



침탄된 316L 스테인리스 강의 접촉저항 및 내식 특성

홍원혁, 고석진, 장동수, 이정중*

서울대학교 재료공학부

The Contact Resistance and Corrosion Properties of Carburized 316L Stainless Steel

Wonhyuk Hong, Seokjin Ko, Dong-su Jang, Jung Joong Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received August 23, 2013 ; revised September 13, 2013 ; accepted October 1, 2013)

Abstract

Stainless steels (AISI 316L) are carburized by Inductively coupled plasma using CH₄ and Ar gas. The γ_c phase(S-phase) is formed on the surface of stainless steel after carburizing process. The XRD peak of carburized samples is shifted to lower diffracting angle due to lattice expansion. Overall, the thickness of γ_c phase showed a linear dependence with respect to increasing temperature due to the faster rate of diffusion of carbon. However, at temperatures above 500, the thickness data deviated from the linear trend. It is expected that the deviation was caused from atomic diffusion as well as other reactions that occurred at high temperatures. The interfacial contact resistance (ICR) and corrosion resistance are measured in a simulated proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) environment. The ICR value of the carburized samples decreased from 130 m Ω cm² (AISI 316L) to about 20 m Ω cm². The sample carburized at 200 showed the best corrosion current density (6 μ Acm⁻²).

Keywords : Carburizing, PEMFC, Bipolar plate, ICP, ICR

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 수소와 산소를 이용하여 화학적인 에너지를 전기적인 에너지로 변환시키는 전기화학장치로 다른 연료전지에 비해 높은 전력밀도, 빠른 응답속도를 가지고 있고, 상대적으로 낮은 온도에서 동작하므로 최근 자동차용으로 많은 연구 개발이 진행되고 있다¹⁾. 연료전지가 동작하기 위해서는 고분자 전해질, 가스 확산층, MEA(Membrane Electrode Assembly), 분리판 등으로 이루어진 단위 전지를 적층하여 스택을 만들어야 한다. 그 중 분리판은 스택 전체의 무게와 가격에서 차지하는 비율이 높으므로 상용화 하는데 가장 중요한 요소로 볼 수 있다²⁾.

연료전지 분리판은 화학결합에 의해 생성된 전자를 옮기는 통로이므로 높은 전기전도도를 가져야 하고, 연료전지 동작 중에 생성되는 SO₄²⁻, F⁻ 등과 같은 물질 등에 견뎌야 하므로 우수한 내식성이 요구된다³⁾. 높은 전기전도도와 내식성을 갖는 분리판을 얻기 위해 건식코팅을 이용한 박막증착^{4,6)}, 질화처리^{7,8)}, 침탄화처리³⁾ 등의 방법이 연구되고 있다. 일반적으로 침탄화 공정은 스테인리스 강의 강도, 경도와 같은 기계적인 특성과 탄소의 확산거동에 따른 특성에 집중되어 연구되어 왔다⁹⁻¹¹⁾. 본 연구에서는 유도결합 플라즈마를 이용하여 낮은 온도에서 침탄 처리한 스테인리스 강의 전기적 특성과 내부식성을 평가하였다.

*Corresponding author. E-mail : leej@snu.ac.kr

2. 실험 방법

본 실험에는 시편으로 0.1 mm 두께의 AISI 316L 스테인리스 강을 40×50 mm²의 크기로 잘라 사용하였다. 시편 표면에 흡착되어 있는 불순물을 제거하기 위해 아세톤과 에탄올에 순차적으로 시편을 넣고 초음파 세척기를 사용하여 각각 15분 동안 세척하였다. 세척 후 N₂ 가스로 시편 표면의 아세톤과 에탄올을 제거하고 유도결합 플라즈마 장치에 넣어 배기를 실시하였다. 침탄용 실험 장치는 내부 삽입형 유도결합 플라즈마 장치로써 13.56 MHz의 RF 전원과 RF 매칭을 위해 Pi형 매칭박스를 사용하였다.

