

EPR 방법에 의한 용융탄산염 내에서의 스테인레스강의 입계부식에 관한 연구

황응림, 서병한, 강성균
한양대학교 공과대학 재료공학과

A study on the intergranular corrosion behavior of stainless steels in molten carbonate salt by EPR test

E. R. Hwang, B. H. Seo, S. G. Kang

Dept. of Materials Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea.

Abstract

The separator for a molten carbonate fuel cell (MCFC) is made of stainless steel and known to the susceptibility to corrosion due to environments of high temperature molten carbonate electrolyte. Considering the sensitization of stainless steels in the temperature range of 425~815°C, the separator is expected to be sensitized so that the intergranular corrosion (IGC) occurs during the cell operation at about 650°C. In this study, EPR (electrochemical potentiokinetic reactivation) technique was examined by relating some elements (mainly C and Cr) to the degree of sensitization of austenitic stainless steels in the molten carbonate salt at 650°C and the possible mechanism of intergranular corrosion was analyzed.

1. 서 론

일반적으로 오스테나이트 스테인레스강은 425~815°C의 온도 범위에서 일정시간 유지되면, 입계에 석출되는 크롬탄화물($Cr_{23}C_6$)로 인하여 입계 주위는 크롬이 고갈되는데, 이를 민감화(sensitization)되었다고 하고 이때의 온도를 민감화 온도(sensitizing temperature)라고 한다¹⁾. 민감화된 스테인레스강이 부식환경에 노출되면, 크롬이 고갈된 입계근처는 결정립에 비해 우선적으로 부식

이 발생된다. 이러한 형태의 부식을 입계부식(intergranular corrosion)이라 하는데, 대부분의 상용화된 스테인레스강은 민감화 온도 이상으로 가열되어 크롬탄화물이 용해된 균질한 합금상태로 공급된다. 그러나, 스테인레스강이 사용중에 민감화 온도영역으로 가열될 수 있으므로, 이를 방지하기 위하여 Cr보다 탄소와 친화력이 강한 Nb와 Ti를 각각 첨가한 AISI 347과 321 스테인레스강을 사용하거나, 처음부터 탄소의 함량을 0.03% 이하로 낮추어 크롬카바이드 형성을 억제시킨

ELC (extra-low-carbon) 강을 사용하는 방법들이 일반적이다²⁾.

지금까지의 스테인레스강의 입계부식 시험방법들은 일반 산성용액에서 18-8 스테인레스강의 입계부식 성질을 측정하기 위하여 개발되어 왔으며, 페라이트계 스테인레스강의 입계부식 측정방법도 제시되고 있다³⁾. 입계부식에 대한 민감도를 측정하는 방법으로는 예칭시험, 침지시험, 전기화학적 시험 등이 일반적으로 알려져 있다⁴⁾. 이 중 예칭시험과 침지시험의 경우 방법은 간단하지만, 시험시간이 장시간 소요되고 비용이 많이 드는 것이 단점으로 알려져 있다. 또한, 입계부식된 시편의 표면을 현미경으로 관찰하여, morphology 분석을 통해 상대적으로 비교함으로써 민감도를 정량화할 수 없는 것이 단점으로 지적되어왔다⁵⁾. 이것들에 비해 전기화학적 시험방법인 EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험은 시험시간이 짧아서 침지시험으로 24~240시간 소요되는 것도 속달된 사람이면 30분 이내에 정량적으로 구할 수 있다는 것이 장점이다. 그러나, 용융염을 부식 매질로 하여 스테인레스강의 민감도를 EPR 시험법으로 시도한 경우는 거의 전무한 편이다.

차세대 청정 에너지원으로 각광받고 있는 용융탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell) 는 작동온도 (650°C) 가 민감화 온도영역이고 분리판 재료로 오스테나이트계 스테인레스강을 사용하고 있다⁶⁾. 용융탄산염 연료전지의 전해질로 사용되는 용융탄산염 (62% Li₂CO₃ - 38% K₂CO₃) 은 부식성이 강하여 분리판이 용융탄산염에 노출되면, 입

계부식이 발생되므로 전지의 수명과 성능에 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서는 용융탄산염 연료전지의 분리판 재료가 오스테나이트계 스테인레스강이고 작동온도가 입계부식 민감화되는 650°C인 점을 주목하여, 전해질로 사용되는 용융탄산염 (62% Li₂CO₃ - 38% K₂CO₃) 내에서의 오스테나이트계 스테인레스강의 입계부식 민감도를 EPR 시험법으로 비교·평가하였다. 또한 첨가원소에 따른 입계부식 민감도와 투과전자현미경 (TEM) 을 통한 입계주변의 성분분포 분석을 통해 입계부식 기구도 아울러 조사하였다.

