

## 내부식성 향상을 위한 MCFC 분리판 Wet-seal부 Al-slurry Coating Al-slurry Coating for Improving Corrosion-resistance of Wet-seal Area on MCFC Separator

조남용, 전재호, 전중환, 최은길, 신정철, 임희천\*

포항산업과학연구원 금속·코팅재료 연구팀, \* 한전전력연구원 발전연구실

### 1. 서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 고온(650℃)에서 부식성이 강한 용융탄산염에서 작동하여 분리판의 부식이 전지의 수명과 성능을 단축시키는 문제점으로 작용한다. Wet-seal부에 사용되는 재료는 고내식성을 나타내는 재료로 316L이나 310S 스테인레스강이 사용되는데 부식이 가장 심한 wet-seal 부에는 내식성 향상을 위해 알루미늄을 코팅하여 사용한다. 이것은 wet-seal 부에 알루미늄을 코팅한후 확산층을 형성시켜 용융탄산염이 접촉되면서  $\text{LiAlO}_2$  산화피막을 형성시켜 내부식성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 알루미늄을 코팅하는 방법으로서 확산코팅, PVD, 용사코팅, thermal spray 등이 이용되고 있다.

본 연구에서는 MCFC의 분리판 제작에 있어서 다른 코팅 방법보다 경제적이고 작업성이 우수하다고 판단하는 slurry painting 법으로 코팅하고 열처리를 통해 확산층을 형성시키는 방법을 채택하였다. Al-Slurry의 조성 및 열처리시 진공도를 달리하여 실험하였으며, 피복시키는 Al-slurry 양을 달리하여 열처리후 적절한 Al-Fe 확산층을 가지면서도 표면제어를 위한 추가공정이 필요 없는 최적의 코팅 조건을 찾고자 하였다. 또한 slurry 법으로 알루미늄이 코팅된 316L 시편이 용융탄산염에 침적되었을때 침적시간에 따른 시편의 표면상태와 부식상태, 그리고 부식되는 정도를 판단하고자 하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서 Al-slurry는 입자의 크기가 약 20 $\mu\text{m}$  인 Al-power를 사용하여 slurry를 제조하였다. 대면적에서 보다 균일한 코팅조건을 도출하기 위하여 총 3차에 걸쳐 실험을 진행하였는데 1차 실험에서는 용매를 달리하여 3종의 Al-slurry를 제작하여 각각 고진공과 저진공에서 열처리하여 슬러리 상태 및 표면상태가 가장 우수한 용매를 결정하였다. 2차 실험에서는 1차 실험에 의해 도출된 가장 코팅 효율이 좋은 용매를 사용하여 첨가되는 소량의 결합제의 양을 달리한 Al-slurry를 제조하고, 각각 슬러리 코팅량을 제어하여 열처리하였다. 3차 실험에서는 1차와 2차에서 도출된 결과를 바탕으로 Al-slurry의 painting 두께를 달리하여 실험하였다. 대면적 코팅을 위하여 1, 2차에서는 blush를 사용하여 Al-slurry를 painting 하였고, 3차에서는 적절한 두께로 코팅을 제어하기 위하여 스프레이 장치를 사용하여 painting 하였다. 열처리조건은  $10^{-2}$  torr 및  $10^{-4}$  torr 진공도에서, 잔존하는 수분의 건조를 위해 150℃에서 1시간 유지후, 5 $\text{r}/\text{min}$ 의 완만한 속도로 승온시켜 750℃에서 6시간 열처리를 수행하였으며, 하강속도는 1 $\text{r}/\text{min}$ 으로 실시하였다. 각각의 시편을 열처리시킨후 표면 양상을 서로 비교하였고 형성된 확산층 및 피막의 코팅층은 단면 SEM, EPMA로 비

교 분석하였다.

