

알루미늄 코팅처리 스테인레스강의 용탄산염 내부식성

조남웅, 장세기*, 전재호, 신정철

RIST, 비철재료연구팀, * POSCO기술연구소, 표면처리연구팀

The corrosion-resistant of Al-coated stainless steel in molten carbonate

N. W. Cho, S. Chang*, J. H. Jun, and J. C. Shin

Materials Research Div., RIST, Kyung Pook, 790-330

* Technical Research Labs., POSCO, Pohang, 790-785

Abstract

Molten Carbonate Fuel Cell is a promising new type electric power generation system which can achieve high efficiency, lower material cost and high operating temperature making internal reforming possible. Although the development of the MCFC is progressing rapidly toward commercialization, two important technological problems such as dissolution of NiO cathode and hot corrosion of metallic separator plate must be resolved. Because MCFC is operated at 650°C and the electrolyte is very corrosive, corrosion-resistance of separator plate against oxidation and molten carbonate is required. Al-coating on separator material for corrosion-resistance was carried out by painting, thermal spraying, hot dipping and vacuum vapour deposition. The corrosion of Al-coated STS 316S and 316L in molten carbonate at 700°C was studied. Vacuum vapour deposition and thermal spraying for Al-coating on STS 316S and 316L were the most effective methods for protecting the stainless steel corrosion in molten carbonate.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 Separator/양극/전해질/음극/Separator의 반복 적층으로 구성되며, 연료가 갖는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 발전장치로 무공해, 고효율, 사용편리성 등의 많은 이점을 갖고 있다¹⁻²⁾. MCFC의 초기

연구에 있어서는 전극 및 전해질판의 고성능화 등과 같은 발전효율 향상을 중심으로 하는 연구가 진행되었지만, 최근에는 대형화와 장수명화를 위한 연구가 보다 많이 진행되고 있다³⁻⁶⁾. 이들의 요소기술로는 anode(Ni계 다공질 소결체)의 강도 향상, 전해질(Li₂CO₃+K₂CO₃)의 균일한 평판화, separator의 고내식성 재료개발 등이 있다.

분리판(separator)은 MCFC stack 에서 하층 cell의 cathode 부분과 상층 cell의 anode 부분을 격리시키는 동시에 각 cell들을 집전부에서 전기적으로 연결하는 역할을 한다. MCFC separator의 부식환경은 전해질판으로부터 전해질이 다공성 전극을 통해 이동하여 얇은 막을 형성한 집전부와 전해질을 함유한 전해질판과 접촉하고 있는 wet-seal부로 나눌 수가 있다. Anode에 있어서는 H_2 , CO_2 , CO 및 H_2O 등을 성분으로 하는 연료가스측으로 환원분위기인 반면, cathode은 O_2 , N_2 및 CO_2 등을 성분으로 하는 산화가스측으로 산화분위기이다. MCFC는 고온에서 부식성이 강한 용융탄산염을 전해질로 사용하기 때문에 구성재료의 부식이 큰 문제가 된다. Separator의 집전부측의 부식은 부식 생성물로 인한 전기전도도 저하와 전극의 기공 폐쇄등 전반적인 전지의 성능을 저하시키는 중요한 요인으로 되고 있다. 이러한 분위기에서 separator의 분리판/집전체 및 wet-seal 부위에 요구되는 조건은 작동온도 $650^\circ C$ 에서 연료가스, 산화가스 및 전해질에 대한 내식성이 우수해야 하며, 집전판에 있어서는 전기전도도가 높고, 고온강도가 높을 것 등이 요구된다.

MCFC stack에서 분리판으로 사용되는 stainless steel은 용융탄산염으로 인한 부식에 비교적 강하다고 알려져 있다. 그 이유는 전해질인 탄산염 분위기에서 cathode 부분에는 안정한 산화물의 보호피막이 형성되기 때문이다. Stainless steel의 가격은 다른 전지 구성요소보다 높아 MCFC의 상용화를 위해서는 되도록 얇은 분리판을 사용하여야 한다. 그러나 두께가 너무 얇은 분리판을 사용하는 경우 반대쪽 anode 부분의 수소가 stainless steel을 통하여 cathode 부분으로 통과되기 쉬워지므로, cathode 부분의 산화물 보호피막 형성이 어렵게 된다. Stainless steel 분리판의 부식 문제는 anode 부분에서 심각하게 일어난다. Anode 출구에서는 수증기의 분압이 높아 stainless steel은 아주 불안정하여 nickel이나 copper를 coating하

여 사용한다.