내부 삽입형 유도결합 플라즈마 장치를 사용하면 안테나에 높은 전압이 발생하여 스퍼터링 현상이 생기는데, 이를 방지하기 위해 스테인리스 스틸 재질의 안테나를 사용하여 시편의 오염을 방지하였다. 시편을 유도결합 플라즈마 장치에 삽입한 후 1×10⁻⁶ Torr까지 초기배기를 실시하고, 공정온도까지 상승시켰다. 공정압력인 40 mTorr에서 아르곤 가스를 이용하여 플라즈마를 발생시킨 후 시편에 -100 V의 DC전압을 주어 기관에 존재하는 산화막 등을 제거하여 침탄이 용이한 분위기를 형성하였다.

산화막 제거 공정 후 침탄 공정을 위해 메탄 가스와 Ar 가스를 1:10의 비율로 20 sccm을 주입하고 공정압력을 40 mTorr로 고정한 뒤 시편에는 -100 V의 DC전압을 주어 유도결합 플라즈마에 의해 형성된 Hydro-Carbon 이온과 Ar 이온이 시편에 도달하여 침탄 공정이 활발하게 진행될 수 있게 하였다. 상세한 처리 조건은 표 1에 정리하였다.

침탄 공정을 실시한 시편의 침탄 특성을 확인하기 위해 XRD 상분석을 실시하였다. 분석조건은 Cu-K_α의 단색광 필터를 사용하였으며 회절각은 30~80°로 하였다. 탄소가 침입한 두께를 알아보기 위해서 시편의 단면을 FESEM을 이용하여 관찰하였다. 단면을 보기위한 시편의 준비는 시편의 단면을 절단한 후에 마운팅 하고, SiC 연마지를 이용하여 #1500까지 연마하였다. 이후에 3 μm~1 μm 다이아몬드 슬러리를 이용하여 연마한 후, 모재인 스테인리스 강과 침탄된 층을 구분하기 위해 Marble's reagent (HCl 50 ml + H₂O 50 ml + CuSO₄ 5 g)을 이용하여

20초 동안 에칭한 후 관찰하였다.

면간 접촉저항 측정은 D. P. Davies에 의해 고안된 것으로 침탄화 처리된 시편의 양쪽 면에 기체화 산층(GDL)으로 사용되는 탄소지(SGL 10BB)를 넣고, 스택의 일반적인 체결압력인 150 N/cm²까지 양쪽 면에서 금으로 코팅된 구리판으로 압력을 가하면서 저항의 변화를 측정하였다. 연료전지 분리판의 내식성은 스택 내부와 유사하게 만들어 공기를 불어넣으며 80°C의 0.1 N H₂SO₄+2 ppm HF의 용액에서 동전위 분극실험으로 평가하였다. 기준전극으로는 SCE 전극을 이용하였으며 1 mV/sec의 속도로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 온도에서 플라즈마 침탄화 실험을 한 시편의 XRD 측정 결과이다. 침탄화 공정을 진행한 시편 모두 기관 피크(γ)에서 2θ 값이 낮은 쪽에 새로운 피크가 생성되는 것을 볼 수 있다. 침탄화 공정을 통해 탄소는 스테인리스 강 내부로 침입하여 기관의 격자 크기를 증가시키고, 그에 따라 XRD 상의 기관 피크는 2θ 값이 낮은 쪽으로 이동하게 된다. 이렇게 생성된 피크는 γ_c로 표현되며 일반적인 침탄화 공정에서 나타나는, 오스테나이트에 탄소가 고용된 상태를 뜻한다. 높은 온도에서 침탄화 처리를 할 경우에 주로 생성되는 Fe₃O₄, CrO,

