

# 고분자 전해질 연료전지용 분리판으로서 스테인리스강에 HVOF 용사된 AISI316-WC 코팅층

남대근\*

## HVOF Thermal Sprayed AISI316-WC Coating Layer on Stainless Steel for PEMFC Bipolar Plate

Dae-Geun Nam\*

**Abstract** Stainless steels have been widely considered as metallic bipolar plates, due to their passive surface film, which is good for corrosion resistance. However, the high resistivity of the passive film increases interfacial contact resistance between the bipolar plates and the electrodes. Stainless steels thermal spray coated with a mixture of tungsten carbide and stainless steel powders showed that the coated layer safely combined with the matrix but they suffered many internal defects including voids and cracks. Many cracks were formed in the coated layer and the interface of the matrix and the coated layer during the rolling process. The coated and rolled stainless steels showed lower interfacial contact resistance and corrosion resistance than bare stainless steel because of low resistivity of tungsten carbide and numerous defects, which caused crevice corrosion, in the coated layer.

**Key words** PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Bipolar plate(분리판), Stainless steel(스테인리스강), WC(탄화텨스텐), HVOF(고속화염용사)

\* 현대로템(주) 기술연구소

☒ E-mail : trinad@hyundai-rotem.co.kr ☒ Tel : (031)460-1929 ☒ Fax : (031)460-1782

### subscrip

PEMFC : polymer electrolyte membrane fuel cell

HVOF : high velocity oxygen fuel

WC : tungsten carbide

SLPM : standard liters per minute

SEM : scanning electron microscope

EDS : energy dispersive spectroscopy

ICR : interfacial contact resistance

RDE : rotating disc electrode

## 1. 서론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 작동온도와 효율이 높아서 수송수단용으로 수요가 높지만 높은 개발비용과 부품가격으로 인하여 상용화가 늦어지고 있다. 특히 연료전지 스택에 사용되는 분리판은 중량비가 연료전지 스택의 80% 정도를 차지하고 가격비는 40% 정도이므로 제품이 실용화될 경우 높은 파급효과를 거둘 수 있다.<sup>(1)</sup> 분리판의 재료는 크게 그라파이트계, 복합재료계, 금속계로 구분된다. 분리판은 제조단가가 낮아야 하며 요구되는 물성으로는 전기전도도와 내식성이 높고 가스투과율은 낮은 반면에 기계적 특성은 우수하여야 한다. 일반적으로 널리 사용되는 그라파이트계 분리판은 전기전도도와 내식성이 우수한 반면에 기계적 특성이 낮고 제조단가가 높아 한계가 있다. 한편 복합재료계 분리판은 전기전도도와 내식성이 우수하지만 제조단가가 높다. 반면 금속계 분리판은 제조단가 측면에서는 경쟁력이 있으나 내식성이 낮은 것이 단점이다.

분리판의 연구방향은 물성은 다소 낮지만 가격경쟁력을 갖출 수 있는 재료의 개발에 초점이 맞추어 지고 있다. 따라서 금속계 분리판은 이러한 개발방향에 근접한 재료라고 할 수 있겠다. 금속계 분리판은 기본적으로 전기전도도가 높고 기계적 특성이 우수하여 박판형태로 제조가 가능하므로 대량생산에 적합하다. 다만 연료전지의 스택내부가 높은 부식성 환경에 노출되므로 내식성이 우수한 금속계 분리판 연구가 필수적이다. 현재 미국과 일본을 중심으로 금속계 분리판에 대한 활발한 연구가 진행 중이다. 미국의 경우 크롬함량이 높은 스테인리스강에 대한 연구를 진행하고 있으며 일본에서는 스테인리스강의 내부에 석출물을 생성시키는 방법으로 전기전도도를 향상시키고 있다.<sup>(2,3)</sup> 한편 알루미늄 모재에 스테인리스강 코팅층을 형성시켜 내식성을 개선하려는 연구도 시도되고 있다.<sup>(4)</sup>

