

스테인리스강의 미세 전해 가공 시 전극 전위의 선정

박병진(서울대 대학원 기계항공공학부), 주종남(서울대 기계항공공학부)

Determination of Electrode Potential in Micro Electrochemical Machining of Stainless Steel

B. J. Park(Sch. of Mech. and Aero. Eng., SNU), C. N. Chu(Sch. of Mech. and Aero. Eng., SNU)

ABSTRACT

In the micro electrochemical machining (ECM), unfavorable oxide/passive layer formation and overall corrosion of electrodes must be prevented. Generally, the stainless steel electrode corrodes, passivates or dissolves in the electrochemical cell according to the electrode potential. Therefore, the electrode must maintain stable potential. The stable electrode potentials of tool and workpiece were determined with the potentiodynamic polarization test and verified experimentally from the point of machining stability and machined surface quality.

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

1. 서론

전해 가공(Electrochemical machining)은 전극에 전위를 인가하여 전해액 속에서 전기화학적으로 재료를 용해시킴으로써 필요한 형상을 제작하는 기술이다. 전해 가공은 재료의 경도와 관계 없이 가공이 가능하고 잔류 응력을 남기지 않는 장점을 가지고 있어서 고경도 금속 등 난삭재의 가공에 이용되어 왔다. 최근 전해 현상의 국부화를 이용하여 전해 가공이 미세 가공에도 적용되고 있으며 금속에 미세 형상을 제작한 연구가 보고되고 있다.¹ 전원으로 초단 펄스파를 사용하면 가공 정밀도를 수 마이크로 미터에서 수십 나노미터 정도까지 얻을 수 있어서 금속에도 마이크로 단위의 초미세 형상의 가공이 가능하다. 미세 전극의 공구를 이송시키는 방법으로 구리, 니켈 및 스테인리스강 등에 미세 형상이나 구조물을 제작 가능함이 연구되고 있다.¹⁻⁴ 그런데 이러한 금속 전극은 전해액 속에서 전위에 따라 용해 가능한 영역과 부동화되는 영역이 존재한다. 실제 스테인리스강과 같이 부동화되는 금속에서는 표면에 치밀한 구조의 산화막이 있어서 실제적으로 더 이상 부식이 진행되지 않는다.⁵ 따라서 전해 가공 중에 이러한 산화막이 가공 표면에 나타난다면 더 이상의 가공이 어려워지므로 가공 중에

도 전극은 안정한 전위를 유지하여 산화막이 발생되지 않도록 해야 한다. 또한 가공 부위 이외에서 부식 또는 용해가 일어나거나 전해 가공으로 용해된 금속 이온이 다시 환원되어 전극에 달라붙지 않도록 하여야 한다. Schuster 등은 스테인리스강의 미세 전해 가공 시 부동화 막(passive layer)을 깨기 위하여 농도가 높은 불산과 염산의 혼합 용액을 사용하였으나 여기서는 용액의 독성으로 안전상의 문제를 유발할 수 있다.³ Ahn 등은 농도가 낮은 황산 용액에서 스테인리스강을 전해 가공할 때 보조 전극을 사용하여 전극 전위를 조절하였으나 기준 전극이 없기 때문에 정확한 전극 전위의 조절이 어렵다.⁶

이 논문에서는 0.1 M 황산 용액에서 텅스텐 카바이드(WC) 전극을 공구로 사용하여 스테인리스강(STS 304)을 전해 가공할 때 적합한 전극 전위를 선정하였다. 이를 위해 일정전위기(potentiostat)를 사용한 분극 곡선 실험을 통해서 전극이 안정한 영역과 부동화되는 영역 그리고 용해 가능한 영역을 찾고, 실제 가공에서 전극 전위에 따라 가공에 어떠한 영향을 주는지에 대해 조사하였다. 또한 이렇게 선정된 전극 전위를 적용하여 안정된 조건에서 스테인리스강에 미세 형상을 제작하는 것이 가능함을 보였다.

