

Ni-Ti SMA의 미세 전해가공특성과 형상기억효과

김동환*, 박규열**

Micro Electrochemical Machining Characteristics and Shape Memory Effect in Ni-Ti SMA

Dong-Hwan Kim*, Kyu-Yeol Park**

ABSTRACT

In this study, micro electrochemical machining method was introduced for accomplishment the fabrication technology of functional parts and smart structures using the Ni-Ti shape memory alloy. From the experimental result, the micro part which has very fine surface could be achieved by use of micro electrochemical process with point electrode method. Concretely, the optimal performance of micro electrochemical process in Ni-Ti SMA was obtained at the condition of approximately 100% of current efficiency and high frequency pulse current. That is, much finer surface integrity and shape memory effect can be obtained at the same condition mentioned above.

Key Words : Ni-Ti SMA(Ni-Ti 형상기억합금), Micro electrochemical machining(미세 전해가공), Current efficiency(전류효율), Shape memory effect(형상기억효과), Point electrode method(점전극법)

1. 서론

최근 전자반도체 및 광공학 산업을 포함하여 다양한 분야에서 제품의 경량화와 소형화가 추진되고 있으며, 이를 위해서는 제한된 용적 내에 고 밀도의 가공 프로세스를 부여하는 것이 요구된다. 또한 이와 같은 용도로 사용되는 부품의 경우에는 기존의 기계부품에서 요구되는 기계적 혹은 구조적 특성에 앞서서 기능적 특성을 필요로 함으로써 일반적인 기계가공법의 적용이 곤란한 경우가 존재한다. 따라서 이와 같은 용도로 사용되는 미세형상의 기능부품군을 효과적으로 제작하기 위해서는 종래의 절삭과 연삭으로 대표되는 일반적인 기계가공과는 다른 새로운 방식의 미세가공기술이 적용되어야

한다. 현재까지 알려져 있는 미세가공 기술로는 주로 반도체 공정에서 적용되는 리소그래피(Lithography)기술을 이용하는 방법과 공작기계를 이용하는 방법으로 크게 분류할 수 있다. 그러나 리소그래피 기술을 이용하는 미세가공 방식은 삼차원 형상의 가공에 한계가 있으며, 일반 기계가공을 이용하는 미세가공에서는 가공 중에 발생하는 기계적 응력이나 비교적 높은 수준의 에너지 충격으로 인하여 가공 후에 소재의 치수나 물성의 변화를 야기한다는 단점을 가지게 된다.

그러나 공작기계를 이용하는 미세가공법 중에서 전해가공(Electrochemical machining: ECM)은 기본적으로는 전기화학적 반응을 이용하여 소재 표면에서 재료를 원자단위로 제거하는 방식이다.

* 2002년 1월 15일 접수

* 울산대학교 기계자동차공학부 대학원

현대, (주)현대미포조선 설계부

** 울산대학교 기계자동차공학부

ECM의 경우에는 가공 중에 소재에 가해지는 기계적 또는 열적 충격이 발생되지 않는 연유에 가공 조건 또는 가공환경에 따라서 물성이 민감하게 변화되는 재료에 효과적으로 적용이 가능한 것으로 판단할 수 있다. 또한 전해액의 전기전도도, 전류 및 전압 등과 같은 반응변수를 적절히 조절 하면 청정한 표면을 얻는 것이 가능하여 별도의 후처리 없이 양호한 표면거칠기(Surface roughness)를 얻을 수 있다⁽¹⁾. 이와 같은 ECM의 장점을 이용하여 미세형상의 기능부품을 제작하고자 하는 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다. 대표적인 예로써, Kunio Chikamori는 공작물과 전극 사이에 정밀한 간극 제어 시스템을 도입하고 가공전압과 전해액 농도를 낮게 하면 전해가공의 형상정밀도를 높일 수 있다고 보고하였다⁽²⁾. Rolf Schuster 등은 SPM(Scanning probe microscope)의 한 종류인 ECSPM(Electro-chemical SPM)을 이용하여 Au표면에 수 나노미터 정도의 홈을 가공하여 미세 전해가공의 가능성을 제시하였다⁽³⁾. 또한 동판에 Pt전극을 이용하여 0.01M HClO₄와 0.1M CuSO₄액 중에서 극단파의 펄스를 공급함으로써 형상정도의 저하 없이 서브미크론 단위 형상의 가공이 가능하다는 사실을 보고하였다⁽⁴⁾. 이 외에도 국내에서는 미세전해가공을 이용하여 마이크로 단위의 크기를 가지는 미세축을 제작한 사례 등이 발표되어 있다^(5, 6).

