

수소생산을 위한 Sulfide-Iodine 공정장치용 초내식 탄탈코팅층 전착특성

이영준¹ · 김대영¹ · 한문희¹ · 강경수² · 배기광² · 이종현^{1†}
¹충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, ²한국에너지기술원

Electrodeposition Characteristics of Corrosion Resistant Tantalum Coating Layer for Hydrogen Production Sulfide-Iodine Process

YOUNGJUN LEE¹, DAEYOUNG KIM¹, MOONHEE HAN¹, KEANGSOO KANG²,
GIGWANG BAE², JONGHYEON LEE^{1†}

¹Graduate School of Green Energy Technology in Chungnam National University

²Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

Abstract >> Corrosion resistance and basic physical properties of solid tantalum are not comparable to most of the structural metallic materials. The relative high cost and melting temperature of tantalum are obstacles to be widely applied to general engineering processes. Electrodeposition in molten salt enables compact and uniform tantalum coating. In this study, Ta was coated onto base metal (SUS316L) with different current densities (0.5, 5, 20 mA/cm²) by using MSE (Molten Salt Electrodeposition). In this study, it showed that deposition efficiency and microstructure of Ta coating layer were strongly depended on current density. In the case of the current density of 5 mA/cm², densest microstructure was obtained. The current density above 5 mA/cm² caused non-uniform microstructure due to rapid deposition rate. Dense microstructure and intact coating layer contributed to significant corrosion resistance enhancement.

Key words : Electroplating(전기도금), Electrodeposition(전기도금), Molten salt(용융염), Tantalum(탄탈륨), Corrosion resistance(부식 저항성), Coating(코팅)

1. 서 론

화석연료의 고갈과 기후변화에 따라 수소의 수요가 증가하고 있다. 이에 따라 수소를 경제적으로 대량 생산할 수 있는 방법이 필요하다. 그 중 경제적이면서 효율적인 미래원자력시스템들 중 하나인 고온가

스 냉각로(very high temperature gas cooled reactor : VHTR)의 폐열을 이용한 SI(sulfide-iodine)공정은 큰 이슈가 되어 연구가 진행되고 있다¹⁾. 하지만 SI공정 중 HI 분해반응기에서 발생하는 아이오딘화수소와 같은 강산이 고온에서 재료를 부식시켜 안정성 측면에서 문제점이 대두되고 있다²⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고온에서도 황산 및 염화수소 분위기 내에서 내식성이 뛰어난 Ta가 대체 구조재로 적합하지만 높은 단가로 인해 도입이 미미하다. 이러한 이유로 Ta를 이용한 연구가 다방면으로 진행되고 있고,

[†]Corresponding author : jonglee@cnu.ac.kr

[접수일 : 2012.10.02 수정일 : 2012.10.17 게재확정일 : 2012.12.31]

Copyright © 2012 KHNES

그 중 한 방법으로 금속 모재(기판)에 고 내식성의 Ta를 코팅하는 기술이 제안되었으며 그 방법으로는 cladding, physical vapor deposition(PVD), chemical vapor deposition(CVD), 전기도금법이 있다. Cladding법은 경제적이지만 복잡한 형상의 제품에는 코팅하기가 매우 까다롭고 장비가 무거우며 많은 양의 코팅 소재가 필요하게 된다. 또한, PVD법은 증착속도가 빠르지만 코팅 층이 균일하지 않고 너무 얇게 코팅이 될 수도 있기 때문에 내식성을 저하시키며 산업적으로 적용시키기 어려운 문제점을 가지고 있다. 다른 한 방법인 증기화확증착(CVD)법은 PVD법에 비하여 고속입자의 기여가 적기 때문에 기판 표면의 손상이 적은 이점이 있지만 재료의 선정에 제약이 있다³⁻⁷⁾. 그러나 전기도금법은 전기화학적 방법을 이용해 금속이온이 전해질 안에서 이동하여 전착되는 방법이며 얇고 조밀하며 기공이 없는 코팅 층을 얻을 수 있다⁸⁻¹⁴⁾.

SI 공정에 적용하기위한 Ta 코팅 층 형성을 위해서는 모재인 스테인리스를 150°C 요오드화수소산 Autoclave 분위기에서 장시간 보호를 해야 하므로 30 μ m 이상의 후막이 필요하다. 특히 반복 열 하중 하에서의 열 변형에 의한 박리를 방지해야하므로 코팅 층과 모재와의 접착강도 역시 중요하다. 그러나 기존의 연구는 기초적인 전기화학적 특성에 맞추어져 이에 대한 고찰이 부족하였다.