2. 금속의 부동화와 미세 전해 가공

일반적으로 화학 반응은 온도, 압력 및 농도 등에 의하여 반응 속도가 결정된다. 그런데 전극 반응은 전극의 전위나 전류를 조절함으로써 반응 속도를 조절할 수 있고, 반응이 정지하게도 할 수 있다. 금속에서 일어날 수 있는 전기화학적 반응으로는 금속이 산화물이나 수산화물로 되는 부식(corrosion)과 양이온으로 되는 용해(dissolution)로 나뉜다. 이는 전극의 전위와 용액의 pH 와 관련되며 Pourbaix diagram 으로 나타내어 각 상태에 따라서 안정한 영역, 부식 가능한 영역 그리고 부동화 영역으로 구분된다.⁵

부동화되는 금속에서 나타나는 일반적인 전위-전류 관계를 그래프로 나타내면 Fig. 1 과 같다. 보통 전위가 커질수록 금속이 산화되는 속도가 빨라지는데(active dissolution), 전위가 어느 값을 지나면 반응 전류 밀도가 수 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 감소하는데 반응이 실제적으로 멈춘 것과 같은 상태가 되며 이를 부동화(passivation)라고 한다.⁷ 이는 금속의 표면에 치밀한 구조의 산화막이 내부 금속을 보호하기 때문이다. 전위가 더욱 높아지면 물이 전기분해 되어 산소가 발생되기 시작하며 부동화 막은 파괴되어 빠르게 용해가 시작되는 과부동화 부식(transpassive dissolution)이 나타난다.

따라서 극초단 펄스파를 사용하는 미세 전해 가공에서도 가공에 이용되는 펄스 전원 이외에 전극의 전위에 따라 가공 상태가 달라질 수 있다. 펄스파가 가해지는 동안에는 펄스의 높은 전압으로 금속이 용해되어 나온다. 그러나 펄스 오프타임(pulse off-time) 동안에는 전극 전위에 따라 가공 표면에 산화막이 발생될 수 있다. 전극 전위를 안정한 영역에 두지 않은 경우에는 Fig. 2 와 같이 표면에 산화막이 생겨서 더 이상 가공이 진행되지 않는다. 따라서 공구와 시편이 접촉해도 단락이 발생되지 않기 때문에 그대로 가공이 계속 될 경우 공구가 파손될 수도 있다.

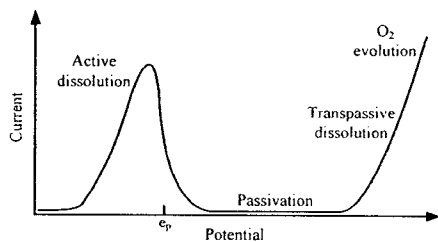


Fig. 1 Schematic current-potential curve for passivating material

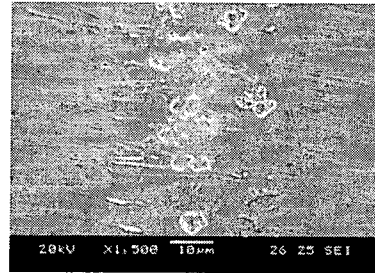


Fig. 2 Oxide formation during electrochemical machining on stainless steel

3. 실험 장치

전위에 따른 분극 곡선을 얻기 위해 일정전위기는 EG&G PAR 사의 263A potentiostat 을 사용하였다 기준 전극(RE)과 대전극(CE)은 백금 전극을 사용하였고, 전해액으로는 0.1 M 황산 용액을 사용하였다. 황산 용액은 가공 시 전해 생성물을 남기지 않아 가공에 적합하며 미세 가공을 위해 낮은 농도를 사용하였다.⁴

미세 전해 가공 시스템은 Fig. 3 과 같다. 전극의 이송은 0.1 μm 의 분해능을 갖는 3축 스테이지에서 제어하였고, 전극 사이의 전위차를 측정함으로써 단락의 발생 여부를 검출하여 이송량을 조절하였다. 전극 전위는 EG&G PAR 사의 366A bipotentiostat 을 이용하여 시편 전극, 전위(Φ_{work})와 공구 전극 전위(Φ_{tool})를 독립적으로 조절할 수 있게 하였다. 그리고, 펄스 제너레이터는 Avtech 사의 AVPP-1-B 를 사용하였고, 일정전위기의 전위에 펄스를 중첩하여 공구 전극 쪽으로 연결하였다. 시편은 304 스테인리스강(Cr 18 %, Ni 8 %)을 사용하였고 초기 산화막을 제거하기 위하여 폴리싱하였으며, 공구는 텅스텐 카바이드(WC) 전극을 사용하였다. 이 연구에서는 펄스 폭 50 ns, 주기 1 μs , 펄스 전압 6 V 로 미세 가공 실험을 수행하였다.

