

## Ni-Ti 형상기억합금의 전해가공에서 전류효율과 가공특성의 관계

### Relationship between Machining Characteristics & Current Efficiency in Electro Chemical Machining of Ni-Ti Shape Memory Alloy

김동환\*(울산대원), 강지훈(주Bio-SMART), 박규열(울산대)

Dong-hwan Kim(Univ. of Ulsan), Ji-Hoon Kang(Bio-SMART Ltd.), Kyu-Yeol Park(Univ. of Ulsan)

#### <Abstract>

This study was performed to investigate the electro-chemical-machining (ECM) characteristic of Ni-Ti Shape Memory Alloy (SMA). From the experimental results, we could gain optimal electro-chemical conditions to bound with lesser machining effect and better surface roughness than any other machining methods to workpiece at the same time. At these conditions, current efficiency was, for especially ECM working of Ni-Ti SMA, approximately 100% and high frequency pulse current was detected.

Key Words : Electro Chemical Machining (전해가공), Ni-Ti Shape Memory Alloy (Ni-Ti 형상기억합금), Current Efficiency (전류효율), Point Electrode (점 전극)

#### 1. 서론

1990년대 이후부터 기계공업, 전자공업 등의 여러 산업분야에서는 생산제품에 대한 경량화, 소형화가 가속화되고 있다. 이는 제한된 용적 내에 가능한 많은 기능을 부여하여 고기능성(High-performance)의 제품을 제조하기 위함이다. 이의 실현을 위해서는 MEMS(Micro Electronic Mechanical System)와 같은 종래의 기계와는 개념이 다른 초 미세 기능부품 군, 기능구조물 및 기능소자 등의 미세 가공기술의 향상이 필수적이다. 현재까지 알려져 있는 미세가공기술로는 주로 반도체공정에 사용되는 실리콘 프로세서(Silicon Process), 기계적인 가공법(Mechanical Methods)이 있는 것으로 보고 되고 있다. 이러한 가공 방법의 대부분은 가공특성 상, MEMS와 같은 미세한 기능구조물의 3차원 미세가공에는 한계가 있으며, 특히 가공조건에 민감한 기능성 소재 일 경우, 가공 중에 큰 기계적 응력이나 비교적

높은 수준의 에너지충격(방전현상과 같은)의 발생으로 인하여 가공 후, 소재의 치수나 물성의 변화를 야기한다는 단점이 있다. 이에 비하여 기계가공 중 Electro-Chemical-Machining(전해 가공, 이후 ECM으로 표기)라 일컬어지는 가공 기술은 전기화학적 기본원리에 의하면 3차원 미세가공 기술이 가능하며, 소재에 가해지는 응력이 작아 물성변화가 가공 조건에 민감한 소재의 가공에도 적용 가능하며, 전해액의 전기전도도, 전류, 전압 등의 반응변수를 적절히 조절한다면 보다 청정한 표면의 획득이 가능하여 별도의 후속처리 없이 양질의 표면 거칠기(Surface Roughness)를 지닌 제품을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 반면, ECM 법은 반응변수를 적절히 제어하지 못하면 가공 후 형상정밀도, 치수정밀도에 심각한 영향을 초래하는 이른바, Chunk Effect가 발생하여 가공성이 떨어지는 단점이 있다.

한편, 일본을 비롯한 여러 나라에서 미세기능 구조물, 예를 들어 Micro-Robot 이나 Micro-Actuator와 같은 미세부품의 제작에 Ni-Ti 형상기억합금(Ni-Ti Shape Memory Alloy, 이후 Ni-Ti SMA로 표기)이 많이 활용이 검토되고 있으며 [7] [8] 이는 Ni-Ti SMA가 일반적인 금속재료와는 뚜렷이 구별되는 기능적인 특징(형상기억특성 및 초 탄성 특성 등)과 단위체적당 발생하는 형상복원응력(Recovery Stress)이 높다는 장점때문이다. 따라서 이러한 기능성을 이용한 미세부품을 제작하기 위해서는 미세가공 또한 필수적이다. Ni-Ti SMA는 상온에서 취성을 가진 난 가공성 소재로 알려져 있으며, 고 에너지의 가공기술을 적용하면 가공 후 소재특성이 변화됨으로써, 형상기억효과가 크게 떨어지는 것으로 보고되고 있다. 그런데 소재에 미치는 가공응력이 상대적으로 작아 난 가공성 소재의 미세가공에 이점이 있을것으로 예상되는 ECM법의 가공특성에 관해서는 연구발표가 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ECM법을 사용하여 향후 여러 산업분야에의 활용이 크게 기대되는 Ni-Ti SMA 소재에 적용하여

가공조건에 따른 가공특성을 조사하고자 하였다. 또한, 점 전극 (Point Electrode)을 사용하여 일정 영역에 전해현상을 집중시킴으로써 ECM법의 단점으로 지적 되고 있는 Chunk Effect를 방지를 시도하였다.