이러한 이유로 본 연구에서는 Ta를 구조재에 코팅시키기 위해 용융염 전기도금법(MSE)을 이용하여 구조재인 SUS316L에 Ta 코팅을 실시하였다. 전류밀도를 변화시켜 형성되는 코팅표면, 코팅단면을 SEM, EDX을 통하여 균일도, 코팅 두께 및 합금 층 형성 여부를 관찰하였으며 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 코팅 층의 기계적 특성을 평가하였다. 각 전류밀도 조건에서 제조된 시편은 부식실험을 통하여 내식성 평가를 실시하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 얇고 균일한 코팅 층을 얻기 위하여 Fig. 1과 같은 용융염 코팅 장치(MSE: molten salt

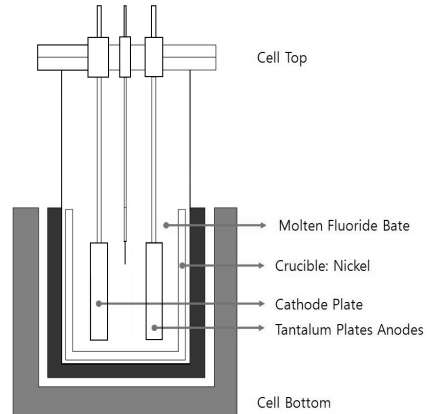


Fig. 1 MSE (Molten Salt Electrodeposition) cell assembly

electrodeposition)를 설계 하였다. 용융염은 전해질을 액상으로 유지시키는데 소모되는 전력을 줄이기 위해 61mol%LiF(99.8%, Aldrich) - 39mol%NaF(99.2%, Aldrich) 공정 조성의 염을 사용하였다. 또한 전착 시도가니에 전극을 장입할 경우 염의 넘침을 방지하기 위해 도가니 부피의 70%에 해당하는 1268.8g의 LiF와 1310.1g의 NaF를 칭량하여 용융염을 제작하였다. 이후 분말 내에 존재하는 수분을 제거하기위해 300°C 온도에서 6시간 열처리 하였다. 또한 용융염 내의 Ta 이온 농도의 유지를 위해 1mol% K_2TaF_7 분말을 첨가하였다. 전착 온도는 K_2TaF_7 의 용융염내에 액상의 상태를 유지하기위해 문헌¹⁵⁾을 참고하여 800°C에서 실험을 실시하였다. 고온의 환경으로 인한 장치의 부식을 막기 위해 아르곤(Ar) 분위기에서 실험을 실시하였으며 전착 공정 중에 농도 분극을 최소화 하기 위하여 전극에 교반기를 설치하여 용융염이 교반되도록 설계하였다.

코팅 모재로는 Fig. 2(a)와 같이 시판되는 SUS316L을 실험에 맞게 가공(0.2 \times 2.5W \times 6H) 하였고 코팅 층의 균일성 측정을 위하여 polishing하였다. 또한, Fig. 2(b)와 같이 기준 전극은 백금(Pt)을 사용하였고 전해질의 Ta 농도를 유지 하기위해 상대전극으로 Ta plate를 희생양극으로 사용하였다.

전기도금 장치에 쓰인 도가니는 용융염과 화학적 반응을 고려하여 Fig. 3과 같은 니켈(Ni) 도가니를 사

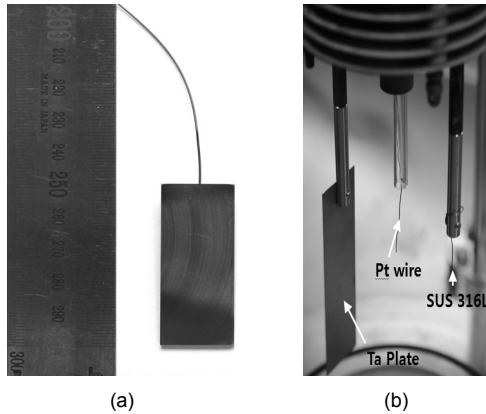


Fig. 2 Base metal (SUS 316L) and electrode design

용하였다.

