

니켈의 미세 전해 가공 시 전극 전위의 선정

남호성*, 박병진(서울대 대학원 기계항공공학부), 김보현(서울대 정밀기계설계 공동연구소),
주종남(서울대 기계항공공학부)

Determination of Electrode Potential in Micro Electrochemical Machining of Nickel

H. S. Nam, B. J. Park(Sch. of Mech. and Aero Eng., SNU),
B. H. Kim(Inst. of Adv. Machinery and Design, SNU), C. N. Chu(Sch. of Mech. and Aero Eng., SNU)

ABSTRACT

The dissolution characteristic of metal shows the different tendency according to the applied electrical potential, the kind of electrolyte and pH value, etc. In the micro electrochemical machining (ECM), unfavorable oxide/passive layer formation and overall corrosion of electrodes must be prevented. The anodic polarization curve of nickel has distinct three dissolution regions, i.e. two active regions and the transpassive dissolution region. In this paper, the stable electrode potentials of workpiece and tool were determined in sulfuric acid and hydrochloric acid solution, respectively. In each solution, different machining property was shown and possible electrochemical reactions were discussed. On the basis of this experiment, the methodology to obtain the proper electrode potential was suggested.

Key Words : Micro electrochemical machining (미세 전해 가공), Electrode potential (전극 전위), Polarization curve (분극 곡선), Nickel (니켈), Tungsten carbide (텅스텐 카바이드)

1. 서론

전기 화학 반응은 전해액 속에 담긴 전극 계면에서 전해액과의 전위 차이로 생기는 것으로 미세 전해 가공(micro electrochemical machining)은 두 전극 사이에 초단 펄스를 인가하여 충전되는 영역을 국부화하여 미세 형상을 제작하는 기술이다.^{1,2} 그런데 이러한 금속 전극은 전해액 속에서 전위에 따라 용해 가능한 영역과 부동화되는 영역이 존재한다. 미세 전해 가공에서는 이러한 전극 전위에 따라 전해 가공 양상도 달라지게 되어 원하는 수준의 가공물을 얻기 위해서는 가공 중에 이러한 부동화 현상으로 인한 산화막의 형성을 피해야 한다.³

Kock² 등은 염산 용액에서 용해 전류가 흐르기 시작하는 영역에 시편 전극 전위를 선정하고 니켈의 미세 전해 가공을 수행하였으나, 부동화 현상이 불확실하고 전위에 따른 가공 특성이 제시되지 않았다.

이 논문에서는 니켈(nickel)의 미세 전해 가공

시 전극 전위의 영향을 살펴보았다. 그리고 0.1 M 황산 용액과 0.2 M 염산 용액에서의 반응을 각각 비교하여 전해액의 종류에 따른 전위 선정과 가공 특성의 변화에 대해서도 조사하였다.

2. 전극의 분극 곡선과 전위 선정

일반적으로 전기 화학 반응은 전극 표면에서의 전기적 위치 에너지를 바탕으로 전극의 전위나 전류를 조절하여 반응을 제어할 수 있다. 금속의 표면 반응은 전기 화학적인 원리를 기반으로 하여 전위에 따라 산화 혹은 환원반응이 발생하게 된다. 금속의 산화반응은 산화물이나 수산화물이 생기는 부식(corrosion)과 전해액에서 양이온으로 되는 용해(dissolution)로 나뉜다. 이는 전극의 전위와 용액의 pH 에 관련되며 각 상태에 따라 안정한 영역, 부식 가능한 영역, 그리고 부동화 영역으로 구분된다.

부동화 특성이 있는 금속의 일반적인 전위-전류 관계는 크게 세가지 영역으로 생각할 수 있다. 평

형 전위(equilibrium potential)로부터 시작해서 전위가 커질수록 산화 속도가 빨라지고(active dissolution), 일정 값을 지나면 금속의 표면에 산화막이 생성되면서 반응 속도가 현저하게 줄어들어 전류 밀도가 감소하며 부동화(passivation)가 일어난다. 더 큰 전위가 인가되면 물의 전기분해로 산소가 발생되고 부동화 막이 파괴되며 다시 부식이 일어나는데 이를 과부동화 부식(transpassive dissolution)이라고 한다.³

