

스테인레스강의 폴리싱에 미치는 전해질 플라즈마 영향

이완호** · 김종률* · 김상권* · 김상호** · 김성완**

*한국생산기술연구원 열표면기술연구부

**한국기술교육대학교 신소재공학과

Study of Parameters of the Plasma Electrolyte Polishing on the Stainless Steel

W. H. Lee**, J. R. Kim*, S. G. Kim*, S. H. Kim**, S. W. Kim**

*Plasma Enhanced Technology Development Team, Production Technology Center, KITECH

**Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Chungjeolro 1800, Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan 330-708, Korea

Abstract The feasibility of plasma electrolytic polishing technology of stainless steel was examined. The results show that austenitic stainless steel can be polished clearly using potentiostatic regimes with various concentration of ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) solution above certain initial temperature. The equipment and deposition produces for polishing process are described and the effect of processing parameters on the characterizations polished-samples has been investigated.

(Received July 13, 2009; Accepted July 21, 2009)

Key words: plasma electrolyte polishing, stainless steel, ammonium sulfate

1. 서 론

전해질 플라즈마 연마기술(Plasma Electrolytic Polishing)(PEP)은 전해질 수용액에 전압을 인가하게 되면 양극 주변에 발생하는 가스기포층에 높은 전압이 발생하여 전해질 속의 이온화된 입자들이 플라즈마 기포층을 만들어 제품의 표면층 산화와 제거가 동시에 일어나 금속의 표면을 세척하거나 폴리싱하는 비교적 새로운 기술이다[1]. 화학연마나 전해연마에 비해 공정이 단순하고 약알카리 전해질이 주로 이용되므로 환경친화적이어서 주목 받는 신기술이나 아직 연마 기구 및 원리 등이 잘 알려져 있지 않아 응용이 제한되어 왔다.

전해질 플라즈마 연마의 원리는 전해연마나 화학연마와 같이 요철을 가진 소재 표면의 철(凸) 부분이 먼저 전해질에 용해되면서 기포가 발생하고, 용해된 이온과 전해질 이온이 Fig. 1과 같은 증기가스층(Vapor-Gaseous Envelope, VGE)을 형성하여 순간적으로 가열된 표면의 철(凸)부에 박막산화층을 만들

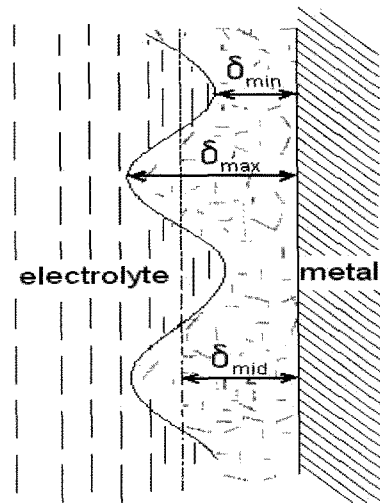


Fig. 1. Vapor-Gaseous Envelope model [3].

고 또한 기포가 높은 에너지를 갖고 표면에 충돌하여 철(凸)부에서 떨어져 나감으로 표면 평탄화가 진행되어 전해연마와 같은 원리로 폴리싱이 이루어진다고 이야기되고 있지만, 아직까지 정설은 없다[2].

†E-mail : kimsw@kitech.re.kr

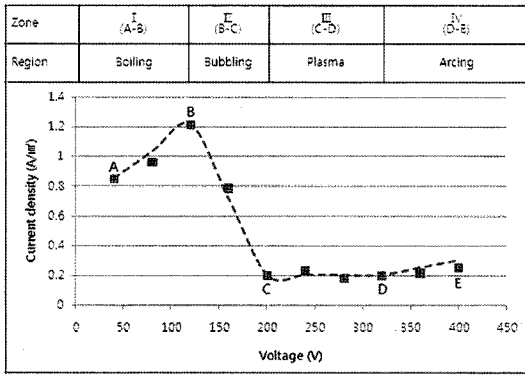


Fig. 2. Voltage - Current density curve in PEP.

Fig. 2는 인가전압에 따른 전류밀도의 변화이다. 실험을 통해 얻은 결과로 전류밀도의 변화를 예상할 수 있다.

