



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 51, No. 6, 2018.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2018.51.6.400>

선택적 금속 전착에 대한 전해질 온도 및 전류밀도 영향분석

박찬규^a, 김성빈^a, 김영국^a, 유봉영^{b,*}

^a애니캐스팅, ^b한양대학교 재료화학공학과

(Received 13 November 2018 ; revised 27 December, 2018 ; accepted 31 December, 2018)

The Characteristics of Electrolyte Temperature and Current Density on Selective Jet Electrodeposition

Chan-Kyu Park^a, Sung-Bin Kim^a, Young-Kuk^a and Bongyoung Yoo^{b,*}

^aAnycasting, Woolim bldg. B-16th FL, 583 Yangcheon-ro, Gangseo-gu, Seoul, Korea

^bDept. of Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

Abstract

A metal 3D printer has been developed on its own to electrodeposit the localized area. Nozzles were used to selectively laminate the electrolytic plating method. To analyze the factors affecting the deposition, the stack height, thickness and surface roughness were experimentally analyzed according to the current density and the temperature of the electrolyte. Electrolytic temperature and current are electrodeposited when the deposition conditions are dominant over the etching conditions, but the thickness is kept constant. On the contrary, when the etching conditions are dominant, the electrodeposited shape is rather the etched. As a result, the uniformity of surface quality and electrodeposition rate could be improved by conducting experiments under constant conditions of electrolyte temperature and current density.

Keywords : Electrodeposition, Metal 3D Printer, Electrolytic temperature, Current density

1. 서 론

3D 프린터는 기존 금형 방식에서 구현할 수 없는 역구배 및 복잡한 형상을 원하는 형태로 빠르게 제작할 수 있는 혁신적인 방법이다 [1]. 기존의 금속 3D프린터의 경우 레이저 또는 이온빔과 같이 고온, 고에너지의 열원을 사용하여 금속소재를 소결하는 방식으로 전 세계적으로 사용되고 있으나 [2], 지나치게 비싼 장비 및 한정된 소재, 소성변형, 비등방성 조직구조 특성으로 인해 아직은 항공우주분야만 한정적으로 사용되고 선택적으로 전착하기 때문에 작은 마이크로 사이즈 시제품을 제작에 적합하

지만 벌크한 제품을 제작하기에는 어려움이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 전기화학방식을 이용하여 국부영역을 선택적으로 증착하는 방법이 제시되었다 [3]. 이러한 전기화학 도금 방식은 고품질의 금속조직과 기계적 성질의 등방성 특성을 가지고 있기 때문에, 기존 레이저 금속 3D 프린터에 비해 시제품 품질을 개선할 수 있는 있으나, 속도가 느리다는 단점을 가지고 있다. 기존의 연구된 사례를 보면 전해액의 금속이온을 메니스커스(Meniscus) 원리를 이용하여 어려움이 있다 [4]. 또한 다른 전해도금의 방식인 전기-수력학(Electro-hydrodynamic) 방식에서도 벌크한 사이즈를 제작하기에는 어려움이 있다 [5].

본 연구에서는 구리 금속이온이 포함된 전해액 탱크를 순환시켜 단면적이 일정한 노즐을 적용하면서 선행 연구보다 큰 사이즈, 밀리미터 사이즈의 제

*Corresponding Author: Bong-Young Yoo
Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea
Tel: +82-31-400-5229 ; Fax: +82-31-417-3071
E-mail: byyoo@hanyang.ac.kr

품을 전착시키는데 있어 영향을 끼치는 전도도와 관련 있는 온도, 전류 밀도와 관련 있는 전류의 세기에 대해서 분석하여 적층 속도와 표면 품질의 연관성을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 전해액 구성

전해액은 황산구리(CuSO₄) 0.7 mol/L, 황산(H₂SO₄) 1mol/L, 염소(Cl⁻) 50ppm을 혼합하여 실험에 사용하였다.

2.2 실험장비 구성

제안된 실험 환경은 크게 노즐의 이동을 위한 기구부와 전해액의 순환을 위한 전해액 순환부, 그리고 제어부로 이루어져 있다. 먼저 기구부는 노즐의 3축 이동을 위해 XY축의 정밀 스테이지(미스미, XMPTG725-L-N), Z축의 정밀 스테이지(미스미, ZCVLC650-1-N-G-N)가 포함되며 이를 동작시키는 스테핑 모터와 모션 컨트롤러(위칸, WIMC CLX4)