미세 전해 가공에서는 펄스 전원과는 독립적으로 각 전극의 기본 전위에 따라 산화막이 발생하는 등 가공 특성이 달라지므로 전극 전위를 안정한 영역에 두어야 한다.²

3. 실험 장치

니켈의 전위에 따른 분극 곡선(polarization curve)은 EG&G PAR 사의 263A potentiostat 을 사용하여 측정하였다. 기준전극(RE)과 대전극(CE)으로는 백금을 사용하였으며 0.1 M 황산 용액과 0.2 M 염산 용액에서 각각 실험하였다. 산성 용액은 일반적으로 가공 시 전해 생성물을 남기지 않아 미세 전해 가공에 적합하며, 낮은 농도에서는 용액의 비저항이 상대적으로 커서 가공 간극을 작게 유지할 수 있다. 염산용액의 농도는 황산용액과 같은 정도의 pH 를 유지하기 위해 0.2 M 로 조절하였다.

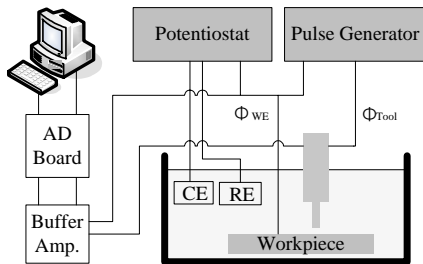


Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical machining system

미세 전해 가공 시스템은 Fig. 1 과 같다. 전극은 0.1 μm 의 분해능을 갖는 3 축 스테이지로 제어하였으며, 전극간의 단락으로 인한 공구 전극의 파손이나 산화와 같은 손상을 막기 위해 시편과 공구 사이의 전위를 읽어서 전극의 이송을 제어하였다. 한편 가공 시스템에 대한 측정 시스템의 내부 임피던스의 영향을 최소화 하기 위해 전압 폴로어(voltage follower)를 구성하여 시스템을 분리시켰다. 시편 전극 전위(Φ_{WE})는 일정전위기 이용하여 직접 제어를 하였으며, 공구 전극 전위(Φ_{Tool})는 펄스 발생기의 오프셋(offset)을 조절함으로써 기준 전극에

대한 일정한 상대 전위를 얻었다. 펄스 발생기는 Tabor Electronics 사의 model 8551 을 사용하였으며 오실로스코프를 통해 파형을 관측하였다.

시편은 니켈(99%)을 사용하였고 표면의 초기 산화막을 제거하기 위하여 폴리싱을 하였으며, 공구 전극은 텅스텐 카바이드(WC)를 미세 방전 가공을 이용하여 제작하였다. 이 연구에서는 펄스 폭 50ns, 주기 1 μs, 펄스 전압 6.5 V로 미세 가공 실험을 수행하였다.

4. 전극 전위의 선정

4.1 공구 전극 전위(Φ_{Tool})

공구 전극은 미세 전해 가공 시 음의 펄스를 인가하며 시편의 용해 반응에 대한 대전극의 역할을 하여 수소의 환원반응이 일어난다. 따라서 전해액 속에서 전극의 표면이 산화되거나 용해된 금속이 전극 표면에서 환원되지 않아야 하며, 전해 반응이 진행됨에 따라 평형전위가 전이되지 않도록 안정한 영역에서 일정한 전위를 유지하여야 한다. 텅스텐 카바이드 전극의 분극 곡선은 Fig. 2 와 같다.

0.1 M 황산 용액에서 텅스텐 카바이드의 부동화 영역은 -0.08 ~ 0.2 V_{Pt} 이며 -0.6 V_{Pt} 근처에서 평형 전위를 유지하였다. 과부동화 영역에서는 전극 전체에 산화가 일어나 두꺼운 산화막이 생겨 더 이상의 가공 진행이 어려워지며, 평형 전위 이하에서는 다량의 기포가 발생하여 가공을 방해한다. 그러나 적당한 양의 기포 발생으로 전해액의 순환을 도우며 시편과의 전위차를 유지함으로써 전해액 속에서 시편 표면에 자연적인 산화막이 발생하는 것을 막기 위해 공구의 전극 전위는 Φ_{Tool} = -0.05 V_{Pt} 로 선정하였다.