실험 방법은 양극(모재)에 인가되는 전류를 일정하게 유지시킬 수 있는 정전류(chronopotentiometry, CP) 법을 전착 시스템으로 설정하고 전류 밀도에 따른 물리·화학적 특성을 비교 실험하였다. 실험 결과의 측정을 위해 SEM을 이용하여 코팅 층의 두께, 균일성 그리고 코팅 효율을 측정하였다. 이때 공정 후 샘플은 염 제거를 위해 50°C 온도로 가열한 35% 염산에 넣어 6 시간 교반하였다. 염 제거 후 각 전류밀도 별 실험 시편의 내식성을 비교하기 위해 150°C autoclave 내에서 요오드화수소산(HI) 분위기로 100 시간 부식시험을 실시하였다.

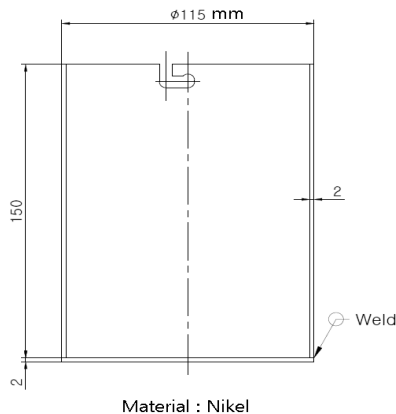


Fig. 3 Nickel crucible of electrodeposition in molten salt

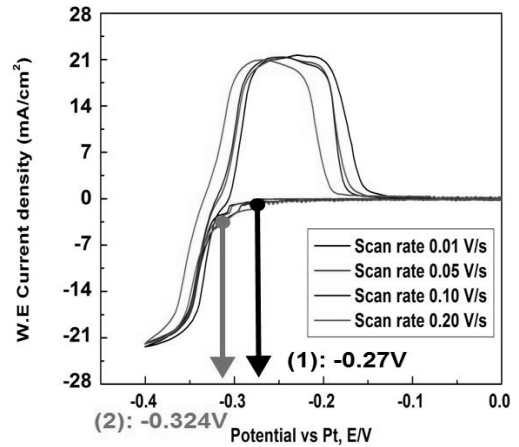


Fig. 4 Cyclic Voltammetry of Molten LiF-NaF-K₂TaF₇ at 800°C with different scan rate: with a Pt reference electrode

3. 이론 및 결과

3.1 Ta 전기도금의 화학적 거동

Ta의 전착전위의 확인을 위해 Fig. 4와 같이 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 실시하였다. 작업전극은 Mo wire(99.95%, 0.5mm(0.2 inch))를 사용하였고 상대 전극은 W 플레이트를 사용하였다. 불화물계 전해질과 Ag/AgCl 전극등의 퀴즈 튜브는 서로 반응하여 Pseudo 기준전극을 사용하였다.

실험결과 Fig. 4와 같이 -0.27V이하에서 Ta 이온이 환원되어 전착되는 것을 확인하였다. Fig. 4(1)의 -0.27V의 전위에서는 식 (1)과 같은 환원 반응을 따르며 Fig. 4(2)의 -0.324V의 전위에서는 식 (2)의 환원반응을 따른다¹⁴⁾. 또한, 산화 반응은 식 (3)의 반응식을 따른다.

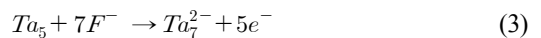
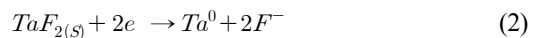
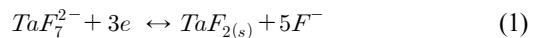


Table 1 Operating condition

Current density (mA/cm ²)	Operating Time (min)	Coating thickness (μm)
0.5	4433	30
5	445	30
20	111	30

3.2 결과 및 고찰

실험은 코팅두께 30μm의 코팅 피막을 목표로 설정하였고 각 전류밀도에 따른 공정 시간을 Table 1에 표시하였으며 예상되는 공정시간의 계산은 전류효율을 100 %로 가정하여 계산하였다.

Fig. 5는 모재(SUS316L)에 Ta를 코팅한 후 전류밀도가 (a) 0.5mA/cm², (b) 5mA/cm² 그리고 (c) 20mA/cm² 일 경우의 결과를 보여주며 (b)의 경우 전체적으로 균일하지만 (a)와 (c) 경우 코팅 층의 전착이 불균일한 것을 확인 할 수 있다. Fig. 6과 같이 XRD로 성분 분석한 결과 모든 시편에서 순수 Ta 코팅 층이 형성