Table 1. Electrochemical bath compositions and physical characteristics

Copper Sulfate	0.7 M
Sulfuric acid	1.0 M
Chloride	50 ppm
Density	1.164 g/cm ³
Surface tension	71.330 mN/m
Electrical conductivity	40 S/m
Viscosity	1.01 mPa·s

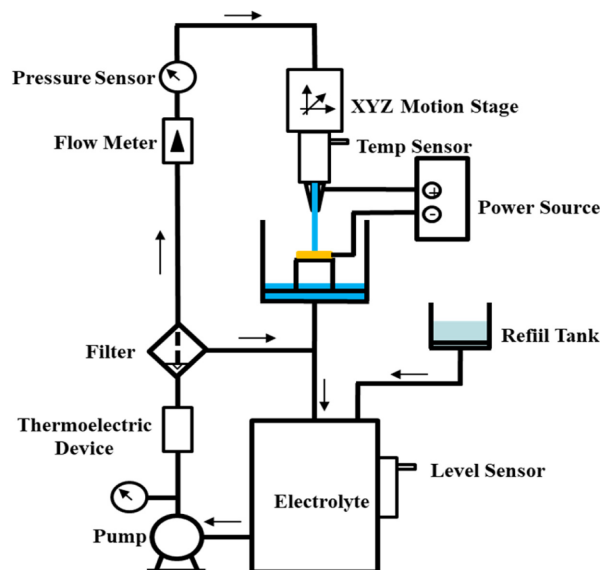
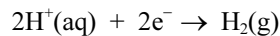
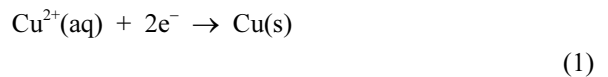


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical Nozzle system.

로 구성된다. 전해액의 순환부는 전해액과 증류수가 각각 담기는 2개의 탱크와 교반기, 전해액용 마그네틱 펌프(IWAKI, MD-70RZM), 그리고 유압조절용 레귤레이터와 노즐로 이루어져 있다. 전해액에 DC전원을 공급하기 위해 정밀 소스 전원공급장치(Keysight, B2901A)가 연결되어 있으며 탱크 온도조절을 위한 탱크 히터, 노즐온도조절을 위한 온도조절장치와 이 모듈을 제어하는 PC 및 동작패널로 실험환경이 구성되어 있다. 이 실험을 위해 자체 제작한 장비의 개략도는 그림 1과 같이 구성되어 있다.

2.3 인자별 실험

실험의 전해액은 노즐을 통해 공급되며 유압은 노즐 앞단에서 레귤레이터를 통해 조절된다. 노즐에서 나오는 전해액은 양극-음극 극간거리 15 mm를 지나 구리기판에 충돌하며 이 때 노즐을 양극으로, 기판을 음극으로 하여 정전류를 인가 시 전해액 속의 구리이온 C²⁺ 이온에서 전자를 받아 Cu로 바뀌어 기판에 전착되고 동시에 수소이온 2H⁺도 전자를 공급받아 수소기체 H₂로 변하게 된다. 이 두 가지 화학반응은 모두 음극인 기판에서 발생하며 반응식은 아래와 같다.



기본적인 적층되는 양은 패러데이 법칙에서 유도되며 이는 하기의 질량 관계를 가지고 있다 [6].

$$m = \frac{I \times T \times A}{F \times v} \tag{2}$$

여기서, *m*은 적층된 금속의 무게(weight), *I*는 패러데이 전류(faradaic current), *t*는 패러데이 전류가 흐르는 시간(faradaic time), *A*는 금속의 원자량(atomic weight), *F*는 패러데이 상수(faradaic constant), *v*는 원자가(valence)를 나타낸다. 이와 관련하여 전류 분포는 하기 식(3)으로 표현할 수 있다.

$$i = \frac{nF\rho_m \Delta h}{mW \Delta t} \tag{3}$$

여기서 *i*는 국부 전류 밀도(A/cm²), *n*은 전달된 전자의 수, *F*는 패러데이 상수(96,486 C/mol), *ρ_m*은 적층된 금속의 밀도(*ρ_{Cu}* = 9.65 g/cm³), *MW*는 분자량(Cu: 63.5 g/mol) 그리고 *Δh/Δt*는 성장 높이를 적층 시간으로 나눈 값이다. 전류 분포와 관련하여 문

