

텅스텐 미세 전극을 이용한 전해 가공

Electrochemical Machining Using Tungsten Microelectrode

류시형^{1,✉}, 유종선¹
Shi Hyoung Ryu^{1,✉} and Jong Sun Yu¹

¹ 전북대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Chonbuk National Univ.)

✉ Corresponding author: ryu5449@chonbuk.ac.kr, Tel: 063-270-2325

Manuscript received: 2008.10.13 / Revised: 2008.12.8 / Accepted: 2009.1.9

The feasibility of electrochemical drilling and milling on stainless steel are investigated using tungsten microelectrode with 10 μ m in diameter. For the development of environmentally friendly and safe electrochemical process, citric acid solution is used as electrolyte. A few hundred nanoseconds duration pulses are applied between the microelectrode and work material for dissolution localization. Tool fracture by Joule heating, micro welding, capillary phenomenon, tool wandering by the generated bubbles are observed and their effects on micro ECM are discussed. Occasionally, complex textures including micro pitting corrosion marks appeared on the hole inner surface. Metal growth is also observed under the weak electric conditions and it hinders further dissolutions for workpiece penetration. By adjusting appropriate pulse and chemical conditions, micro holes of 37 μ m in diameter with 100 μ m in depth and 26 μ m in diameter with 50 μ m in depth are drilled on stainless steel 304. Also, micro grooves with 18 μ m width and complex micro hand pattern are machined by electrochemical milling.

Key Words: Electrochemical Machining (전해 가공), Microelectrode (미세 전극), Citric Acid (구연산), Micro Hole (미세 구멍), Micro Cavity (미세 캐비티)

1. 서론

초단펄스를 이용하면 전해 가공을 통해 마이크로미터 이하의 미세 구조물 제작이 가능하다는 연구 성과가 보고된 이후에 관련 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ Ahn⁴은 황산 전해액을 이용하여 스테인레스 스틸에 미세 구멍을 가공하고 전해 조건에 따른 구멍의 형상과 가공 간극의 크기를 고찰하였다. Kim⁵은 미세 방전가공을 이용하여 특수 형상의 공구 전극을 제작하고, 구멍 가공이나 캐비티 가공에서 형상 정밀도를 향상시키는 연구를 수행하였다. Park⁶은 대면적 미세 전해 가공 기술 개발을 위해 전극 어레이를 제작하고 초단펄스의

순차적 분배를 통해 다수의 미세 구멍을 동시에 가공하는데 성공하였다. Ryu⁷는 환경친화적 전해 가공 기술을 개발할 목적으로 구연산 수용액에서 미세 구멍이나 캐비티를 가공하는 연구를 수행한 바 있다. 그러나, 테이퍼 형상의 STM 프로브를 공구 전극으로 사용함으로써 미세 구멍 또한 테이퍼진 형태로 가공되었으며 미세 캐비티 가공에서도 형상 정밀도가 좋지 않았다. 미세 전해 가공에 관한 연구는 Fig. 1에서 보듯이 전해 드릴링과 전해 밀링 기술로 크게 구분되며, 전해 드릴링에서는 구멍 치수의 최소화, 세장비의 향상, 진원도, 진직도 등 형상 정밀도의 개선이 중요하며 전해 밀링에서는 가공 갭의 예측과 이를 고려한 공구 전극

경로의 생성, 표면 거칠기 등 표면 품질의 향상이 중요한 연구 대상이다. 본 연구에서는 구연산 전해액에서 직경 10 μm의 텅스텐 미세 전극을 이용하여 스테인레스 스틸에 진직도가 높고 크기가 작은 미세 구멍을 가공하고, 미세 공구 전극의 이송을 통한 전해 밀링의 가능성을 살펴보았다. 또한, 미세 전해 가공에서 나타나는 모세관 현상, 전극 단락에 의한 공구 적열 파괴, 구멍 내벽에 형성되는 미세 표면 구조 등에 대해 고찰하였다.