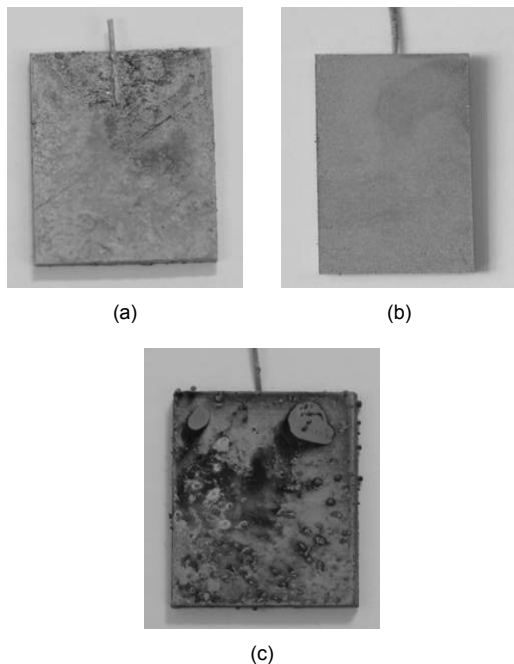


Fig. 5 Ta coated base metal (SUS316L) at different current density: (a) 0.5 mA/cm², (b) 5 mA/cm², and (c) 20 mA/cm²

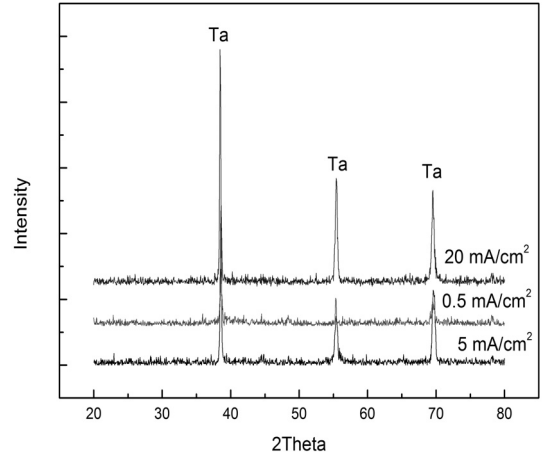
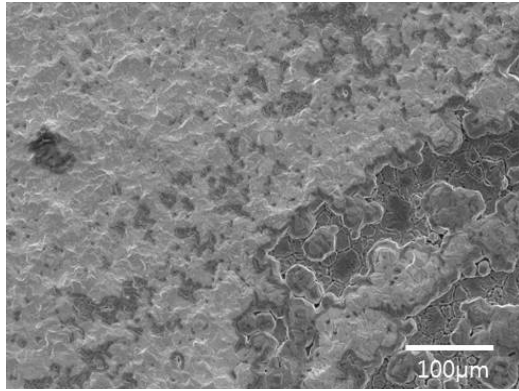


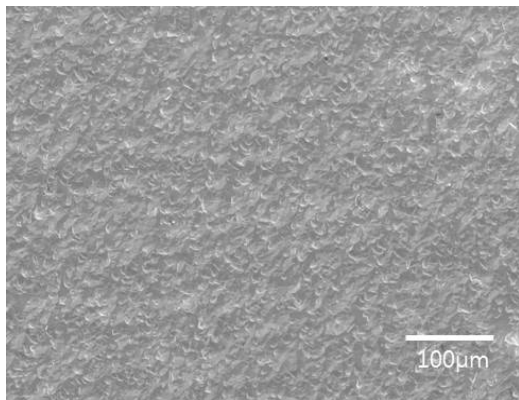
Fig. 6 X-ray diffraction pattern of optimized Ta films coated on SUS316L by using MSE

됨을 확인할 수 있다.