한편, 최근에 미소기계 혹은 마이크로 액츄에이터용 미세부품으로 니켈-티타늄 형상기억합금(Ni-Ti Shape memory alloy: Ni-Ti SMA)을 활용하고자 하는 연구가 진행되고 있다⁽⁷⁾. 이는 Ni-Ti SMA가 일반 금속재료에서는 얻을 수 없는 형상기억효과(Shape memory effect) 및 초탄성(Super elasticity) 특성을 가지며, 단위 체적 당의 형상복원능력이 높다는 장점을 갖기 때문이다. 그러나 Ni-Ti SMA는 상온에서 취성을 갖는 난가공성 재료로 알려져 있으며, 방전가공과 같이 고밀도 에너지 가공방식을 적용하는 경우에는 가공시의 열적충격으로 인하여 소재특성이 변화되어 형상기억효과가 열화되는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 분야에 활용이 기대되는 Ni-Ti SMA를 대상으로 점전극 방식을 적용한 미세 전해가공 특성과 미세 전해가공이 형상기억효과에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. Ni-Ti SMA의 미세 전해가공

2.1 Ni-Ti계열 형상기억합금

일반적으로 형상기억합금은 형상기억효과와 초탄성의 성질을 가지며, 현재 의용공학이나 우주항공산업 같이 비교적 제한된 영역에서 사용되고 있다. 이 중에서 Ni-Ti SMA는 Ni과 Ti이 일정한 비로 섞여있는 공유결합성(Covalent bonding)의 금속간화합물(Intermetallic compound)의 한 종류이다. 이 재료의 특징으로는 변형 후에도 온도변화에 의해 변형 전의 형상(Original shape)으로 회복되는 형상기억효과와 특정 변태온도에서는 탄성 중합체의 변형거동과 유사하게 외력이 제거됨과 동시에 원래의 형상으로 회복되는 초탄성의 성질을 들 수 있다. 또한 Ni-Ti SMA는 변형 후에 구속하면 50kgf/mm² 이상의 형상복원능력을 가지며, 3-10%의 범위 내의 변형 하에서도 원래의 형상으로의 회복이 가능하다. 이 외에도 로봇이나 액츄에이터와 같이 많은 반복동작의 환경 하에서 10⁶회 이상의 횟수에서도 원래의 형상으로 회복이 가능하다는 특성을 지니고 있다. 그러나 이와 같은 소재특성에도 불구하고 원자 결합의 특성 상 가공중의 급속한 가공경화 등에 의해 응력 혹은 열충격에 취약한 난가공성 소재이며, 제조공정의 변수에 따라서 물성의 변화가 매우 크기 때문에 특히 상대적으로 표면적 비가 증가하게 되는 미세가공에서는 가공 후에 소재특성이 변화되기 쉽다는 문제점을 지니고 있다.