Zone I에서 전압이 인가되면서 수용액 전해질 속에 담긴 양극 시편과 음극 전해조 사이 전하의 이동이 일어나게 된다. 이 때, 열이 발생하면서 전해질의 온도가 상승하기 시작한다. 전해질 속의 물분자가 수소이온(H⁺)과 수산화이온(OH⁻) 형태로 각각 음극과 양극으로 이동한다. 지속적으로 전압을 인가함에 따라 전류는 비례적으로 증가하는 형태를 보인다. 전압이 더 높아지면서(Zone II) 양극의 시편 표면에 흡착되어 있던 수산화이온의 산화반응으로 양극 표면에서 산소가 발생하고, 수소는 이온화 된 형태로 용액에 남게 된다. 기포는 요철을 가진 표면의 철(凸)부와 충돌하여 철(凸)부로부터 용출이 일어난다. 표면에 산소이온이 완전히 제거되지 않으면 피팅(Pitting)

이나 부식의 원인이 된다. Zone II에서 생성된 산화막의 영향으로 전압이 증가하여도 전류는 감소하게 된다. Zone II의 일정 전압 이상이 되면 Zone III에서 시편에서 용출된 이온이 전해질 중의 이온과 반응하여 일정한 증기가스층을 형성하여 미세한 기포가 높은 에너지를 갖고 표면에 충돌하여 철(凸)부에서 떨어져 나감으로 표면의 평탄화가 진행된다. 증기가스층의 저항으로 인해 Zone III에서 전압을 올려도 전류가 일정해진다. 더 높은 전압의 Zone IV에서 증기가스층이 파괴되어 다시 전류는 상승하고 이크가 발생한다.

본 연구에서는 공업적으로 전해연마가 널리 적용되는 스테인레스 합금에 대해서 전해질 플라즈마 기술의 적용을 위해 공정변수에 따른 특성조사를 통해 전해질 플라즈마 기구와 공정 최적화를 시도하였다

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 316 스테인레스강을 10 mm × 50 mm × 1.5 mm 크기로 절단하여 어머니 페이퍼로 면을 연마하여 평균조도(R_a) = 0.3 μm로 준비하였다. 일정온도(70°C)로 예열된 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)을 전해질로 준비하였고, 전해질 초기온도, 황산암모늄 농도, 플라즈마 전원의 전압, 직류형태 및 주파수를 변수로 실험을 실시하였다. 시험편은 전원의 양극(Anode)에 연결하였고, 음극(Cathode)은 일정면적을 유지하도록 스테인레스로 제작된 전극을 이용하여 욕조에 담가 놓은 채 반응을 시작하였다. 장비의 사진

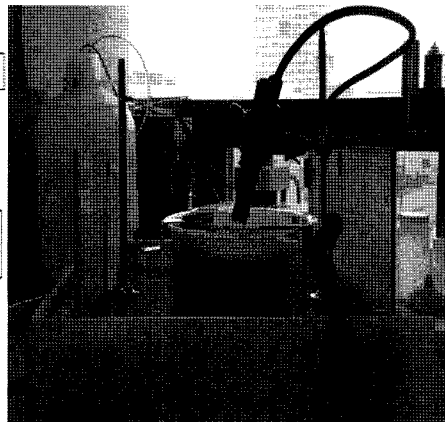
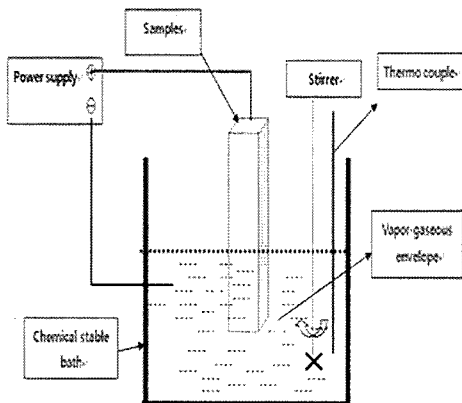


Fig. 3. 실험 장비 도식도 및 사진.

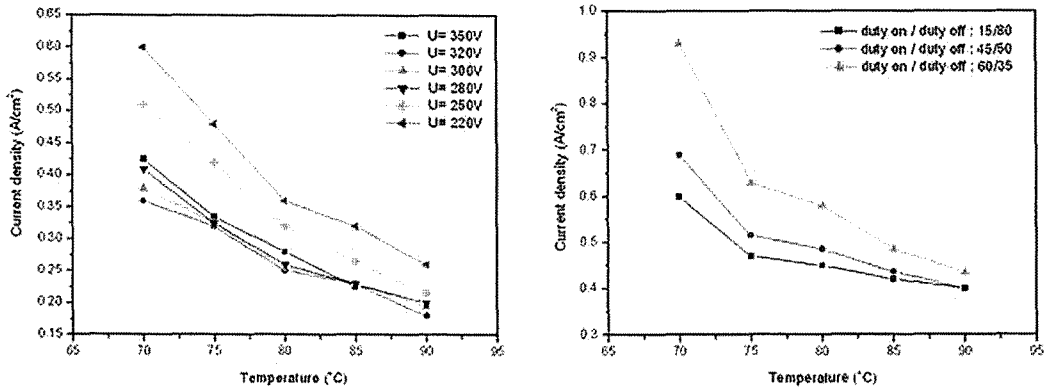


Fig. 4. The dependence of current density on temperature (a) Various DC voltage (b) Various duty time.

