Ni-Al이 전기도금된 용융탄산염 연료전지 분리판용 316L SS의 부식거동에 관한 연구

A study on the corrosion behavior of Ni-Al electoplated 316L SS separator of molten carbonate fuel cells

문영준, 임희천*, 이덕열
고려대학교 재료공학과, *한국전력 전력연구원

요약

용융탄산염 연료전지에서 분리판으로 사용되는 316L 스테인리스 스틸의 내식성을 향상시키기 위해 Ni과 Al을 전기도금법에 의해 코팅하였으며 열처리를 통해 스테인리스 스틸 표면에 Ni_2Al_3, NiAl 등의 금속간화합물을 형성시켰다. 62mol%Li_2CO_3-38mol%K_2CO_3 전해질 내에서 100시간 동안 침지실험을 수행한 결과 Al의 도금두께가 10㎛ 이상인 경우에는 내식성이 상당히 향상되었음을 확인하였다.

1. 서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)의 분리판 재료로 사용되는 310S 혹은 316L 스테인리스 스틸은 전해질과 접하고 있을 때 심하게 부식되어 MCFC의 수명과 성능에 매우 좋지 않은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 현재 이러한 분리판의 부식 문제를 해결하고자 Ni cladding이나 Ni 혹은 Cu 전기도금, 혹은 NiAl을 직접 진공증착법으로 코팅하는 방법 등 여러 가지 시도가 행해지고 있다.[1~4]

본 연구에서는 Ni과 Al을 전기도금법을 이용하여 스테인리스 스틸에 코팅한 뒤 열처리를 통하여 Ni_2Al_3, NiAl 등의 금속간화합물을 형성시킨 후 침지실험을 통하여 그 내식성을 보고자 하였다.

2. 실험방법

Ni, Al이 전기도금된 시편은 Fig.1의 과정을 거쳐 제작되었다. Ni 도금은 일반적인 Watts's bath[5]에서 행하였으며 Al의 경우 REAL(Room Temperature Electroplated ALuminum) process를 적용하였다. 상온형 Al 전기도금을 위한 도금액 제조는 모두 glove box 내에서 진행하였고 도금액의 제조는 다음의 과정을 거쳐 진행되었다. 먼저

THF(tetrahydrofuran)에 $LiAlH_4$를 과량 첨가해 24시간 동안 stirring한 후 benzene을 40 vol.% 넣어 약 1시간 동안 다시 stirring한 뒤 solution에 $AlCl_3$를 첨가하여 다시 24시간 동안 stirring하여 최종적인 도금액을 제조하였다. 이때 $LiAlH_4$나 $AlCl_3$를 첨가할 때는 상당한 발열반응이 진행되고 매우 유독한 가스가 방출되므로 상당한 주의를 요한다.

Ni의 경우에는 5㎛, Al은 7.5㎛, 10㎛, 15㎛의 두께로 도금하였고 불활성 분위기(Ar)하에서 열처리하였으며 650~950℃에서 1시간 동안 수행하였다. 부식실험은 out-of-cell test로 62mol%Li_2CO_3-38mol%K_2CO_3의 전해질에서 100시간 동안 수행하였으며 시편의 표면과 단면을 관찰하기 위해서는 FE-SEM(Hitachi, 6300)을, 시편표면에 생성된 상의 확인을 위해서는 XRD(Rigaku, Geigerflex, DMAX-ⅡA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 Ni과 Al을 스테인리스 스틸에 전기도금한 뒤 열처리를 통하여 Ni-Al계 금속간화합물을 표면에 형성시키고자 하였다. Fig.2에 상온에서 Al을 전기도금한 직후의 SEM image를 나타내었다. Richard 등은[6] MEIC를 이용, 상온에서 Al을 도금한 경우 표면에 상당한 crack이 존재한다고 보고하였으나 본 연구에서는 표면의 crack은 전혀 관찰되지 않았다.

Fig.3에 Ni을 5㎛, Al을 10㎛의 두께로 전기도금한 뒤 열처리한 시편의 XRD pattern을 나타내었다. 그림에서 나타났듯이 650℃와 750℃에서 1시간 동안 열처리한 경우에는 표면에 Ni_2Al_3 상이, 850℃와 950℃에서 1시간 동안 열처리한 경우에는 NiAl 상이 형성되었음을 알 수 있다. 이외에 Al의 도금두께를 7.5㎛와 15㎛로 달리한 경우에도 같은 결과를 얻었다.

