

## MCFC 분리판 wet-seal부의 내부식성 향상을 위한 Al 코팅기술 개발

### Development of Al Coating Technology for Improving Corrosion-resistance of Wet-seal Area on MCFC Separator

최은길, 전재호, 조남웅, 전중환, 강성균\*, 임희천\*\*

포항산업과학연구원 금속·코팅재료 연구팀

\*한양대학교 재료공학과, \*\*전력연구원

#### 1. 서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 고온에서 부식성이 강한 용융탄산염을 전해질로 사용하기 때문에 구성재료의 부식이 큰 문제가 된다.[1] 특히 분리판의 여러 부분 중 고온의 용융탄산염과 접촉하는 wet-seal부의 부식문제가 가장 심각하다. 현재 MCFC의 wet-seal부에는 알루미늄을 코팅하고 확산층을 형성시켜 부식을 방지하는 방법이 일반적으로 사용되고 있으며,[2] 이 알루미늄 확산층은 용융탄산염과의 반응에 의해  $\text{LiAlO}_2$  산화피막을 형성시켜 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.[3] 이러한 알루미늄을 코팅하는 방법중에서 Al-slurry 코팅은 현재 널리 사용되고 있는 Al IVD(Ion Vapor Deposition)의 대체기술로서 보다 경제적이고 간편하게 분리판의 Wet-seal부에 적용가능한 방식코팅 기술이다.[4-5] 그러나 실제 대면적의 분리판에 적용하기 위해서는 Al-slurry 조성, 코팅 및 열처리 방법 등 고려해야할 여러 가지 사항이 있다.

본 연구에서는 상기에서 제시한 고려사항을 중심으로 코팅시 나타나는 문제점 등을 극복하기 위한 방안 등을 모색하면서 실제 소형 분리판에 Al-slurry 코팅을 실시하였다.

한편 고온의 용융탄산염에서 장시간의 침적실험을 실시하여 침적시간에 따른 Al-slurry 코팅 시편의 부식정도를 여러 분석방법을 통하여 평가하여 최적의 열처리 조건 도출 및 stack에서의 적용 가능성을 예측하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 Al-slurry는 입자의 크기가 약  $20\sim 45\mu\text{m}$ 인 Al-powder를 사용하여 적정량의 용매와 혼합시켜 제조하였으며, 코팅 작업성 향상을 위해 여러 물질을 미량 첨가하였다. 제조된 Al-slurry를 스프

레이를 이용하여 소형 분리판에 적정량을 제어하여 코팅을 실시하였으며, 상온에서 충분히 건조 후 환원열처리로서 약 780~830°C에서 약 4~9시간 동안 유지하여 확산열처리를 실시하였다. 열처리 후 남아있는 분체를 그라인더를 이용하여 제거하였으며, 충분히 세척을 실시하였다. 형성된 확산층을 단면 SEM, EPMA 및 XRD로 분석하였다.

부식정도를 평가하기 위한 침적시편은 무게 감량 측정용과 표면 및 단면 평가를 위한 시편으로 나누어 제작하였다. 먼저 무게 감량 측정용 시편의 경우 두께 1.0mm인 STS316L 시편을 3cmx3cm로 절단 후 Al-Slurry를 코팅하였고 표면 및 단면 평가를 위한 시편은 보다 넓은 면에서의 부식양상을 알기 위해 두께 1.0mm인 STS316L 시편을 4.5cmx4.5cm로 절단 후 Al-Slurry 코팅을 실시하였다. 확산층 형성을 위한 열처리는 진공열처리를 사용하여 750°C에서 6시간 실시하였으며 진공도는  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr를 유지하였다. 열처리 후 무게측정의 정확성과 국부적인 부식을 막기 위하여 표면을 sand paper( #1000 )로 금속 특유의 광택이 날 때까지 연마를 실시하였다. 이렇게 제작한 Al-slurry코팅 시편을 650°C의 용융탄산염(  $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 62:38$  몰비 )에 침적시켜 각 시간마다 무게 변화 및 부식 양상을 테스트하였다. 침적용 시편 걸이로는 Pt wire(  $\phi 0.5\text{mm}$  )를 침적용기로는 Alumina crucible를 사용하였으며 Air분위기에서 침적실험을 실시하였다. 1000시간마다 시편을 채취하여 부식정도를 SEM, EPMA, XRD등을 이용하여 서로 비교 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 소형분리판 Al-slurry코팅