Separator와 전해질 matrix가 wet seal을 형성하는 separator의 테두리 부분에도 부식 문제가 심각히 발생한다. 용융탄산염에 의한 부식과 절연성을 목적으로 절연막을 separator 표면과 전해질 사이에 형성시키는 것이 필요하며, aluminizing diffusion coating 등으로 wet seal 부분을 보호하는 것으로 알려져 있다. 전형적인 Al-coating으로 flame 또는 plasma spraying 방법에 의하여 피복 후, annealing하여 피막을 형성시킨다. MCFC용 separator 재료개발은 크게 합금개발과 표면처리 기술 개발로 구분할 수 있다⁷⁻¹²⁾. 현재 개발된 합금이나 표면처리제품은 실험실적으로 또는 실증용 플랜트에서 품질특성이 비교적, 평가되고 있으며, 최종적으로 최적의 품질특성을 가지면서도 경제적인 장점을 가지는 제조방법을 찾기 위한 노력이 계속되고 있다.

본 연구에서는 separator wet seal부의 표면처리방법으로 진공증착(PVD), 용융도금, thermal spray, slurry painting 등의 기술을 적용하여 제작비용, 부식특성, 코팅처리면적의 대형화 측면에서 종래의 기술과 비교, 검토하여 최적의 표면처리기술 도출을 목표로 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시험편은 separator 재료로 가장 널리 사용되고 있는 stainless steel 316L과 310S의 두 가지를 사용하였다. Stainless steel 316L는 POSCO 제품을 사용하였고, 310S는 신일본체철(NSC) 제품을 사용하였다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 stainless steel 316L의 주요성분의 개략적인 조성은 18Cr-12Ni-2.5Mo-低C 이고, 310S의 개략조성은 25Cr-20Ni 이다. MCFC separator의 내부부식을 위한 표면처리연구에 있어서는 stainless steel을 소지로 하여 진공증착, 용융도금, thermal spray, slurry painting의 방법

으로 Al-coating 처리하고, SEM에 의한 조직관찰, EPMA와 XRD에 의한 정성분석을 하였다. 고온 부식측정에 있어서는 용융탄산염의 부착실험, 침적실험후 시간당 무게변화로서 내부식성을 비교평가 하였다.

2. 1 시편제작

2. 1. 1 알루미늄 진공증착

진공증착 방법을 사용하여 기존의 stainless steel 강판인 316L과 310S 표면에 알루미늄을 코팅하였다. 진공증착시 기판의 온도는 300℃로 하였고, 증착시 진공도는 5×10^{-5} torr 이하로 유지하였다. Al의 코팅두께는 20 μm 로 하고, 각각의 시험편은 표면에 치밀한 산화막을 형성시키기 위하여 650℃에서 2시간동안 열처리를 실시하였다.

2. 1. 2 알루미늄 용융도금

용융도금법에 있어서는 알루미늄을 도금욕에서 도금하기 전에 stainless steel 강판 표면에 형성된 크롬산화물을 제거하기 위하여 소둔공정을 실시하였다. 소둔공정은 800℃온도에서 90% H_2 +10% N_2 분위기에서 약 3 분간 실시하였다. 그리고 30% H_2 +70% N_2 분위기에서 660℃ 까지 냉각공정을 거친 후, 660℃의 도금욕에서 Al을 20 μm 두께로 도금하였다. 여기서 도금욕내의 성분은 90wt%Al+10wt%Si 이었다.

2. 1. 3 Thermal spray

Al spray에 사용한 thermal spray gun은 flame type으로 METCO사의 5P-II type을 사용하였다. 사용한 노즐은 5P78-G type 이었다. Al 분말은 METCO 54NS를 사용하였다. 분말용기에 담겨진 분말은 중력에 의해서 metering valve를 통하여 aspirator chamber에 공급되어 chamber로부터 분말이 화염으로 가속되어 들어가면서 용융, 부착시켰다. 용사시 사용한 연료가스는 아세틸렌이며는 순산소를 사용하였다. 산소압은 25psi, 아세틸렌 가스압은 15psi로 하였다. Spray 거리는 100mm

정도로 하였으며, manipulator는 사용하지 않고, 시편은 고정하고 수동으로 spray gun을 조작하여 코팅하였다. Stainless steel에 Al을 코팅을 한 후, 합금층 형성을 위하여 열처리를 행하였다. 열처리 조건은 N_2 -50% H_2 분위기, 800℃, 3시간으로 하였다.