2. 실험

Table 1은 본 연구에서 사용된 오스테나이트계 스테인레스강들의 조성을 나타낸 것이다. 현재 용융탄산염 연료전지의 분리판 재료로 주로 사용되고 있는 316L과 310S 스테인레스강 이외에 304L 스테인레스강을 시편으로 사용하였고, 탄소의 영향을 알아보기 위하여 304, 316 및 310 스테인레스강의 입계부식 거동도 조사하였다.

시편들을 민감화 시키기 위해 용융탄산염 연료전지의 작동온도인 650°C에서 10~30시간동안 열처리하였다. 열처리 시간이 서로 다른 시편들을 65% 끓는 질산 용액내에서 48시간 주기로 5회 침지 부식시키는 Huey 시험^{7, 8)}을 통해 650°C에서 입계부식에 민감화되는 열처리시간을 결정하였는데, 모든 시편들은 650°C에서 30시간동안 열처리

Table 1 Compositions of the 300 series of austenitic stainless steels.

AISI Grade	Composition, wt%								
	Cr	Ni	C	Mn	Si	B	N	Ti	Other
304	18.2	8.7	0.04	0.6	1.1	0.0027	0.04	0.014	-
304L	18.2	10.2	0.02	0.6	1.1	0.0027	0.04	0.014	-
316	17.48	10.81	0.08	1.64	0.09	-	-	-	Mo 2.03
316L	17.7	12.7	0.02	0.7	0.5	0.0015	-	0.02	Mo 2.20
310S	24.22	12.94	0.08	0.06	1.8	-	-	-	-

될 때 민감화되었다.

용융탄산염내에서 스테인레스강들의 EPR 시험 시 인가되는 부동태 전위를 조사하기 위해, 분극거동을 본 연구실에서 자체 제작된 전기화학적 실험장치를 사용하였다²⁰. 규산알루미늄관 반응실 안에서 O-ring으로 기밀된 여러 개의 통로를 통하여 각종 시편전극, 상대전극, 기준전극, 열전대 및 가스도입관을 넣었다. 각종 시편들의 전극반응과 전기화학적 분극거동을 조사하기 위해 낮은 전위에서 높은 전위방향으로 2mV/sec의 주사속도로 동전위 분극거동을 행하였다. 또한 정전위 분극을 통해 전극의 부식반응을 가속시켰으며, 이 과정에서 부식된 시편은 실험이 끝난 후 끓는 물에서 1시간 이상 담궈 표면의 용융염을 제거하고 부식생성물을 관찰하였다.

오스테나이트계 스테인레스강의 입계부식 민감도 측정은 부동태 영역에서 부동태 처리후 열린회로전위 방향으로 전위를 주사시켜 시편을 재활성화 시키는 EPR 시험법으로 하였다. 입계부식에 대한 민감도는 활성화 영역에서의 전하량을 입계면적 (grain boundary area)으로 표준화한 sensitization number (Pa)로 다음과 같이 정량화 하여 비교할 수 있다⁹.

$$P_s (C/cm^2) = \frac{Q}{(GBA)} \quad (1)$$

위의 식에서, Q와 GBA는 각각 전하량과 grain boundary area (cm²)를 의미하고, GBA는 다시 다음과 같은 식으로부터 구할 수 있다.

$$GBA = A_s [5.095 \times 10^{-3} \exp(0.347x)] \quad (2)$$

여기서, A_s는 시편의 면적 (cm²)이고, x는 100배 확대시 ASTM grain size를 의미한다.