본 연구에서는 스테인리스강을 모재로 하여 표면에 전기전도도를 향상시킬 수 있는 HVOF 용사 코팅막을 생성시키고자 하였다. 이를 위해 코팅용 분말은 내식성이 양호한 스테인리스강 분말을 기본으로 하고 전기전도도가 우수한 탄화텅스텐(WC) 분말을 첨가하였다. HVOF는 기존의 용사법에 비하여 화염속도가 높고 화염온도는 낮으므로 코팅용 분말의 산화와 같은 물성변화를 줄이고 코팅층을 치밀하게 만들 수 있다. 코팅된 시편은 압연과정을 거쳐 두께를 얇게 한 후 조직관찰과

연료전지 분리판으로서 요구되는 면간접촉저항과 내식성 실험을 통하여 연료전지 분리판으로서의 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 제조

코팅용 재료는 AISI316 스테인리스강 분말과 WC 분말의 혼합 분말을 사용하였다. 분말은 스테인리스강과 WC를 8대 2의 중량비로 planetary mill에서 24시간동안 혼합하였다. 혼합분말은 영상분석기로 입도를 측정하고 주사식 전자현미경(SEM)으로 분말을 관찰하였다. 또한 에너지분광분석기(EDS)로 혼합분말의 성분을 분석하였다. 코팅은 Sulzer Metco사의 Diamond Jet을 사용하여 모재인 2mm 두께의 AISI316L 스테인리스강 판재에 용사하였으며 코팅방법은 Fig. 1에 나타내었다.<sup>(5)</sup> 모재는 용사 전에 sand blast 처리를 하여 부동태 피막을 제거하고, 아세톤으로 탈지하였다. 용사조건은 Table 1과 같다. 금속계 분리판은 0.2mm 정도의 박판으로 제조되지만 판재가 너무 얇으면 용사과정에서 변형이 발생할 수 있으므로 코팅 후 압연하여 두께를 낮추었다. 코팅층 두께를 각각 14 $\mu$ m와 56 $\mu$ m로 코팅한 시편은 압하율 50%로 냉간압

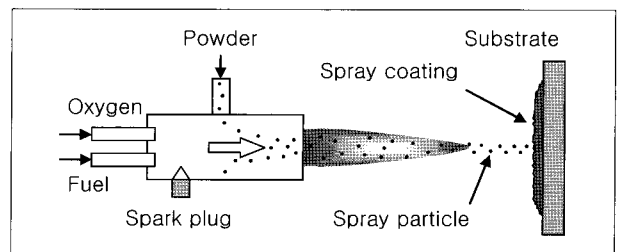


Fig. 1 Schematic diagram of HVOF thermal spray.

Table 1. HVOF thermal spray conditions

Parameters	Unit	Value
Fuel flow rate	SLPM	62
Oxygen flow rate	SLPM	32
Air flow rate	SLPM	45
Carrier gas flow rate	SLPM	27
Powder feed rate	g/min	30
Spray distance	mm	250
Gun travel speed	mm/sec	200