2. 1. 4 내열도료 페인팅

Stainless steel 강판 표면에 시판의 Al-slurry를 함유한 내열도료(일, Gamma사 제품)를 습식 spray 방법으로 도포하였다. 도포층의 두께는 30 μm 도포하고, 200℃의 로내에서 2시간 건조시켜 시험편을 제조하였다. 내열도료의 성분은 알루미늄 slurry가 약 20%, 실리콘 수지 40%, 용제가 35%와 분산제 및 첨가제가 5%이었다.

2. 2 고온 내식성 평가

Al 코팅된 시험편의 고온 내식성 평가는 Fig. 1 처럼 두 가지 방법을 사용하였다. 첫째는 미리 제조된 전해질을 시험편에 부착하여 실험하는 방법과, 두 번째는 시험편을 용융탄산염내에 직접 침적하는 방법이다. 두가지 평가법에 있어서 전해질은 일반적으로 사용되는 62mol% Li_2CO_3 -38mol% K_2CO_3 조성의 탄산염을 사용하였다.

2. 2. 1 전해질판 부착실험

전해질을 시험편에 부착하는 방법은 Fig. 1(a) 처럼 시험편 앞뒤에 각각 미리 제조된 전해질을 밀착시킨 후, 700℃ 공기중에서 1,000시간 동안 계면에서 반응시켰다. 전해질판(matrix)은 탄산염 가루에 결합제(binder)로 PVB(Polyvinyl butylal)와 가소제(plasticizer) 등을 용매(solvent)에 혼합하여 slurry화한 후, Tape casting법에 의하여 제조된 것을 사용하였다.

2. 2. 2 용융탄산염 침적실험

용융탄산염 침적실험은 Fig. 1(b)에서처럼 우선 알루미늄 도가니내에 탄산염가루를 채운다. 그런 다음에 시험편의 위쪽에 고리를 걸어서, 탄산염

내에 위치시킨다. 그리고 료내의 온도를 700℃로 유지하게 되면, 시험편은 용융탄산염내에 침적되어 부식이 일어나게 된다. 시험편의 내식성 평가는 1주간(168시간), 2주간(336시간), 3주간(504시간) 동안 용융탄산염내에 침적한 후, 시험편의 무게를 측정하여 1주일 주기로 침적전후의 무게변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 stainless steel 310S에 여러 가지 방법으로 표면처리한 시험편의 표면조직 사진이다. 진공증착법으로 Al이 코팅된 사진 (a)을 보면 10 μ m 내외의 grain들이 성장되어 있음을 관찰할 수 있다. 용융도금법으로 Al을 도금한 사진 (b)를 보면

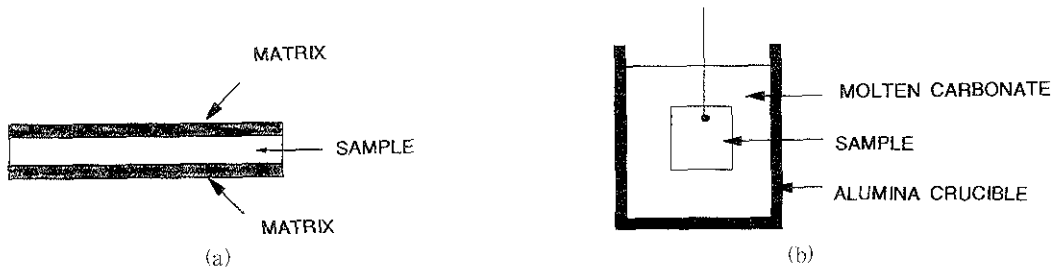


Fig. 1 Experimental Method for corrosion-test in molten carbonate.
(a) Stacking method with matrix (b) Dipping method in molten carbonate