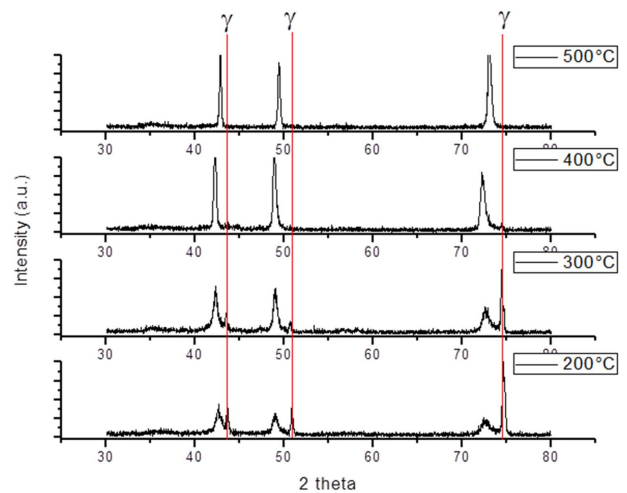


Fig. 1. XRD patterns of carburized samples at various temperatures.

Table 1. Experimental parameters of carburizing process

	ICP Power	Working pressure	Substrate bias	Flow rate		Temperature	Time
				CH4	Ar		
Pre-treatment	400 W	40 mTorr	-100 V	-	20 sccm	200~500°C	5 min
Carburizing process	400 W	40 mTorr	-100 V	2 sccm	18 sccm	200~500°C	60 min

Cr₂₃C₆와 같은 화합물들의 XRD 피크는 나타나지 않았다. 400°C 이상에서는 기관 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 유도결합 플라즈마를 이용한 침탄화 처리를 통해 충분히 두꺼운 과고용된 탄소층이 생긴 것을 알 수 있다. 400°C까지는 온도가 증가함에 따라서 γ_c 피크의 이동이 점진적으로 증가한다. γ_c 피크가 이동한 정도에 따라서 오스테나이트 강 내부에 고용된 탄소의 함량을 대략적으로 유추하기 위해 Picard's equation을 이용하였다¹²⁾.

$$a_{\gamma_c} = a_{\gamma} + A c_c$$

a_{γc} : expanded austenite lattice parameter

a_γ : received austenite lattice parameter

A : Vegard's constant (0.0078 Å)

c_c : atomic carbon concentration in lattice

그림 2의 계산 결과를 보면 200°C에서 400°C까지는 온도가 올라감에 따라 탄소 함량이 11.7~13.3 at%로 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 높은 온도에서 확산이 더 빠르게 일어나는 일반적인 확산거동과 일치하는 결과이다. 하지만 500°C에서는 탄소의 함량이 급격히 떨어지는 결과를 보이

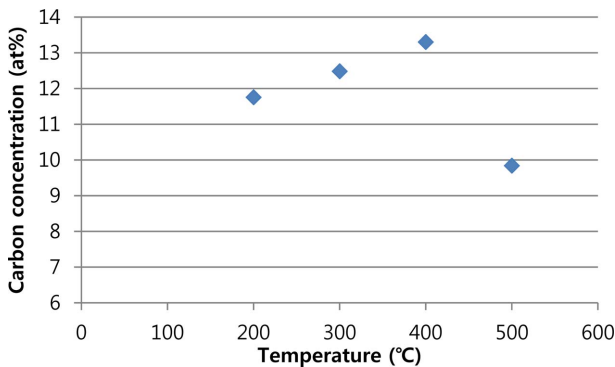


Fig. 2. The carbon concentration of carburized samples obtained from the Picard's equation at various temperatures.

게 된다. 이는 500°C 이상에서는 탄소가 오스테나이트 강에 고용된 상태 이외에 다른 탄소 화합물이 생성된 것으로 설명할 수 있다. 즉, Picard 식은 고용된 탄소의 함량과 격자의 변화가 비례한다는 가정으로 세워진 식인데, 500°C 이상에서는 탄소 화합물이 생기면서 이러한 가정이 더 이상 적용되지 않는 것이다. 따라서 실제 탄소 함량 자체는 증가하더라도 XRD 피크의 이동은 비례적으로 증가하지 않는다.