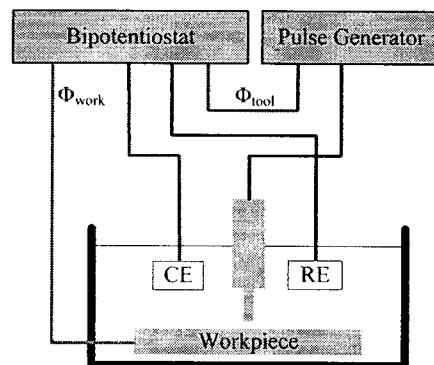


Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical machining system

4. 전극 전위의 선정

4.1 시편 전극 전위(Φ_{work})

스테인리스강의 전위-전류 관계를 알아보기 위하여 일정전위기로 Fig. 4 와 같이 분극 곡선을 구하였다. 0.1 M 황산에서 열린 회로 전위(open circuit potential)에서부터 +1.5 V_{Pt} 까지 10 mV/s 의 속도로 전위를 변화시키면서 전류를 측정하였다. 황산 용액의 농도가 낮아서 활성 용해 영역은 거의 보이지 않으나 약 0.4 V_{Pt} 까지는 전류가 거의 흐르지 않는 부동화 영역이고, 그 이상에서는 과부동화 부식 영역으로 나타남을 볼 수 있다.⁸ 0.4 V_{Pt} 이상의 전위는 시편 전체에서 용해가 일어날 수 있으므로 전극 전위는 그 이하로 유지하여야 한다. 시편의 전극 전위에 따라 전해 가공 실험한 결과는 Fig. 5 와 같다. 전극 전위를 -0.1 V_{Pt} 에서 0.4 V_{Pt} 까지 0.1 V 단위로 변화시키면서 깊이 6 μm 의 홈을 가공하였을 때 Fig. 5(a)에서와 같이 $\Phi_{work} = 0 V_{Pt}$ 이하에서는 가공 표면에 산화물이 나타나며 가공이 불안정하였다. 이는 주어진 펄스 폭 동안에 산화막을 깨고 금속을 용해시키지 못하기 때문이라고 생각된다. Fig. 5(b),(c) 에서와 같이 전극 전위가 $\Phi_{work} = 0.1 \sim 0.3 V_{Pt}$ 인 경우에도 전극 전위가 부동화 영역에 있으므로 산화막이 생성될 수 있는데 이 때에는 산화막이 생기는 속도보다 용해되는 속도가 빠르기 때문이라고 생각할 수 있다. 그러나 구멍, 가공과 같이 용액의 확산이 원활하지 않는 경우에는 Fig. 5(d)와 같이 $\Phi_{work} = 0.2 V_{Pt}$ 일 때에도 산화막이 생성되는 것을 볼 수 있다. 이를 종합할 때 시편의 전극 전위는 부동화 영역에서 과부동화 영역으로 넘어가는 부근의 전위인 $\Phi_{work} = 0.4 V_{Pt}$ 로 선정하였다.