2.2 미세 전해가공

전해가공은 금속표면의 전기화학적 반응을 이용하는 가공법으로 공작물을 양극, 전극을 음극으로 하여 양극표면에서의 금속용출을 재료의 필요한 부분에 집중시킴으로써 필요로 하는 형상이나 표면상태를 얻는 가공법이다. Fig. 1의 분극곡선은 전해가공에서 양극간의 전류밀도와 전압의 관계를 나타낸다⁽⁸⁾. AB구간의 낮은 전류밀도 하에서는 금속학적 조직이 나타나는 에칭현상이 발생하며, BC 구간에서는 산화물 피막(Oxide film)이론 또는 흡착(Adsorption)이론으로 설명되는 부동태 피막이 급속하게 생성된다. CD구간은 전압의 증가에 따른 전류밀도의 변화가 작은 Plateau구간이며, DE구간에서는 전압의 증가에 따라서 전류밀도가 비례적으로 증가하여 전해작용이 활발한 반면에 청크(Chunk)현상을 동반하는 과부동태 현상이 발생된다. 미세 전해가공은 주로 에칭발생 영역에 해당하는 AB 구간과 전해연마효과가 얻어지는 CD구간을 활용하여

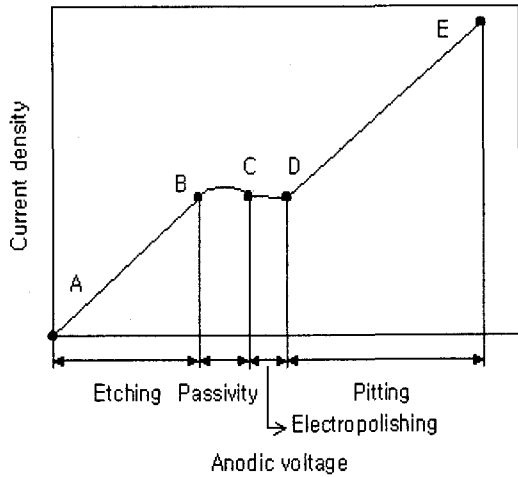


Fig. 1 Current-Voltage Polarization Curve

이루어지며, 전해밀링은 통상적으로 DE구간에서 이루어진다. 미세 전해가공에 있어서는 미세형상의 제작과 동시에 양호한 표면상태를 얻는 것이 요구되며, 따라서 미세형상의 창성과 동시에 연마가공이 동일한 프로세스 중에 진행되기 위해서는 적절한 전압과 전류 및 전해환경을 설정하여야 한다.

3. 실험장치 및 평가방법

본 논문에서는 제한된 영역에 전류를 집중시키는 것을 목적으로 하여 미세형상의 전극을 이용하는, 일명 점 전극 방식의 전해가공을 적용하였다. 전해가공에서 미세전극을 사용하면 동일 전기조건에서 전류밀도가 높고 반응속도가 빠르며 전해액 내부에서의 전압강하를 현저하게 감소시킬 수 있는 등의 장점이 얻어지게 된다⁽⁹⁾. 따라서 이 방식에서는 Ni-Ti SMA의 전해가공에서 Ni과 Ti의 이온화 경향의 차이에 따른 Ti의 선택적 용출현상을 방지함으로써 가공면의 상태가 향상되는 동시에 전기 화학적인 영향을 제한된 영역에 한정시킴으로써 형상정밀도가 향상되는 효과를 기대할 수 있다. Fig. 2는 실험에 사용된 미세 전해가공시스템의 개략도이며, Fig 3은 구성된 실험장치를 나타낸다. 실험에는 국내 바이오스마트사에서 제공되는 $\phi 1.4\text{mm}$ 선재의 Ni-Ti SMA를 사용하였으며, 터어닝 센터[화천중공업, Hi-ECO21HS]의 주축부에 코렛 척을 이용하여 고정하였다. 전해액은 전해가공에 일반적으로