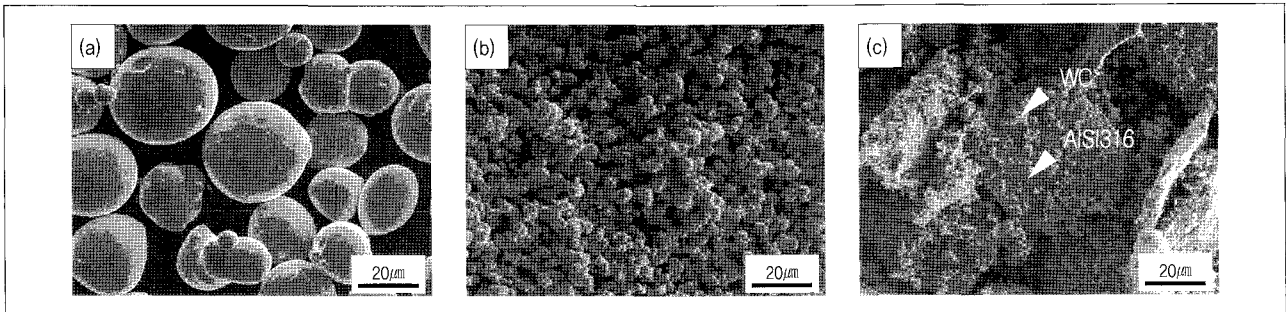


Fig. 2 Shape of coating powders, (a) AISI316 (b) WC (c) mixture of AISI316 and WC.

연을 실시하였으며 응력제거를 위하여 1100°C에서 풀림처리한 후에 공냉하였다. 코팅층에 대한 압연 전후의 조직변화를 확인하기 위하여 코팅층의 단면을 관찰하였다.

## 2.2 물성 실험

면간접촉저항(ICR)은 코팅면을 Davies법을 이용하여 연료전지 스택의 체결압력인 150N/cm<sup>2</sup>까지 변화시키면서 측정하였다.<sup>(6,7)</sup> 한편 내식성 실험은 PEMFC 스택 내부의 환경을 모사한 80°C의 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2ppm F<sup>-</sup> 용액에서 실시하였다.<sup>(8)</sup> 내식성 실험장치는 일반적으로 사용하는 삼전극계를 이용하였다. 또한 스택 내부의 유체유속을 감안하여 부식용 시편을 회전원판 전극(RDE)으로 만들어 500rpm으로 회전하면서 측정하였다. 시편의 물성결과는 표면처리를 하지 않은 AISI316L 스테인리스강과 상용으로 사용되는 그래파이트 분리판의 물성을 측정하여 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분말 관찰

코팅에 사용된 분말은 Fig. 2에 나타내었다. 스테인리스강과 WC 분말 모두 구형상을 나타내고 있으며 영상분석기를 이용한 입도분석에서 평균 입자크기가 각각 22µm와 4µm로 측정되었다. Planetary mill을 이용하여 혼합된 분말을 보면 납작해진 원판모양의 입자주위에 미세한 입자들이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 인성이 높은 스테인리스강은 혼합과정에서 입자가 납작해지는데 비하여 WC는 경도가 높아서 입자

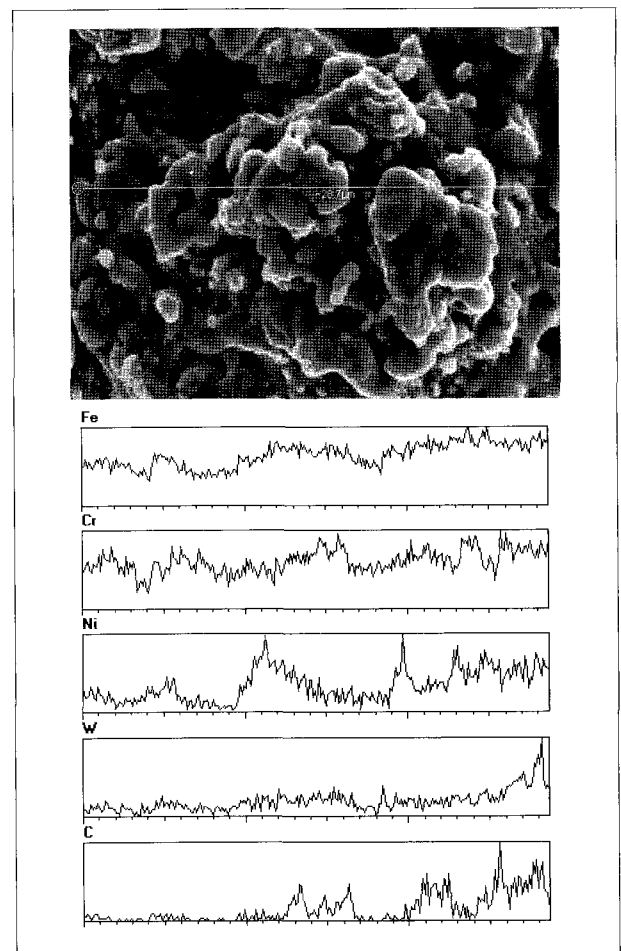


Fig. 3 EDS analysis of mixed AISI316 and WC powders.