## 2. Ni-Ti SMA의 특징

Ni-Ti SMA는 Ni 원소(element)와 Ti원소가 일정한 비로 섞여있는 공유 결합성(covalent bonding)의 금속간 화합물(intermetallic compound)의 한 종류이다. 이 소재가 지니는 유일한 특성으로는 변형 후에도 온도변화에 의해 변형 전 원래의 형상(original shape)으로 회복되는 특성(형상 기억효과 : Shape Memory Effect, 이후 SME로 표기)과 특정 변태온도( $M_s$ - $M_d$ 의 온도범위)에서는 고무줄의 변형거동과 비슷하게 변형시킨 외력의 제거와 동시에 원래의 형상으로 회복(초탄성효과: Super-Elasticity, 이후 SE로 표기)되는 특성을 지니고 있다. 현재 상용화가 이루어진 것으로는 Ni-Ti-Based 합금, Cu-Based 합금이 있으나, 이 중 Ni-Ti-Based 합금이 형상기억특성이나 기계적 물성 등이 가장 우수하다고 알려져 있어 우주항공 산업(응용 예 : aerospace antenna), 전자산업(micro-actuator, Sensor etc.), 의료산업(orthodontic dental archwire, surgical implants etc.)분야 등에 광범위하게 활용되고 있다. 이러한 상기의 특성을 바탕으로 공학적으로 활용 가능한 Ni-Ti SMA의 본질적인 특징을 살펴보면 다음과 같다. [3],[4] 첫째, 변형 후, 구속하면 50kgf/mm<sup>2</sup>이상의 형상복원응력을 발생한다. 둘째, 3-10%의 범위 내에서 변형 후, 원래의 형상으로의 회복이 가능하다. 셋째, Micro-Robot이나 Micro Actuator같이 많은 반복동작 특성을 요구하는 경우에도 사용이 가능하며, 10<sup>6</sup>회 이상의 횟수에도 원래의 기억한 형상으로 회복이 가능하다는 점 등이다. 그러나 이러한 높은 공학적 활용가능성에도 불구하고 제약이 되고 있는 것은 a)소재가 고가이고, 원자 결합의 특성 상, 가공 중의 급속한 가공경화에 의해 응력(Stress)이나 열 충격(Thermal impact)에 취약한 b)난 가공성 소재이며, c) 제조공정의 변수의 변화에 따른 물성의 변화가 매우 크다는 점이다. 특히, c)과 같은 제약은 미세구동소자와 같은 미세가공의 경우에는 상대적으로 가공 비표면적 증가에 의해 가공 후 물성 변화가 예상된다. 따라서 이의 해결을 위해서는 가공 중에 소재에 미치는 가공의 영향을 최소화 할 수 있는 적절한 미세가공기술의 개발이 필요하다 하겠다.

## 3. 전해가공의 개요

일반적으로 전해가공은 전극소모가 없고 전류밀도에 비례하여 가공속도를 증대시킬 수 있으며 가공표면에 변질 층이 생기지 않는 등의 장점을 갖는 반면, 가공형상의 정밀도를 유지하는 것이 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 본 논문에서 가공 중에 공작물에 미치는 영향을 최소화 하고 형상의 정밀도를 높일 수 있는 점 전극을 이용하는 전해가공법을 적용하고 점 전극의 특성상 면적이 이론적으로 0이기 때문에 전류 효율의 개념을 도입하였다.