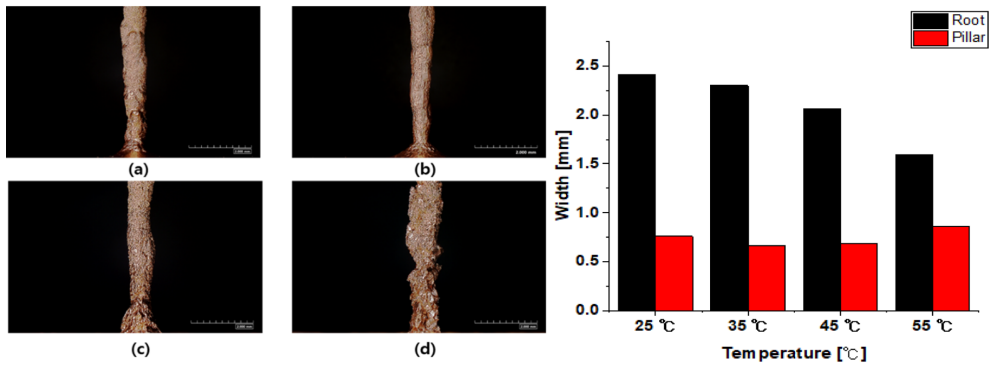


Fig. 2. Influence of electrolyte temperature on distribution of deposited layer: (Left) Surface shape(a) 25°C (b) 35°C, (c) 45°C, (d) 55°C, (Right) deposited layer height comparison.

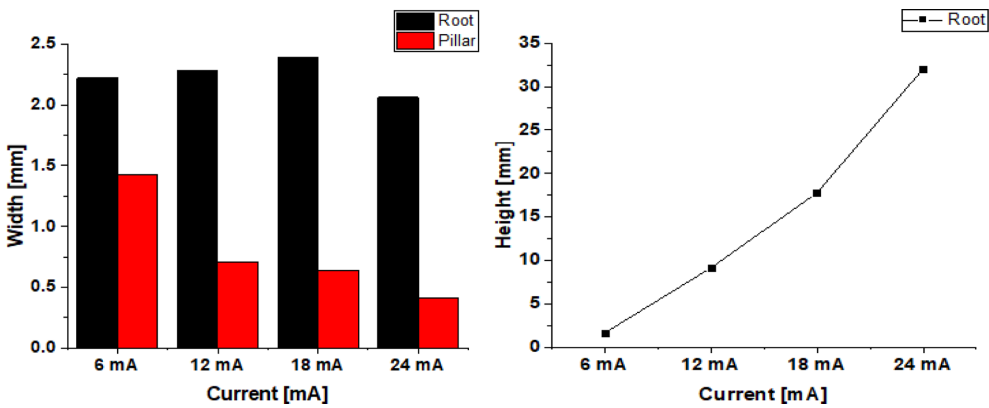


Fig. 3. Influence of applied current on distribution of deposited layer: (a) deposited layer width (b) height.

현에 따르면 하기의 식(4)으로 표현도 가능하다 [7].

$$Wa = \frac{d\eta/di}{L/k} \tag{4}$$

위 식에 Wa 는 와그너 숫자라 한다 [7]. 또한 $d\eta/di$ 는 도금 반응의 활성화 과전압(Activation overpotential)을 말하고, k 는 전해질의 이온 전도도 (Ionic conductivity)를 뜻한다. L 은 시스템의 특징적인 길이, 예를 들자면 전극의 반경을 들 수 있다. 도금 반응의 활성화 과전압이 작고(도금 반응의 전하 전달 저항 R_c 가 작고) 전해질의 전도도가 작을 수록(저항이 클수록) Wa 는 감소한다. Wa 가 작은 경우 일차 전류 분포(Primary current distribution)를 갖는다고 하고, 큰 경우 이차 혹은 삼차 전류 분포를 갖는다고 한다. 이때 높은 차수의 전류분포를 가질 때 더 높은 균일도를 얻을 수 있다.

본 논문에서는 전해액을 노즐 분사하고 전류를 인가하였을 때 노즐 부근에서 공급되는 유체가 원기둥 모양을 형성하고 기관부에 공급되는 전해액과 이를 통해 흐르게 되는 전류로 적층을 형성한다. 이때 유류는 기관과 부딪히면서 구리이온이 쌓이면서

형상이 제작되며, 이는 유동형태와 온도에 영향을 받는다. 일반적으로 용액의 전도도는 용액의 온도가 증가함에 따라 이온의 이동도와 같이 증가하며, 전도도는 보통 1°C 당 2%의 온도 대 전도율의 선형 증가를 보인다. 그렇기에 때문에 온도 상승시 전도도 상승으로 인한 빠른 적층이 가능할 것이라 예상할 수 있다.