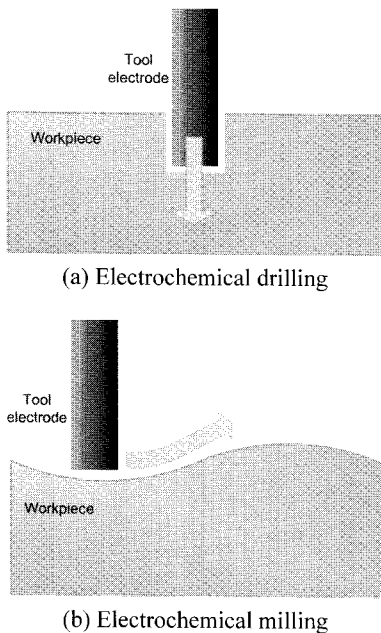


Fig. 1 Schematics of electrochemical drilling and milling

2. 구연산에서 스테인레스 스틸의 전해 특성

구연산은 대표적인 유기산으로 식물의 씨나 과즙에 많이 함유되어 있으며, 인체에 유익하여 음료의 향신료, 첨가제로 널리 사용된다.⁴ 산업적으로는 금속의 산화방지, 표면 세정, 도금 공정에 이용되며 구리의 CMP에서 복합제로 사용되어 표면 거칠기를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 산성 전해액으로서 구연산은 전극표면이나 전해액 내부에 불용성 침전물을 생성시키지 않는 특성을 갖는다. 본 연구에서는 99.5% 이상 순도를 갖는 무수 구연산(C₆H₈O₇)을 증류수에 용해시켜 전해액으로 사용하였다.

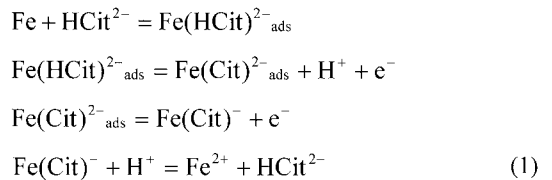
스테인레스 스틸은 내부식성이 강해 기계 부품, 주방 용기 등에 광범위하게 사용되고 있다. 합금

성분에 따라 페라이트계, 오스테나이트계, 마르텐사이트계 등으로 구분되며 본 연구에서는 내부식성 및 성형성이 좋고 강도가 우수한 오스테나이트계 SS 304를 공작물로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 SS 304의 화학적 조성은 표 1과 같다.

Table 1 Chemical composition of SS 304

Element	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
Wt. %	18.19	9.04	0.04	0.65	1.05	0.03	0.003	Bal.

SS 304를 전해 가공하기 위해서는 합금 성분인 Fe와 Cr, Ni을 전해 용출시켜야 한다. 스테인레스 스틸에서 Cr은 공기 중의 산소와 쉽게 결합하여 표면에 치밀한 Cr 산화막을 형성하여 부식을 방지한다. Cr은 용해 시 3가와 6가의 2가지 안정한 산화 상태를 갖게 되어 구연산 음이온과 복합체를 쉽게 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한 pH 6 이하의 산성 용액에서 Ni가 용해되는 것으로 보고되고 있으며 Ni²⁺는 구연산과 안정한 복합체를 형성하게 된다.^{8,9} 구연산 수용액에서 Fe는 식 (1)과 같은 화학반응을 통해 용해된다.¹⁰



3. 텅스텐 미세전극을 이용한 전해 가공

미세 전극의 직경이 작아지면 전해 가공 시 생성되는 수소나 산소 기포에 의해 공구 전극이 흔들리게 되고 과도한 기포 발생은 형상 정밀도를 저해하는 요인으로 작용한다. 본 연구에서 사용된 미세 전극은 Nilaco사의 직경 10μm 텅스텐 와이어이며, 전해 가공 실험에서 공구 전극의 길이는 1~2mm의 범위를 사용하였다. 2mm 이상으로 공구 전극의 길이가 길어지면 발생하는 산소 기포에 의해 공구 끝이 과도하게 흔들리게 되며 이러한 경우 입구부의 형상이 좋지 않았다.

Fig. 2에서 보듯이 피에조 스테이지 위에 전해 셀을 위치시켜 3축 이송 제어하며, 펄스발생기로 공구 전극과 공작물의 양단에 펄스를 인가하여 구

연산 수용액에서 SS 304 를 전해 용출시킨다. 고주파 오실로스코프와 CCD 비전시스템을 이용하여 극간 전압을 모니터링하고 전해 상태를 관찰한다. 가공된 형상은 JEOL 6400 전자주사현미경과 Zygo NewView 5000 표면거칠기 측정기를 이용하여 관찰하고 분석하였다.