내부식 측정용 시편은 STS-316L을 사용하여 2㎝×3㎝의 크기로 절단하여 유기물을 제거한 후 Al-slurry 코팅을 실시하였다. 제조된 slurry를 시편인 STS-316L강의 양면에 코팅한 다음 환원분위기( $H_2 : N_2 = 6 : 4$ )에서 확산반응을 위한 열처리를 6시간동안 실시하였다. 그 후 각각의 조건으로 코팅한 시편을 650℃의 용융 탄산염에서 각각 55-1500시간동안 부식실험을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Al-slurry 특성 및 기관과의 코팅상태

용매를 아세톤을 사용한 경우 교반 직후 분말과 아세톤과의 상분리 현상이 나타났으며, 아세톤의 빠른 증발로 인해 기관 코팅시 균일한 코팅표면을 얻을 수 없었다. 에탄올을 사용한 Al-slurry 상태 및 기관의 코팅 상태가 비교적 우수했으며, 에틸렌글리콜의 경우 건조가 매우 늦고 코팅상태 또한 양호하지 못하였다.

용매를 에탄올로 하여 결합제 양을 달리할 경우 대체적으로 Al-slurry의 상태는 우수한 편이었으나 결합제의 양이 적은 경우 STS기관과의 밀착력이 좋지 못해 건조 후 알루미늄 분말이 떨어져 나가는 경향이 있었다. 한편 blush를 사용하여 Al-slurry를 코팅시키는 것보다 spray를 사용하여 Al-slurry를 분사하는 방식이 균일한 코팅뿐만 아니라 코팅양을 제어하기가 수월했으며 건조 또한 신속하였다.

#### 3.2 열처리후 표면상태 및 확산층 두께

실험실에서는 Al-slurry 코팅후 확산열처리는 환원분위기로에서 실시하였다. 그러나 실제 25kw MCFC stack용 분리판의 경우 분리판 크기를 수용하여 환원분위기에서 열처리를 할 수 있는 장비가 국내에서는 거의 찾을 수 없었다. 또한 사용가스의 폭발 위험성 때문에 실제 stack 적용시에는 가능하면 진공로에서의 열처리를 실시하는 것이 유리하다. 25kw MCFC stack용 분리판을 사용하여 국내 C사에서 Al-slurry 코팅을 실시후 열처리를 실시한 경우 Al-Fe 확산층을 형성하지도 못하고, 분리판 표면에 Al-powder가 응집되어 형성되었다. 이를 규명하기위하여 실험실에서 진공열처리로를 사용하여 Al-slurry코팅 제어 요소로 Al-slurry 조성 및 양, 열처리시 진공도 그리고 코팅 방법 등을 달리하여 열처리를 실시하였다. 진공도가  $10^{-4}$  torr와  $10^{-2}$  torr에서 열처리시킨 결과 진공도에 관계없이 열처리 후 표면상태가 좋지 못했다. 사용된 용매에 따라 표면 코팅층의 균일도는 차이를 보였으며, 진공도와 표면외관과는 큰 관계가 없는 것으로 판단된다.

Al-slurry painting 양을 달리하여  $10^{-2}$  torr에서 열처리 시킨 결과 Al-slurry를 많이 코팅한 경우 160㎛까지 Al-Fe 확산층이 형성되었지만 표면 상태가 불균일하였고, 이에 반해 코팅양이 적은 경우 약 60㎛의 Al-Fe확산층이 형성되었고, 표면 상태는 양호한 편이었다. 결과적으로 Al-slurry 조성은 코팅 작업성에는 영향을 미치나 열처리후 표면균일도는 Al-slurry 양에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

### 3.3 코팅단면의 미세조직 관찰 및 성분분석

결합제의 양을 0.5~1.0 Wt.%의 조성으로 코팅한후에 열처리 시편의 형성 확산층은 커다란 차이가 없었다. Fig. 1은 0.5 Wt.%를 사용한 것으로 단면 사진 및 각 원소의 mapping 사진을 나타내었다. STS 316L의 주요 성분인 Fe, Cr 및 Ni이 확산된 것을 알 수 있으며, Al-Fe 확산층은 약 100 $\mu$ m 이상임을 알 수 있다. 확산층에 Al과 Fe가 비교적 고르게 분포되어 있고 Cr, Fe는 표면으로 갈수록 적어지는 경향이 있지만 대체적으로 고르게 분포하고 있다.