오스테나이트계 스테인레스 강들의 전체 부식속도를 비교하기 위해 650°C의 용융탄산염내에서 시편을 침지 부식시켰다. 최고 1000시간 침지 부식시킨후, SEM을 통해 부식층 단면두께를 측정하여 시편들의 부식속도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Huey 시험

스테인레스강의 입계부식 민감화를 확인하기 위해 Huey 시험 전후의 스테인레스강의 표면 상태를 비교하였는데, Fig. 1은 650°C에서 30시간 열처리된 스테인레스강들의 표면을 광학사진으로 관찰한 결과이다. 일반적으로 민감화된 스테인레스강은 입계에 형성된 크롬산화물에 의해 입계주변은 크롬이 고갈되어 산에 의해 우선적으로 녹아나면서 크롬산화물이 떨어져나가는 것으로 알려져 있다¹⁰. 그러므로 민감화된 스테인레스강은 에칭 용액에 의해 부식된 입계에 비하여 부식된 입계부위가 심하게 패인 ditch 구조를 가진다¹¹. Heger 등은 304 스테인레스강의 Huey시험 (boiling 65% HNO₃, 5×48hr, 48시간마다 fresh solution) 결과에서 탄소함량이 약 0.03% 이하부터 부식속도가 급격히 감소됨을 실험적으로 확인하였다¹². Fig. 1에서도 탄소함량이 0.03% 이하인 304L과 316L 스테인레스강이 304와 316에 비해 입계부식이 적게된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 사용된 오스테나이트계 스테인레스강들이 모두 입계부식에 민감화되는 열처리 조건은 650°C에서 30 시간 이상임을 알 수 있었다.

3.2. 용융탄산염내에서의 EPR 시험

Fig. 2는 650°C의 용융탄산염 (62m% Li₂CO₃ - 38m% K₂CO₃)에서 스테인레스강들의 양분극특성을 알아보코자 -1,300mV (vs. CO₂/O₂/Au)에서 양의 방향으로 -200mV까지 전위주사속도 2 mV/sec로 동전위 분극 실험을 행한 결과이다. 모든 스테인레스강은 650°C에서 30시간 민감화 처리된 것으로 용융탄산염내에서 활성화-부동태화 특성을 보였다. 모든 스테인레스강들은 공통적으로 -800 ~ -300 mV의 전위 영역에서 부동태화 특성을 보였는데, 이를 토대로 EPR 시험시 부동태 인가전