### (1) 전류효율 (Current Efficiency)

전류효율은 실제에 전류 조(槽)를 흐르는 사이, 어느 정도의 비율이 소요의 목적반응(전해가공의 경우와 양극금속의 용출반응)에 유효하게 사용되는지를 표시하는 척도로 되어 아래 식(1)과 같이 구할 수 있다.

$$\text{Current Efficiency } (\eta) = \frac{\text{Experimental Removal Mass}}{\text{Theoretical Removal Mass}} \times 100(\%) \quad (1)$$

이론적 제거량은 패러데이 법칙에 의해 계산되어지고 전류효율이 100%보다 큰 값을 만들어지는 원인은 다음과 같이 알려져 있다.

- a) 계산에 사용된 원자 값 보다도 실제에 용출하는 원자 값이 적은 값이다.
- b) 금속의 양극적 붕괴 즉, 원자상의 용출이 아니고, 금속이 덩어리로 되어 용출한다.

실제로 양극용해에 있어서, 통상 생각되어지는 원자 값보다 작은 원자 값에서 용출하는 현상이나 금속이 수 개의 원자를 포함한 덩어리로 제거되는 chunk effect가 보이게 된다. 이것과 반대로 실제의 제거량이 이론 값보다 적게되어 전류효율이 100%이하로 되는 원인으로서는 다음과 같다.

- a) 계산에 사용한 원자 값보다도 높은 원자 값에서 용출한다.
- b) 금속용출 이외의 부 반응이 전류의 일부를 소비한다. [1]

### (2) 점 전극을 이용한 전해가공

기존의 전해가공에 비해 점 전극을 이용한 전해가공은 전류밀도가 이론적으로 무한대이므로 금속의 이온화경향에 따라서 선택적으로 전해용출되는 현상을 막아 재료학적으로 금속의 조성비에 민감하게 변화하는 형상기억합금의 기능을 해치지 않고 공작물에 전기 화학적인 영향이 미치지

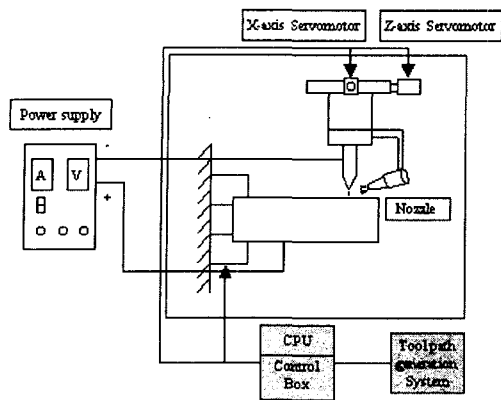


Fig.1 Schematic illustration of micro ECM system using the point electrode

미치는 영역도 극히 제한된 영역에 한정시킬 수 있어 한정시킬 수 있어 향후 형상기억합금의 3차원 형상가공기술로써 주목할 필요가 있다.

점 전극을 이용한 전해가공은 필요한 정밀도를 얻기 위해 일정한 전극의 간극을 유지시켜야 한다. 간극에서의 가공 중에 발생하기 쉬운 문제는 주로 전기방전 때문에 발생하는데 첫째 점 전극의 형상이 변해 동일한 전해가공조건이나 형상가공을 실현하기가 힘들고 둘째는 방전 시 발생하는 열 충격으로 인해서 형상기억합금의 특성을 변화시킬 수 있다는 점이다.[6]

#### 4. 실험장치 및 실험방법

Fig. 2는 실험에 사용한 전해가공시스템의 사진이다. 본 연구에서 전해실험은 화천중공업 [HWACHOEN HEAVY INDUSTRY Co., Ltd] 사의 터닝센터(Turning Center) Hi-EC021HS의 주축부에 코렛 척을 설치하여 직경 1.4mm의 Ni-Ti형상기억합금을 고정시켰으며 전원의 공급은 일반적인 DC전원기와 Pulse Generator를 사용하였고 전해액의 공급 방식은 분류식으로 하였다. 전해가공시스템의 이송기구, 제어부는 터닝센터를 활용하고 전원공급시스템, 전해액공급장치는 자체 제작하였다.

공구전극으로 사용되는 Fig. 3의 점 전극은 구리(Copper)이며 자체 제작하여 터닝센터에 고정하였다.

