

## 마이크로 전해가공에서 임피던스의 영향

강성일\*, 주종길(울산대 대학원 기계공학과), 박규열, 전종업(울산대 기계자동차공학부)

### The influence of impedance on micro electrochemical machining

Seong-II. Kang\*, Jong-Kil. Joo(Mechanical. Eng. Dept., University of Ulsan),  
Kyu-Yeol. Park, Jong-Up. Jeon(Mechanical & Automotive Eng. School., University of Ulsan)

#### ABSTRACT

This research aimed to fabricate a micro structure using micro electrochemical machining ( $\mu$ -ECM), with a view to that the theory of  $\mu$ -ECM is established accurately in a different way of conventional electrochemical machining. In details, if the impedance is existed in the system, it is difficult to analyze the micro electrochemical reaction efficiently in polarization curve using a potentiodynamic test. Hence, this research investigates the relationships between impedance and electric current measuring with a potentiostatic test applying to a pair of electrode as a constant potential. And this paper examines the influence of temperature of electrolyte on polarization curve for the quantitative analysis of electrochemical reactions.

**Key Words** : Micro electrochemical machining (마이크로 전해가공), Electrolysis cell (전해셀), Impedance (임피던스), Polarization curve (분극곡선), Potentiostat (포텐서스타트)

#### 1. 서론

전해가공(Electrochemical Machining: ECM)은 전기 화학적 용해작용(양극용출 또는 전해용출)을 재료의 필요한 부분에 집중, 제한함으로써 필요로 하는 형상 또는 치수 및 표면상태를 얻는 가공법이다.<sup>(1)</sup>

본 연구에서는 극히 작은 단위의 크기를 가지는 부품 제작에 있어서 전해가공의 적용성을 확장하는 것을 목적으로 일반 전해가공과 구별되어야 할 마이크로 전해가공의 파라미터를 정립하고자 하였다.

여기서 마이크로 전해가공이라 함은 공구로서 전극의 마이크로화와 실제 가공단위 및 가공량을 좌우하는 전류, 전류밀도 등의 전기적 조건의 마이크로화<sup>(2)</sup>로 크게 나눌 수 있다. 미세하고 섬세한 마이크로 구조물의 제작을 위해선 위 조건이 동시에 만족되어야 하며 전해반응이 실제 일어나는 전해셀 및 시스템 내에서의 미세적 고찰이 선행되어야 한다. 전자의 관점에서 미세전극으로써의 집전극<sup>(3)</sup>을 이용하였고, 후자의 관점에서 미세 정전위를 셀에 인가하기 위한 Potentiostat 를 본 연구에 도입함으로써 마이크로 전해가공에의 적용 및 확장성을 뒷받침하고자 하였다. 위 사항들을 고려할 때 특히 마

이크로 전해가공에서 전해셀에서의 임피던스<sup>(4, 5)</sup>와 전해액의 온도<sup>(1)</sup>는 일반적인 전기화학적 관점과 달리 다루어져야 한다. 따라서 본 연구에서는 전기화학적 관점에서 임피던스의 영향을 분석하고 전해액의 온도를 변화 시켜 얻은 분극곡선을 통하여 전극과 전해액 간의 계면에서의 미세적 전해반응을 규명하여 마이크로 전해가공에의 이론적 접근을 도모하였다.

#### 2. 전해가공에서 임피던스와 전해액 온도

##### 2.1 전기화학적 관점에서의 임피던스

전해반응에 있어서 반응속도를 전자가 전달되는 속도라고 본다면 이것은 곧 전자가 전달되는 과정, 즉 전류가 흐르는 과정에 놓여 있는 저항의 역수라는 개념으로 생각할 수도 있다. 다시 말하면 전해반응이 일어나는 경로를 WE 에서 전해액을 경유해서 CE 으로 구성되는 하나의 전기회로로 본다면 저항이라는 개념으로도 전해반응이 설명될 수 있다. 전해반응이 일어날 때 전자는 전극과 전해액의 계면에 있는 전기이중층(Electrical double layer)을 건너 뛰어야 하며 일단 이 과정을 거친 뒤에는 전해액을