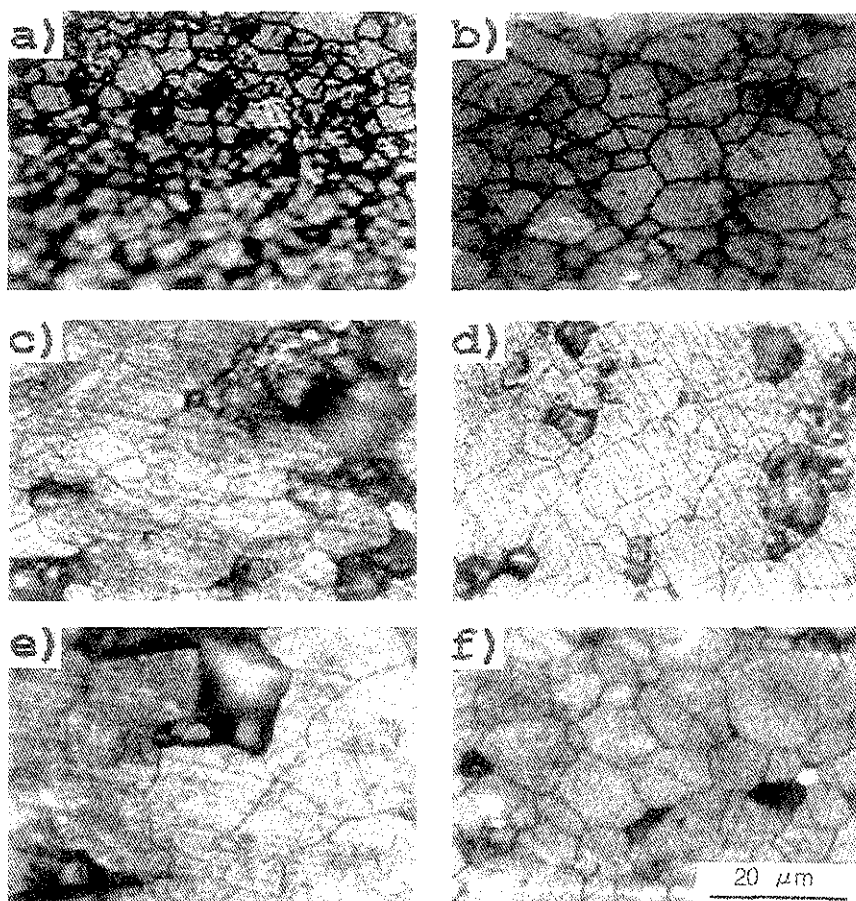


Fig. 1 Optical micrographs of stainless steels after Huey test.
(a) 304 (b) 304L (c) 316 (d) 316L (e) 310 (f) 310S

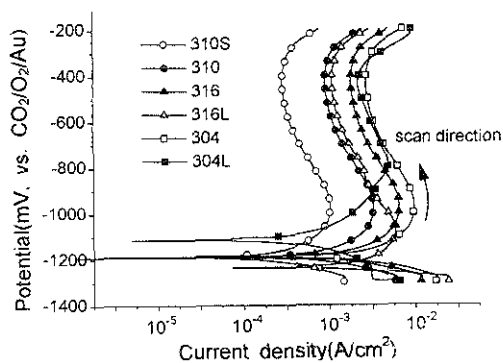


Fig. 2 Anodic polarization curves of stainless steels in molten carbonate salt at 650°C (scan rate : 2mV/sec).

위는 -400 mV로 하였다.

Fig. 3은 용융탄산염 내에서의 EPR 시험 결과로 부동태 전위 -400mV(vs. CO₂/O₂/Au) 에서 2분간 부동태 처리 후, 열린회로전위 방향으로 2mV/sec의 주사속도로 재활성화 시킨 것이다. 부동태 인가 전위에서 열린회로전위 방향으로 재활성화시 민감화되지 않은 스테인레스강의 경우 부동태 피막이 안정하여 전위가 활성화 영역에 도달하여도 전류의 증가없이 전위가 낮아지지만¹³⁾, 본 연구에서 민감화 처리된 스테인레스강의 경우는 표면에 부동태막이 깨지면서 입계를 따라 부식이 진행되어 활성화 전위영역에서 전류의 급격한 증

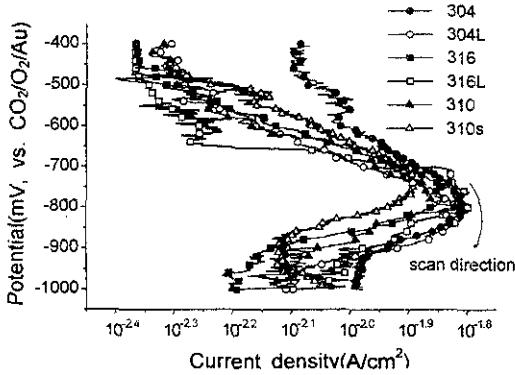


Fig. 3 Reactivation anodic polarization curves from the passive potential, $-0.4V$ (vs. $CO_2/O_2/Au$), in molten carbonate salt for stainless steels (scan rate : $2mV/sec$, passivation time : $2min$).

가를 보였다. 이러한 전류 증가에 해당하는 전하량은 분극곡선상의 활성화 전위 영역의 면적에 해당하므로, 컴퓨터를 이용하여 면적을 계산한 후, 식 (1)과 같이 결정립의 크기로 나눈 sensitization number를 최종적으로 구할 수 있다.

이러한 용융탄산염 내에서의 스테인레스강의 sensitization number를 일반 산용액인 $0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN$ 에서 구한 값과 비교한 것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 모든 스테인레스강의 입계부식 민감도가 일반 산용액에 비해 용융탄산염에서 높은 것으로 볼 때, 용융탄산염의 부식성이 매우 높다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 스테인레스강이라는 것은 Cr의 함량이 최소한 11% 이상 함유한 것을 말하며¹⁴⁾, 민감화 처리된 스테인레스강의 크롬 고갈 영역의 폭이 $20nm$ 이상이고 크롬 함량이 13% 이하 일 때, 부식이 진행된다고 보고되고 있다¹⁵⁾. 또한, 탄소함량이 낮은 304 스테인레스강일수록 일정한 민감화 열처리 온도에서 민감화되는데 오랜 시간이 소요된다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 일괄적으로 $650^\circ C$ 에서 30시간 열처리된 스테인레스강들은 탄소함량과 크롬함량이 서로 다르므로 민감화 정도가 다를 것으로 예상되었다. Fig. 4의 결과에서도, 크롬의 함량