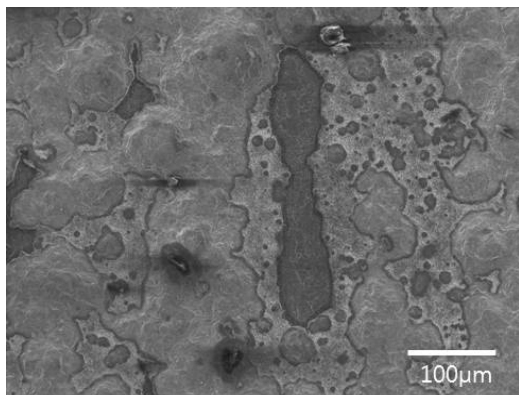
Fig. 7은 모재(SUS316L)에 Ta를 코팅한 후 표면 형상을 분석한 결과이며 Fig. 8에 전류 밀도를 양극에 인가 시 각 전극에 걸리는 전위를 나타냈다. 전류 밀도 0.5mA/cm²의 경우 Fig. 7(a)와 같이 표면층이 균일하지 못하며 이는 Fig. 8(a)의 양극에 걸리는 전위가 Ta의 환원전위인 -0.27V보다 불충분한 구간 (-0.28V~-0.24V)이 많아 Ta의 환원이 원활히 이루어지지 않은 것으로 여겨지며 국부적으로 모재가 드러난 부분도 관찰되었다. 5mA/cm²의 경우는 Fig. 7(b)와 같이 전체적으로 균일한 코팅 층이 얻어졌으며 결함을 발견할 수 없었으며 이는 Fig. 8(b)과 같이 양극에 걸리는 전위가 Ta가 환원되기 충분한 -0.31~-0.34V로 일정하게 유지되었기 때문으로 판단된다. 한편, 20mA/cm²에서 전착 한 경우 전류 밀도가 높아 공정시간이 짧지만 빠른 전착으로 인해 이온 공급이 원활 하지 않고 Fig. 8(c)의 셀 전위에서 보는 바와 같이 전착 시 전극에 걸리는 전위가 일정치 못하여 Fig. 7(c)와 같이 치밀한 조직의 코팅 층이 형성되지 못한 것으로 판단된다. 또한, 이때 거친 코팅 층 조직 사이에 염이 존재하게 되는데 염 제거 시 코팅 층이 같이 제거되어 Fig. 7(c)의 경우와 같이 모재 부분이 코팅 층 사이에 드러나게 되어 코팅 성능이 크게 떨어



(a)



(b)

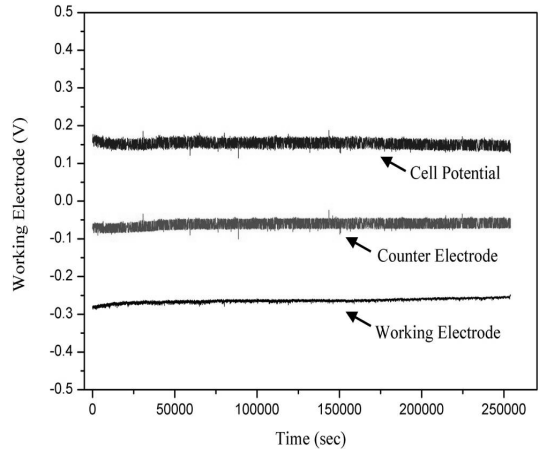


(c)

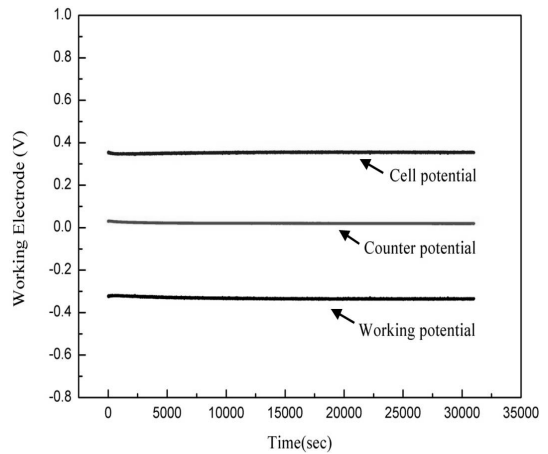
Fig. 7 SEM micrograph of the surface of a tantalum deposit: (a) 0.5 mA/cm^2 , (b) 5 mA/cm^2 , and (c) 20 mA/cm^2

어지는 것을 확인할 수 있다.

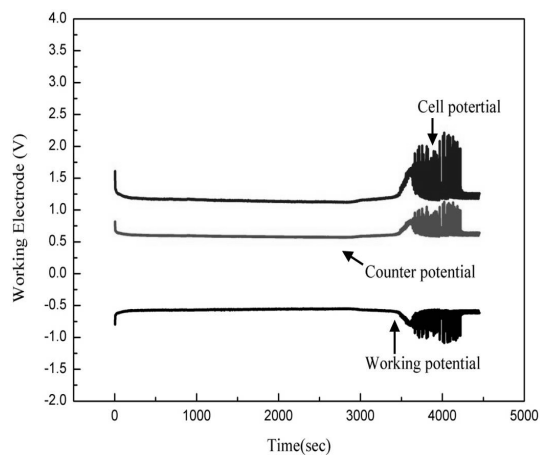
Fig. 9는 코팅 층의 단면을 분석한 결과이다. Fig. 7과 마찬가지로 $0.5, 20 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도 조건에서