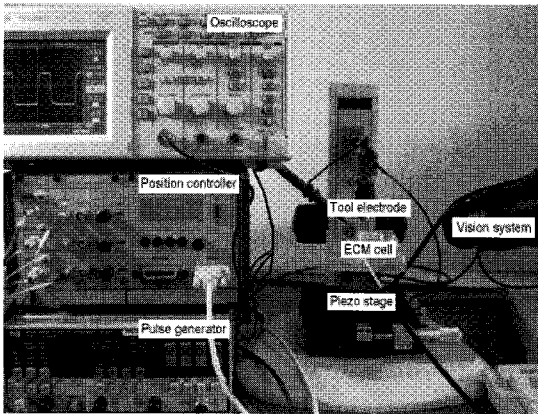


Fig. 2 Micro electrochemical machining system

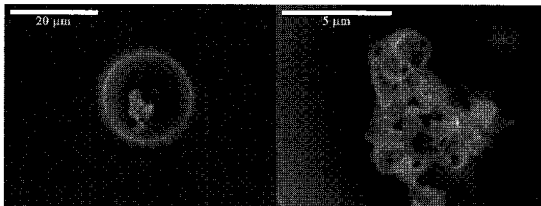


Fig. 3 Deposited metal structure under weak electric conditions

펄스 지속 시간이 300nsec 이하인 경우에는 가공 중 전기적 단락이 일어나지 않았음에도 불구하고, Fig. 3 과 같이 금속 증착물이 구멍 내부에 형성되어 공작물이 관통되지 않았다. EDS 성분 분석결과 구멍의 내부와 조성이 크게 다르지 않아 용해된 금속 이온이 외부로 배출되지 못하고 내벽에 증착되어 형성된 것으로 판단된다. 용해된 금속 이온은 전극간의 간극을 통해 외부로 원활하게 배출되어야 하며, 음극이나 양극에서 생성되는 수소와 산소에 의한 강제 대류가 금속 이온 제거의 주요 역할을 담당하는 것으로 생각된다. 그러나 전압 조건이 충분치 못하면 생성되는 기포의 양이 많지 않아 활발한 flushing 작용을 하기가 어렵게 된다. 특히 한쪽 방향으로 기포가 배출될 경우 용해된 금속 이온이 반대쪽 영역에 과다하게 쌓이

게 되고 이러한 현상이 전기장의 분포를 왜곡시켜 일부 영역에 이온이 재석출되는 전기적 조건을 형성하는 것으로 판단된다. 이러한 금속 증착물은 전극을 휘어지게 하면서 구멍 내부로의 전극 이송을 방해하여 미세 구멍 가공에 있어서 어려움으로 작용한다.

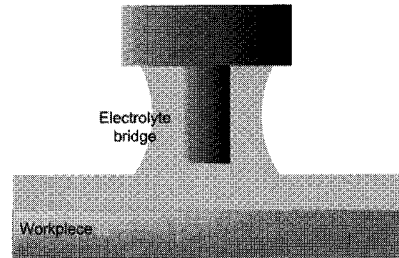


Fig. 4 Electrolyte bridge by capillary phenomenon

공구 전극의 길이가 1mm 이하에서는 Fig. 4 와 같이 전해액의 수면과 미세 전극 체결부 사이의 거리가 가까워, 모세관 현상으로 인해 전해액이 공구 체결부까지 상승하여 전해액 브릿지를 형성하게 되고 극간 전압이 강하함으로써 원활한 가공이 진행되지 않았다. 최대 전압의 크기가 13V 이상으로 커지고 공구 전극의 길이가 길어질 경우에는 Figs. 5, 6 에서 보듯이 공구 전극과 공작물의 단락시 전기저항 가열에 의해 공구 전극의 중간부가 적열되어 파괴되거나, 공구의 끝이 공작물에 눌러붙게 되는 일종의 마이크로 전기 용접 현상이 발생하였다.