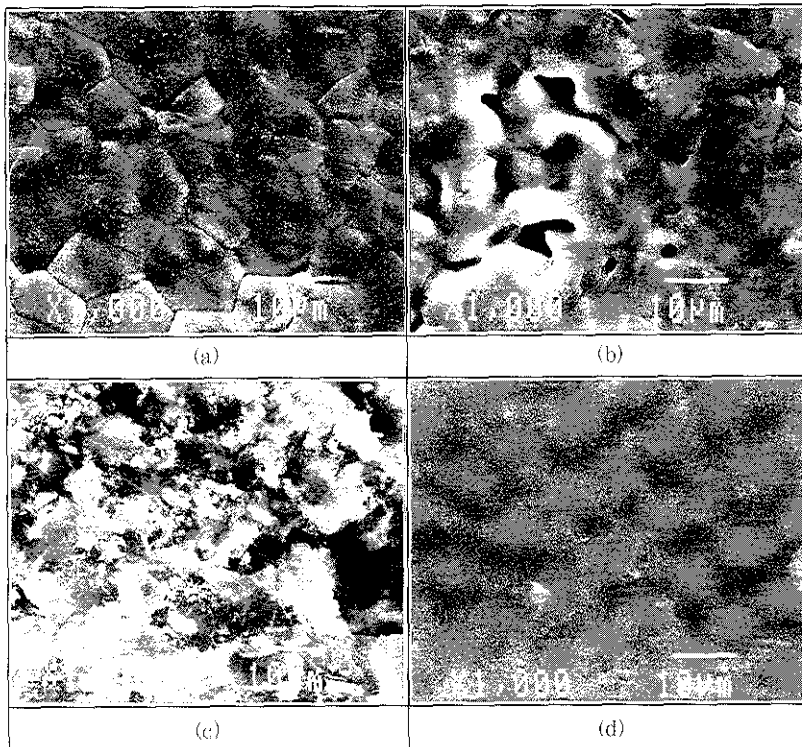


Fig. 2 Surface morphologies of STS 310S Al-coated (SEM, X1,000) by
(a) PVD (b) Hot dip (c) Thermal spray (d) Slurry painting.

표면에 도금이 완전히 이루어지지 않은 결합들이 관찰되었다. Thermal spray법으로 코팅하고 800 °C, 50%H₂/N₂ 분위기에서 열처리한 시편 (c)에 있어서는 표면이 매우 거칠고 균일하지 못하였다. 내열도료를 코팅한 (d)시편은 특별한 형상을 나타내지 않았다.

각각의 방법으로 Al 코팅후 표면 생성물의 XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다. 진공증착 법에 의한 (a)에 있어서 Al peak이 강하게 나타나고, 소지강판에 의한 Fe peak도 관찰된다. 또한 다른 코팅법에 의한 것보다도 X-ray 회절시 back ground가 가장 낮아 Al 결정성이 양호 것으로 판단된다. 용융도금법에 의한 (b)는 상기 (a)에서 나타나는 Al peak이 관찰되고, 그 외 Fe peak 또한 나타난다. Thermal spray에 의한 (c)는 다른 코팅법에 비해 매우 복잡함 X-ray 회절 pattern을 나타내고, Al₂O₃, Ni₃Al, Fe 등의 peak이 관찰된다. 이것은 Al 용사시에 Al powder가 산화되어 강판표면

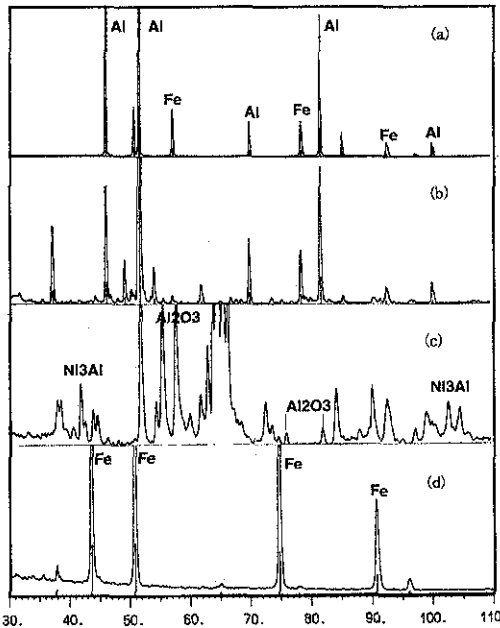


Fig. 3 XRD patterns of STS 310S Al-coated by (a) PVD (b) Hot dip (c) Thermal spray (d) Slurry painting.

에 용착되었기 때문이다. Slurry painting에 의한 (d)에 있어서는 주로 γ -Fe에 의한 pattern을 나타내었다. (d)는 slurry painting 후, 200°C 건조 과정에서 Al외의 유기성분의 Si-수지가 피막에 다량으로 잔존하여 형성된 결과로 판단된다.