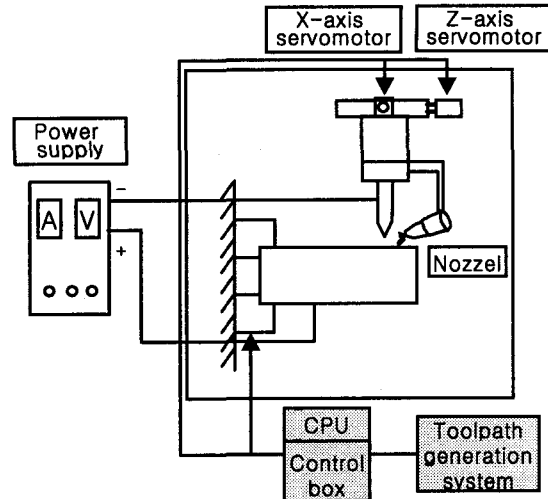


Fig. 2 Diagram of Micro-ECM System

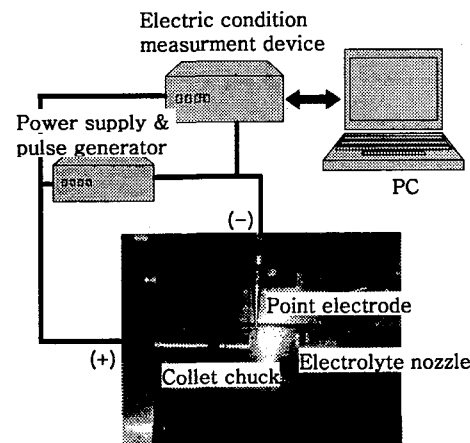


Fig. 3 Micro-ECM System using Point Electrode Method

많이 사용되는 질산나트륨(NaNO_3) 15% 수용액과 아세트산(CH_3COOH) 30% 수용액을 사용하였으며, 자유낙하에 의한 분류방식으로 공급하였다. 전해가공에서는 전해액의 유량과 속도에 따라서 전해가공 특성에 차이가 발생할 수 있으나, 본 연구에서는 실험에 사용된 가공물이 수 mm 정도의 크기를 가지는 점을 고려하여 전해액의 유량과 속도의 영향은 무시하였다. 공구전극은 직경 5mm의 무산소동(Oxygen free copper)을 원추형으로 가공하여 제작하고 누설전류의 영향을 방지하기 위하여 점(Point)

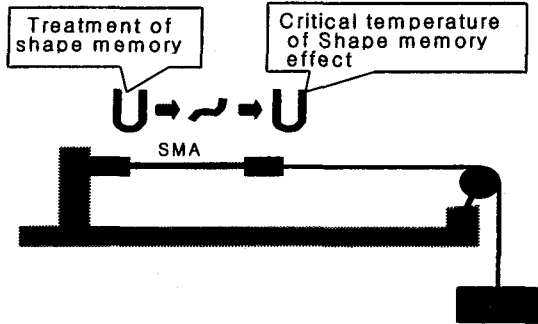


Fig. 4 Schematic Illustration of Recovery Stress Measuring System

상의 선단부를 제외하고는 에폭시 수지를 이용하여 피복하였으며, 공구전극의 이송기구는 터닝센터의 CNC기능을 이용하였다. 실험에 있어서는 직류전류와 펄스전류의 차이 및 펄스전류의 주파수에 따른 가공특성의 차이를 조사하기 위하여 직류전원장치와 주파수 발생기(Pulse generator)를 사용하였다. 전해가공 조건에 따른 형상기억합금의 형상복원특성의 차이는 자체제작한 Fig. 4의 형상복원력 측정장치와 저온열분석기(DSC: Differential scanning calorimeter)[TA Inc., DSC2910]를 이용하여 조사하였다. 이와 같은 장치를 이용하여 얻어진 형상복원 특성과 광학식 표면거칠기 측정기[인텍플러스, Accura 500 M]와 주사식 전자현미경[Jeol, JSM-820]을 이용해서 가공 후의 표면거칠기 및 표면상태를 관찰한 결과를 토대로 Ni-Ti SMA의 미세 전해가공 특성과 형상복원능력의 관계에 관하여 평가하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 Ni-Ti SMA의 미세 전해가공 특성

NaNO₃ 15%와 CH₃COOH 30%의 수용액을 사용하여 Ni-Ti SMA의 미세 전해가공 특성을 조사하였다. 실험에 적용된 전기적 조건은 Table 1에 나타낸 바와 같으며, 전해가공 후에 시편의 감소된 무게를 측정하여 체적제거량으로 환산하고 이를 패러데이법칙을 이용하여 얻어진 이론적 제거량과 비교하여 전류효율을 구하였다⁽¹¹⁾. 단, 이론적 제거량의 계산 시에 청크효과(Chunk effect)의 영향은 무시하였다. Fig. 5는 전기적 조건으로 전류효율과 전해액의 차이에 따른 전해가공 특성의 차이를 표면 거칠