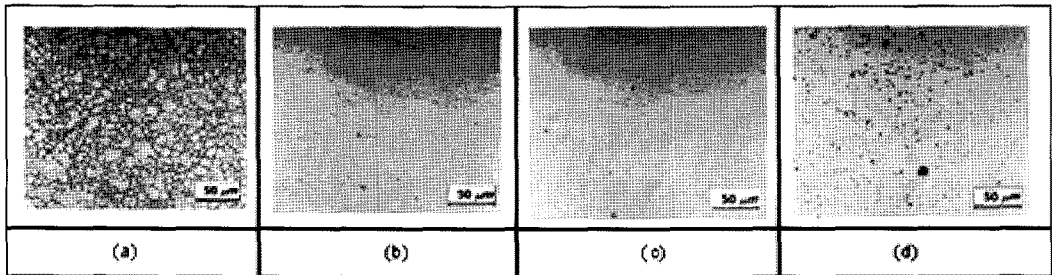


Fig. 5. The morphology of surface at various concentration (a) after polishing 45 seconds (b) 2% (c) 3.5% (d) 5%.

및 도식도는 Fig. 3과 같다. 전압의 인가는 단극전원(Unipolar)과 펄스전원(Pulse) 형태의 전압을 인가하였고, 이때 주파수를 5 kHz에서 20 kHz까지 5 kHz 씩 올려가며 변화시켰다. 이때 Pulse인가는 인가시간과 비인가 시간의 비를 각각 50:45로 일정하게 하였다. 처리시간은 총 4분간 실시하였다. 공정이 끝난 후, 시편은 물에 세척한 후 온풍으로 건조시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전해질 온도가 전류밀도에 미치는 영향

Fig. 4는 펄스전원에서 전해질의 온도에 따른 각각의 인가전압과 인가시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타내었다. 시편이 초기온도에서 전류밀도가 최대가 되는 것을 볼 수 있었으며, 온도가 증가함에 따라 전류밀도의 수치는 점차 떨어진다. 이것은 낮은 온도에서 안정적인 증기가스층을 발생시키고 유지하기 위해서는 플라즈마 형성에 더 많은 에너지가 필요하기 때문이라고 이해 할 수 있다. 온도가 상승함에 따라

전해질로 둘러싸인 시편의 표면은 열을 얻고, 이 열은 다시 전해질로 전달된다. 그 결과 활발한 이온화로 증기가스층이 두꺼워지면서 전기저항은 증가하게 되어 플라즈마 안정화에 미치는 전류는 떨어지게 된다.

직류방식과 비교하면, 펄스방식에서 더 높은 전압이 필요하다. 하지만 시간이 길어지면 전압은 낮아진다. 전력밀도를 고려한다면, 펄스방식이 더 효율적임을 알 수 있다.

3.2 전해질 농도가 연마표면 생성에 미치는 영향

전해질의 농도의 따른 시편 표면의 현미경 조직 상태 변화는 Fig. 5와 같다. 초기단계(Fig 5a)에서 표면은 산화막의 타원형 결정입과 입계를 갖는다. 전해질의 농도가 증가함에 따라, 표면조도는 감소한다. 그러나 전해질 농도 5%에서는 기포의 충격에 의한 피팅(Pitting)과 부식을 볼 수 있었다(Fig. 5d). 펄스 전원을 이용하여 인가전압 300 V에서 전해질의 농도 3.5%일 때 PEP에 의한 최적의 조건을 확립할 수

있었다. 여기서 양극의 표면 반응을 살펴보면, 시편의 표면에 기포 발생 후 전하의 이동에 의해 산화막이 형성되고(zone I~zone II), 기포막 내에서 전압이 상승하며 마이크로 아킹이 일어나며 산화막에 에너지가 공급 면에서 이탈되며 연마가 일어나게 된다.