또한 구리는 지금까지 알려진 금속 중 두번째로 높은 전기 전도율을 지니고 있다 [8]. 이론적으로 온도가 상승함에 따라 전도도가 증가하여 적층되는 속도는 빨라질 것으로 예상하였으나, 그림 2(d)와 같이 오히려 적층 높이가 감소되는 결과를 얻게 되었다. 이는 화학 평형(Chemical equilibrium)이 온도 증가시 적층 속도보다 식각속도가 우세한 조건으로 바뀌기 때문에 적층된 높이가 감소되는 것을 그림 2(right)와 같이 전해액이 고온으로 갈수록 원기둥의 하단부(Root) 또한 감소된다. 반대로 온도가 상승에 따라 전도도가 높아져 전착속도는 높아짐과 동시에 돌기 부분이 많이 생성되어 표면 품질이 저하되기 때문에 일정한 온도에서 적층하는 것이 필요하다.

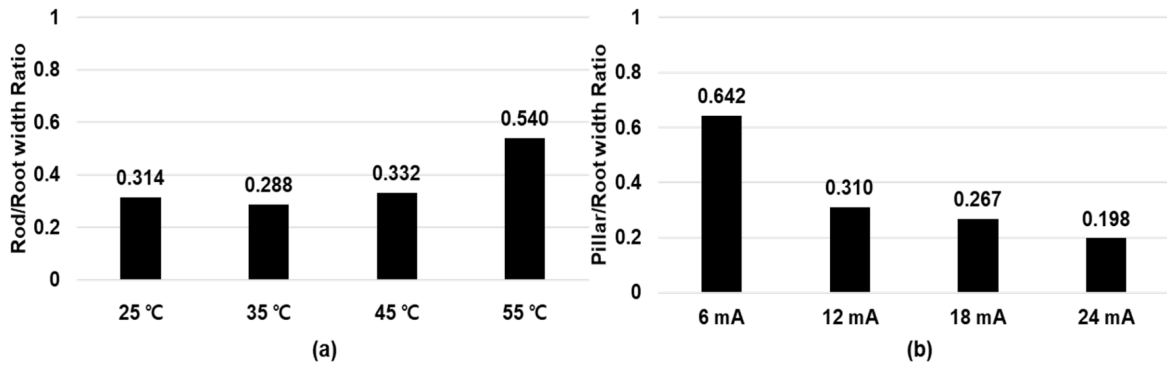


Fig. 4. Thickness aspect ratio with (a) temperature and (b) current density variation

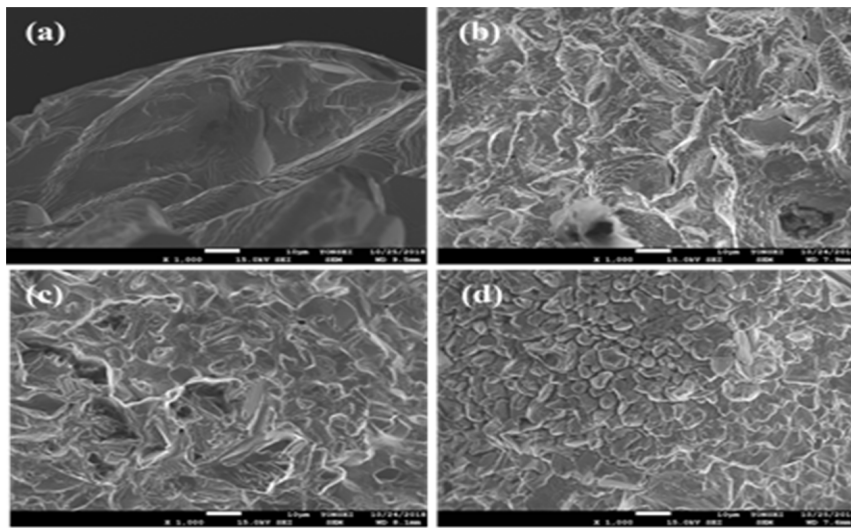


Fig. 5. SEM Images of manufactured surface texture by electrolyte temperature (a) 6 mA, (b) 12 mA, (c) 18 mA, (d) 24 mA.

온도와 함께 가장 적층에서 가장 영향을 많이 미치는 전류밀도에 대해서도 실험을 하였다. 전류밀도는 일정한 전류를 인가하면서 시간에 따른 적층 높이 및 표면품질을 비교분석 하였다. 그림 3과 같이 전류를 상승시키면 전착높이는 높아지게 된다. 이는 단위면적당 인가되는 전류의 증가로 빠르게 전착되고, 이는 극간거리가 가장 짧은 부위에 전류가 집중되어 낮은 전류일때보다 원기둥의 폭이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 6mA 조건에서와 같이 원기둥 하단의 폭은 유사하지만, 상단의 폭은 상대적으로 다른 전류의 조건보다 두께가 2~3배 높은 이유는 전착높이가 낮고 기관과 유류가 맞닿는 부분이 상대적으로 크기 때문이다. 이러한 특성은 단순히 원기둥 뿐만 아니라 2차원적인 형상을 가지는 Wall 구조에서도 유사한 결과를 보인다. 이 결과 역시 화학 평형 현상이 온도만 아니라 전류밀도에서도 결정됨을 알 수 있다.