(a)

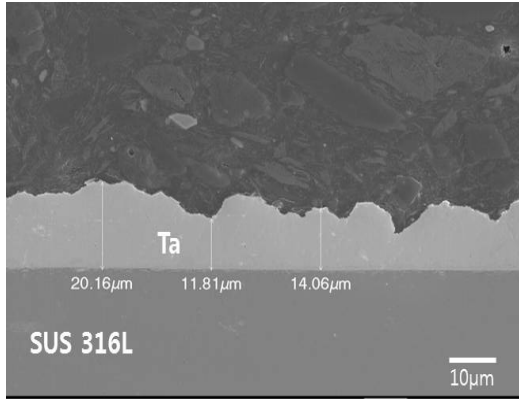


(b)

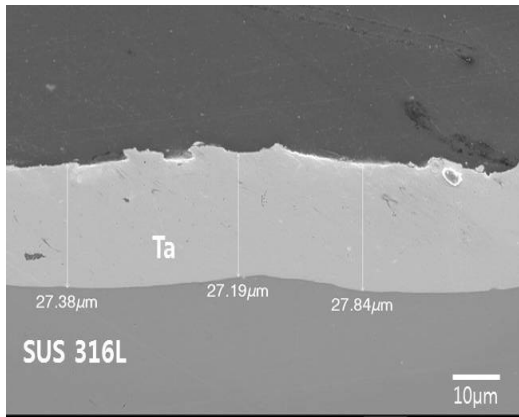


(c)

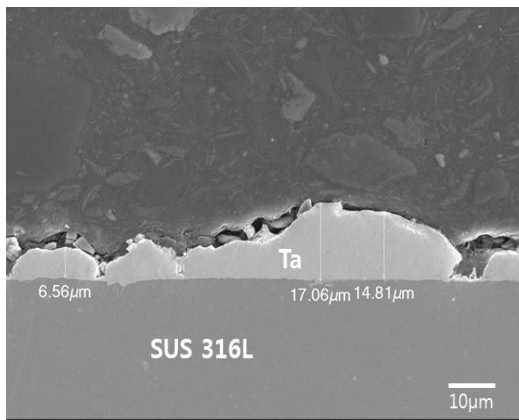
Fig. 8 Chronopotentiometry at different current densities: (a) 0.5 mA/cm^2 , (b) 5 mA/cm^2 , and (c) 20 mA/cm^2



(a)



(b)



(c)

Fig. 9 SEM of the cross-section of a tantalum deposit: (a) 0.5 mA/cm², (b) 5 mA/cm², and (c) 20 mA/cm²

전착 할 경우 코팅 두께가 설정치인 30µm에 미치지 못하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 20mA/cm²의 경

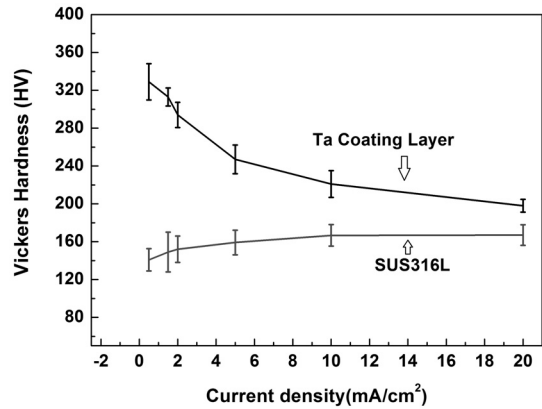


Fig. 10 Variation of vickers hardness of coated tantalum on STS316L with current density (mA/cm²)

우 염 제거 시 Ta 코팅 층도 쉽게 제거 되어 Fig. 9(c)와 같은 불연속적인 코팅 층이 생긴 것으로 판단된다. 반면 전류밀도 5mA/cm²(b)의 경우 코팅 두께가 ±0.306µm의 표준편차를 보여 균일성과 전착효율 측면에서 우수한 것을 확인할 수 있다.