전해질이 낮은 농도에서 산화층의 형성 속도는 작고, 제거/연마의 속도 역시 작아진다. 결과적으로 시편의 표면은 완전히 제거/연마되지 않고, 표면조도는 높아진다. 전해질의 농도가 증가함에 따라 산화층은 두꺼워지고, 역화적인 힘도 증가하여 양극에서 용해가 함께 일어난다. 표면에서의 피팅(Pitting)이나 기공은 깨끗하게 제거되었다(Fig. 5c). 이 때, 산화막이 형성되는 속도와 시편의 표면이 제거되는 속도는 일치한다. 그러나 농도가 더 증가하면 전해질의 활동도가 커져 양극에서의 용해도가 증가한다. 전해질 농도 5%에서 표면은 피팅(Pitting) 또는 기공이 관찰된다. 이것은 증기가스층 속의 산화층의 두께가 농도에 따라 차이가 생기고 마이크로 아크 발생 시 그 힘의 크기가 다른 것에서 설명이 가능하다.

3.3 인가시간 및 주파수가 연마표면 생성에 미치는 영향

Fig. 6은 펄스방식에서 인가시간 변화에 따른 결과이다. 인가시간이 짧을 경우는 시편 표면이 깨끗하게 연마 되었고, 인가시간이 증가함에 따라 시편의 표면은 부식이 일어나거나 기공이 형성되었다고 판단된다. 본 실험에서는 인가시간과 비인가 시간의 비가 50 : 45일 때, 가장 깨끗한 표면을 확인 할 수 있었다.

인가시간의 변화에 따라 전원공급이 일어나는 동안에는 양극과 전해질 사이에 전하의 대전 및 전위차로 인해 산화막과 부식이 동시에 발생하고, 비인가 시간에는 부식이 지속되고 산화막의 형성은 멈추게

된다고 생각 할수 있다.

전압을 지속적으로 증가시키면, 양극(+)은 OH⁻, H⁺ 이온과 수증기로 이루어진 연속적인 증기가스층으로 둘러싸이게 된다. 시간이 지날 수록 시편의 표면에서 증기가스층의 불안정한 상태가 유발되고, 시편의 위쪽부터 이러한 불안정한 증기가스층 내부가 Zone I과 Zone II의 과정을 거치게 된다. 이 때, Zone II에서 발생한 기포는 시편의 표면 전체로 퍼지게 된다. Zone II까지 걸쳐 형성된 산화막은 마이크로 아크를 유발 및 활성화 이온의 Zone I, II 영역으로 표면의 불순물이나 기계적 요철층이 대체로 제거된다. 인가시간 제어에 있어서 비인가 시간이 길면 시편 표면의 기포 발생 후 마이크로 아킹단계가 너무 빨리 유발되면 시편 표면의 온도는 떨어지게 되고 전하의 반응성이 낮아져 연마효과가 떨어지게 된다. 반면 증기가스층이 지속적으로 발생하는 인가시간이 너무 길게 되면 역동적인 진동 및 충분한 전하의 활동성에 의해 전해질 온도가 상승하여 반응성이 증가하고 이로 인해 표면에 기공이나 부식이 발

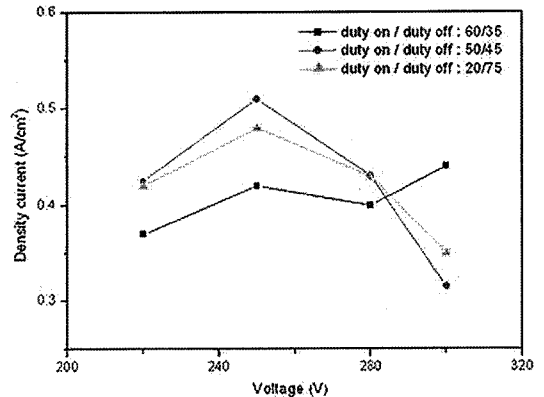


Fig. 7. The dependence of current density on duty time at various voltages (at frequency 10 KHz).