#### 5. 실험결과의 고찰

##### (1) 전해조건에 따른 전류 효율

전류효율은 앞의 식 (1)에 나타난 것처럼 전해가공으로 제거된 이론적인 체적 제거량과 실제 제거된 체적 제거량의 관계식이다. 따라서 발생

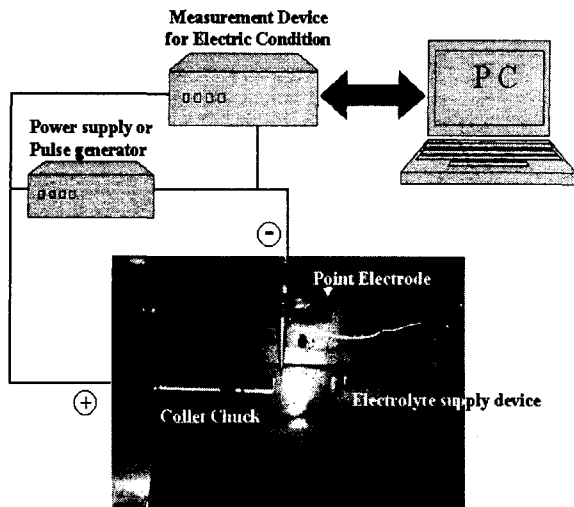


Fig.2 Schematic illustration Experiment setup of point electrode ECM system

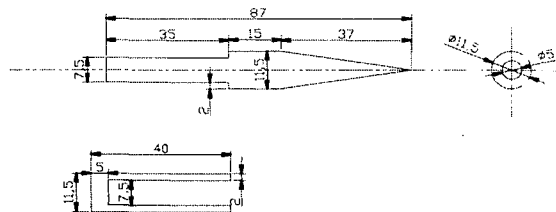


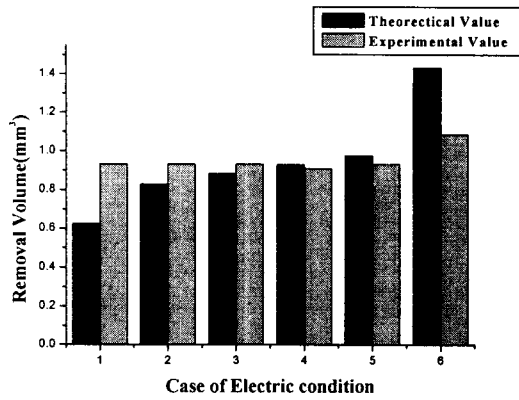
Fig.3 Lay-out of Point Electrode

Table.1 Experiment specification used in this study

Point Electrode	Copper (99.9%)
WorkPiece	Ni-Ti SMA
Electrolysis Condition	15% Sodium Nitrate Solution 30% Acetic Acid Solution
Electrode feed speed	1000mm/min
Spindle speed	50~200rpm

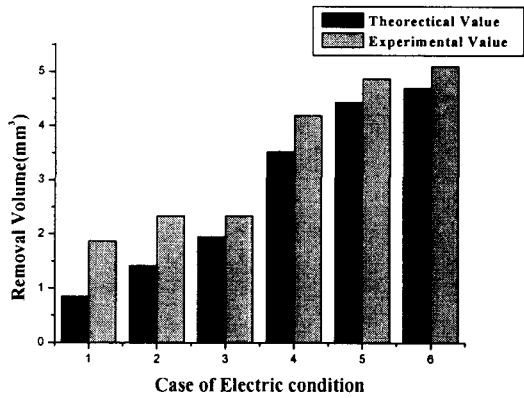
하는 전해현상을 예측, 제어하여 가공 중에 한정된 영역에 균일한 체적 제거가 가능하다.

이는 궁극적으로는 점 전극을 이용한 3차원 형상가공이 가능하다는 사실을 시사한다. Fig. 4와 Fig. 5는 각각 전기 전도도가 다른 전해액(질산나트륨, 아세트산)을 사용해서 이론적 체적 제거량과 실제 체적 제거량을 비교한 그림이다. 전반적으로 비슷한 전기적 조건에서 전기전도도가 낮은 질산나트륨 수용액을 전해액으로 사용하였을 때 비슷한 전기적 조건에서 전류효율이 낮았고 이론적인 체적 제거량과 실제 체적 제거량이 비슷하여 전류효율이 100% 근접함을 확인하였다