Kawabata 등은[7] Ni과 Al을 도금한 뒤 750℃에서 열처리하여 Ni_2Al_3 상을 형성시킨 스테인리스 스틸의 경우 14500시간 동안 침지 후에도 부식이 크게 진행되지 않았다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 Ni-Al계 금속간화합물 사이의 내식성을 서로 비교하기 위해 650℃에서 열처리하여 Ni_2Al_3 상이 형성된 시편과 850℃에서 열처리하여 NiAl 상이 형성된 시편을 각각 62mol%Li_2CO_3-38mol%K_2CO_3의 전해질에 담가 650℃에서 100시간 동안 침지실험을 수행하였다. Fig.4와 Fig.5에 각각의 시편에 대한 침지 전후의 XRD pattern을 나타내었는데, Ni_2Al_3 상이 형성된 경우나 NiAl이 형성된 경우 모두 부식이 진행되지 않고 각 금속간화합물이 안정적으로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Fig.6의 (a)는 750℃에서 1시간 동안 열처리한 후, (b)는 전해질 내에서 650℃, 100시간 동안 침지실험 후 각각의 표면을 관찰한 SEM image를 나타내며, 이로부터 부식은 크게 진행되지 않았음을 알 수 있다. 본 연구에서는 Ni의 도금두께를 5㎛, Al의 도금두께를 7.5㎛, 10㎛, 15㎛로 달리하여 그 차이를 비교해 보고자 하였다. Fig.7은 750℃에서 열처리하여

Ni_2Al_3 상을 형성시킨 시편을 650℃에서 100시간 동안 침지실험을 수행한 후 단면을 관찰한 것으로, (a)는 Al의 도금두께가 10㎛, (b)는 7.5㎛이었을 때를 나타낸다. 그 결과 Al이 10㎛ 혹은 15㎛로 도금되었을 경우에는 전혀 부식의 징후가 나타나지 않았으나 7.5㎛ 도금한 경우에는 표면에 생성된 Ni_2Al_3 금속간화합물이 부식방지의 역할을 하지 못하고 기지 내로 부식이 심하게 진행되었음을 보이고 있다.

4. 결론

상온형 Al 전기도금의 경우 crack이 거의 없는 표면을 얻을 수 있었으며 Ni과 Al을 316L 스테인리스 스틸에 전기도금한 후 열처리한 결과 열처리 온도가 650℃, 750℃일 때에는 Ni_2Al_3 상이, 850℃, 950℃일 때에는 NiAl 상이 형성됨을 알 수 있었다.

Ni의 도금두께를 5㎛, Al의 도금두께를 7.5㎛로 하여 Ni_2Al_3를 생성시킨 경우에는 전해질 내에서 100시간 동안 침지실험 후 단면을 관찰한 결과 부식이 많이 진행되었다. 그러나 Ni의 도금두께를 5㎛, Al의 도금두께를 10㎛, 15㎛로 하여 Ni_2Al_3 상을 형성시킨 것이나 NiAl 상을 형성시킨 경우에서는 부식생성물은 생기지 않고 금속간화합물이 안정하게 존재하고 있어 내식성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1) J.P.T.Vossen, A.H.H.Janssen, and J.H.W de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 58, 1996.

2) J.P.T.Vossen, R.C.Makkus, and J.H.W de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 66, 1996.

3) R.Mevrel, C.Duret, R.Pichoir, *Materials Science and Technology*, **2**, 201, 1986.

4) J.Ernesto Indacochea, Ira Bloom, and Michael Krumpelt, *J. Mater. Res.*, **13**, 1834, 1998.

5) Z. Abdel-Hamid, *Materials Chemistry and Physics*, **53**, 235, 1998.

6) Richard T. Carlin, Wayne Crawford, and Michael Bersch, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2720, 1992.

7) Y. Kawabata, N. Fujimoto, M. Yamamoto, T. Nagoya, and M. Nishida, *J. Power Sources*, **86**, 324, 2000.

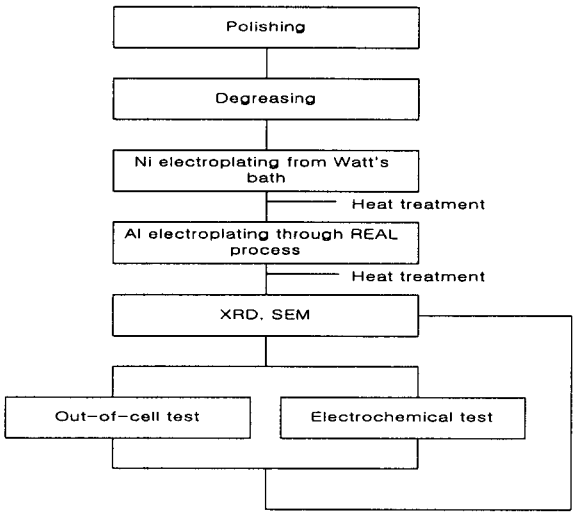

Fig.1. Flow chart of sample preparation.

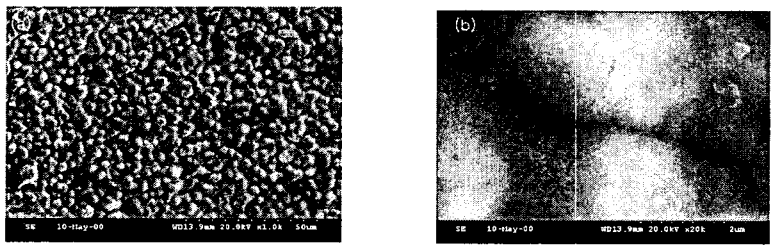

Fig.2. SEM micrographs of electroplated aluminum ;
(a) before heat treatment, (b) magnified view of (a).