Table 1 ECM Condition and Current Efficiency

Electric Condition	Electrolyte	Voltage [V]	Current [mA]	Current Efficiency[%]	
Case	1	15% Sodium Nitrid	5.254	26	95.5
	2		6.452	326	105.4
	3	30% Acetic Acid	2.125	103	108.8
	4		3.046	152	118.9
	5		5.357	268	119.9

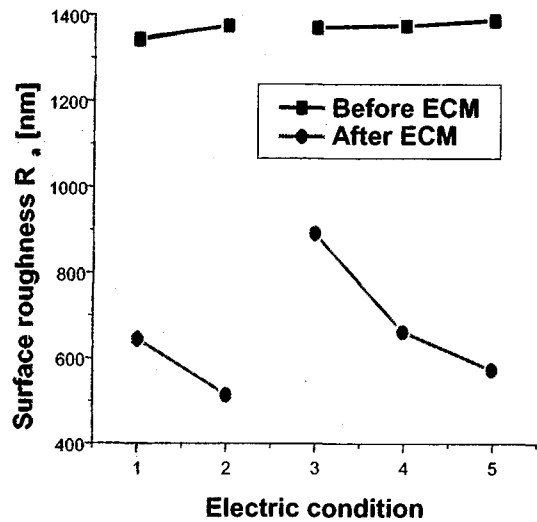
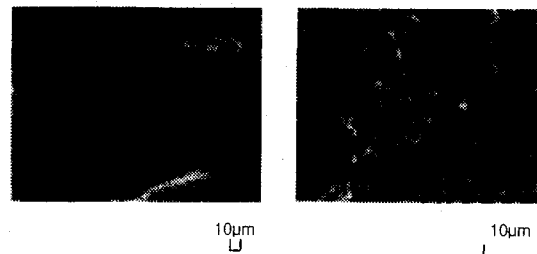
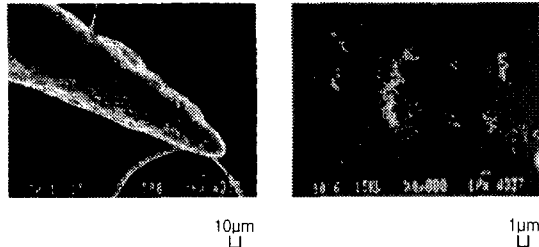


Fig. 5 Relationship between Electric Condition and Surface Roughness

기를 통하여 조사한 결과이다. 동 결과에서 나타낸 바와 같이, 표면 거칠기는 NaNO₃ 15%를 사용한 경우에는 전류효율이 100%를 초과하는 Table 1의 Case 2의 조건에서 보다 큰 폭으로 향상되며, CH₃COOH 30%의 경우에도 전류효율이 높아질수록