경도 측정을 위해 압입 경도 측정법 중 시편이 작고, 적용 가능한 경도의 범위가 넓은 비커스 경도법을 이용하였다. 측정 방법은 다이아몬드 압입자를 일정 하중으로 시험편에 눌러 압입자 자국의 표면적을 통해 측정한다. 경도값은 하중을 압입자 자국의 표면적으로 나누어 계산하며, Hv값은 무명수이다. Fig. 10에 전류 밀도의 변화에 따른 비커스 경도(vickers hardness)값을 나타냈다. 그래프와 같이 전류 밀도가 0.5 mA/cm²의 경우 평균 328Hv의 값을 가지며, 5mA/cm²의 경우 247Hv, 20mA/cm²의 경우 213Hv로 큰 차이를 보이며 이를 통해 전류 밀도가 작을수록 치밀한 조직으로 Ta가 성장되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 전류밀도 1mA/cm²에서 전착한 코팅 층의 단면을 EDS로 분석한 결과이다. Table 2와 같이 모재(SUS316L)와 코팅 층(Ta)사이 에 금속간 화합물이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이는 고온의 공정 분위기에서 금속의 확산이 원인으로 판단된다.

또한, 코팅층(Ta), 모재(SUS316L) 그리고 금속간 화합물층(IMC)의 경도 값을 측정 결과, 모재

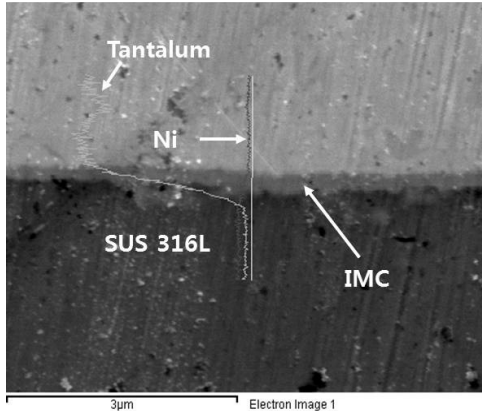


Fig. 11 The cross-section microstructural morphology and composition of IMC layers at the interface between the Ta coated layer and SUS 316L by using SEM and EDS

(SUS316L)의 경우 166Hv, Ta 코팅 층은 317Hv 그리고 금속간 화합물 층의 경우는 349Hv로 경도 값이 상승한 것을 확인할 수 있다. 이러한 중간층은 Ta코팅 층의 접착강도 향상에 크게 기여할 것으로 여겨진다.

각 전류밀도에 대한 내식성을 시험하기 위해 autoclave 내에서 Table 3과 같이 0.5, 5, 20mA/cm² 조건에서 얻어진 시편에 대하여 부식시험을 실시하였다. 부식 손실률의 계산은 식 (4)를 따른다.

$$mm/year = 87.6 \times (W / DAT) \tag{4}$$

여기서, W = 무게 손실량(milligram)

D = 샘플 밀도(g/cm³)

A = 샘플의 면적(cm²)

T = 부식시험 시간(h)

부식시험 결과 0.5mA/cm²와 20mA/cm²의 경우 부

Table 2 Components of intermetallic compound

Element	Weight %	Atomic %
Fe	14.07	34.65
Ta	85.93	65.35
Totals	100	100

Table 3 Corrosion rate of variable current density

Current density (mA/cm ²)	Weight of before corrosion test (g)	Weight of after corrosion test (g)	Corrosion rate (mm/year)
0.5	14.821	14.623	0.919
5	15.078	15.072	0.028
20	14.691	14.012	3.153

식 손실률이 각각 0.913mm/year과 3.153mm/year로 내식성이 떨어지는 반면 5mA/cm²의 조건일 경우 0.028mm/year의 높은 내식성을 보인다. 이는 0.5mA/cm²의 경우 충분한 코팅 층 두께를 갖지 못하여 모재에도 부식의 영향을 준 것으로 보이며 20mA/cm²의 경우 낮은 전류밀도에서 전착한 샘플보다 치밀하지 못한 조직의 영향으로 판단된다. 따라서 용융염 전착공정에 의해 제조된 Ta 코팅 구조재는 고온의 HI 분위기에서 우수한 내식성을 지녀 향후 SI공정 장치에 적용함으로써 경제성 향상에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MSE(molten salt electrodeposition) 방법을 전착 공정에 적용함으로써 CVD법 및 PVD법에 비하여 금속 기판(SUS316L)에 빠른 전착 속도를 지니면서도 코팅 층이 균일하며 수요자가 원하는 두께의 고내식성의 코팅 층을 제작하는 것에 중점을 두고 연구 하였다. 실험 결론은 다음과 같다.