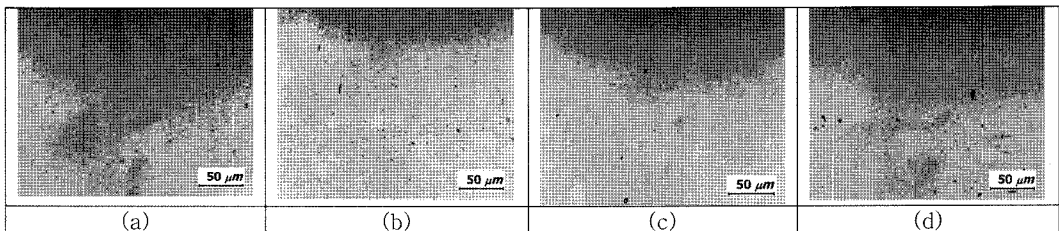


Fig. 6. The dependence of the morphology of surface on Duty on time/Duty off time (a) 20/75, (b) 40/55, (c) 50/45, (d) 60/35.

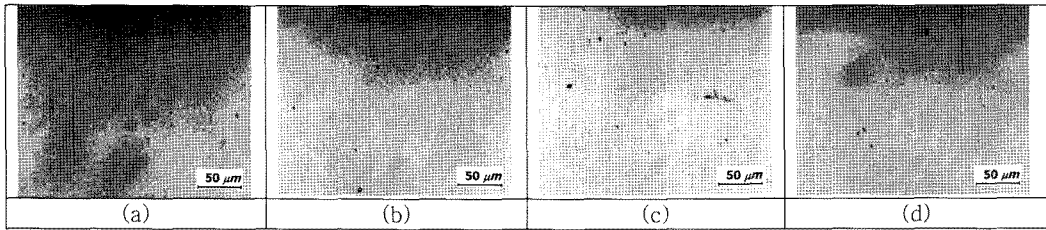


Fig. 8. The dependence of the morphology of surface on frequency (a) 5 kHz, (b) 10 kHz (c) 15 kHz (d) 20 kHz.

Table 1. The comparison on main parameters of DC and pulse unipolar voltage mode

Mode		J (A/cm ²)	Q (W/cm ²)	h (μm/min)	R _a (μm)
DC mode	min	0.15	45	1.25	0.06
	max	0.65	160	4.5	0.3
Unipolar mode	min	0.28	10	0.9	0.079
	max	1.05	78	3.8	0.158

생한다.

전해 플라즈마 공정의 핵심은 에너지 손실은 최소화, 연마효율을 최대로 얻는 것이다. 그러므로 제거/연마의 조합의 비율과 에너지 손실을 극대화시킬 수 있는 최적의 조건을 얻어야 한다. 일정 주파수에서 전압의 인가시간 제어에 의한 이러한 에너지 절감이 가능함을 살펴 보고자 10 kHz의 주파수에서 전압과 효율시간에 대한 실험을 실시하였다(Fig. 7). 일정한 주파수에서 250 V 이상의 높은 전압과 짧은 인가시간에서 전류밀도가 낮아지면서 필요전력도 적은 것으로 확인되었다.

반대로 인가시간은 고정하고 주파수만을 변화시켜 실험을 실시하였다(Fig. 8). 결론적으로 표면형태는 주파수에는 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

오스테나이트 계 스테인레스 강 of 최적화 연마를 위해 전해질 플라즈마 연마기술(PEP)을 사용한 결과 4단계(zone I~zone IV)의 반응이 표면에서 거의 동시에 일어나면서 연마가 수행되는 것을 알았다. 특히, 전해질 내에서 초기 산화 반응과 이후 연속적 기포층 형성 후 마이크로 아크 단계에 의한 연마과정에

있어서 전해질 온도와 전해질 농도, 전원 장치에 의한 인가시간과 비인가시간의 비가 큰 변화를 가져올 수 있었다. 반면 주파수는 면의 연마에는 차이를 보이지 못했지만 일정 주파수 내에서 전압 인가 여부를 결정하는 요인으로 작용, 전해질의 온도 유지에는 영향을 미치는 인자인 것으로 추정된다.

본 연구를 통해 전원의 펄스 여부, 전류밀도 변화와 이에 따른 열량변화 그리고 얻어진 조도 변화를 Table 1과 같이 정리하였다. 펄스 전원을 사용하면, 연마 시 온도유지가 가능하고, 이로 인해 깨끗한 표면과 절반의 에너지만으로 연마가 가능한 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey : Surf. and Coat. Tech., **122** (1999) 73-93.
2. D. I. Slovetsky, S. D. Terentyev, V. G. Plehanov and Teplofiz : Vys. Temp., **24** (1986) 353 (in Russian).
3. 間宮富士雄, 山口 裕 共著 : 化学研磨と電解研磨 (1997) 積書店
4. S. I. Bahayeu and S. W. Kim : 2008 Spring conference of heat treatment society, KSHT, Jun. **19** (2008) 236.