결과적으로, 온도와 전류밀도 변화에 따라 적층

되는 원기둥 하단(Root)과 상단(Pillar)의 두께 비율을 그림 4와 같이 도시하였다. 온도의 경우 일정한 25°C ~ 45°C 에서는 비슷한 비율로 표현되었지만 55°C에서는 비율이 상승하는 것을 볼 수 있는데, 이는 높은 온도에서 구리이온 전착속도가 빨라져 하단부 형성이 보다 빠르게 형성되는 것으로 판단된다. 마찬가지로 고전류에서 두께비가 감소하는 원인도 구리이온 적층속도가 매우 빠르기 때문에 일정한 두께 및 적층 속도를 향상시킬 수 있다.

인가 전류에 따른 표면 현상을 그림 5와 같이 전자현미경으로 확인한 결과, 6 mA의 경우 등방성 결정구조로 가지고 있으나 24 mA로 인가하는 경우 성장속도가 빨라짐과 동시에 발생하는 돌기형 성장(Dendrite) 형상이 나타나고, 원하는 형상을 제대로 구현할 수 없다. 결과적으로 고전류로 갈수록 적층 속도는 빨라지지만 이와 반대로 표면 품질은 악화되는 것을 확인할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 전기화학 노즐 방식을 이용하여 금속 적층 시의 주요 인자들에 대해 연구하였다. 이를 위해 양극 노즐(Anodic nozzle)을 도입하였고 적층의 형상을 결정짓는 전해액 온도, 전류 세기를 변화시켜 연구를 진행하였다. 이를 바탕으로 적층 가공 시의 상태에 대한 결과를 다음과 같이 정리하였다. 전해액 온도 증가시 성장 속도 빨라지나 표면 결정립(Crystal grain)이 성장하는 현상을 보이며 온도 감소시는 에칭이 감소되어 가장 높은 원기둥이 성장하였다. 전류 세기는 패러데이 법칙(Faraday's Law)과 연관되며 전류 세기에 따라 반응 속도가 비례적으로 상승하였다. 그러나 단위면적당 적절한 전류 밀도(current density)의 범위가 존재하기에 이를 벗어날 경우 금속 표면의 조직(texture)은 결정립(crystal grain)으로 성장하여 원치 않는 형상이 구현되기 때문에 노즐 사이즈 단면적에 비례하는 적정 전류밀도가 필요함을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 2017년 산업통상자원부의 재원으로 우수기술연구센터 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (과제번호 : 10077278, 전기화학 및 노즐 유체역학 방식을 사용한 금속 3D 프린팅 장비 개발).

References

- [1] Berman, B. 3-D Printing: The New Industrial Revolution. *Bus. Horiz.* (2012), 155-162.
- [2] Nandwana, P.; Elliott, A. M.; Siddel, D.; etc. Powder bed binder jet 3D printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges. *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.*, (2017), 207-218.
- [3] Fletcher, J. C.; Oliver, G. D. Scanning Nozzle Plating System. U.S Patent 3,810,829, May 14, (1974).
- [4] S.K. Seol, D.H. Kim, S.H. Lee, J.H. Kim, W.S. Chang and J.T Kim, Electrodeposition-based 3D printing of metallic microarchitectures with controlled interanal structure, nano micro small, vol. 11, issue 32, 3896-3902.
- [5] J.U. Park, M. Hardy, S.J. Kang, K. Barton, K. Adair, D. K. Nukhopadyay, C.Y. Lee, M. S. Strano, A. G. alleyne, J. G. Georgiadis, P. M. Ferreira & J. A. Rogers, High-resolution electrohydrodynamic jet printing, *nature materials* 6, (2007), 782-789.
- [6] Frederick, C. S. Faraday's Laws in One Equation. *J. Chem. Educ.* (1961) 38,98.
- [7] Physical Chemistry Division commission on electrochemistry. *Nomenclature for Transport Phenomena in Electrolytic Systems*; Pergamon Press Ltd: New York, (1981), pp 1836-1839.
- [8] Matula, R. A. Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* (1979) 1147-1298.