3.1 전해질판 부착실험에 의한 내부식성 평가

3.1.1 Stainless steel 316L을 사용한 경우

Fig. 4는 stainless steel 316L을 사용하여 여러 가지 표면처리 방법으로 코팅한 시험편을 1,000 시간동안 전해질판 부착실험을 실시한 후, 시험편의 무게변화를 보여주고 있다. 코팅이 안된 stainless steel 316L (a)은 무게가 2.5mg/cm² 감소하였다. 시험편의 표면관찰 결과 용융탄산염 노출 초기 표면에 형성되었던 것으로 판단되는 산화층의 일부가 박리된 형상을 관찰 하였는데, 이는 용융염에 의해서 부식이 상당히 진행된 결과로 stainless steel 316L은 용융염에 대해서 내식성이 충분하지 못하는 것을 의미한다. Al이 진공증착법으로 코팅된 시험편 (b)는 무게가 14.2mg/cm² 증가하였다. 이것은 모재에서의 Fe 확산과 산화반응으로 코팅층 자체의 부식이 진행되었으며 부식후에도 밀착성이 유지되어 전체 시험편의 무게 증가로 나타난 것이다. 그리고 시험편의 무게변화 양상에 있

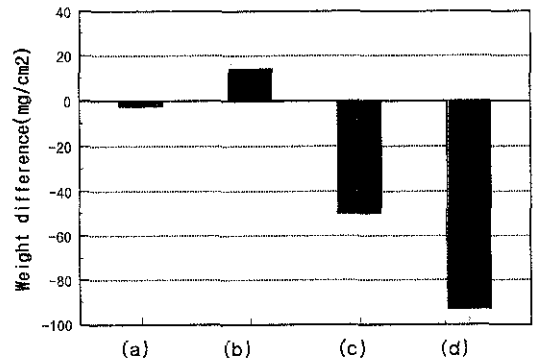


Fig. 4 Weight difference of (a) STS 316L, STS 316L Al-coated by (b) PVD (c) Hot dip (d) Slurry painting after heating at 700°C for 1,000 hrs by stacking with matrix.

어서 열처리를 실시한 시편과 열처리를 실시하지 않은 시험편은 특별한 차이를 발견하지는 못하였다. 한편 알루미늄이 용융도금된 (c) 시편과 내열도료 코팅된 (d) 시편은 시험편의 무게가 감소하였는데, (c) 시편은 $90\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상, (d) 시편은 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상이었다. 이들 (c) 와 (d) 시편은 1,000 시간동안 용융탄산염에서 노출하는 동안, 코팅층과 모재와의 계면까지 부식이 진행되면서 코팅층의 밀착성을 유지하지 못하고 코팅층이 박리된 결과로 판단된다.

3. 1. 2 Stainless steel 310S를 사용한 경우

Fig. 5는 소지강판으로 stainless steel 310S를 사용하고 여러가지 표면처리 방법으로 코팅한 시험편을 1,000 시간동안 전해질판 부착실험을 실시한 후, 시험편의 무게변화를 보여주고 있다. 그 결과 기판인 stainless steel 310S의 무게증가량이 약 $45\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 것에 비교하여 무게증가량이 $18\text{mg}/\text{cm}^2$ 정도인 알루미늄 진공증착법으로 코팅된 (b) 시편의 내식성이 다소 향상되었다. 용융도금으로 알루미늄을 코팅한 (c) 시편과 내열도료를 코팅한 (d) 시편은 무게가 감소하는 양상을 보여주었다. 여기에서 (d) 시편의 경우 무게감소량이 매우 작게 나타났으나, 실제적으로는 시편표면에

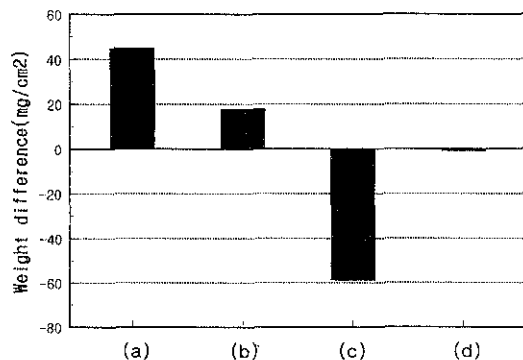


Fig. 5 Weight difference of (a) STS 310S, STS 310S Al-coated by (b) PVD (c) Hot dip (d) Slurry painting after heating at 700°C for 1,000 hrs by stacking with matrix.