Fig. 1에 소형분리판의 Al-slurry코팅 공정을 나타내었다. 스프레이 코팅 시 균일한 Al-slurry의 분사가 매우 중요한데 이를 위해서는 분사노즐의 조절을 통한 분사량 및 분사각도 그리고 분사압력 등을 조절할 필요가 있다. 분사량이 많거나 분사각도가 좁을 경우 균일한 코팅이 어려우며 코팅이 되더라도 Al-slurry가 표면에서 흘러내려 코팅 후 건조시 박리가 일어났다. 또한 분사압력이 낮을 경우 Al분말이 미세하게 분사되지 않고 분말끼리 덩어리져 분사가 되어 코팅면이 매우 거칠었다. 이렇게 코팅된 면은 열처리하더라도 확산층이 제대로 형성되지 않음을 알 수 있었다. 전체적으로 Al-Fe 확산층이 고르게 형성됨을 Fig. 2의 단면 분석을 통해 알 수 있는데 확산층의 두께는 최저  $40\mu\text{m}$ 에서 최고  $90\mu\text{m}$ 의 분포를 보였다. 일반적으로 Al-Fe 확산층의 두께가 두꺼울수록 표면상태가 양호하지 못해 많은 결함이 표면에 존재하며 열처리시 분리판의 재질로 사용되고 있는 스테인

레스 스틸 강판과의 열팽창계수의 차이로 인한 변형문제 등으로 실제 Stack적층시 Wet-seal성 저하의 우려가 있다. 반대로 확산층의 두께가 충분치 못하면 균일성 및 MCFC 장시간 가동시 내식성 저하의 우려가 있다. 따라서 Al-slurry의 코팅량을 제어하여 적절한 수준의 확산층을 형성해야만 한다.

### 3.2 내부식성 평가를 위한 침적실험

650°C 용융탄산염에서의 침적 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 침적 시간에 따른 Al-slurry코팅 시편의 무게의 변화를 보면 1000시간까지는 무게 증가량이 약 0.15mg/cm<sup>2</sup>으로 비교적 작아 안정적인 무게변화를 보였으나 1500시간에서 갑자기 감소 후 급격하게 직선적으로 증가하였으며, 4000시간까지 총 무게 증가량은 약 0.6mg/cm<sup>2</sup>으로 비교적 작은 편이었다. 1500시간에서의 무게감소는 edge부의 모재 자체의 부식에 의한 산화물층의 박리가 이유라고 생각되는데, 침적 전 sand paper에 의한 연마 작업으로 상대적으로 edge부가 연마가 많이 되어 확산층 두께가 충분치 못해 모재인 STS316L이 그대로 침적분위기에 노출되어 edge부에서 형성된 Fe계 산화물이 떨어져 나간 걸로 생각된다. 좀 더 명확한 변화를 보기 위해서 장시간에서의 침적 실험이 요구되며 정확한 무게변화 측정을 위해 시편제작시 주의가 필요함을 알 수 있다.[6]

한편 Fig. 4에 침적 시간에 따른 형상의 변화를 나타내었는데 침적 전의 시편을 보면 100 $\mu$ m이상의 Al-Fe 확산층을 가지며 Al과 Fe가 비교적 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었으며 XRD분석 결과 주로 존재하는 상이 Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> 및 Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, Al<sub>3</sub>Fe이었다. 침적이 진행됨에 따라 Al-Fe확산층의 상변화가 보이는데 XRD분석결과 표면층에 안정한  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>상이 형성되었으며 1000시간부터 조직의 상변화가 확실하게 보이는데 우선 용융탄산염과 직접 맞닿은 표층 부분을 보면 평활하지 못하고 국부적으로 최외각 표면층이 박리가 되어 떨어져 나간 것을 볼 수 있다. 또한 void가 형성되어 시간이 지남에 따라 성장했음을 알 수 있는데 이는 확산층과 기지간의 고온에서의 상호 확산에 의한 결과로 추측된다. 시간의 경과에 따라 진한 회색영역이 줄어드는 대신에 연한 회색영역이 성장하여 균일한 확산층을 이루었음을 알 수 있었다. EDX분석 결과 짙은 회색 영역의 경우 화학적인 조성이 Al이 약 66at%를 차지하는 Al-rich영역임을 알 수 있다. 반면 연한 회색 지역은 Al이 약 48at%로 AlFe금속간 화합물과 같은 층으로 판단된다. 즉 침적 실험 전에는 여러 가지 상이 공존했지만 시간이 경과함에 따라 확산층 내에서의 여러 상들의 상호확산 및 확산층과 기지와의 확산의 결과