### 3.4 Al-slurry painting 양에 따른 표면 상태 및 확산층 변화

대형분리판 적용을 위한 예비실험으로서 15 $\text{cm} \times 10\text{cm}$  크기의 STS 기판에 각각 5, 10, 15, 20cc의 Al-slurry를 painting 하였다. 결합제의 0.5~1.0 Wt.% 범위에서 양에 따른 표면 형상의 차이점은 볼 수 없었으나, painting 시킨 Al-slurry의 양이 많아질수록 열처리 후 표면의 형상이 변함을 알 수 있었다. 열처리 후 표면 색깔은 모두 진한 회색을 나타내었다. Al-slurry painting 양이 5cc인 경우 표면상태는 매우 좋았으며, 10cc의 경우 전체적으로 좋은 편이었지만, 국부적으로 표면의 코팅층이 Crack이 발생함을 볼 수 있었다. 15cc 이상일 경우 알루미늄 분체의 양이 많아지며, 남아있는 분체가 굳어진 상태로 표면이 갈라져 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 상기크기의 실험시편에 의한 Al-slurry 양에 따른 Al-Fe 확산층의 두께를 나타내었는데 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 5cc일 경우 약 50-60 $\mu$ m, 10cc일 경우 약 80-90 $\mu$ m, 15cc일 경우 약 120-130 $\mu$ m 그리고 20cc에서는 약 150 $\mu$ m의 두께의 Al-Fe 확산층이 형성됨을 알 수 있다. 코팅표면적이 대면적으로 확대될 경우를 예측한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 코팅양이 증가할수록 Al-Fe 확산층 또한 증가하다가 약 160 $\mu$ m에서 일정한 두께를 유지할 것으로 예측된다. 이것은 많은 양의 Al-slurry를 입히더라도 Al-Fe 확산층은 약 160 $\mu$ m를 전후하여 일정한 값을 가질 것으로 예측된다. A 구역의 경우 표면 상태는 우수하나 확산층이 적은편이며, Al-slurry painting 작업시 코팅양이 적어 균일한 코팅이 어렵다. C 구역의 경우 확산층은 두껍지만 열처리후 표면에 많은 양의 알루미늄 분체가 존재하고, 분체가 확산층 위에 녹아 또 다른 조성의 층을 형성할 우려가 있다. 결론적으로 최적의 코팅은 B 구역의 약 60-90 $\mu$ m의 적절한 Al-Fe 확산층을 가지며, 표면상태가 양호하여, 열처리 후 가공공정이 필요 없을 것으로 판단된다.

### 3.5 침적시편의 무게변화량 측정

Fig. 4는 용융탄산염에서 침적부식실험을 실시했을 때 부식시간에 따른 시편의 무게변화량을 측정한 결과를 나타낸 것이다. STS 316L 시편의 경우, 200 시간까지 무게가 증가하다가 300시간에서 감소하며, 다시 무게가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데, 무게가 감소하는 영역에서는 표면부분에서 일부 반응생성물의 박리가 일어나서 무게가 감소하는 결과를 가져온 것으로 판단된다. 다시 시편의 무게가 증가하는 것은 박리가 일어난 후 다시 부식이 진행되어서 부식 생성물층이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 과정을 반복함으로

써 최종적으로 부식되지 않은 시편의 무게가 최초의 무게보다 점점 감소하게 되고, 두께도 얇아지게 된다.

Al-slurry 코팅시편의 경우 시편은 무게는 100시간까지 조금씩 증가하다가 나중에는 조금씩 감소한다. 이것은 초기에 시편의 표면에서 부식이 진행되었기 때문이다. 그러나 지금까지의 실험결과를 보면 Al-slurry 코팅시편의 경우 코팅처리를 실시하지 않은 STS 316L 보다 내식성면에서 매우 우수하였다. 시편의 외관면에서도 STS 316L이 부식반응에 의해 매우 거친 반면, Al-slurry 코팅시편의 경우 1500 시간까지도 표면외관이 초기와 크게 변화없이 평활한 금속성 광택을 나타내므로 거의 부식되지 않았음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

Al-slurry의 양이 많을수록 최대 약 160  $\mu$ 의 Al-Fe 확산층을 얻을 수 있으나, 적절한 두께의 확산층을 가지며, 열처리후 표면 상태가 미려한 코팅을 위해서는 피복시키는 Al-slurry 양이 약 300~600 cc/ $m^2$ 가 적절할 것으로 예상되며, 열처리 후 얻어지는 확산층도 약 60~90  $\mu$ 가 가능할 것으로 판단된다. Al-slurry painting 방법도 spray를 사용한 분사방식이 Al-slurry 피복량을 제어하기 유리하며, 또한 대용량 면적의 작업시 균일한 코팅이 용이하다. Al-slurry 코팅을 실시하여 Al-Fe 확산층을 형성한 시편의 경우 용융탄산염에 55~1500 시간범위의 침적실험에서 무게변화가 거의 없으며, 시편의 표면상태가 아주 양호하여, 부식이 거의 일어나지 않음을 확인하였다.