- (1) 전류 밀도의 상승은 공정 시간의 단축을 가능케 하지만 5mA/cm² 이상의 전류 밀도로 전착 시 코팅 층의 성장이 치밀하지 못하여 전착 성능이 저하되었다.
- (2) 실험 조건 0.5mA/cm²과 20mA/cm²의 전류 밀도에서 전착한 경우 비커스 경도 측정 결과 5mA/cm²의 전류밀도 보다 현저히 저하되었다.
- (3) 전류 밀도 5mA/cm²의 경우 매우 치밀한 조직의 코팅 층을 얻을 수 있었고 전착효율도 높았을 뿐만 아니라 0.028mm/year의 높은 내식성을 보였다.

- (4) 본 연구 결과 금속 기판위에 Ta를 코팅함으로써 SI 공정과 같은 높은 부식 환경에 적합한 고내식성 소재개발의 성과를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원(KIER: Korea Institute of Energy Research)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. F. Carre, P. Yvon, W.J. Lee, Y. Dong, Y. Tachibana, and D.Petti, "VHTR -n-going International Project", Proc. of GIF Symposium, 2009, pp. 9-10.
2. S.Y. Kim, Y.K. Go, C.S. Park, K.K. Bae, and Y.H. Kim, "Charateristics of Hydrogen Iodide Decomposition using Ni-Pt Bimetallic Catalyst in Sulfur-Iodine Process", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No 1, 2012, pp. 1-7.
3. M. Beilmann, O. Beneš, and R.J.M. Konings, "Thermodynamic investigation of the (LiF + NaF + CaF₂ + LaF₃) system", J. Chem. Thermodynamics, Vol. 43, 2011, pp. 1515-1524.
4. M. Lemberger, S. Thiemann, A. Baunemann, H. Parala, R.A. Fischer, J. Hinz, A.J. Bauer, and H. Ryssel, "MOCVD of tantalum nitride thin films from TBTEMT single source precursor as metal electrodes in CMOS applications", Surface & Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 9154-9158.
5. J. Stuart Fordyce and Ruth L. Baum, "Infrared-Reflec -tion Spectra of Molten Fluoride Solutions: Tantalum(V) in Alkali Fluorides", J. of Chemical Physics, Vol. 44, 1966, pp. 1159-1165.
6. R.S. Sethis, "Electrocoating from molten salts", J. of Applied Electrochemistry, Vol. 9, 1979, pp. 411-426.
7. P. Taxil, J. Mahenc, "Formation of corrosionresistant layers by electrodeposition of refractory metals or by alloy electro winning in molten fluorides", J. of Applied Electrochemistry, Vol. 17, 1987, pp. 261-269.
8. S.A. Kuznetsov, "Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials", Pure Appl. Chem., Vol. 81, 2009, pp. 1423-1439.
9. F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, "Tantalum protective thin coating techniques for the chemical process industry: Molten Salts Electrocoating as a New Alternative", Int. J. of Refractory Metals and Hand Materials, Vol. 14, 1996, pp. 365-381.
10. K. Baba, and R. Hatada, "Synthesis and properties of tantalum nitride films formed by ion beam assisted deposition", Surface and Coatings Technology, Vol. 84, 1996, pp. 429-433.
11. H. Yu, L. Yang, L. Zhu, X. Jian, Z. Wang, and L. Jiang, "Anticorrosion properties of Ta-coated 316L stainless steel as bipolar plate material in proton exchange membrane fuel cells", J. of Power Sources, Vol. 191, No. 2, pp. 495-500.
12. A.E. Kaloyeros, X. Chen, T. Stark, K. Kumar, S.C. Seo, G. Peterson, H. Frisch, B. Arkles, and J. Sullivan, "Tantalum nitride films grown by inorganic low temperature thermal chemical vapor deposition diffusion barrier properties in copper metallization", J. of the Electrochemical Society, Vol. 146, No. 1, pp. 170-176.
13. K.H. Min, K.C. Chun, and K.B. Kim, "Comparative Study of Tantalum and Tantalum Nitrides Ta₂N and TaN as a Diffusion Barrier for Cu Metallization", J. of Vacuum Science and Technology B, Vol. 14, No. 5, 1996, pp. 3263-3269.
14. W.A. Spiak, G.J. Janz, "Electrodeposition of tantalum and tantalum-chromium alloys", J. of Applied electrochemistry, Vol. 11, 1981, pp. 291-297.
15. L. Kosa, I. Macková, I. Proks, O. Pritula, L. Smrčok, M. Boča, and H. Rundlőf, "Phase transitions of K₂TaF₇ within 680-800°C", Central European Journal of Chemistry, Vol. 6, No. 1, 1895, pp. 27-32.