(a) without Pickling



(b) with Pickling

Fig. 6 Effect of Pickling before ECM

표면 거칠기가 향상되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 극미세 전극의 확산전류이론⁽⁹⁾에 의하면 점 전극과 같이 미세전극을 사용한 전해가공에서는 국부농도의 변화와 누설전류에 의한 국부부식의 영향이 현저하게 감소되며, 동일한 전기조건에서 전류밀도가 높고 반응속도가 빠르며 전해액 내부에서의 전압강하가 현저하게 감소되는 연유에 전해액의 종류에 무관하게 전류효율이 높은 조건에서 표면 거칠기의 향상정도가 커지는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 상기의 결과에 의하면, 점 전극을 이용하는 Ni-Ti SMA의 미세 전해가공에서는 CH₃COOH에 비하여 NaNO₃ 수용액의 경우에 표면 거칠기의 향상 폭이 커지며, 동일한 전해액의 조건에서는 높은 전류효율이 얻어지는 전기적 조건이 표면 거칠기의 향상에 유리한 것으로 판단되어진다. 단, Ni-Ti SMA의 전해가공에서는 가공에 선행하여 적절한 전처리를 필요로 하며, Fig. 6은 전해가공의 전처리로서 산세처리(Pickling)의 유무에 따른 가공 특성의 차이를 나타낸다. 이 경우에 산세처리로는 CH₃COOH를 사용한 전해연마방식을 이용하였으며, 산세처리 후에는 전기의 Table 1의 Case 2의 조건으로 전해가공을 실시하고 표면상태를 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 동결과에 의하면, 산세처리를 수행함으로써 산세처리를 하지 않은 경우에 비하여 전해가공 된 표면상태가 현저하게 향상되는 것을 알 수 있다. 이는 일반적인 전해가공에서와 동일하게 공작물 표면에는 모재와 전기화학적 성질이 다른 산화막층 및 불순물층이 존재하며, 이로 인하여 전해가공에서 국부부식 등과 같은 불균일한 전해작용이 진행된 결과로 판단할 수 있다.

한편, 전기의 Table 1에서의 전기적 조건(case 1~5)을 이용하여 펄스 주파수가 표면 거칠기에 미치는 영향을 조사한 Fig. 7의 결과로부터, 직류전

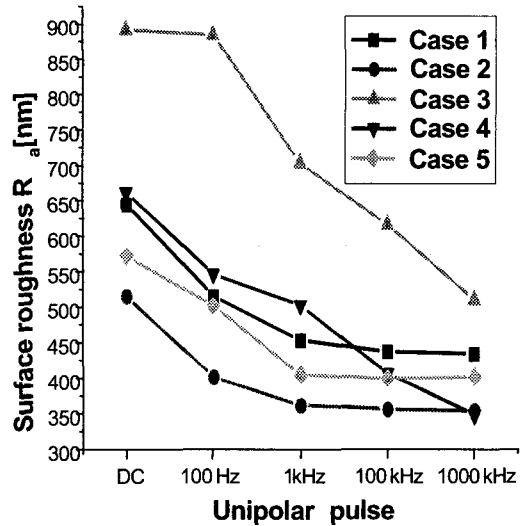
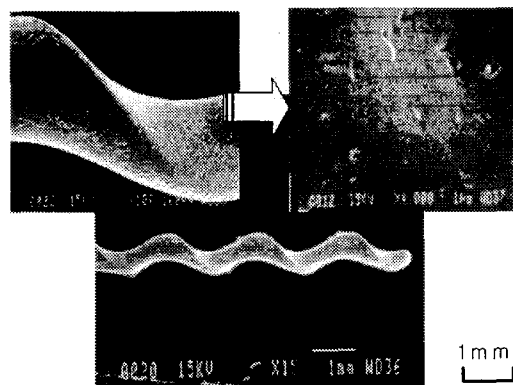
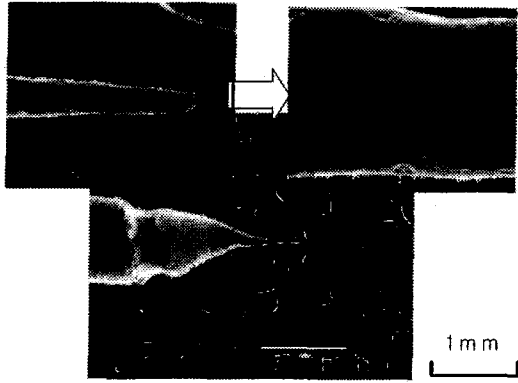