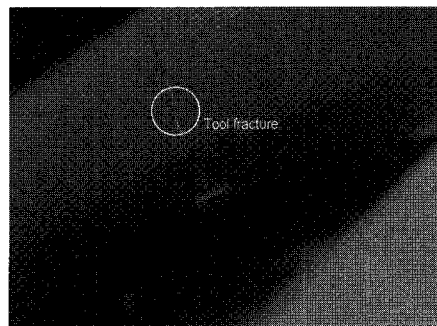


Fig. 5 Tool fracture by Joule heating

최대 전압(peak voltage)이 11.0~11.5V 이고 공구 전극 전압(off-time voltage)이 -3.5~3.0V 일 때 전극간의 단락이 발생하지 않으면서 형상이 우수한 미세 구멍이나 홈을 가공할 수 있었다. 전극의 이송

속도는 구멍 가공의 경우 0.1~0.15 $\mu\text{m}/\text{sec}$, 밀링 가공의 경우 1.0~2.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 범위가 적절하였다. 펄스의 길이는 350~380nsec 의 범위에서 가공 특성이 우수하였으며, 펄스의 주파수는 1MHz 로 유지하였다. 선행 연구 결과를 바탕으로 구연산 수용액의 농도는 0.3M 을 사용하였다.⁷

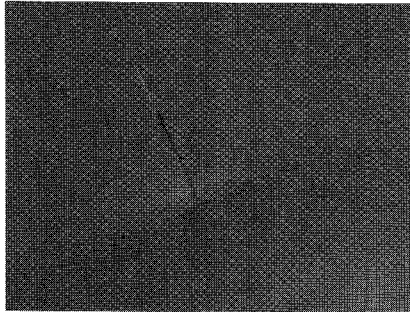


Fig. 6 Micro welding between the fractured tool and work material

4. 실험 및 결과

Fig. 7(a)는 100 μm 두께의 SS 304 에 0.1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 이송 속도로 미세 구멍을 가공한 사진이다. 입구부 직경은 37 μm 이었으며 출구부 직경은 34 μm 이었다. 전해 드릴링에 사용된 공구 전극의 길이는 1.4mm 이다. STM 텅스텐 프로브를 전극으로 사용했을 때에 비해 관통된 구멍의 크기가 작아졌으며, 테이퍼 형상도 크게 개선되었음을 확인할 수 있다.⁷ 공구의 직경을 고려할 때 가공 간극의 크기는 13 μm 임을 알 수 있다. Fig. 7(b)는 50 μm 두께의 SS 304 에 구멍을 가공한 사진으로, 입구부 직경은 26 μm 이며 출구부 직경은 23 μm 이다. 따라서, 가공 간극은 8 μm 이며 A/R 은 2 에 해당한다. Fig. 7 의 실험 결과를 볼 때 인가된 펄스 조건이 완벽한 전해 국부화 조건이라고 볼 수 없으나, 펄스의 길이가 더욱 짧아지게 되면 구멍이 관통되지 않는 문제가 발생하였다. 이러한 원인은 가공 간극이 작아질 경우 용해된 금속 이온이 확산이나 대류에 의해 구멍 밖으로 배출되기가 어려우며, 동시에 구멍 내부로의 새로운 전해액 공급도 원활하지 않기 때문이다.

Fig. 7(b)의 SEM 사진에서 일반적인 전해 가공에서의 매끄러운 표면 형상과는 다른 미세 구조들이 관찰되었다. Fig. 8 의 확대 사진에서 보듯이, 구멍 내벽에 직경 200nm 정도의 미세 분화구 구조

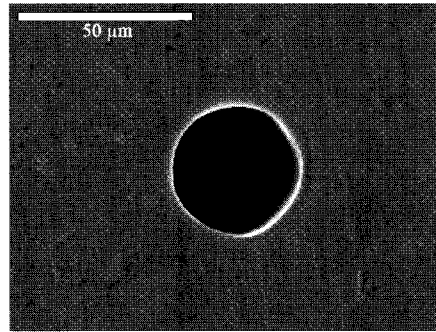


Fig. 7(a) Micro hole of ϕ 37 μm drilled on 100 μm thick SS 304 plate. 380 nsec pulse duration, 1MHz, 11.4V peak voltage, -3.2V off-time voltage and 0.1 $\mu\text{m}/\text{s}$ feed speed