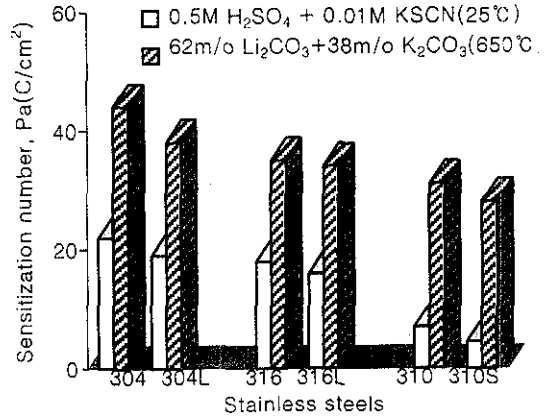


Fig. 4 The degree of sensitization for stainless steels in acid solution and molten salt.

이 가장 높은 310과 310S의 민감도가 316과 316L에 비해 낮은 값을 보였다. 크롬 함량이 높을수록 입계부식 민감도가 낮은 것은 입계주변의 크롬고갈 영역의 크롬농도가 상대적으로 높았기 때문으로 판단되었다. 또한, 탄소의 함량이 0.02%인 316L과 304L의 민감도가 탄소의 함량이 0.08%인 316과 304에 비해 낮게 나타났으며, 탄소의 함량이 0.1%인 310과 0.08%인 310S의 민감도는 거의 유사한 민감도를 보였다.

3. 3 입계부식 기구

Bain 등에¹⁶⁾ 의하면, 스테인레스강의 침입형 원소인 탄소원자는 열처리시 입계로 빠르게 확산하여 편석이 된 후, 상대적으로 확산속도가 아주 느린 크롬의 확산에 의해 크롬카바이드($Cr_{23}C_6$)가 형성되면서 결정립과 입계주위는 크롬이 고갈되어 내식성을 상실하고, 외부 부식환경에 의해 입계가 쉽게 부식된다고 하였다. 입계를 따라 불연속적으로 석출된 크롬카바이드에 의해 입계 주위의 Cr의 농도가 13 at.% 이하가 됨으로써 스테인레스강은 부식매질인 용융탄산염에 의해 부식된다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 민감화 열처리된 304 스테인레스강의

입계부근을 TEM으로 관찰한 결과이다. 입계를 따라 불연속적인 석출물이 관찰되었으며^{17, 18)}, 정대축이 [111]이고 202면과 022면에서의 격자점이 60° 각도로 정확하게 배열된 대표적인 면심입방 결정(FCC)인 $Cr_{23}C_6$ 상임을 spot pattern으로부터 확인할 수 있었다. Southwick 등에¹⁹⁾ 의하면, 민감화 열처리된 duplex 스테인레스강의 결정립계에 석출된 $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe, Mo 및 Ni)의 결정 구조는 복잡한 FCC 구조이고, 조성비에 따라 약간의 차이가 있으나 대략 결정 격자가 약 10.65 Å임을 EDS가 부착된 TEM/STEM을 이용해 구할 수 있



Fig. 5 TEM photograph and selected-area diffraction pattern of heat-treated 304 stainless steel for 30hrs at 650°C.

었다. 이는 Fig. 5의 회절패턴 분석결과 $Cr_{23}C_6$ 의 결정구조가 FCC이고 결정 격자가 약 10.8 Å이 되는 결과와 거의 일치하는 것으로 확인되었다. 따라서, 용융탄산염 내에서의 스테인레스강의 입계부식 기구는 결정립계를 따라 석출된 $Cr_{23}C_6$ 에 의한 입계주변의 Cr고갈에 기인하는 것임을 확인할 수 있었다.