Fig. 7 Relationship between Pulse Frequency and Surface Roughness

류에 비하여 직류-펄스전류를 공급함으로써 동일한 전기적 조건에서는 펄스 주파수가 높을수록 또한 상이한 조건에서는 전류효율이 높을수록 표면 거칠기가 향상되는 것을 알 수 있다. 전해가공에서 펄스전류의 이용에 관한 연구결과⁽¹⁰⁾에 의하면, 동일한 전기조건에서도 펄스전류를 적용함으로써 농도 분극의 방지를 통한 전류효율의 향상효과가 얻어지는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 실험의 결과는 Fig. 5에서 확인된 바와 같이 높은 전류효율이 얻어지는 case 2와 case 5의 조건에서 표면거칠기가 향상된다는 사실과 일치하며, Ni-Ti SMA의 미세



(a) Micro Twist Shaft



(b) Micro Pivot

Fig. 8 View of Micro-ECM Sample (c/e: 108%, DC-pulse, 1000KHz, 15Vol.% NaNO₃)

전해가공에서도 펄스전류를 이용하면 전류효율의 향상을 통한 표면 거칠기의 개선효과가 얻어지는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 8은 미세 전해가공을 통하여 얻어진 Ni-Ti SMA의 형상가공 샘플이며, 가공된 표면에 과다용출로 인한 것으로 판단되는 피팅(Pitting)현상이 일부 관찰되지만 전해가공을 효과적으로 구사하면 Ni-Ti SMA의 미세형상 제작이 가능하다는 사실을 시사하는 결과로 판단할 수 있다.

4.2 Ni-Ti SMA의 전해가공과 형상복원 특성의 관계

전해가공이 Ni-Ti SMA의 형상복원 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fig. 4에 나타난 형상복원능력 측정장치와 DSC를 이용하였다. 전해가공의 전기적 조건은 Table 1과 동일하며, 점선은 NaNO₃ 15%의 수용액을 사용하고 전기적 조건으로 12[V], 700[ma]를 적용하여 250%의 높은 전류효율(c/e)이 얻어지는 조건에서 복원능력과 온도를 측정하였다. Fig. 9는 전해가공 후의 형상복원능력을 측정한 결과이며, 측정에 있어서는 동일한 변형량을 시편에 부여한 후에 형상복원 온도에서 복원하중만을 측정하여 전해가공으로 감소된 단면적을 고려하여 복원능력으로 환산하였다. 형상복원능력은 전류효율이 100%에 근접하는 전해조건에서는 설계된 복원능력을 가지는 반면, 전류효율이 250%에 이르는 조건에서는 다소 감소되며 전류효율이 현저하게 높은 조