Case	Removal mass		Voltage[V]	Current[A]	Current Efficiency[%]
	Theoretical Value[g]	Experimental Value[g]			
1	0.624356	0.930233	15.8	0.0792	150
2	0.827803	0.930233	7.38	0.036885	113.4
3	0.882157	0.930233	6.75	0.32647	105.4
4	0.927875	0.908527	6.02	0.27986	102.1
5	0.974451	0.930233	5.25	0.02627	95.5
6	1.435051	1.085271	2.93	0.014665	75.6

Fig.4 Removal Volume in 15% Sodium Nitrate Solution



Case	Removal mass		Voltage[V]	Current[A]	Current Efficiency[%]
	Theoretical Value[g]	Experimental Value[g]			
1	0.839356	1.860465	15.75	0.0789	221.7
2	1.408303	2.325581	7.53	0.03766	163.1
3	1.941951	2.325581	5.36	0.026785	119.8
4	3.520551	4.186047	3.05	0.01523	118.8
5	4.428347	4.860465	2.58	0.012895	102.8
6	4.68764	5.100775	2.06	0.010295	106.8

Fig.5 Removal Volume in 30% Acetic Acid Solution

(2) 전해조건에 따른 형상복원 응력

형상기억합금의 형상복원특성을 평가하는 방법으로는 변태점 표준측정법과 전기저항 측정에 의한 방법, AE신호를 이용하는 방법 등이 있으며 위의 측정 방법들은 재료학적으로 정확한 형상기억합금의 물성 변화를 관찰할 수는 있지만 실험 시 많은 노력이 필요하다.

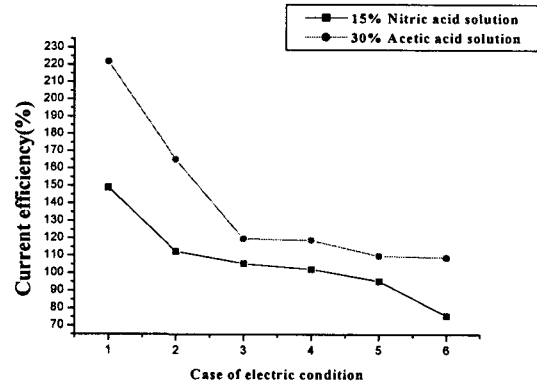


Fig. 6 Comparison of the variation with kinds of acid solution

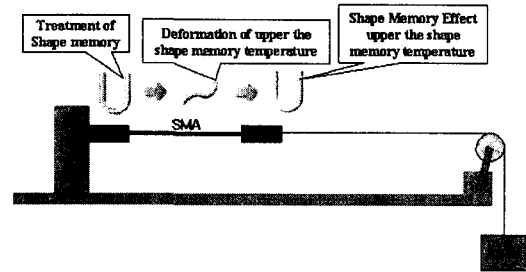


Fig. 7 Schematic illustration of measuring SMA system

Table.2 Electric Condition used this study

Case	Electrolyte	Voltage [V]	Current [A]
1	15% Sodium Nitrate Solution	6.5	6.73
2		5.3	5.25
3		12.0	10.79
4		20.0	17.65
5		30.0	24.36
6		5.5	5.33
7	30% Acetic Acid Solution	3.0	3.05
8		2.1	2.06
9		10.0	8.97
10		20.0	17.55
11		30.0	23.46

따라서 본 논문에서는 형상기억합금의 물성을 손쉬운 방법으로는 많이 사용되는 정적특성시험기를 제작하여 사용하였다. Fig. 7는 자체 제작한 정적형상복원 특성시험기의 개략도 이고 이를 이용하여 각각의 전해조건(Table.2)에 따라 가공전과 가공후의 형상복원응력을 Fig. 8에서 비교하였다.

복원응력의 측정방법은 동일한 변형량을 형상기억합금에 부여한 후 형상복원온도에서 복원하중만을 측정하여 전해가공 후 줄어든 단면적의 감소를 고려하여 복원응력(Recovery Stress)을 계산하였다. 전해가공전과후의 복원응력은 전반적으로 높은 전기적 조건에서 많이 감소 하였으며 이는 높은 전