그림 3(a)는 침탄화 공정 온도에 따른 침탄화 두께를 나타낸 것이다. 침탄화 두께는 시편을 단면으로 절단하여 폴리싱을 한 후에 Marble's reagent로 에칭하고 FESEM으로 단면을 관찰하여 구하였다. 침탄화 공정에서 탄소는 기본적으로 확산거동을 하기 때문에 온도가 증가함에 따라 침탄화 두께가 두꺼워지는 것을 볼 수 있다. 400°C 이상에서는 침탄화 두께가 8 μm를 넘는데, 이 정도 깊이는 본 실험 조건에서는 X선의 interaction volume을 넘어서기 때문에 앞서 언급한대로 XRD 분석에서 기관의 피크가 나오지 않는다. 3(b)는 침탄화 두께를 Arrhenius plot한 것이다. 온도가 낮은 영역에서는 선형적인 변화를 보이지만 높은 온도에서는 선형성을 벗어난다. 즉, 낮은 온도에서는 전형적인 탄소 원자의 확산거동을 나타내지만 온도가 500°C 이상으로 높아지면서 확산 이외의 다른 반응이 일어남을 의미한다¹¹⁾. 이와 같은 결과는 앞서 언급한 XRD 해석과도 일치한다.

그림 4는 침탄화 처리된 시편을 50, 100, 150 N/cm²의 압력으로 누르면서 면간 접촉저항을 측정 한 결과이다. 면간 접촉저항은 분리판 시편과 가스 확산층으로 쓰이는 탄소층(GDL) 사이의 전기전도도를 평가하는 방법으로 연료전지 스택의 체결압력을 인가하면서 측정한다. 침탄화 처리하지 않은 AISI 316L 스테인리스 강의 경우에는 150 N/cm²의 압력

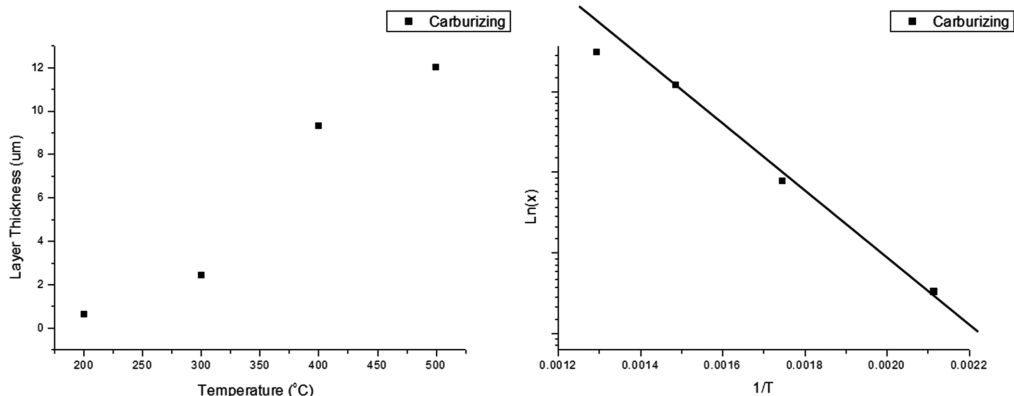


Fig. 3. (a) Layer thickness of carburized samples at various temperatures (b) Arrhenius plot of the results.

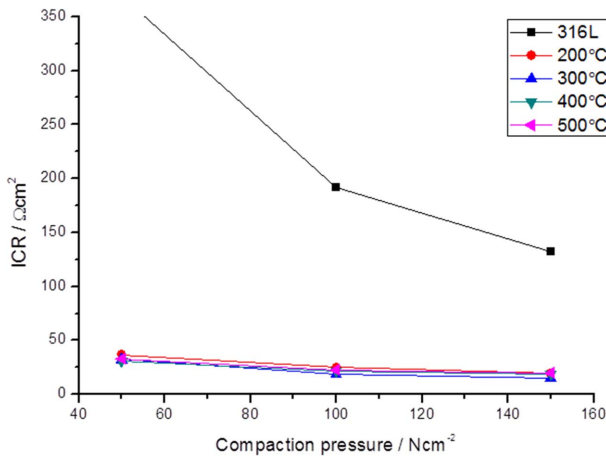


Fig. 4. Interfacial contact resistances of carburized samples at various temperatures.