AlFe의 균일한 상으로 성장했음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

Al-slurry코팅을 실제 대면적의 분리판에 적용하기 위해 소형분리판에 Al-slurry코팅을 적용한 결과 전체적으로 40 $\mu$ m이상의 양호한 Al-Fe확산층을 얻을 수 있었고, 내부식성 또한 안정한  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>상이 형성되어 우수함을 알 수 있었다. 다만 분리판의 재질인 STS316L의 변형을 최소화하기 위해 열처리로의 특성을 고려하여 열처리 사이클 및 코팅량을 제어해야 될 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- 1) A. Gelb et al., "Modeling of Long Term Decay in the Molten Carbonate Fuel Cell", E.P.R.I., (1982)
- 2) C. Yuh, R. Johnsen, M. Farooque and H. Maru, "Carbonate Fuel Cell Technology", Proc. 2rd Symp., PV93-3 The Electrochem. Soc., 158 (1993)
- 3) R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru, and J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., Vol. 131, 2535-2544 (1984)
- 4) A. Aguero, M. C. Garcia, R. Muelas, A. Sanchez, F. J. Perez, D. Duday, M. P. Hierro and C. Gomez, Materials Science Forum, Vols. 369-372, p. 759-766 (2001)
- 5) J. Ernesto Indacochea, Ira Bloom and Michael Krumpelt, J. Mater. Res., Vol. 13, No. 7, p. 1834-1839 (1998)
- 6) D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd ed., Prentice Hall, NJ, p. 24-37 (1996)