통과해야 한다. 그런데 전기이중층은 부호가 서로 다른 두 개의 판이 마주 보는 캐패시터와 같은 구조로 되어 있고 이상적이지는 않지만 실제로 캐패시터의 성질을 가진다. 즉, 전극과 전해액 간의 계면은 사실상 저항과 캐패시터가 병렬로 연결된 회로로 간주되며 이상적인 전해반응은 이와 같은 동등회로의 성질로 설명할 수 있다. 따라서 WE-전해액-CE 로 연결되는 회로의 저항과 캐패시터의 용량을 측정해서 전해반응을 기술 할 수 있다. 여기에서 저항은 단순한 저항이 아닌 복합저항 형태의 임피던스(Z)로 기술된다. (4, 5, 6)

Potentiostat 와 연결된 전극들과 전해액 곧 전해셀을 하나의 시스템으로 볼 때 이는 RLC 회로로 간주하여 간략화 시킬 수 있다. 여기서 저항 R 은 양전극 사이에 채워진 전해액의 저항, 캐패시턴스 C 는 전극과 전해액 사이의 전기이중층을 통해 전하가 충전 또는 방전하는 형태의 캐패시턴스, 인덕턴스 L 은 교류전류가 흐르는 전선의 인덕턴스라 볼 수 있게 된다. 이를 임피던스와 관련하여 나타내면 아래 식(1)과 같다.

$$Z = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \quad (1)$$

$$Z = \frac{V}{I} \quad (2)$$

식(2)는 옴의 법칙을 적용하여 임피던스를 표현하였는데, 임피던스 Z 와 전류 I 는 반비례하므로 전류가 감소하면 R, L, C 의 복합저항인 임피던스가 증가함을 확인할 수 있다. (6)

## 2.2 분극곡선과 전해액의 온도

전해액에서 전기화학적 반응이 일어날 때 전극에서 전위변화가 일어나는데, 이를 분극이라 한다. 전해셀에서 분극과 전류밀도와의 관계를 나타내기 위하여 전류밀도와 전극전위를 축으로 하여 얻은 곡선을 분극곡선이라 한다. 이러한 분극곡선은 일반적으로 전해액, 전극 등의 종류와 조건에 따라 곡선의 형태는 달라지는데(7), Fig. 1 에서와 같이 다른 변수들이 동일한 조건에서 전해액의 온도가 상승함에 따라 부동태 피막이 불안정해져서 부동태 전류밀도가 증가하거나 과부동태 전위가 감소 ( $E_1 > E_2 > E_3$ )하여 부동태 구간이 축소되게 된다. (8, 9) 나아가 이는 전해가공에서 전극에 인가되는 가공전위의 선정에 있어서 유의하여야 한다. 즉, 전해가공의 속도가 전류밀도에 비례하고, 전류밀도는 전해액의 전도도에 비례하며 전해액의 전도도는 온도상승과 더불어 증가한다는 사실로부터, 전해액의

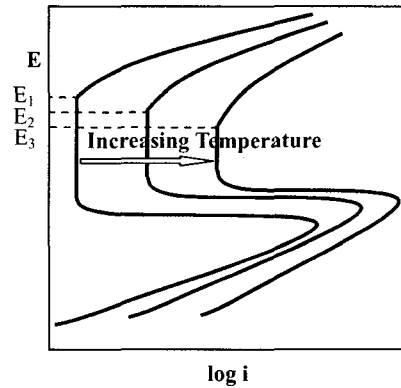


Fig. 1 Polarization curve by increasing electrolyte temperature.

온도 상승이 Fig. 1 과 같은 추이로 분극곡선에 영향을 미치게 되는 것으로 판단할 수 있다(1).

## 3. 시스템 구성 및 실험방법

### 3.1 Potentiostatic Test

전해반응에 있어서 임피던스의 영향을 살펴보기 위해서는 먼저 양전극 사이에서의 시간에 따른 전류값을 측정하는 Potentiostatic test 를 먼저 실시하였다. 이 Potentiostatic test 는 Potentiostat 를 사용하여 일정 시간 동안 WE 와 CE 사이에서 RE 를 두어 검출된 전위값을 피드백 및 보정하여 양전극(WE, CE) 간에 정전위가 유지되도록 하여 계속적으로 변화하는 전해반응으로 인한 양전극간의 전류값을 측정하는 실험이다.

