

구연산을 이용한 스테인레스 스틸의 미세 전해가공 Micro electrochemical Machining of tainless teel Using itric cid

*류시형¹, 유종선¹, 김보현²

¹S. H. Ryu(ryu5449@chonbuk.ac.kr), J. S. Yu¹, B. H. Kim²

¹ 전북대학교 기계공학과, ²안동대학교 기계공학부

Key words : Electrochemical machining, Citric acid, Stainless steel, Micro hole, Micro cavity, Ultra short pulse

1. 서론

마이크로/나노 시스템 기술이 발전하기 위해서는 초미세 형상 제조에 대한 기반 기술의 확립이 선행되어야 한다. 전해가공 기술은 방전가공 기술과 더불어 복잡한 형상의 금형가공이나 표면 다듬질 기술로 널리 이용되어 왔다. 최근에는 초단 펄스 전원을 이용한 미세 전해가공 기술이 개발되어 관련 분야 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다. Schuster는 황산구리, 과염소산 혼합 수용액에서 구리판과 백금 탐침 사이에 수십 나노초 펄스를 인가하여 미세 금형을 제작하였다.¹ Ahn은 황산 전해액을 이용하여 스테인레스 스틸에 미세 구멍을 가공하고 전해 조건에 따른 가공 간극의 크기와 구멍 형상을 살폈다.² 이러한 선행 연구들에서는 황산이나 염산, 불산 등의 강산이나 강산의 혼합 용액을 전해액으로 사용하였다. 전해 가공이 가공면의 거칠기가 우수하고 공구마모나 열적 변질층이 없으며 기계적인 힘이 작용하지 않는 등 많은 장점을 가지고 있으나, 인체와 환경에 유해한 전해액을 사용한다는 점이 산업적으로 널리 이용되는데 걸림돌로 작용하였다. 본 논문에서는 인체에 무해하며 환경 친화적인 구연산을 이용하여 스테인레스 스틸에 미세 구멍을 가공하는 연구를 수행하였다. 구연산의 농도, 펄스의 크기와 지속 시간, 펄스의 주파수, 옴셋 전압에 따른 미세 가공 특성을 살피고 이로부터 미세 구멍과 미세 캐비티를 가공하였다.

2. 구연산을 이용한 미세 전해가공

구연산은 대표적인 유기산으로 식물의 씨나 과즙에 많이 함유되어 있으며, 인체에 유익하여 음료의 향신료나 첨가제로 흔히 사용된다.³ 또한 금속의 표면 세정이나 증착 공정에 이용되며 구리 배선의 CMP에서 복합제로 사용되어 표면거칠기를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 구연산은 전극표면이나 전해액 내부에 불용성 침전물을 생성시키지 않는 특성을 갖는다.⁴

초단펄스 미세 전해 가공의 원리는 Schuster에 의해 처음 제안된 것으로 하전된 전극과 전해액의 계면에 얇게 존재하는 전기 이중층의 축전효과를 전해 영역의 국부화에 이용하는 것이다.¹ 기존에도 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 Schuster는 수십 나노초 길이의 펄스를 사용해 전극 사이에서 전류가 흐르는 영역을 전극간의 간격이 수 마이크로미터 이내인 곳으로 제한함으로써 미세한 영역에서 전해 작용이 일어나도록 하였다.

3. 실험 및 결과

3.1 실험장치 구성

본 연구에서는 초단펄스 전원 발생 장치로 HP사의 8116A 펄스 발생기를 사용하였다. Fig. 1과 같이 PI사의 나노 스테이지 위에 전해 수조를 위치시키고 나노 스테이지의 3축 이송을 통하여 미세 가공을 수행하였다. 공구 전극

은 Veeco사의 텅스텐 SPM tip을 사용하였다. 1GHz, 2채널 오실로스코프를 이용하여 극간 전압을 측정하였으며, SNU precision사의 비전시스템을 이용하여 전해과정을 모니터링 하였다. 가공된 형상은 JEOL사의 JSM-6400 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 실험에 사용된 스테인레스 스틸(SS 304) 시편의 크기는 15mm×15mm이며 두께는 50μm이다.

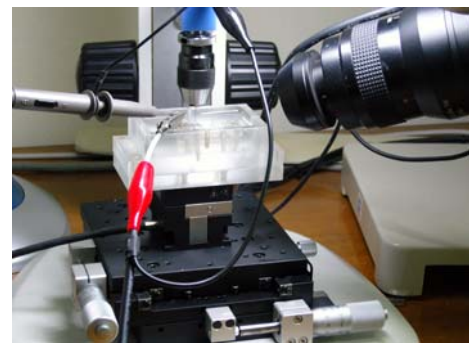


Fig. 1 Micro electrochemical machining system

구연산 수용액에 1mm 깊이로 시편을 잠기게 하고 스테인레스 스틸에 양극을 공구 전극에 음극을 연결하였다. 텅스텐 탐침은 미세 드릴 칩으로 고정하였으며, 펄스 전원이 누설되거나 외란에 영향을 받지 않도록 MC 플라스틱 지그를 사용하여 공구 전극과 외부 시스템을 격리하였다. Table 1은 실험에 사용된 주요 장비의 사양과 재료를 나타낸다.