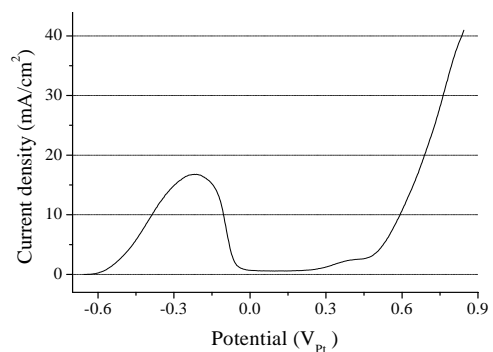


Fig. 2 Polarization curve of WC (RE: Pt, CE: Pt, electrolyte: 0.1 M H₂SO₄, scan rate: 10 mV/s)

4.2 시편 전극 전위(Φ_{WE})

니켈의 전위-전류 관계를 알아보기 위하여 일정

전위기를 이용하여 각각의 용액에서 Fig. 3 과 같은 분극 곡선을 얻었다. 열린 회로 전위(open circuit potential)에서부터 +0.70 V_{Pt}까지 20 mV/s의 속도로 전위를 변화시키며 전류를 측정하였다. 황산 용액에서는 염산에서보다 전류 밀도가 낮으나 활성화, 부동화 영역의 구분이 뚜렷하게 나타난다. -0.70 V_{Pt} 근처에서 열린 회로 전위가 나타나며 -0.60 ~ -0.05 V_{Pt}에서는 활성화 영역, 0.60 V_{Pt} 이후로는 과부동화 영역이 시작된다. 이와 달리 염산 용액에서는 -0.70 V_{Pt}에서 활성화 영역이 시작되는 점은 유사하나 부동화와 과부동화 영역이 거의 나타나지 않는다. 평형 전위에서 전위가 벗어날 경우 시편 전체에 피트(pit)가 생기며 불안정한 반응을 보였다.

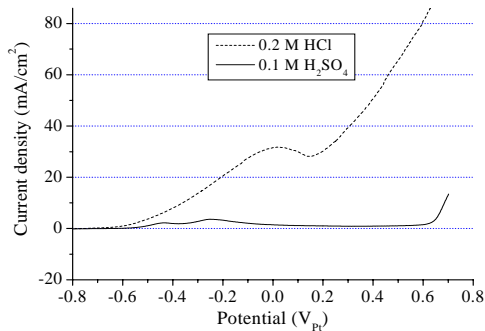


Fig. 3 Polarization curve of Ni (RE: Pt, CE: Pt, electrolytes: 0.1 M H₂SO₄ and 0.2 M HCl, scan rate: 20 mV/s)

4.2.1 황산 용액에서의 시편 전위 선정

미세 전해 가공에서 시편의 국부적인 가공이 가능하기 위해서는 오프타임 동안에 시편 전위가 안정한 영역에 있어야 한다. -0.70 ~ 0.60 V_{Pt} 구간에서 각 영역별로 활성화 영역이 시작되는 구간, 활성화와 부동화 영역의 경계 구간, 부동화 구간, 과부동화가 시작되는 구간에 전위를 선정하고 가공특성을 비교해보았다. 실험 결과는 Fig. 4 에서 보는 바와 같이 시편전위에 따라 가공 표면의 특성이 달라지는 것을 알 수 있다. 전위가 활성화 영역 이전에 있을 경우 가공은 비교적 원활하게 이루어 졌다. -0.65 V_{Pt}에서는 가공시간이 길어질 경우 시편 주변에서도 미세하게 용해가 일어나 표면 특성이 나빠진다. 0.10 V_{Pt}에서는 가공이 거의 이루어지지 않았으며 가공 중에 공구 전극과의 단락을 판별할 수 없어 공구가 자주 파손되었다. 이것으로 미루어보아 0.10 V_{Pt}를 시편 전위로 하였을 때 표면에 산화막이 발생되어 가공을 방해한다(Fig. 4(d)). 과부동화 영역에 가까운 전위에서는 가공이 이루어지기는 하나 매우 느린 속도로 불안정한 반응을 보였다. Fig. 5 는 시편 전위에 따른 평균적인 가공 속도를 나타

낸 것이다. 니켈 시편의 전위가 부동화 영역에 있을 경우 니켈의 산화물(NiO)이 전극 표면에 발생해 용해 반응을 저해한다. 니켈의 과부동화 영역에서의 반응은 활성화 영역과는 달리 니켈의 산화물이 물과 재결합하여 고가 산화물을 형성하며 용해되는 원리로 가공 속도가 더 빨라지지 않는다.⁴ 따라서 니켈의 황산 용액에서의 시편 전극 전위는 $\Phi_{WE} = -0.70 V_{Pt}$ 로 선정하였다.