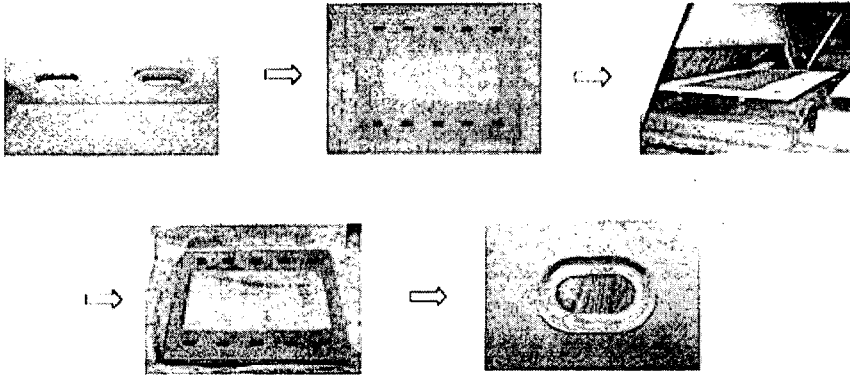


Fig. 1. 소형 분리판 Al-slurry 코팅 공정순서를 나타낸 그림

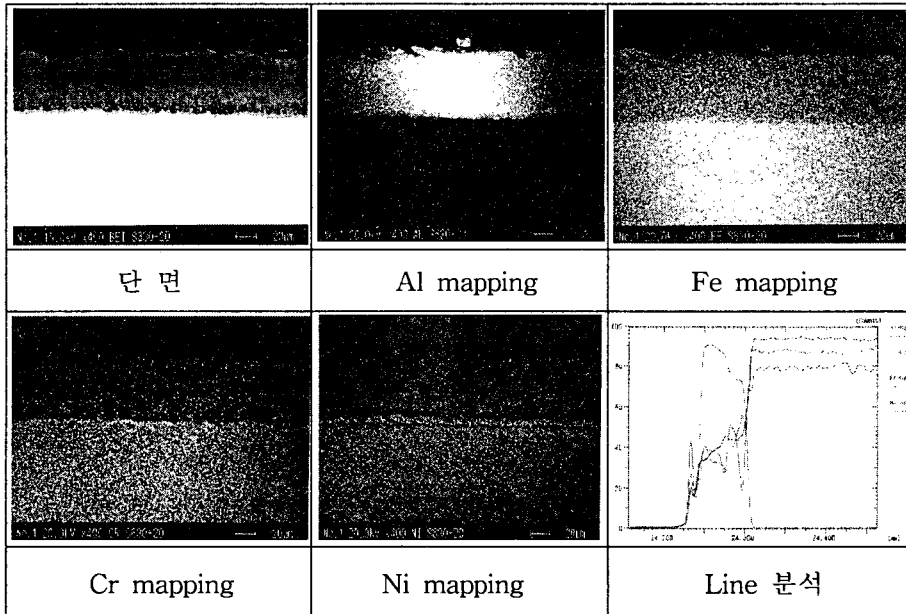


Fig. 2. 소형 분리판 Al-slurry 코팅 단면 분석 사진

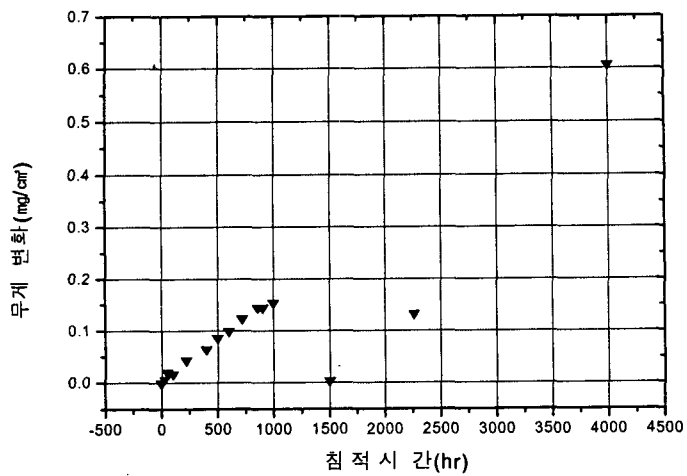


Fig. 3. 650°C의 용융탄산염에서 침적시간에 따른 무게변화량

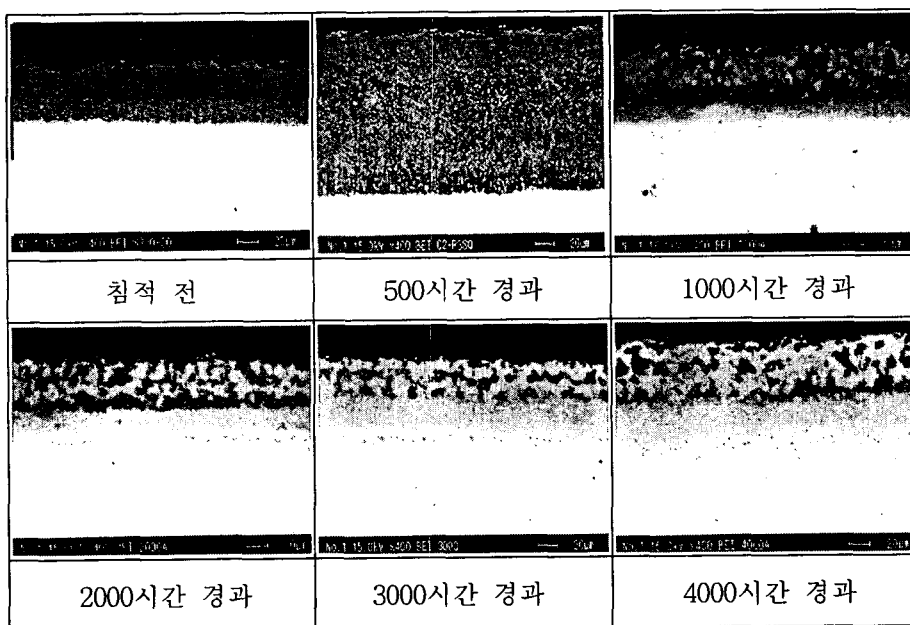


Fig. 4 침적 시간에 따른 형상의 변화