#### 참고문헌

- 1) J. Niikura, L. hatoh, N. Yaniguchi, T. Gamo, and T. I. waki, J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 606
- 2) T. Kahara, K. Otsuka, M. Takeuchi, Y. Fukui, and N. Kobayashi : Hitachi Review, 72 (1990) 6
- 3) S. Takashima and S. Ohtsuka : Hitachi Review, 37 (1988) 3

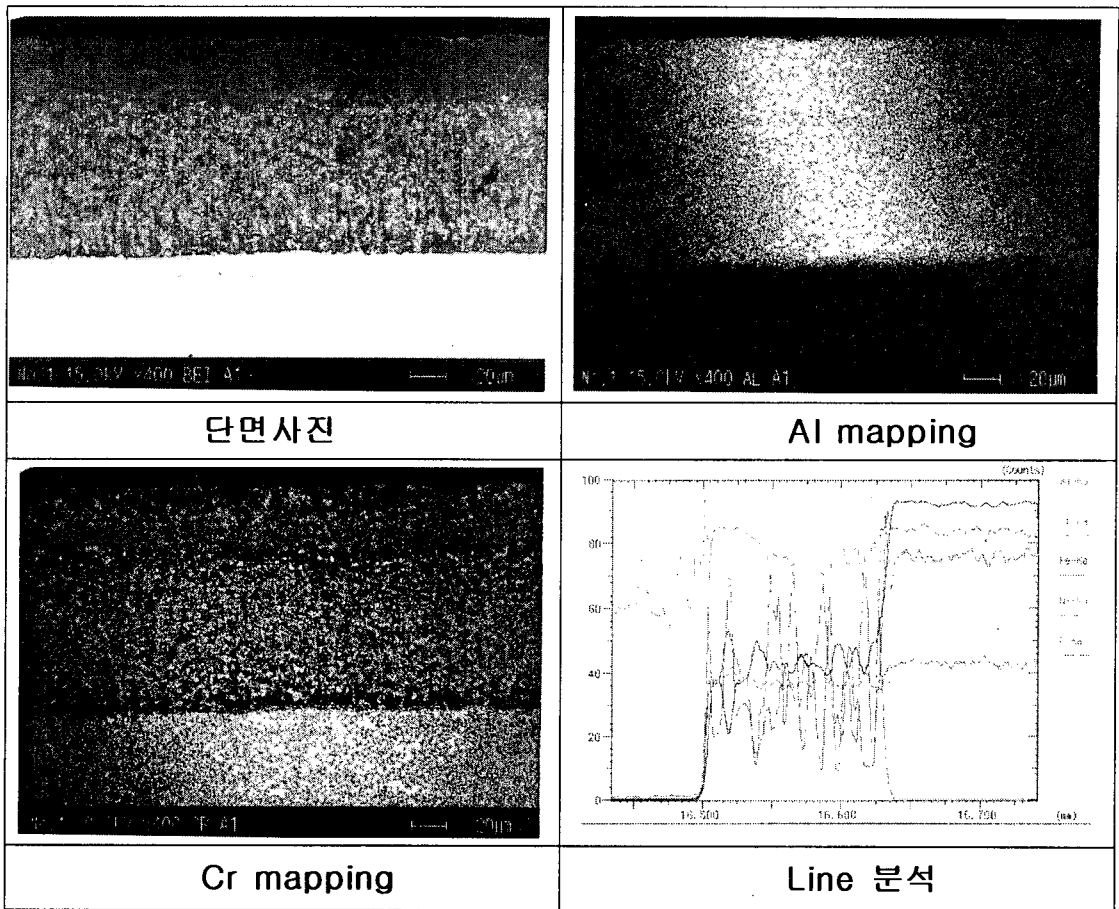


Fig. 1. 열처리 후 단면, 원소 mapping 사진 및 선분석.