Fig. 6(a)는 선정된 시편 전극 전위를 적용하여 제작한 미세 홈이다. 사용된 공구는 직경 51 μm WC 전극이고, 제작된 홈은 길이 400 μm , 깊이 10 μm , 폭 62 μm 이다. 주어진 조건에서 안정적인 가공이 가능했으며 가공 영역 외에서의 반응이 거의 없음을 알 수 있다.

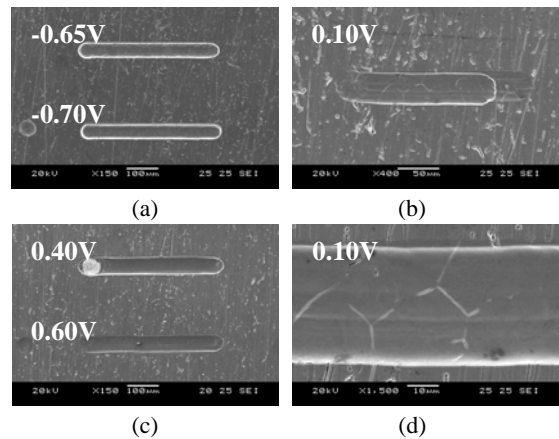


Fig. 4 Machined surface according to workpiece potential (0.1 M H₂SO₄): (a) $\Phi_{WE} = -0.70 V_{Pt}$, $\Phi_{WE} = -0.65 V_{Pt}$, (b) $\Phi_{WE} = 0.10 V_{Pt}$, (c) $\Phi_{WE} = 0.40 V_{Pt}$, $\Phi_{WE} = 0.60 V_{Pt}$, (d) detail image of (b)

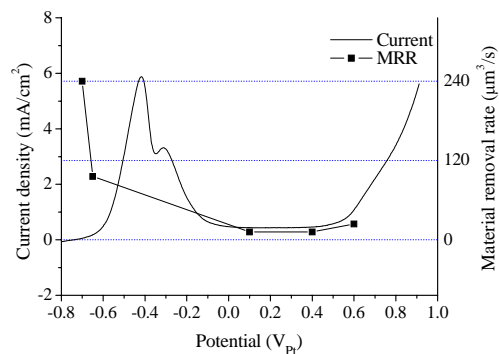


Fig. 5 Polarization curve of Ni (0.1 M H₂SO₄) and material removal rate according to workpiece potential

4.2.2 염산 용액에서의 시편 전위

염산 용액에서의 시편 전극 전위는 매우 제한된다. 활성화 영역의 경계를 지나서 전위를 선정할 경우 시편 전체에서 반응이 일어나 가공 특성이 나빠진다. 따라서 황산 용액에서와 같이 활성화 영역이 시작되는 구간인 $-0.70 V_{Pt}$ 에 전위를 고정하였다.

Fig. 6(b)는 선정된 시편 전극 전위를 적용하여 황산 용액에서와 같은 조건으로 제작한 미세 홈이다. 가공 폭은 $65 \mu m$ 로 황산 용액에 비해 같은 전압에서 전류 밀도가 높아 가공 간극이 넓고 거친 표면이 얻어졌다.

선정된 전위에서의 가공 특성을 살펴보면 다음과 같다. Fig. 7은 각각의 용액에서 가공된 표면을 확대한 사진이다. 염산 용액에서는 가공 후 니켈 금속의 결정(grain)이 드러나며 결정에 따라 비등방성 식각이 이루어져 표면에 서로 다른 방향의 무늬가 나타난다. 염산 용액에서의 분극 곡선을 보면 황산 용액에서와 달리 부동화 막이 잘 생성되지 않으므로 이온 공급이 원활하지 않은 구멍 가공에 유리하다.² 이런 특성을 이용하여 니켈의 깊은 구멍 가공 시 내부 산화막의 형성으로 가공이 원활하지 않았던 현상을 염산 용액을 이용함으로써 개선할 수 있었다. Fig. 8은 직경 $32 \mu m$ 공구를 이용하여 깊이 $70 \mu m$ 의 구멍을 가공할 때의 시간에 따른 공구 이송을 나타내는 것으로, 염산 용액을 사용할 때 단락이 거의 없이 빠르게 가공된다.