가 작게 부서진 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 원판모양의 입자를 EDS 분석한 결과이다. 표면에서는 스테인리스강의 주요성분인 철, 크롬, 니켈과 WC의 구성물인 텅스텐과 탄소가 관찰되었다. Planetary mill을 통해서 WC 입자의 일부는 스테인리스강 입자와 기계적으로 결

합되고 이렇게 제조된 혼합분말은 각각의 분말들의 비중차이로 인한 용사효율 저하를 보완할 것으로 생각된다.

### 3.2 코팅층 관찰

Fig. 4는 코팅층 두께를 각각 14 $\mu\text{m}$ 와 56 $\mu\text{m}$ 로 달리한 두 종류의 시편에 대하여 압연 전후의 코팅층 단면을 나타낸 것이다. 코팅두께가 얇은 Fig. 4(a)에서 압연 전의 코팅 단면을 보면 모재의 표면형상을 따라 코팅층이 고르게 존재한다. 코팅층 내부에는 미세한 기공이 관찰되며 코팅층 표면은 굴곡이 많으며 분말 덩어리들이 관찰된다. 압연 후의 코팅층 단면인 Fig. 4(b)를 보면 압연의 영향으로 코팅층이 파괴된 것을 알 수 있다. 이는 코팅층 표면에서 동일하게 관찰되었다. 한편 모재의 결정립도 압연으로 인하여 찌그러져 있는 것을 알 수 있다. 코팅두께가 두꺼운 Fig. 4(c)를 보면 Fig. 4(a)와 유사하게 미세기공과 균열을 관찰할 수 있다. 또한 Fig. 4(d)에서 압연 후의 코팅층이 Fig. 4(b)와 유사하게 파괴된 것을 알 수 있다. 코팅층은 스테인리스강의 중량비가 높아서 연성이

높을 것으로 예상되었으나 코팅층이 경질이고 치밀하지 못하여 압연과정에서 코팅층이 파괴된 것으로 보인다. 압연과정에서 코팅층의 파괴를 방지하기 위해서는 열간압연이 효과적인 것으로 생각되며 향후 이에 대한 연구를 진행할 예정이다.

### 3.3 면간접촉저항

코팅시편에 대한 냉간압연과 풀림처리 이후에 코팅층의 표면에 생성된 산화피막은 ICR 결과에 영향을 미치므로 질산과 불산의 혼산 용액으로 산세 처리하였다. 시편에 대해 ICR을 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 코팅층의 저항 값을 비교하기 위하여 표면처리하지 않은 AISI316L 스테인리스강과 분리판으로 사용되는 그래파이트의 저항을 함께 측정하였다. 초기 체결압력인 12.5N/cm<sup>2</sup>에서는 코팅층의 두께가 두꺼운 시편은 저항이 917m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 으로 스테인리스강의 819m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 보다 높았다. 반면 코팅층이 얇은 경우는 620m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이었으나 그래파이트보다는 높았다. 이후 체결압력 20N/cm<sup>2</sup>부터 137N/cm<sup>2</sup>