Potentiostatic test 를 하기 위해서 Fig. 2 의 전해셀을 구성하였는데, 양전극은  $\Phi 0.5$  mm 의 STS410 을 사용하였고 전해액은 황산과 인산의 1/3 혼합액을 사용하였다. 전기화학분석 프로그램인 352Soft corr III 를 사용하여 Potentiostatic test 를 실행하는데 여기서 입력된 설정값으로는 전극표면적  $0.1\text{cm}^2$ , 밀도  $7.900\text{g/ml}$ 이다. 이러한 설정으로 300 초 동안 각각 0.8V, 1.4V, 1.8V, 3V 의 정전위를 전해셀에 인가하였다. Potentiostat 에서 양전극으로 연결된 전선의 길이가 각각 1m, 13.8m, 27.6m, 55.2m, 110.4m 일 때의 실

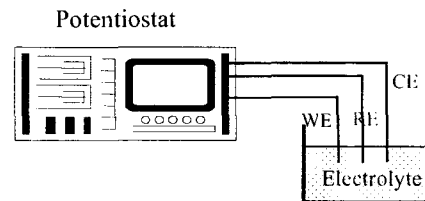


Fig. 2 Experimental setup

험을 반복 수행하였다. Potentiostatic test 를 통하여 검출해낸 교환전류를 근거로 하여서 전해반응에서의 임피던스의 영향을 도출하고자 한다.

### 3.2 Potentiodynamic Test

Fig. 2 와 같은 시스템 구성을 바탕으로 하여 먼저 상온(20℃)에서 potentiodynamic test 를 시행한다. Potentiodynamic test 는 설정된 초기 전위부터 최종 전위까지 매우 안정되고 정확한 값의 전위를 약 0.166 mV/sec 의 속도로 스캔하여 분극곡선을 출력해 내는 실험이다. 이 후에 황산, 인산 혼합액에서의 전해연마에 적절한 온도라 보고된 바 있는 약 50 ~60℃의 전해액온에서 본 실험을 시행한다. 입력전위의 범위는 -0.25 에서 1.6V 로 설정하였고, 스캔속도는 초당 0.166mV, 밀도 7.9g/ml, 전극면적 각각 3cm<sup>2</sup> 과 0.05cm<sup>2</sup> 이다. 본 실험에서는 전극면적이 3cm<sup>2</sup> 일 때를 매크로한 전해반응으로, 전극면적이 0.05cm<sup>2</sup> 일 때를 마이크로 전해반응으로 간주하여 현상을 고찰하고자 한다.

## 4. 임피던스와 온도에 따른 전해현상

### 4.1 전선에 따른 임피던스의 영향

Potentiostat 와 연결된 전해셀의 내부 즉, WE 와 CE 사이에서의 시간에 따른 전류값의 측정 결과는 Fig. 3 과 같다. (a)에서 대략 최초 0~15 초 사이에서는 아주 급격하게 전류값이 감소함을 볼 수 있는데, 이는 설정된 전위값이 실제 셀 내부를 통해 흐르면서 양전극 사이의 평형전위(Equilibrium Potential)를

맞추기 위함으로 본 실험에서는 고려하지 않아도 될 부분이다. 이후에 비교적 일정하게 유지되는 전류값에 초점을 맞추어 분석하고자 한다.

결과 분석에 있어서 평균전류값을 구하는데는 평형 전위로 인해 전류값이 급감하는 구간을 배제한 나머지 구간 중 100~300 초 사이에서의 값을 취하였다. 여기서 100~300 초 구간을 선택한 이유는 100 초 이전 구간은 다소 전류값이 감소하고 있으며, 300 초 이후 구간은 양전극간의 전해반응으로 인한 농도분극 현상 때문에 저항 역할을 하고 있는 전해액의 상태가 변함으로 측정된 전류값을 신뢰하기 어렵다고 본다. 그렇기 때문에 100~300 초 사이 구간에서의 전류값에 주목하였다.

Fig. 3 은 전선의 길이가 각각 1m, 13.8m, 27.6m, 55.2m 이고 입력전압이 0.8V, 1.4V, 1.8V, 3V 일 때의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 3 (a)의 실험에서 100~300 초 사이에서 측정된 데이터를 평균하여 계산된 전류값은 각각 0.879  $\mu$ A, 0.651  $\mu$ A, 0.322  $\mu$ A, 0.214  $\mu$ A로써 전선의 길이가 증가할수록 평균전류값은 감소하였다. 전선의 길이가 증가함은 인덕턴스 L 이 증가함을 의미하고 식(1)과 같이 임피던스가 증가함을 알 수 있다. 여기에 식(2)를 적용하면 WE 와 CE 사이의 전류가 감소하므로 임피던스는 증가한다고 볼 수 있다. 따라서, 본 실험의 결과를 통하여 측정된 전류값과 임피던스는 반비례함을 확인할 수 있었다.