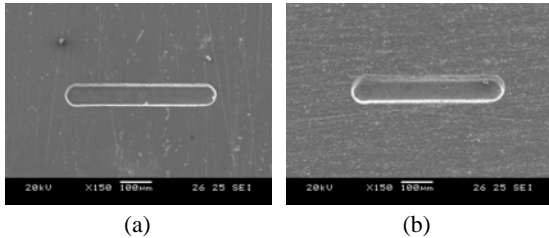


Fig. 6 Micro groove ($\Phi_{WE} = -0.70 V_{Pt}$, $\Phi_{Tool} = -0.05 V_{Pt}$, pulse: 6.5 V, 50 ns / 1 μs , feedrate: 1.0 $\mu m/s$): (a) 0.1 M H₂SO₄, (b) 0.2 M HCl

5. 결론

미세 전해 가공에서 가공 특성은 전극 전위에 따라 달라진다. 따라서 가공 안정성을 확보하기 위해서는 전극의 분극 곡선을 얻고 반응 특성을 파악하는 것이 필요하다. 텅스텐 카바이드를 이용한 니켈의 미세 전해 가공에서 전극 전위는 $\Phi_{Tool} = -0.05 V_{Pt}$, $\Phi_{WE} = -0.70 V_{Pt}$ 이다. 염산 용액을 전해액으로 사용할 경우 황산 용액에 비해 표면 특성이 나빠지나 부동화 영역이 거의 없어 미세 구멍 가공에 유리하다. 가공 목적에 따른 용액의 선정도 중요하다.

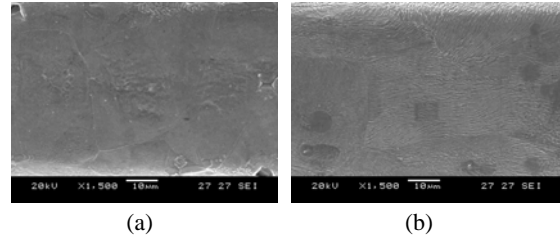


Fig. 7 Surface of micro groove: (a) 0.1 M H₂SO₄, (b) 0.2 M HCl

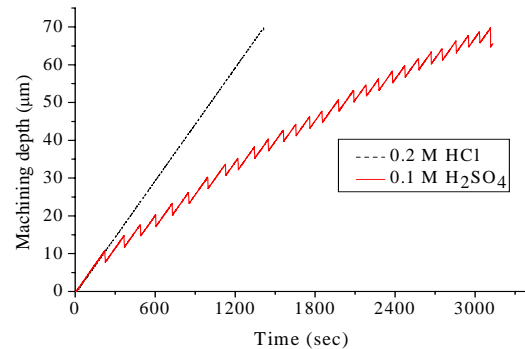


Fig. 8 Machining feed in each electrolyte ($\Phi_{WE} = -0.70 V_{Pt}$, $\Phi_{Tool} = -0.05 V_{Pt}$, pulse: 6.5 V, 50 ns / 1 μs , feedrate: 0.05 $\mu m/s$)

이러한 원리를 이용하여 여러 용액에서 다양한 종류의 금속을 전해 가공하는 것이 가능할 것이다.

후 기

본 연구는 산업자원부 산업기술개발사업인 “마이크로 전기화학 복합 형상 제거 시스템 개발” 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- Schuster, R., Kirchner, V., Allonque, P., and Ertl, G., "Electrochemical Micromachining," Science, Vol. 289, pp. 98 - 101, 2000.
- Kock, M., Kirchner, V., and Schuster, R., "Electrochemical Micromachining with Ultrashort Voltage Pulses-a Versatile Method with Lithographical Precision," Electrochimica Acta., Vol. 48, pp. 3213 - 3219, 2003.
- Kaesche, H., "Corrosion of Metals," Springer, 2003.
- Itagaki, M., Nakazawa, H., Watanabe, K., and Noda, K., "Study of Dissolution Mechanisms of Nickel in Sulfuric Acid Solution by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," Corrosion Science, Vol. 39, No. 5, pp. 901 - 911, 1997.