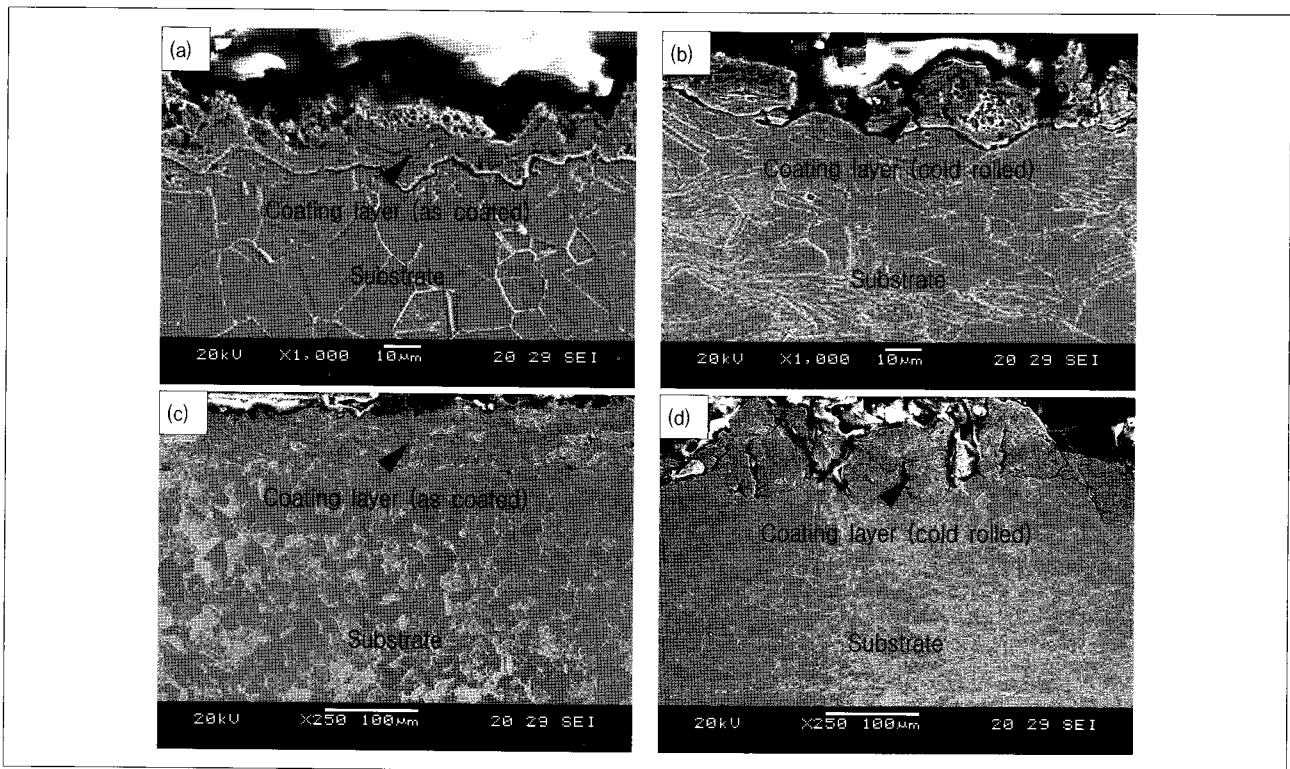


Fig. 4 Cross sectional images of coating layer for coating thickness (a), (b) 14 $\mu\text{m}$  and (c), (d) 56 $\mu\text{m}$ .

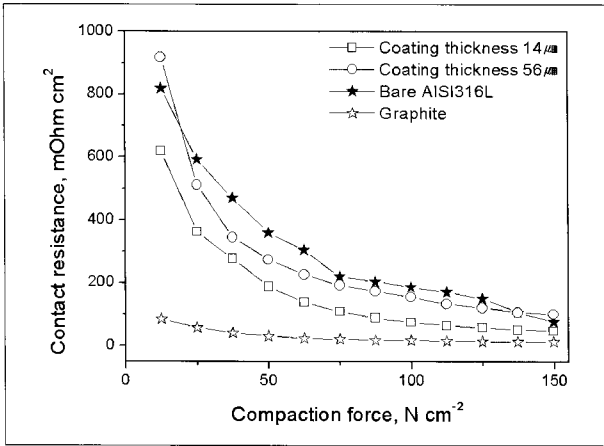


Fig. 5 Interfacial contact resistance of HVOF coated stainless steel.