발생된 코팅층의 박리현상에 의한 무게감소분과 코팅층의 손상에 의한 모재의 부식에 따른 무게 증가분이 상쇄되어 일어난 현상으로 판단된다. 이와 같이 소재를 310S를 사용할 경우와 316L을 사용할 때 부식현상에 많은 차이를 보인다. 사용된 stainless steel강 316L과 310S의 Cr과 Ni의 함량 차이가 코팅층 및 모재에서 부식정도를 달리한 것으로 판단된다.

3. 2 용융탄산염 침적법에 의한 내부식성 평가

3. 2. 1 무게변화

Fig. 6은 STS 310S 소지강판과 여러방법에 의해 알루미늄 코팅처리된 시험편의 용융탄산염 침적실험에 의한 무게변화를 보여주고 있다. 그 결과 알루미늄을 진공증착법으로 표면에 코팅된 (b) 시편과 용사법으로 알루미늄을 코팅한 (c) 시편이 무게가 약간씩 증가하여 우수한 내식성을 보여주었다. (b) 와 (c) 시편의 경우 504시간이 지난 후, 무게증가가 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하로 매우 작음을 알 수 있다. 표면처리가 안된 (a) 시편, 즉 stainless steel 310S는 무게증가가 336 시간후 약 $3.8\text{mg}/\text{m}^2$ 이었고, 504 시간이 지난 후에는 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 급격한 무게증가를 보여주고 있다.

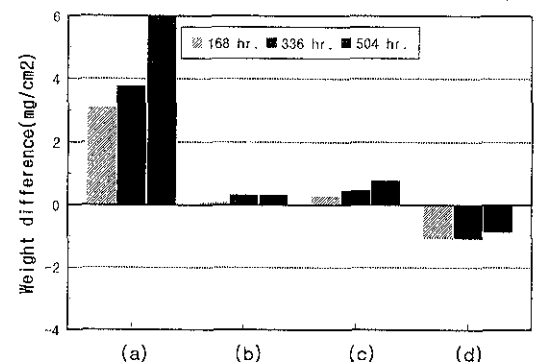


Fig. 6 Weight difference of (a) STS 310S, STS 310S Al-coated by (b) PVD (c) Hot dip (d) Slurry painting after heating at 700°C for 1,000 hrs by dipping in molten carbonate.

Slurry painting에 의한 (d) 시편에 있어서는 무게감소를 나타냈으나, 이것은 코팅층의 박리에 의한 것으로 판단된다. Stainless steel 316L을 모재로 용융침적실험을 시행하면 336시간까지 무게가 증가하다가, 504시간에서 증가폭이 다소 감소하는 불규칙한 무게변화를 나타내는데, 이것은 부식층의 두께증가와 박리로 인한 것으로 보인다.

3. 2. 2 표면 조직사진

용융탄산염 침적실험 후 Al 코팅층의 표면관찰을 Fig. 7에 나타냈다. 그 결과 진공증착법으로 알루미늄이 표면에 코팅된 (b) 시편과 용사법으로 처리된 (c) 시편은 용융탄산염에 의한 부식의 흔적이 거의 나타나지 않음을 알 수 있었다. (c) 시편은 알루미늄 산화물이 일부 또는 표면전체에 형성되어 있었으나, 용융탄산염에 의한 부식의 흔적은 나타나지 않았다. 그러나 코팅이 전혀 되지 않은 (a)의 stainless steel 310S와 내열도료가 코팅

된 (d)시편의 표면은 표면 성분분석결과 Fe계 산화물이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 stainless steel 310S는 표면에 부분적으로 crack이 관찰되기도 하였다.

3. 2. 3 단면 조직사진

Fig. 8과 9는 stainless steel 310S의 소지 시편과 진공증착으로 Al 코팅된 시편을 504시간 동안 용융탄산염 침적실험 후, EPMA에 의한 단면조직 사진과 면분석 결과를 나타내고 있다. Stainless steel 310S는 Fe 산화물이 50 μm 두께로 형성되어 부식이 심하게 진행되었음을 알 수 있었다. 두꺼운 Fe계 산화물층 밑에는 Cr계 산화물로 보이는 또 다른 층이 관찰되었는데 이것의 두께는 약 25 μm 이었다. Fig. 9의 Stainless steel 310S에 알루미늄이 약 50 μm 로 코팅된 진공증착 시편은 코팅층 전반에 Al성분이 고르게 분포되어 있음을 Al mapping 결과 알 수 있었다. 또한 약 10 μm 의 확