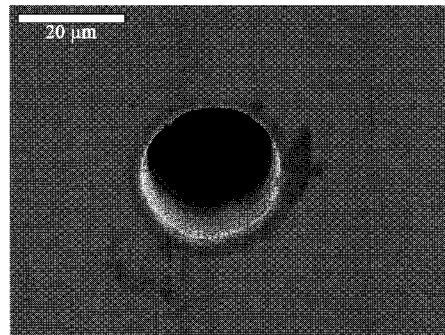


Fig. 7(b) Micro hole of ϕ 26 μm drilled on 50 μm thick SS 304 plate. 380nsec pulse duration, 1MHz, 11.2V peak voltage, -3.2V off-time voltage and 0.15 $\mu\text{m}/\text{s}$ feed speed

들이 형성되었음을 알 수 있다. 큰 분화구 안에 작은 분화구들이 형성된 이중 분화구 구조를 나타내고 있다. 이는 오스테나이트계 스테인레스 스틸의 입계 부식(intergranular corrosion)과 공식(pitting corrosion)이 동시에 발생하여 형성된 구조로 생각해 볼 수 있다. SS 304 의 경우 0.15M 이하의 염산 용액에서 입계 부식과 벌집 모양의 움푹 패인 미세 구조들이 관찰된다.¹¹ 입계의 경우 내부에 비해 상대적으로 Cr 의 함유량이 적어 부식에 취약하다. 따라서, 가공 갭이 작아 전해액의 공급이 원활하지 않을 경우 구멍 내부에서 전해액 농도가 떨어져 Fig 8 과 같은 구조가 생성될 수 있다. 이러한 미세 분화구 구조가 Fig. 3 의 금속 증착과 동시에 발생하는 경우도 관찰되어, 용해된 금속 이온의 불균일과 기포 발생의 편향에 의한 전기장의 왜곡과 연관이 있는 것으로도 유추해 볼 수 있다. 미

세 분화구 구조들은 마치 알루미늄의 양극산화(anodic aluminium oxide)나 니오븀의 양극산화 구조와 유사하여 스테인레스 스틸에서도 유사한 현상이 발생한다는 추론이 가능하다.¹²

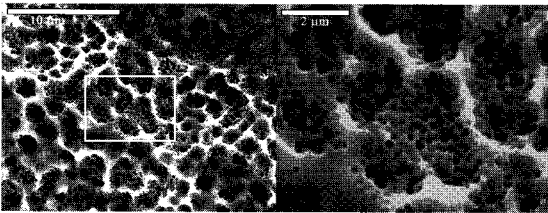


Fig. 8 Texture of the inner hole surface including nano-size pitting corrosion

Fig. 9(a)와 Fig. 9(b)는 텅스텐 미세 전극의 X, Y 축 이송을 통해 제작된 미세 사각형 그루브와 원형 그루브를 나타낸다. 깊이 2μm의 스텝으로 5회 가공하였으며, 공구 전극의 이송 속도는 1μm/sec, 공구 전극의 길이는 1.2mm이다. 사각형 그루브에서 공구 전극의 흔들림이 보이고 원형 그루브의 경우에도 형상의 왜곡이 관찰되지만, 직경 10μm 텅스텐 전극을 이용한 미세 홈 가공이 가능함을 확인할 수 있다. 미세 홈의 폭은 사각형과 원형에 관계없이 18μm로 측정되었으며 가공 간극은 4μm이다. 가공 깊이의 경우 스캔 라인을 기준으로 사각형은 8.4μm, 원형은 6.5μm로 측정되었다. 가공 깊이의 편차는 공구 전극의 초기 단락 위치의 편차에 기인하는 것으로 생각된다. 가공면의 표면거칠기 Ra는 각각 0.30μm과 0.22μm로서 선행 연구에 비해 좋지 않으나 전기적 조건을 완화시키고 이송 속도를 늦춘다면 개선될 것으로 판단된다.^{5,7}

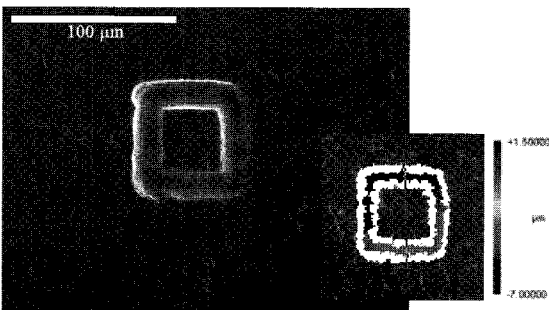


Fig. 9(a) Micro square groove with 18μm width and 8.4μm depth. 380 nsec pulse duration, 1MHz, 11.2V peak voltage, -3.2V off-time voltage and 1μm/s feed speed