한편, Fig. 3 (a)에서 측정된 전류값은 1  $\mu$ A 이하로 마이크로 전해가공에 있어서 실제 적용되는 전압으로 판단할 수 있다. 반면 (b)는 (a)와 마찬가지로 전선의 길이가 길어짐에 따라 전류값이 감소하였지만 전류값이 매우 불균일하고 시간에 따라 전류값이 계속 상승하였다. 이는 높은 전압으로 인해 양극 표면에서 금속 이온이 급격히 용출되지만 전해액 속으로의 확산속도가 작기 때문에 전극표면에 금속 이온의 고농도가 발생하는 농도분극현상으로 저항 역할을 하는 전해액의 저항이 작아지기 때문에 정전위 상태에서 전류가 증가하며 불균일 하게 분포하는 것이다. 또한 (b)에서의 전류값은 수십 mA이었는데 이는 마이크로 전해가공에는 부적합하여 매크로한 일반 전해가공에 적용된다. 따라서 급격한 전해용출이 일어나 가공물에 피팅(pitting)이 발생하는 과부동태 구간에 속함을 확인할 수 있다. (c)의 입력 전압은 부동태에서 과부동태로 전이되는 구간에 해당하는 전압으로써, 초기 평형전위를 맞추기 위한 구간의 곡선이 (a), (b), (d)와 달리 나타남을 볼 수 있다. 이는 부동태 피막의 붕괴를 위한 양극 과전압의 영향으로 판단할 수 있다. (d)의 그래프는 전해셀에서의 양전극간 교환전류가 안정되기 까지 다소 시간이 지체되어 곡선의 기울기가 매우 완만하

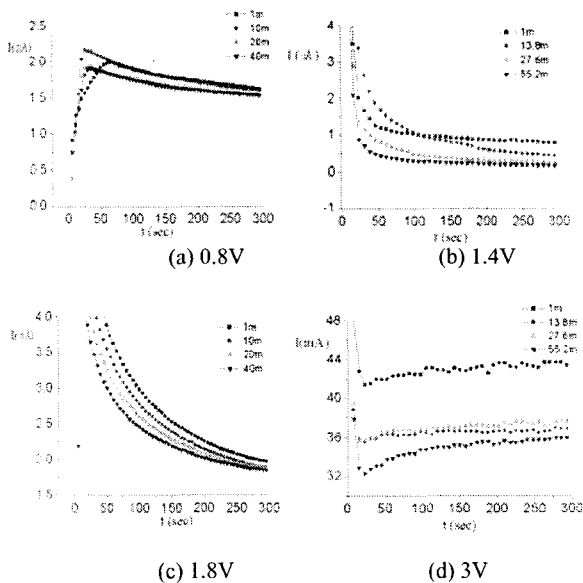


Fig. 3 Results of potentiostatic test

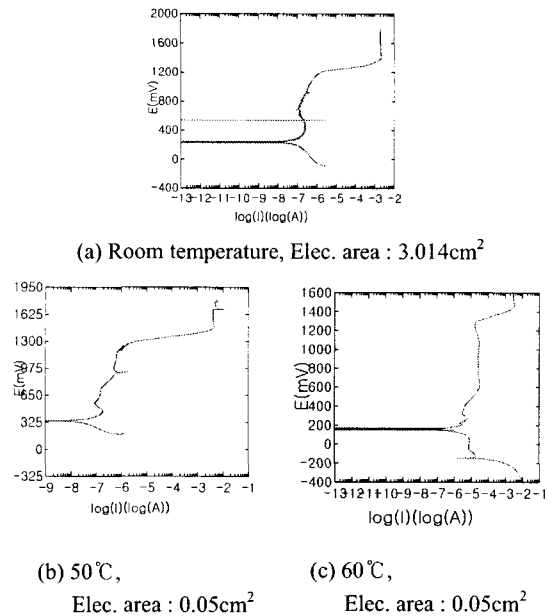


Fig. 4 Results of potentiodynamic test

게 나타나는데, 이는 양극 전해 생성물과 음극 수소이온의 농도가 증가함에 따라 전해액의 저항이 증가하기 때문으로 사료된다.