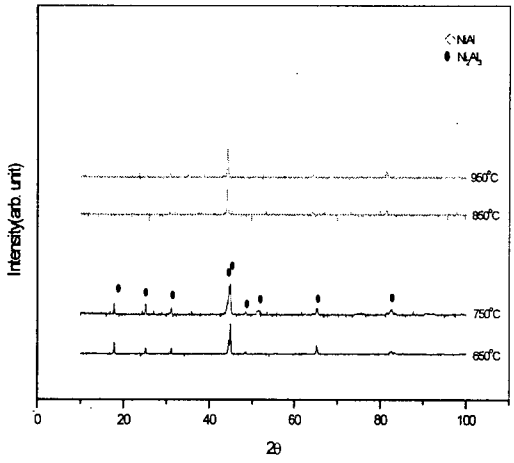

Fig.3. XRD patterns of Ni-Al electroplated 316L stainless steel after heat treatment.

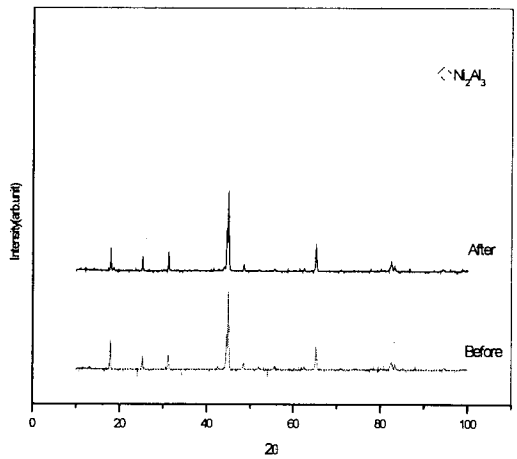

Fig.4. XRD patterns of Ni_2Al_3 coated 316L stainless steel before and after out-of-cell test in Li/K at 650℃ for 100 hours.

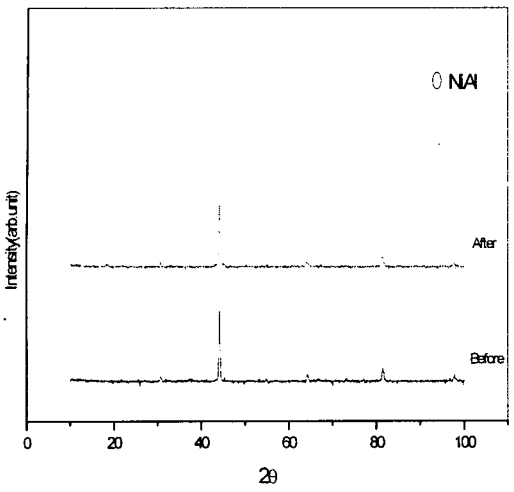

Fig.5. XRD patterns of NiAl coated 316L stainless steel before and after out-of-cell test in Li/K at 650℃ for 100 hours.

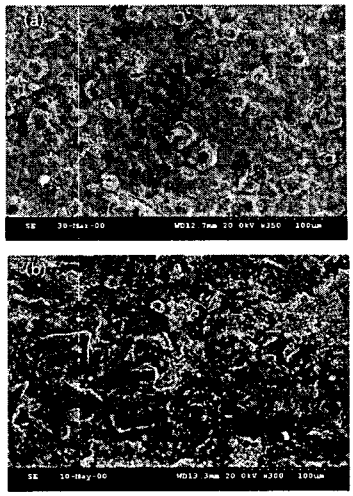

Fig.6. SEM micrographs of surface image ; (a)after heat treatment at 750℃ for 1 hour, (b)after out-of-cell test in Li/K at 650℃ for 100 hours.

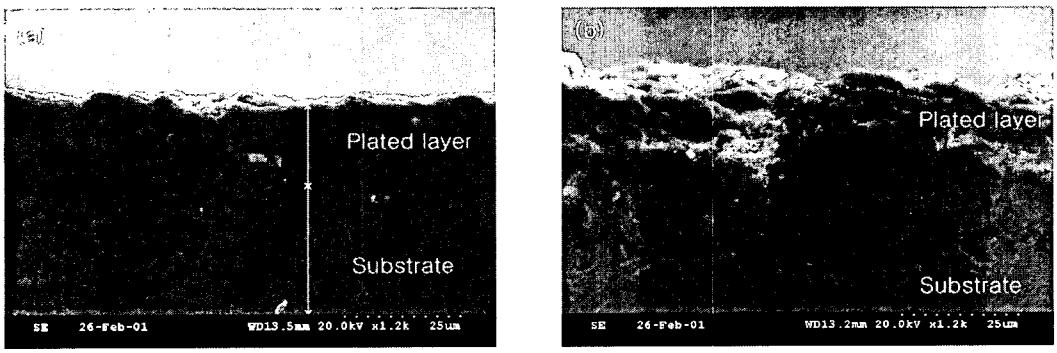

Fig.7. SEM micrographs of cross section image after out-of-cell test at 650℃ for 100 hours : (a) plated Al thickness 10㎛, (b) 7.5㎛.