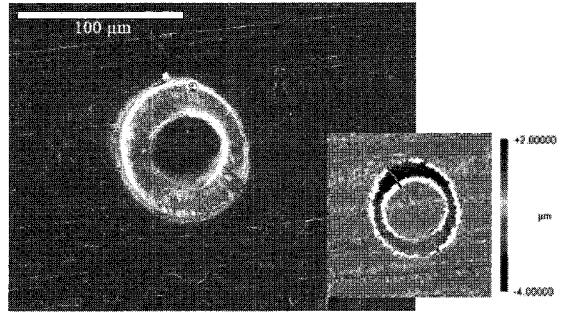


Fig. 9(b) Micro circular groove with 18 μm width and 6.5μm depth. 380nsec pulse duration, 1MHz, 11.2V peak voltage, -3.2V off-time voltage and 2m/s feed speed

Fig. 10은 미세 전극의 이송을 통하여 SS 304에 손바닥 형상을 가공한 사진이다. 손바닥의 길이와 폭은 각각 80μm과 65μm이다. 전극의 이송 속도는 1μm/sec이며 3μm 스텝으로 2회 가공하였다. 스캔 라인을 기준으로 가공 깊이는 8.0μm이며, 가공면 표면거칠기 Ra는 0.32μm이다. 손가락 형상을 포함하여 가공된 형상이 비교적 뚜렷함을 볼 수 있다. 이로부터 직경 10μm의 미세 전극의 이송을 통하여 복잡한 형상의 전해 밀링 가공이 가능함을 확인할 수 있다.

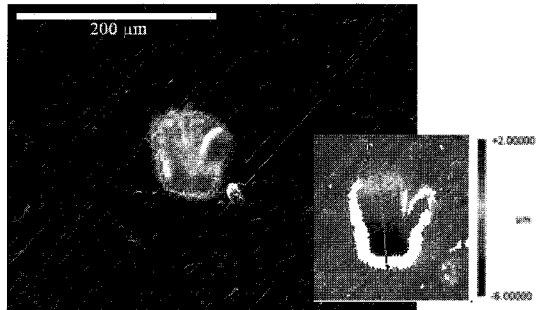


Fig. 10 Micro hand pattern fabricated by electrochemical milling. 380nsec pulse duration, 1MHz, 11.2V peak voltage, -3.2V off-time voltage and 1 μm/s feed speed

Fig. 11은 가공 후의 텅스텐 미세 전극의 형상을 나타낸다. STM 프로브를 이용한 전해 실험에서도 언급했듯이 용출 금속이나 탄소 등이 공구 전극에 증착되지 않았으며, 간혹 다공성 구조의 텅스텐 산화물이 공구 전극에서 관찰되었다.⁷ 다공성 구조의 산화물에 의한 Fig. 8의 구멍 내벽 크레이

터 발생 가능성을 생각해 볼 수 있으나, 공구 전극이 가공 중 계속 이송된다고 보았을 때 연관성은 높지 않은 것으로 판단된다.

