes: an in situ-FTIR-spectroscopic Investigation," Electrochimica Acta, Vol. 52, Issue 7, pp. 2716 - 2722, 2007.
- Chu, C. M. and Wan, C. C., "Effect of Citric Acid as a Chelating Agent on Anodic Behaviour of Pure Iron with Potentiostatic and Cyclic Voltammetry Methods," Materials Chemistry and Physics, Vol. 33, Issues 3-4, pp. 189-196, 1993.
- Park, B. J., "Effects of Tool Electrode Size on Micro Electrochemical Machining Using Ultra Short Pulses," Ph. D. dissertation, Seoul National University, pp. 18-112, 2006.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd Edition," John Wiley & Sons, pp. 1-39, 2000.
- Kirchner, V., Cagnon, L., Schuster, R. and Etrl, G., "Electrochemical Machining of Stainless Steel Microelements with Ultrashort Voltage Pulses," Applied Physics Letters, Vol. 79, Issue 11, pp. 1721-1723, 2001.
- Sedriks, A. J., "Corrosion of Stainless Steels 2nd Edition," John Wiley & Sons, pp. 75-160, 1996.