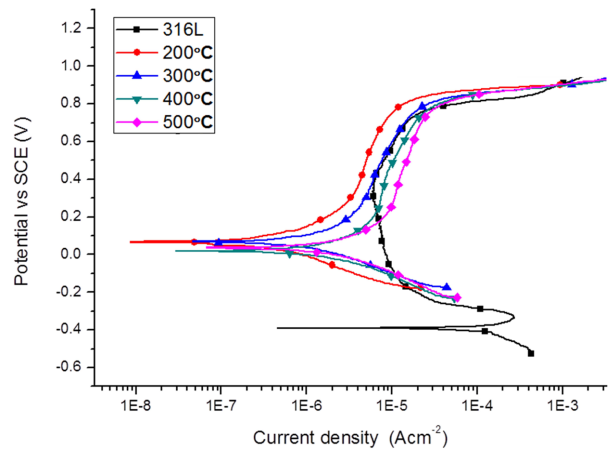


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of carburized samples at various temperatures.

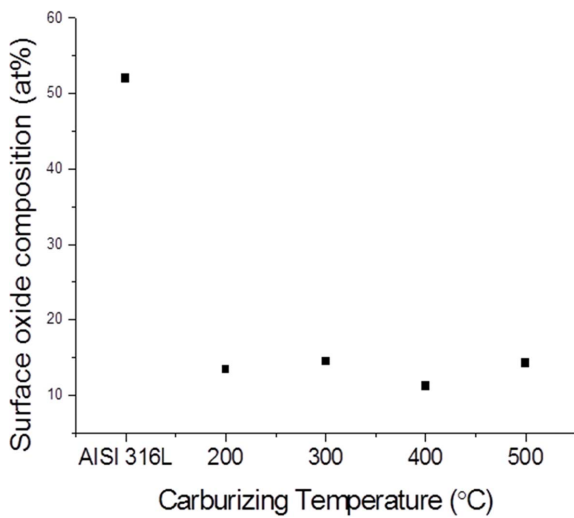


Fig. 5. Surface oxygen composition of carburized samples at various temperatures.

에서 $130 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 의 값을 갖는다. 하지만 침탄화 처리를 거친 시편은 모든 공정온도에서 $20 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 이하의 값을 갖는다. $20 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 은 연료전지 분리판으로 사용하기에 매우 우수한 값으로 미국 에너지성에서 정한 연료전지 분리판의 면간 접촉저항값 기준에 적합한 수치이다. 침탄화 처리 이후에 면간 접촉저항이 낮아지는 원인을 알아보기 위해서 Auger 전자분광법을 이용하여 표면 조성을 분석하였다. 그림 5는 시편 표면에서의 산소의 양을 분석한 것이다. 침탄화 처리를 하지 않은 AISI 316L의 경우에는 산소의 양이 52%로 스테인리스 강 표면에 산화막이 다량 존재하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 스테인리스 강 표면에는 Fe_2O_3 와 같은 자연 산화막이 존재하고, 그 결과 면간 접촉저항값은 높게 측정된다. 하지만 스테인리스 강 표면에 침탄화 처리를 할 경우에는 강 내부에 침입한 탄소와 함께 표

면에서도 철과 탄소의 결합이 생성되고, 이로써 철과 산소의 결합을 대체하게 된다. 표면 산소의 양은 침탄화 처리 이후에 15% 이하로 낮아지는데, 이러한 변화가 낮은 면간 접촉 저항값의 주요한 원인이 된다⁴⁾.