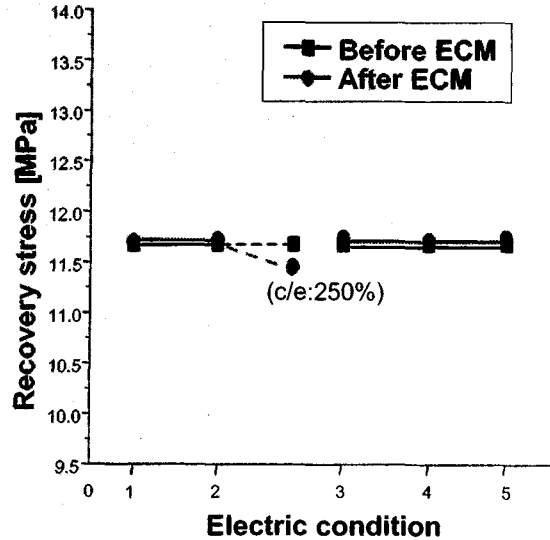


Fig. 9 Relationship between Recovery Stress and Electric Condition

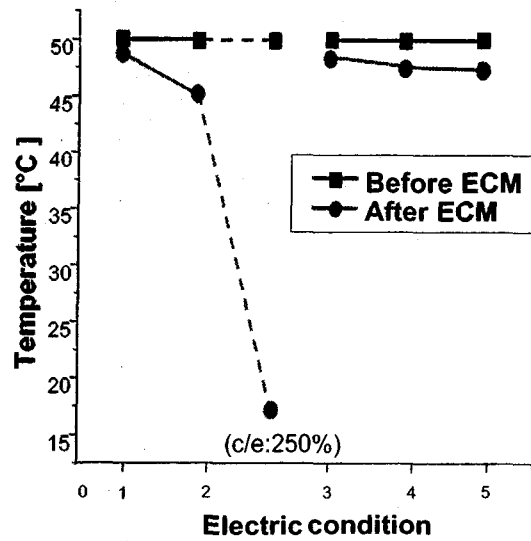


Fig. 10 Relationship between Metamorphic Temperature and Electric Condition

건에서는 청크효과로 인한 표면상태의 불균일이 복원능력의 감소를 초래하는 주요인으로 추정할 수 있다. 또한 DSC를 이용하여 측정한 상변태 온도의 경우, Fig. 10에 나타난 바와 같이, 전류효율이 높을수록 상변태 온도가 감소하며, 전류효율이 현저하

게 높은 조건에서는 상변태 온도가 크게 감소되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Ni의 조성이 높아질수록 상변태 온도가 낮아지는 Ni-Ti SMA의 특성을 고려하면, 전류효율이 높아질수록 Ni보다 이온화 경향이 높은 Ti이 선택적으로 과다하게 용출됨으로써 소재의 기능이 저하되는 것으로 추정할 수 있다⁽¹¹⁾.

5. 결론

본 연구에서는 Ni-Ti SMA의 미세 전해가공 특성과 미세 전해가공이 형상기억효과에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 점 전극을 이용하는 Ni-Ti SMA의 미세 전해가공에서는 CH_3COOH 에 비하여 NaNO_3 수용액에서 표면 거칠기의 향상폭이 커지며, 동일한 전해액의 경우에는 100% 전후의 높은 전류효율이 얻어지는 전기적 조건이 표면 거칠기의 향상에 유리하다.
2. 직류전류에 비하여 직류-펄스전류를 공급함으로써 표면거칠기가 향상되며, 동일한 전기적 조건에서는 펄스 주파수가 높을수록 또한 상이한 전기조건에서는 전류효율이 높을수록 표면 거칠기가 향상된다.
3. 형상복원응력은 전류효율이 100%에 근접하는 전해조건에서는 설계된 복원응력을 가지는 반면, 전류효율이 현저하게 높은 조건에서는 청크 효과로 인하여 복원응력이 감소된다.
4. 전류효율이 현저하게 높은 조건에서는 Ti이 선택적으로 과다용출됨으로써 상변태 온도가 크게 감소된다.

후 기

본 연구는 과학재단 지정 울산대학교 지역협력 연구센터(RRC)의 지원으로 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. 佐藤敏一, "電解加工と化學加工," 朝倉書店, pp. 93-101.

2. K. Chikamori, "Possibilities of electrochemical micromachining," *Int. J. of Jpn. Soc. Prec. Eng.*, Vol. 32, No. 1, pp. 37-42, 1998.
3. R. Schuster, "Nanoscale electrochemistry-a tool for forming structures of almost atomic dimensions," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, pp. 5599-5602, 1998.
4. R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, G. Ertl, "Electrochemical micromachining," *Science*, Vol. 289, pp. 98-101, 2000.
5. 인치현, 김규만 주종남, "전기화학적 에칭을 이용한 텅스텐 미세탐침 가공," *한국정밀공학회지*, Vol. 18, No. 2, pp. 111-118, 2001.
6. 임영모, 임형준, 김수현, "전해 프로세스를 이용한 미세축 제작," *한국정밀공학회지*, Vol. 18, No. 3, pp. 169-174, 2001.
7. 石川昇治, 木梨貞男, 三輪學, "形狀記憶合金應用アイデア集," 日本工業調査會, 1987.
8. 박용수, "금속부식," 대우학술총서, 민음사, pp. 137-148.
9. 박주현, "극미세전극의 확산전류 이론," *화학세계*, Vol. 33, No. 4, pp. 252-260, 1993.
10. 近森邦夫, "電解加工におけるパルス電流の利用," *日本機械技術研究所報告*, No. 137, pp. 52-59, 1986.
11. 佐藤敏一, "特殊加工," 養賢堂, pp. 208-210.