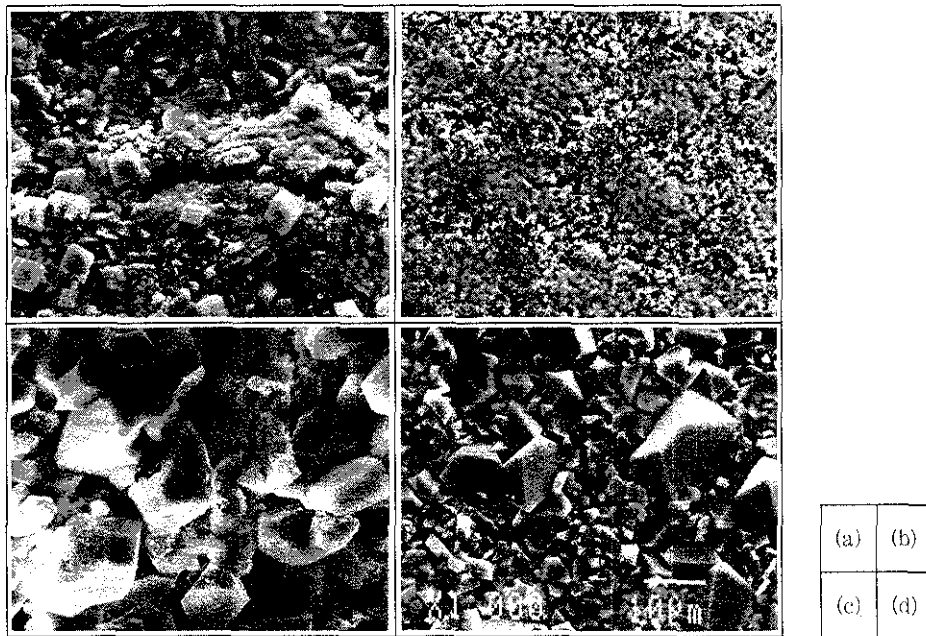


Fig. 7 Surface morphologies of (a) STS 310S, STS 310S Al-coated by (b) PVD (c) Hot dip (d) Slurry painting after heating at 700°C for 1,000 hrs by dipping in molten carbonate. (SEM×1,000).

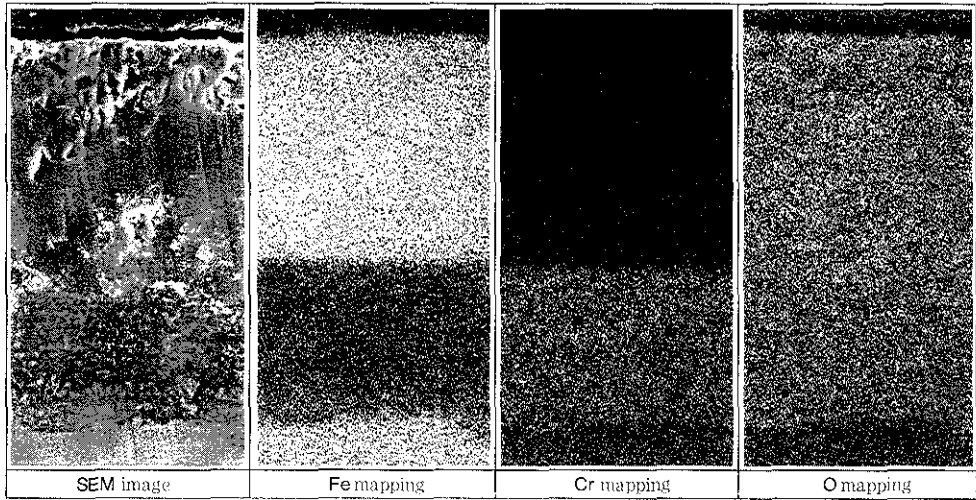


Fig. 8 Cross section image and EPMA mapping of STS 310S after dipping in molten carbonate for 504 hrs.