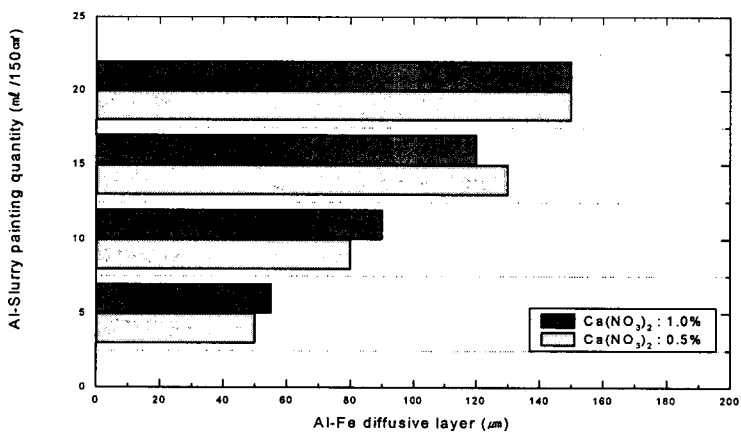


Fig. 2. Al-slurry painting 양에 따른 Al-Fe 확산층 두께.

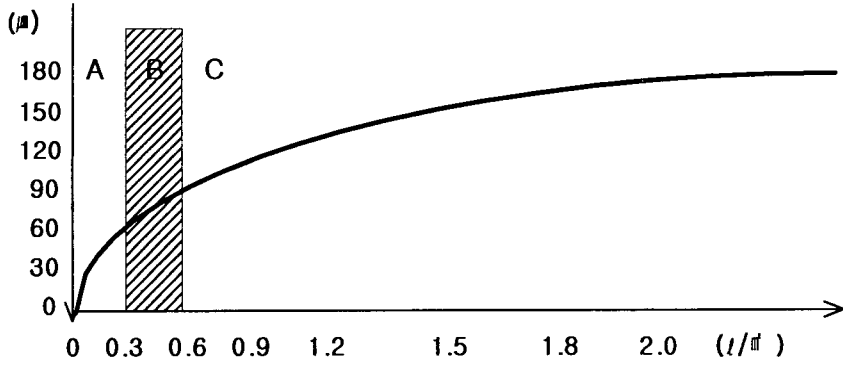


Fig. 3. Al-Slurry painting 양에 따른 Al-Fe 확산층 두께변화 예상도.

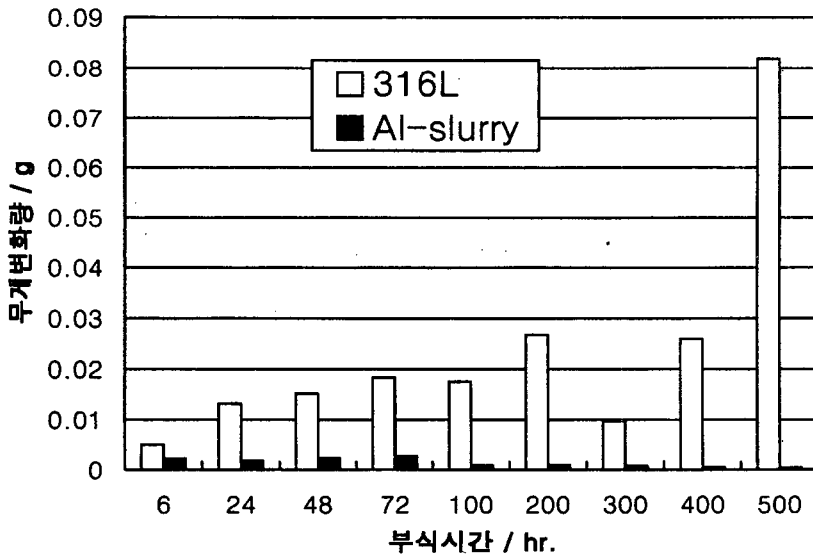


Fig. 4. 500시간 부식후 시편의 무게 변화량.