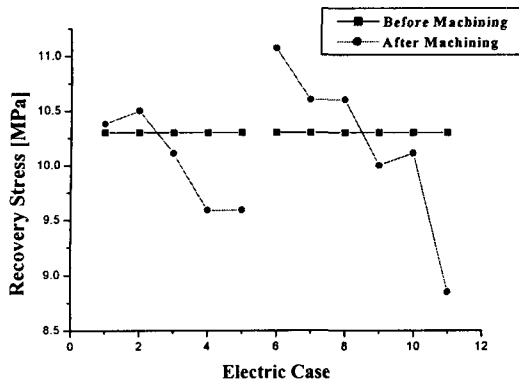


Fig. 8 Variation of the Recovery Stress without or with machining

기적 조건 하에서는 표면이 불 균일한 상태로 형성된 결과로 생각되어 지고 이와 같은 결과를 후술하는 Fig. 9와 Fig. 10과 일치하는 경향을 갖는다. 또 비교적 낮은 전기적 조건에서는 복원응력이 증가한 것을 관찰 할 수 있었는데 이는 현재 인발공정으로 생산하는 형상기억합금 선재의 인발결함을 전해가공으로 제거한 효과 그리고 전기화학의 원리에서 고찰하면 이온화경향이 높은 티탄이 니켈보다 많은 양이 전해용출 되어 일반적으로 니켈의 조성이 커질수록 복원능력응력이 증가하는 Ni-Ti SMA의 소재특성에 기인한 결과로 추정할 수 있다.

(3) 전해조건에 따른 표면 거칠기 [ $R_a$ ]

위의 5-(2)절에서 얻은 결과로 전해가공 후 형상복원응력에 미치는 영향이 작은 전해 조건에 대해서 전류효율과 형상기억합금의 표면 거칠기, 펄스전류가 형상기억합금의 표면 거칠기에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

전해조건과 이에 따른 전류효율을 계산하여 Table. 3에 나타내었고 Fig. 9에서는 전해조건에 따른 표면 거칠기 [ $R_a$ ], Fig. 10은 펄스전류가 표면 거칠기 [ $R_a$ ]의 관계에 대해서 조사한 결과이다. 표면 거칠기는 광학식 표면 거칠기 측정기를 사용하였다.

Fig. 9에서 전류효율이 95%전후인 Table. 3의 Case 2의 경우 표면 거칠기 [ $R_a$ ]가 가공 전의 1400nm에서 500nm 정도의 표면 거칠기 [ $R_a$ ]가 향상되었고 다른 실험 조건들을 고려 할 때 전류효율이 100%에 근접 할수록 표면 거칠기의 향상효과가 높은 것으로 확인되었다.

전기의 결과를 앞의 정적형상복원응력 실험장치를 이용한 실험 Fig. 8의 형상복원응력실험 결과와 비교하면 아세트산을 전해액으로 사용한 Case 3,4,5 (Table. 3)의 경우 형상복원응력이 가공

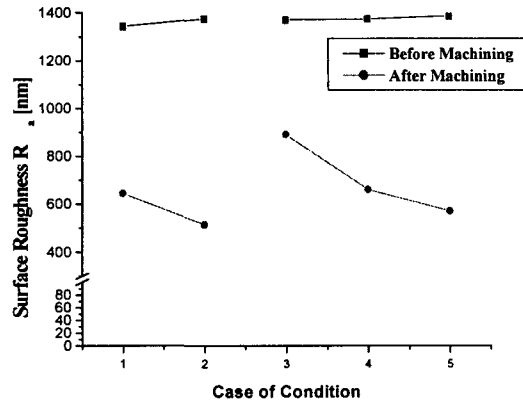


Fig. 9 Variation of the Surface Roughness [ $R_a$ ] without or with machining

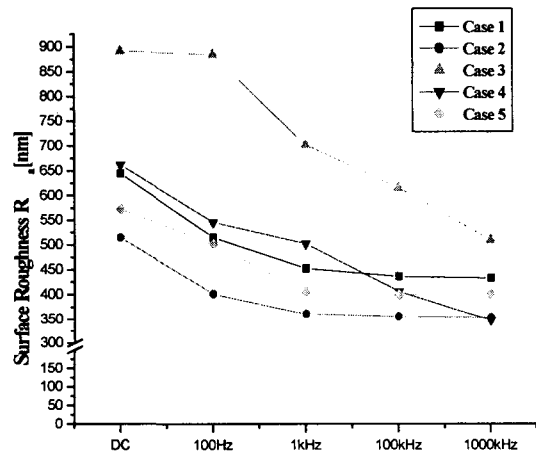


Fig. 10 Change of the Surface Roughness [ $R_a$ ] in various pulse current

Table. 3 Electric Conditions

Case	Electrolyte	Voltage [V]	Current [A]	Current Efficiency [%]
1	15% Sodium	6.4	6.7	105.4
2	Nitrate Solution	5.3	5.2	95.5
3	30% Acetic Acid Solution	5.4	5.3	119.8
4		3	3	118.9
5		2.1	2.1	108.8