#### 4.2 전해액 온도에 따른 분극곡선의 영향

Potentiodynamic test 를 통해 얻은 분극곡선은 Fig. 4 와 같다. (a)는 상온에서 전극 면적이 3.014cm<sup>2</sup> 인 경우이고, (b)는 전해액의 온도 50°C, 전극 면적 0.05cm<sup>2</sup>, (c)는 전해액 온도 60°C에서 전극 면적 0.05cm<sup>2</sup> 인 경우의 분극곡선을 각각 나타내었다. (a)는 전형적인 분극곡선의 형태 및 경향을 추종한다. 이 곡선이 매크로한 전해반응을 대표한다고 간주할 때, (b)와 (c)의 분극곡선은 마이크로 전해반응을 나타냄을 의미한다. (a)곡선에서 부동태 구간을 약 720~1200mV 사이로 볼 때, 부동태 구간의 전위차는 480mV 가 된다. 그러나 (b)곡선에서 부동태 구간의 전위차는 약 720mV, (c)곡선에서는 약 880mV 가 된다. 즉, 매크로 전해반응에서의 부동태 구간보다는 마이크로 전해반응에서의 부동태 구간이 더욱 넓게 분포한다고 판단 할 수 있다. 또한, (b)에서 (c)로 온도가 상승함에 따라 부동태 구간의 전위차가 증가함을 알 수 있다. 이는 매우 고무적인 결과인데, 본 논문의 2.2 절에서 밝힌 온도가 상승함에 따라 부동태 구간이 축소한다는 일반 전해반응과는 대조적인 결과인 것이다. 결과적으로 일반 전해반응에서와 달리 마이크로 전해가공에서 조심스럽게 접근되어야 할 사항으로 사료된다.

## 5. 결론

본 연구에서는 마이크로 전해가공에서의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 전해셀에서의 임피던스와 전해액의 온도가 전해가공에 미치는 영향을 미시적인 관점에서 실험, 분석하고자 하였으며, 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

1. Potentiostat 로부터 전극까지 연결된 전선의 길이가 증가하면, 전선의 인덕턴스가 증가하여 전류는 감소하고 따라서 임피던스는 증가하게 된다. 또, 여러 전극전위에 따라 다른 특성을 보이는 전류분포는 마이크로/매크로 전해현상을 잘 나타내고 있다.
2. 일반적인 전해현상과 대조적으로 마이크로 전해에서는 전해액 온도가 상승할수록, 전극면적이 미세해질수록 부동태 구간이 확대되어 나타난다.

## 참고문헌

1. 佐藤敏一, “電解加工と化學加工,” 朝倉書店, pp. 17 - 50, 1970.
2. T. Riley, C. Tomlinson, “Principles of Electroanalytical Methods,” pp113 - 118, 1987.
3. 박규열 외, “점 전극을 이용한 마이크로 전해가공 기구에 관한 연구,” 한국정밀공학회지, 제 19 권, 제 8 호, pp. 77 - 83, 2002.
4. A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical methods - Fundamentals and Applications,” 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Ch.10, 2001.
5. 백운기, “전기·화학,” 청문각, 2001.
6. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, “Electrochemical impedance spectroscopy,” Wiley & Sons, 2002.
7. 박용수, “금속부식,” 민음사, 1988.
8. S. L. Chawla and R. K. Gupta, “Materials Selection for Corrosion Control,” ASM International, 1993.
9. H. Vannevik and J. O. Nilsson, ISIJ International, 36, 7, 807, 1996.
10. S.B. Lee, “The effect of electrolyte temperature on the passivity of solid electrolyte interphase formed on a graphite electrode,” Carbon 40, pp. 2333-2339, 2002.
11. B. M. Grafov, B. B. Damaskin, “Theory of electrochemical faradic impedance for mixed electrolyte solution,” Electrochimica Acta, Vol. 41, No 17, pp. 2707 - 2714, 1996.
12. Leo B. Kriksunov, “The temperature dependence of the tafel slope for parallel electrochemical reactions,” Electrochimica Acta, Vol. 40, No 15, pp. 2553 - 2555, 1995.