까지는 모든 코팅시편이 스테인리스강보다 저항이 낮았다. 반면 137N/cm<sup>2</sup>보다 체결압력이 높아지면 코팅층이 두꺼운 시편의 저항이 다시 스테인리스강보다 높아졌다. 일반적인 스택의 체결압력 150N/cm<sup>2</sup>에서 코팅층이 얇은 시편의 저항이 48mΩ·cm<sup>2</sup>, 두꺼운 경우가 101mΩ·cm<sup>2</sup>이었으며 스테인리스강과 그래파이트는 각각 76mΩ·cm<sup>2</sup>과 13mΩ·cm<sup>2</sup>이었다.

코팅층의 표면에 존재하는 WC는 비저항이 53μ·cm이므로 스테인리스강의 표면에 생성된 부동태 피막으로 인한 저항 증가를 낮출 수 있다. 표면처리를 하지 않은 스테인리스강의 저항과 비교하면 이를 확인할 수 있다. 한편 코팅층의 두께가 두꺼워지고 코팅층의 조도가 거칠어지면 오히려 저항이 높아졌다. 코팅시편은 내부에 존재하는 미세기공과 균열 등의 결합과 압연과정에서 파괴된 코팅층으로 인하여 저항이 증가된 것으로 판단되며 치밀한 코팅층의 생성과 후처리를 통해 저항특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.4 내식성

PEMFC 스택내부는 온도가 80°C인 1몰의 황산용액과 유사한 부식성 환경을 이루고 있다. 또한 막전극접합체의 구성품인 Nafion 막에서는 미량의 불산이 흘러나오므로 이를 감안하여 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2ppm F<sup>-</sup> 용액에서 내식성 실험을 수행하였다. 스택내부에는 유체가 빠른 속도로 이동하기 때문에 이를 고려하여 시편을 500rpm의 속도로 회전시켜 부식용액을 교반하였다. 부식실험의 결과는 Fig. 6과 같다. 상대비교를

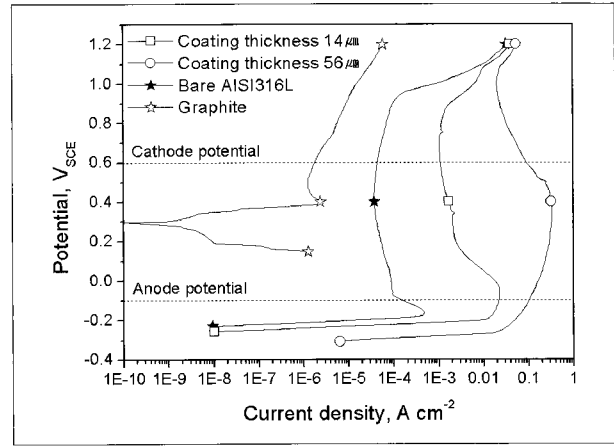


Fig. 6 Potentiodynamic curves for HVOF coated stainless steels in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2ppm F<sup>-</sup> at 80°C.

위하여 스테인리스강과 그래파이트를 함께 측정하였다. 일반적으로 분리판의 전류밀도는 1.6×10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup> 이하가 요구되는데 스테인리스강의 전류밀도는 애노드 전위(-0.1V)에서 1.52×10<sup>-4</sup>A/cm<sup>2</sup>와 캐소드 전위(0.6V)에서 4.37×10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup>를 나타내어 권장 값보다 높았다. 반면 그래파이트는 애노드 전위에서는 안정하였고 캐소드 전위에서 1.81×10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup>으로 권장기준을 만족하였다. 한편 코팅층이 얇은 시편은 전류밀도가 애노드와 캐소드 전위에서 각각 2.20×10<sup>-2</sup>A/cm<sup>2</sup>과 1.10×10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup>으로 권장기준을 벗어났다. 코팅층이 두꺼운 경우는 전류밀도가 각각 1.04×10<sup>-1</sup>A/cm<sup>2</sup>과 8.91×10<sup>-2</sup>A/cm<sup>2</sup>으로 코팅층이 얇은 경우보다도 높았다. 코팅층은 미세기공과 균열 등의 결합이 존재하고 압연과정에서 코팅층이 파괴되어 내식성이 향상되지 못하였다. 한편 코팅층이 두꺼울 경우 표면 균열이 더 심하므로 틈부식에 보다 취약할 것으로 생각된다.