후 증가하는 특성을 확인하였다. 본 결과에 의하면, ECM법은 선재 또는 판재로 생산되는 형상기억합금의 후 처리 가공으로써 형상기억합금 표면의 잔류응력이나 결함을 제거 시켜 형상기억합금의 적용할 수 있는 것으로 적용할 수 있을 것으로 추정할 수 있다. 또한, 질산나트륨 수용액을 이용

한 전해 조건인 Case 1,2 (Table.3)인 경우에는 형상복원능력이 거의 변하지 않는다는 사실로부터 전해가공 하는데 보다 적합한 것으로 판단 할 수 있다. Fig. 10는 Fig. 9와 동일한 전해조건에서 펄스전류 (Pulse Current)가 표면 거칠기  $[R_a]$ 에 미치는 영향을 조사한 결과이다.

실험결과를 토대로 직류 공급한 전원을 사용한 결과에 비해 표면 거칠기  $[R_a]$ 가 전반적으로 향상 됨을 확인하였다. 또한 펄스전류가 표면 거칠기  $[R_a]$ 에 미치는 영향은 대체적으로 펄스의 주파수가 높을수록 향상되지만 어느 정도의 이상의 주파수를 가진 펄스전류에서는 표면 거칠기  $[R_a]$ 가 더 이상 향상되지 않고 일정한 표면 거칠기  $[R_a]$ 를 갖는 것으로 확인하였다. 본 결과에 의하면 또 전류효율이 높을수록, 전해액의 전기 전도도가 높을수록 펄스전류에 따른 표면 거칠기  $[R_a]$ 의 향상효과가 커짐을 알 수 있다.

## 6. 결론

Ni-Ti계열 형상기억합금의 전해가공 특성과 전류효율에 대한 실험을 수행하였다. 본 연구의 결론을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 점 전극을 사용한 ECM법은 전해현상을 한정된 영역에 집중시켜 가공 중 chunk effect를 방지 하는 가공법임을 확인하였다.
- 2) 형상복원능력은 전류효율이 100%에 근접한 전해조건(Table.2 의 Case 1, 2, 6, 7, 8)에서 ECM에 따른 영향을 크게 받지 않는다.
- 3) Ni-Ti SMA의 전해가공에 있어 전류효율이 100%에 근접하고, 고주파의 펄스전류를 공급하면 표면 거칠기  $[R_a]$ 가 향상되는 경향이 있다.
- 4) ECM법은 Ni-Ti SMA같은 난 가공성이면서도 기능성소자의 미세가공법으로 적합한 것을 확인하였다.

## 후기

본 연구는 과학 기술부 지원 국제공동연구(98-I-01-04-A-001)의 지원으로 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사 드립니다.

## [참고문헌]

1. 佐藤敏一 著 “電解加工 と 化學加工”
2. A.K.M. De Silva, J.A. McGeough “ Process monitoring of electrochemical micromachining” Journal of Materials Processing Technology, Vol 76(1998) pp. 165~169
3. 形狀記憶合金 開發硏究會 “형상기억합금과 그

사용 방법”

4. 日本機械學會 編 “超精密加工技術”
5. 한철호, 이형란, 홍석균, 천병선, “Ti-Ni-X(X=Cu,Al)형상기억합금의 의탄성 및 내식성에 관한 연구”, 대한금속학회지, Vol. 28, No.6, pp.477~485,1990.
6. 이승훈, 박규열 “점 전극을 이용한 전해연마법의 기초연구” 한국 정밀공학회지, 99년도 춘계 학술대회 논문집 pp. 1032~1035
7. 本間大 “形狀記憶合金を利用したマイクロメカニズム” 日本ト學會誌 8券4號 1990年 6月7日 pp 483~485
8. Ranjan Mukherjee, Thomas F.Christian, Richard A. Thiel “ An actuation system for control multiple shape memory alloyactuator” Sensor and Actuators A 55(1996) pp 185~192