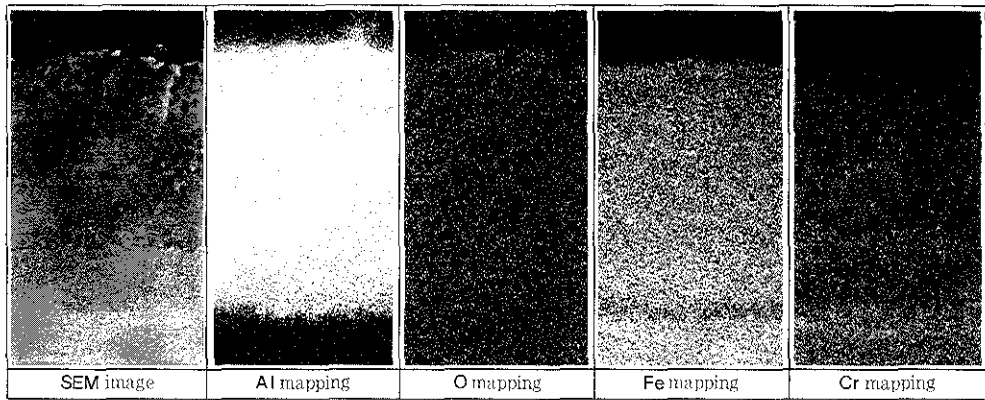


Fig. 9 Cross section image and EPMA mapping of STS 310S Al-coated by PVD after dipping in molten carbonate for 504 hrs.

산영역이 코팅층과 모재의 계면에 형성되었다. 이는 700℃의 고온에서 장시간 침적으로 모재에서의 Fe, Cr이 확산되어 형성된 층으로 Fe-rich한 영역이다. 또한 기지면과 확산영역 사이 경계면에는 Cr-rich 한 영역이 형성되어 있음을 알 수 있다.

내열도료가 코팅된 시편의 단면조직에 있어서는 일부 코팅층의 파괴가 관찰되었고, 파괴된 코팅층의 밑에 Fe계 산화물이 표면에서 10 μm 이내의 두께로 균일하게 형성되어 있다. Fe계 산화물의 두

께가 비교적 얇은 것으로 보아 표면에 코팅된 실리콘 수지코팅층이 파괴된 후, 형성된 것으로 생각된다.

4. 결 론

MCFC 분리판 재료로 사용되고 있는 기존의 stainless steel (310S, 316L)에 4가지 방법(진공증착, Al-slurry 페인팅, 용융도금, 용사코팅)으로

표면처리를 실시하여 용융탄산염 내에서의 내식성을 평가하였다. 그 결과 알루미늄을 진공증착법과 용사코팅법으로 코팅한 시험편의 내식성이 우수하였다. 이것은 알루미늄 코팅층의 치밀도 및 밀착성이 현재의 다른 방법보다 우수하기 때문으로 판단된다. 내열도로 페인팅법과 용융도금법에 의한 시험편은 만족할 만한 내식성을 보여주지 못하였는데, 이는 최적의 표면처리공정을 확보하지 못하였기 때문으로 판단된다. 이들 Al-coating 방법은 현재 원가절감, 대면적 처리 용이성, 알루미늄의 내부확산방지 등의 측면을 고려하고 연구가 계속되고 있다.

참 고 문 헌

1. A. J. Appleby, F. R. Foulkes : Fuel Cell Handbook, Van Nosrand Reinhold, New York, (1989) 570
2. General Electric Company, Development of Molten Carbonate Fuel Cell Power Plant, Final Report under Contracts DOE-ET-17-019-20 and GE/FC-17019-85-1, Volume 1., Section 4 (1985)
3. E. T. Ong : Copper-Based Anode, Fuel Cell Seminar Abstracts, (1990) 314
4. P. Singh and M. Benedict : Nickel Anode Electrode, U. S. Patent. 4,659,379 (1987)
5. C. L. Bushnell : Electrolyte Matrix for Molten Carbonate Fuel Cells, U. S. Patent 4,322,382 (1982)
6. H. Ozu, et al. : Electrolyte Tile for MCFC, Japanese Patent 60,241,656 (1985)
7. R. A. Dorado, G. Mariarourisiki, H. C. Maru, and J. R. Selman : J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2535
8. L. G. Marianowski, R. A. Donado, and H. C. Maru : U. S. Patent 4,247,604 (1981)
9. J. Niikura, L. hatoh, N. Yaniguchi, T. Gamo, and T. I. waki, J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 606
10. S. Takashima and S. Ohtsuka : Hitachi Review, 37 (1988) 3
11. T. Kahara, K. Otsuka, M. Takeuchi, Y. Fukui, and N. Kobayashi : Hitachi Review, 72 (1990) 6
12. M. Sato, A. Yamamoto, and S. Okazaki : J. Soc. Mat. Sci., Japan, 44 (1995) 1320