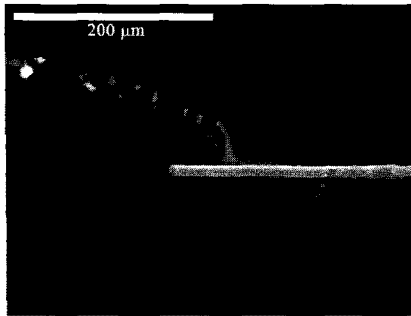


Fig. 11 Tungsten microelectrode after machining

4. 결론

직경 10 μm 의 텅스텐 미세 전극을 이용하여 스테인레스 스틸에 미세 구멍과 홈, 삼차원 형상 구조를 가공하였다. 0.3M 구연산 전해액에서 최대 전압 11.0~11.5V, 오프 타임 전압 -3.5~3.0V, 펄스 주파수 1MHz 와 펄스 지속 시간 350~380nsec 의 조건에서 가공된 미세 구조물의 형상이 우수하였다. 두께 100 μm 와 두께 50 μm 의 SS 304 판에 각각 직경 37 μm 와 직경 26 μm 의 진직도가 우수한 미세 구멍을 가공하였다. 공구 전극의 X, Y 방향 이송을 통하여 홈의 폭이 18 μm 인 사각형과 원형 그루브를 가공하였다. 또한, 전해 밀링을 통하여 길이와 폭이 각각 80 μm 과 65 μm 인 손바닥 형상을 SS 304 판 위에 가공하였다. 고전압하에서 공구 전극의 길이가 길어질 때 미세 전극의 적열 파괴와 마이크로 용접 현상이 관찰되었으며, 공구 길이가 짧아질 때는 모세관 현상이 일어나 원활한 전해 작용을 방해하였다. 미세 전극 사용 시 과도한 기포의 발생은 공구 전극을 흔들려 가공성에 좋지 않은 영향을 주지만, 용해된 금속 이온의 배출과 새로운 전해액을 구멍 내부로 공급하는 긍정적인 역할도 동시에 수행한다. 300nsec 이하의 펄스 조건에서는 구멍 내부에 금속이 증착되어 공구 전극의 진행을 방해하였으며, 이는 용해된 금속 이온의 배출이 용이하지 못하여 전기장의 분포가 왜곡되어 나타난 결과라 생각된다. 가공 조건에 따라 구멍 내벽에 점 부식을 포함한 미세 분화구 구조가 관찰되었으며, 이는 좁은 간극에서의 이온 공급의 어려움 또는 전기장의 편향 현상과 연관된 것으로

보이나, 보다 정확한 원인 규명을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

후 기

이 논문은 2008 년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-331-D00041).

참고문헌

- Schuster, R., Kirchner, V., Allongue, P. and Ertl, G., "Electrochemical Micromachining," Science, Vol. 289, No. 5476, pp. 98-101, 2000.
- Kirchner, V., Cagnon, L., Schuster, R. and Ertl, G., "Electrochemical Machining of Stainless Steel Microelements with Ultrashort Voltage Pulses," Applied Physics Letters, Vol. 79, Issue 11, pp. 1721-1723, 2001.
- Rajurkar, K. P., Levy, G., Malshe, A., Sundaram, M. M., McGeough, J., Hu, X., Resnick, R. and DeSilva, A., "Micro and Nano Machining by Electro-Physical and Chemical Processes," Annals of the CIRP, Vol. 55, Issue 2, pp. 643-666, 2006.
- 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, Vol. 20, No. 8, pp. 213-220, 2003.
- Kim, B. H., "Taper Reduction by Disk-type Electrode in Micro Electrochemical Machining," Ph. D. dissertation of Mechanical Engineering on Seoul National University, 2005.
- Park, M. S., "Micro Electrochemical Machining Using Multiple Tool Electrodes," Ph. D. dissertation of Mechanical Engineering on Seoul National University, 2007.
- Ryu, S. H., "Micro Electrochemical Machining of Stainless Steel Using Citric Acid," Journal of the Korean Society of Precision Engineering, Vol. 25, No. 3, pp. 134-140, 2008.
- Lambrou, P. S., Christou, S. Y., Fotopoulos, A. P., Foti, F. K., Angelidis, T. N. and Efstathiou, A. M., "The Effects of the Use of Weak Organic Acids on the Improvement of Oxygen Storage and Release

- Properties of Aged Commercial Three-way Catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 59, Issues 1-2, pp. 1-11, 2005.
9. Zelenin, O. Y., “Interaction of the Ni²⁺ Ion with Citric Acid in an Aqueous Solution,” *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 33, No. 5, pp 346-350, 2007.
 10. Chu, C. M. and Wan, C. C., “Effect of Citric Acid as a Chelating Agent on Anodic Behaviour of Pure Iron with Potentiostatic and Cyclic Voltammetry Methods,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 33, Issues 3-4, pp. 189-196, 1993.
 11. Li, L. F., Caenen, P. and Celis, J. P., “Effect of Hydrochloric Acid on Pickling of Hot-rolled 304 Stainless Steel in Iron Chloride Based Electrolytes,” *Corrosion Science*, Vol. 50, Issue 3, pp. 804-810, 2008.
 12. Choi, J. S., Lee, J. K., Lim, J. H. and Kim, S. J., “Technology Trends in Fabrication of Nanostructures of Metal Oxides by Anodization and Their Applications,” *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, No. 3, pp. 249-258, 2008.