전해 가공된 면과 산화물을 성분 분석해 본 결과는 Fig. 6 과 같다. 잘 가공된 면은 스테인리스강의 주 성분인 Fe, Cr, Ni 이 잘 나타나고 있는데, 산

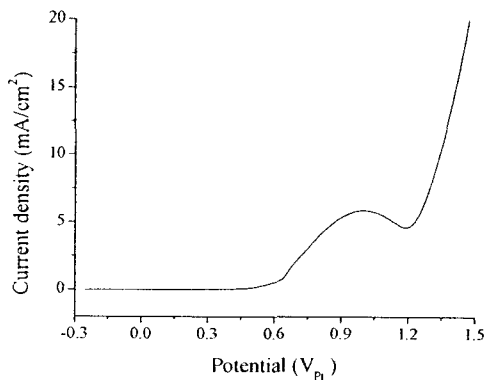


Fig. 4 Polarization curve of STS 304 (RE: Pt, CE: Pt, electrolyte: 0.1 M H_2SO_4 , scan rate: 10 mV/s)

화막은 산소가 많이 함유되어 있는 것으로 보아 철과 크롬의 산화물로 볼 수 있다. 실제로 스테인리스강의 부동화 막을 이루는 성분은 주로 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 로 구성되어 있다.⁸

4.2 공구 전극 전위(Φ_{tool})

전해 가공 시 공구는 대전극의 역할을 하는데 금속의 용해에 대한 상대 반응으로 수소가 발생된다. 공구도 시편과 마찬가지로 전해액 안에서 전극 전위의 영향을 받으므로 전극 전체에서 산화가 일어나거나 용해된 금속 이온이 환원되지 않도록 안정한 전극 전위를 유지하여야 한다. 공구로 사용한 텅스텐 카바이드 전극의 분극 곡선은 Fig. 7 과 같다 텅스텐 카바이드는 스테인리스강에 비해 활성화 영역과 부동화 영역이 확실히 구분되며, 부동화 영역은 -0.08 ~ 0.2 V_{Pt} 이다. 그 이상의 전위에서는 전극

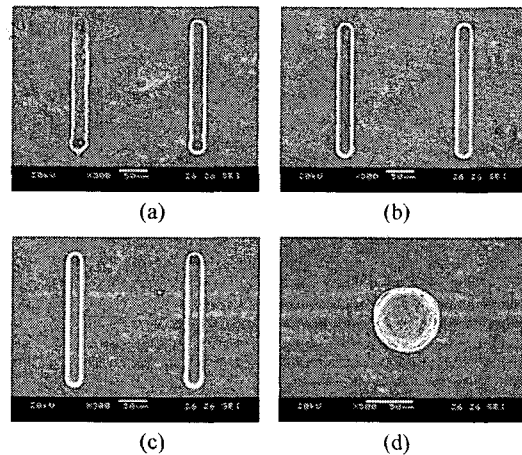


Fig. 5 Comparison of surface according to workpiece electrode potential, Φ_{work} : (a) -0.1, 0 V_{Pt} , (b) 0.1, 0.2 V_{Pt} , (c) 0.3, 0.4 V_{Pt} , (d) 0.2 V_{Pt}

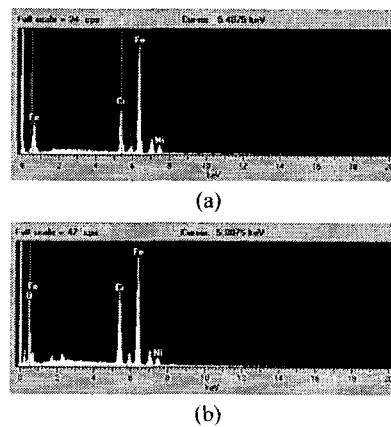


Fig. 6 EDX analysis of machined surface: (a) normal surface, (b) oxide layer

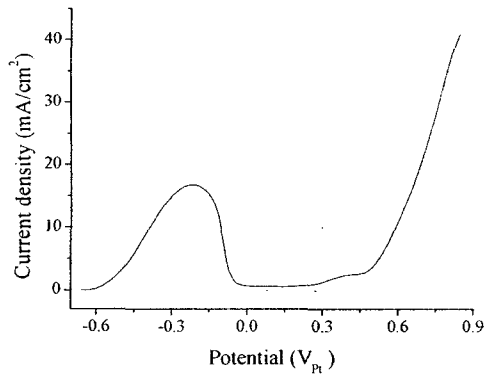


Fig. 7 Polarization curve of WC (RE: Pt, CE: Pt, electrolyte: 0.1 M H₂SO₄, scan rate: 10 mV/s)