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

구연산 전해액에서 펄스가 인가될 때 양극에서는 Fe의 산화반응에 의해 재료가 용해된다.⁵ SS 304의 성분인 Cr, Ni 또한 구연산 복합체(citrate complex)를 형성하여 용해되어 제거된다. 양극 주위에서는 물의 전기분해에 의해 산소가 발생하며 음극에서는 수소가 생성된다.

3.2 전해가공 조건의 선정

전해가공에 영향을 미치는 인자는 전해액의 종류와 농도, 인가 전압의 크기와 펄스 주파수, 펄스 지속시간, 옴셋 전압 등이다. 구연산 수용액의 농도와 펄스 조건의 변화에

다른 다수의 실험 결과로부터 미세 구멍 가공에 적합한 전해 조건을 Table 2에 정리하여 나타냈다. 구멍의 크기와 형상의 측면에서 제시된 펄스 조건이 우수하였으며, 음의 오프셋 전압은 용해된 금속 이온의 공구 전극 증착을 방지하기 위한 것이다. 전해밀링 가공에서는 구멍 가공에 비해 더 짧은 펄스 지속시간과 더 빠른 이송속도에서도 가공이 원활하게 진행되었다.

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	≤ 1MHz
Pulse duration	300~350 nsec
Offset voltage	-1.5~-2.0 V
Feeding velocity	≤ 0.15μm/sec for t50μm
Concentration of citric acid	≥ 0.3 M

3.3 미세 구멍 전해가공

앞 절의 실험 결과를 바탕으로 두께 50μm의 SS 304에 미세 구멍을 가공하였다. Fig. 2는 가공된 미세 구멍의 입구부와 출구부 SEM 사진이다. 입구부 직경 60μm, 출구부 직경 43μm의 구멍이 가공되었으며, 이 때 입구부 가공간극은 공구 전극의 형상을 고려할 때 21μm로 측정되었다.

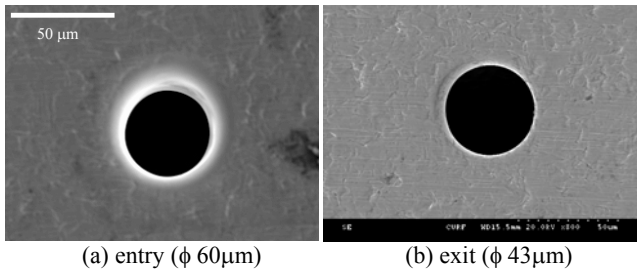


Fig. 2 Micro-hole on 50 μm thickness 304 SS. 300nsec pulse duration, 1MHz, 7.5V pulse amplitude, -1.5V offset and 0.15μm/sec feeding velocity.

3.4 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.

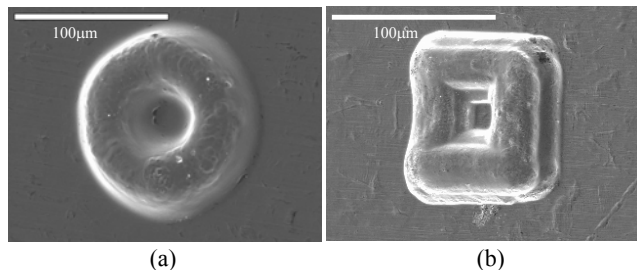


Fig. 3 (a) micro circular cavity with central island on 304 SS. 250nsec pulse duration, 1MHz, 8V pulse amplitude, -2V offset and 0.3μm/sec feeding velocity. (b) micro square cavity with central island on 304 SS. 250nsec pulse duration, 1MHz, 7V pulse amplitude, -1.5V offset and 0.5μm/sec feeding velocity.

Fig. 3(a)는 X, Y 축 동시 이송을 통하여 원형 형상의 캐

비티를 가공한 사진으로 Z 축 이송 스텝을 4μm로 하여 5회 가공하였으며, 제작된 캐비티의 직경은 110μm이다. Fig. 3(b)는 X, Y 축의 연속 이송을 통하여 중앙에 아일랜드를 갖는 사각형 형상의 미세 캐비티를 가공한 사진이다. 스텝 당 4μm의 깊이로 5회 가공하였으며 이송 중 단락에 의한 공구 경로의 변화로 캐비티의 형상이 왜곡되었다. 가공된 캐비티의 한 변의 길이는 100μm이다. 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.

4. 결론

환경 친화적이며 인체에 무해한 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, 오프셋 전압 -1.5~-2V, 펄스 주파수는 1MHz 이하로 생각된다. 구연산의 농도는 0.3M 이상에서 가공성에 큰 영향을 주지 않는다. 이로부터 두께 50μm의 SS 304에 직경 60μm의 미세 구멍을 가공하였으며 중앙에 아일랜드를 갖는 원형과 사각형의 미세 캐비티를 전해 밀링을 통해 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.

후기

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

참고문헌

- Schuster, R., Kirchner, V., Allongue, P., and Ertl, G., "Electrochemical Micromachining," *Science*, **2**, 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*, **2**, 213-220, 2003.
- 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*, **1**, 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*, **2**, 2716 - 2722, 2007.
- Chu, C. M., and Wan, C. C., "Effect of citric acid as a chelating agent on anodic behavior of pure iron with potentiostatic and cyclic voltammetry methods," *Materials Chemistry and Physics*, **33**, 189-196, 1993.