그림 6은 침탄화 공정을 거친 시편의 내식성을 평가하기 위해 동전위 분극실험을 한 결과이다. 부식 시험은 연료전지의 동작을 모사하기 위하여 80°C 로 유지시키면서 $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ ppm HF}$ 의 용액에서 공기를 불어 넣으면서 진행하였다. AISI 316L 스테인리스 강의 평형전위는 -0.4 V 를 나타내었다. 하지만 침탄화 공정을 거친 시편은 모두 평형전위가 0 V 이상으로 증가하였다. 실제 연료전지의 동작 전압인 0.6 V 에서의 부식전류밀도 값은 AISI 316L의 경우 $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 을 갖는다. 하지만 200°C 에서 침탄화 처리한 시편의 경우에는 $6 \mu\text{Acm}^{-2}$ 으로 약 절반 정도의 낮은 부식전류밀도 값을 갖는다. 즉, 플라즈마를 이용하여 낮은 온도에서 침탄화 처리를 한 경우에 내식성이 향상되었다는 것을 알 수 있다. 300°C 이상에서 처리된 시편의 경우에는 모재인 스테인리스 강에 비해 0.6 V 에서 높은 부식전류밀도 값을 나타내는데 이는 상대적으로 높은 온도에서 스테인리스 강 내부에 고르게 고용되어 내식성을 유지해 주던 크롬이 확산하면서 화합물을 만들고, 그에 따라 공핍영역을 형성하여 생긴 결과로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 유도결합 플라즈마를 이용하여 AISI 316L 스테인리스 강을 공정 온도를 변화시키며 침탄화 처리를 하였다. 침탄화된 시편은 고분자

전해질 연료전지의 분리판으로 적용하기 위해 필수 특성인 면간 접촉저항과 내부식 특성을 분석하였고, 그 결과를 고찰하기 위해 XRD 상분석, AES 조성 분석을 진행하였다. 고밀도 플라즈마인 유도결합 플라즈마를 이용하여 저온에서 오스테나이트 내부에 탄소가 약 13%까지 과고용된 γ_c 상을 형성시켰다. 온도가 증가함에 따라서 형성된 γ_c 층의 두께가 증가하는 것을 통해 침탄화 공정은 확산거동을 따른다는 것을 확인하였다. 하지만 높은 온도(>500도)에서는 일반적인 탄소 확산거동을 따르지 않는 것을 보아 화합물이 생성되었다는 것을 알 수 있다. 침탄화 공정을 통하여 스테인리스 강의 면간 접촉저항과 내부식 특성을 증가시켰으며, 특히 200도 공정의 경우에는 면간 접촉저항은 $20 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 으로 스테인리스 강에 비해 1/6로 감소하였고, 내부식 특성의 경우 연료전지 동작 전압인 0.6 V에서 $6 \mu\text{Acm}^{-2}$ 으로 절반의 낮은 전류밀도 값을 보였다.

후 기

본 연구는 산업자원부 소재원천기술개발 사업비로 수행되었습니다.

참고문헌

1. B. C H. Steele, A. Heinzl, Nature, 414 (2001) 345.
2. J. Scholta, B. Rohland, V. Trapp, U. Focken, J. Power Sources, 84 (1999) 231.
3. V. V. Nikam, R. G. Reddy, S. R. Collins, P. C. Williams, B. H. Schiroky, G. W. Henrich, Electrochim. Acta, 53 (2008) 2743.
4. H. S. Choi, D. H. Han, W. H. Hong, J. J. Lee, J. Power Sources, 189 (2009) 966.
5. N. D. Nam, J. G. Kim, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 6887.
6. T. Fukutsuka, T. Yamaguchi, S.-I. Miyano, Y. Matsuo, Y. Sugie, Z. Ogumi, J. Power Sources, 174 (2007) 199.
7. R. Tian, J. Sun, J. Wang, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 7507.
8. W. Hong, D.-H. Han, H. Choi, M.-W. Kim, J. J. Lee, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 2207.
9. B. S. Suh, W. J. Lee, Thin Solid Films 295 (1997) 185.
10. J. G. Molleja, L. Nosei, J. Ferron, E. Bempaorad, J. Lesage, D. Chicot, J. Feugeas, Surf. Coat. Technol., 204 (2010) 3750.
11. Y. Sun, J. Mater. Process Tech., 168 (2005) 189.
12. R. M. Souza, M. Ignat, C. E. Pinedo, A. P. Tschiptschin, Surf. Coat. Technol., 204 (2009) 1102.