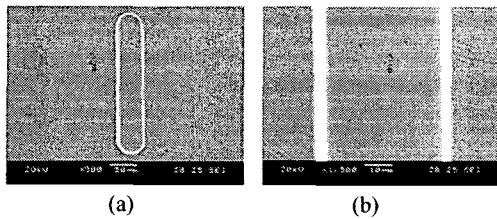


Fig. 8 Micro groove on stainless steel ($\Phi_{work} = 0.4 V_{Pt}$, $\Phi_{tool} = -0.05 V_{Pt}$, pulse: 6 V, 50 ns / 1 μ s, electrolyte: 0.1 M H₂SO₄): (a) whole shape, (b) detail image of (a)

전체에 산화가 일어나 두꺼운 산화막이 생긴다. 공구 전극 전위가 너무 낮으면 시편과 공구의 전극 전위 차로 인한 전기 분해가 생겨서 다량의 기포가 발생되어 가공을 방해한다. 그러나 적당한 양의 기포 발생은 전해액을 순환시키는데 도움을 줄 수도 있다. 위와 같은 사항을 고려하여 공구의 전극 전위는 $\Phi_{tool} = -0.05 V_{Pt}$ 로 선정하였다.

Fig. 8 은 선정된 전극 전위를 적용하여 스테인리스강에 제작한 미세 홈이다. 사용된 공구는 직경 40 μ m WC 전극이고, 제작된 홈은 길이 250 μ m, 깊이 10 μ m, 폭 47 μ m 이다. 주어진 조건에서 가공이 공구와 시편의 단락 없이 안정적으로 이루어지고, 산화막을 효과적으로 막을 수 있음을 확인하였다.

5. 결론

미세 전해 가공 시에는 전극 전위에 따라 가공 상태가 달라진다. 스테인리스강과 같이 전극 전위에 따라 표면에 산화막이 생성될 수 있는 전극을 시편으로 사용할 때에는 가공 중에 산화막이 생기거나 전극 전체에서 용해가 일어나지 않도록 해야 한다. 스테인리스강의 분극 곡선 실험을 통해 안정

한 전극 전위를 찾고 전해 가공 실험에서도 가공에 적절한 조건임을 확인하였다. 공구도 마찬가지로의 방법으로 가공 이외에 영향을 주지 않도록 전극 전위를 선정하였다. 실험을 통해 선정된 전극 전위는 $\Phi_{work} = 0.4 V_{Pt}$, $\Phi_{tool} = -0.05 V_{Pt}$ 이다. 미세 전해 가공 시 이와 같은 전극 전위를 적용하여 가공 안정성을 확보하고 우수한 가공 품질을 얻을 수 있다. 이러한 원리를 이용해 다양한 종류의 금속에도 적용하여 전해 가공으로 미세 형상을 제작할 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 산업자원부 산업기술개발사업인 "마이크로 전기 화학 복합형상 제거 시스템 개발" 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- Schuster, R., Kirchner, V., Allongue, 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.
- Kirchner, V., Cagnon, L., Schuster, R., and Gerhard, E., "Electrochemical Machining of Stainless Steel Microelements with Ultrashort Voltage Pulses," Applied Physics Letters, Vol. 79, No. 11, pp. 1721 - 1723, 2001.
- Kim, B. H., Ryu, S. H., Choi, D. K., and Chu, C. N., "Micro Electrochemical Milling," Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol 15, pp. 124 - 129, 2005.
- Kaesche, H., "Corrosion of Metals," Springer, 2003
- Ahn, S. H., Ryu, S. H., Choi, D. K., and Chu, C. N., "Electro-chemical Micro Drilling Using Ultra Short Pulses," Precision Engineering, Vol. 28, No. 2, pp. 129 - 134, 2004.
- 백운기, 박수문, "전기화학: 계면과 전극과정의 과학·기술," 청문각, 2001.
- Abdallah, M., "Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Sulphuric Acid Solutions and Its Inhibition by Some Substituted Pyrazolones," Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, pp. 786 - 792, 2003.