### 4. 결론

본 연구는 코팅재료로 AISI316 스테인리스강과 WC를 혼합한 분말을 사용하여 HVOF 용사법으로 코팅한 시편에 대하여 PEMFC 분리판으로서의 특성을 분석하였으며 결과는 다음과 같다.

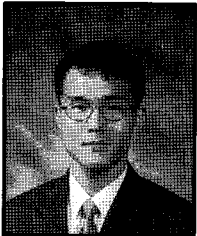
1. 분말을 혼합하는 planetary mill 과정에서 AISI316 분말은 납작한 원판형태의 입자로 존재하며 WC 분말은 잘게

- 부서져서 일부가 AISI316 분말과 기계적 결합을 이루었다.
2. 코팅층은 표면에 고르게 분포하였으나 냉간압연과정에서 코팅층이 파괴되었으며 이는 코팅층의 경도가 높고 치밀하지 못하기 때문으로 판단된다.
  3. 코팅시편의 ICR은 대부분의 체결압력 조건에서 스테인리스강보다 낮고 그래파이트보다는 높았으며 코팅층의 두께가 얇은 경우가 두꺼운 경우보다 낮았다.
  4. 코팅시편은 부식시험에서 스테인리스강보다 낮은 내식성을 나타내었으며 코팅층의 두께가 얇은 경우가 두꺼운 경우보다 내식성이 낮았다.

### References

- [1] H. Tsuchiya and O. Kobayashi, 2004, "Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, No. 10, pp. 985-990.
- [2] H. Wang, M. P. Brady, G. Teeter, and J. A. Turner, 2004, "Thermally nitrated stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates: Part 1: Model Ni-50Cr and austenitic 349TM alloys", *J. Power Sources*, Vol. 138, No. 1-2, pp. 86-93.
- [3] Y. Tarutani, T. Doi, A. Seki, and S. Fukuta, 2002, "Stainless steel product for producing polymer electrode fuel cell", U. S. Patent 6379476 B1.
- [4] K. M. El-Khatib, M. O. Abou Helal, A. A. El-Moneim, and H. Tawfik, 2004, "Corrosion stability of SUS316L HVOF sprayed coatings as lightweight bipolar plate materials in PEM fuel cells", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 51, No. 2, pp. 136-142.
- [5] J. Kawakita, T. Fukushima, S. Kuroda, and T. Kodama, 2002, "Corrosion behavior of HVOF sprayed SUS316L stainless steel in seawater", *Corrosion Science*, Vol. 44, No. 11, pp. 2561-2581.
- [6] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, 2000, "Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells", *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 30, No. 1, pp. 101-105.
- [7] D. G. Nam and H. C. Lee, 2007, "Thermal nitridation of chromium electroplated AISI316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate", *J. Power Sources*, Vol. 170, No. 2, pp. 268-274.
- [8] D. Chu and R. Jiang, 1999, "Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell", *J. Power Sources*, Vol. 80, No. 1-2, pp. 226-234.

### 남 대 근



1996년 부산대학교 금속공학과 공학사  
 1998년 부산대학교 금속공학과 공학석사  
 2007년 서울대학교 재료공학부 공학박사

현재 현대로템(주) 기술연구소 선임연구원  
 (E-mail : trinad@hyundai-rotem.co.kr)