3. 4. 침지시험

민감화 열처리된 스테인레스강을 650°C의 용융탄산염에서 1시간 침지 부식시킨 후, 단면을 SEM으로 관찰한 결과에 의하면²⁰⁾, 강한 부식매질인 용융탄산염 속에서는 보호 피막의 파괴로 인하여 내부 입계를 따라 입계부식뿐만 아니라 전면부식도 함께 진행되었다. Fig. 6은 스테인레스강을 장시간 용융탄산염 내에 침지하여 시간에 따른 표면 두께 증가량을 나타낸 것이다. 크롬 함량이 상대적으로 적은 316, 316L, 304 및 304L 스테인레스강의 두께 증가량은 증가했으며 탄소 함량이 적은 316, 304 및 310 보다는 316L, 304L 및 310S의 증가량이 더 작아지는 것으로 보아 단시간 동안의 입계부식 민감화를 평가할 수 있는 EPR시험과 일치하는 것을 알 수 있었다. 이것은 장시간 침지

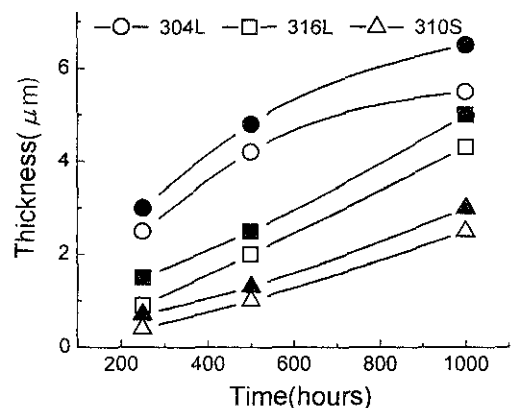


Fig. 6 Thickness variations of corrosion layer for stainless steels corroded in molten carbonate salt at 650°C.

시험을 통해서도 탄소양이 적을수록 부식도가 작았으며 입계부식 저항성이 크다는 것을 나타내는 것이다.

4. 결 론

용융탄산염 (62% Li_2CO_3 - 38% K_2CO_3) 내에서의 오스테나이트계 스테인레스강의 입계부식 거동연구를 EPR 방법으로 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 용융탄산염 내에서의 스테인레스강들의 입계부식에 대한 sensitization number는 산 용액에서의 sensitization number에 비해 2~5배 정도로 큰 값을 나타냈으며, 탄소양이 적을수록 입계부식 민감도는 감소하였다.

2) 스테인레스강의 탄소함량이 적을수록 용융탄산염에서의 입계부식은 적었으며 입계에 석출되는 Cr_{23}C_6 로부터 입계주변의 크롬고갈이 입계부식을 촉진하는 것으로 생각되었다.

3) 용융탄산염에서의 입계부식도가 큰 스테인레스강들은 부식도에서도 더 큰 값을 나타냈다.

4) 용융탄산염에서 부동태 전위 -400mV로 2분간 유지시킨 후, 주사속도 2mV/s하에서의 EPR시험으로 스테인레스강들의 민감도를 정량화 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research for Advanced Materials in 1996)에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. G. Fontana : Corrosion Engineering, 3rd ed, McGraw-Hill, New York, (1986) 74
2. D. A. Jones : Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York, (1992) 19
3. J. B. Lee : Corrosion, 42 (1986) 106
4. J. B. Lee : J. Corros Sci Soc. of Korea, 14 (1985) 18
5. A. J. Sedriks : Corrosion of Stainless Steels, John Wiley & Sons, New York, (1979) 122
6. A. J. Appleby and F. R. Foulkes : Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, (1989) 539
7. P. Chung and S. Szklarska-Smialowska : Corrosion, 37 (1981) 39
8. P. Novak, R. Stefec and F. Franz : Corrosion, 31 (1975) 344
9. A. Roelandt, J. Borello, and La Barbera : Corrosion, 38 (1982) 390
10. E. R. Hwang and S. G. Kang : J. Mat.Sci. Letters, 16 (1997) 1387
11. J. H. Kwak and K. H. Kim : J. Korean Institute of Metals, 24 (1986) 1190
12. J. J. Heger and J. L. Hamilton : Corrosion, 11 (1955) 22
13. R. L. Chance : Corrosion, 33 (1977) 108
14. R. L. Riggs : Corrosion, 31 (1975) 413
15. C. Stawstrom and M. Hillert : J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 77
16. E. C. Bain, R. H. Aborn and J. J. B. Rutherford : Trans. Amer. Steel Treating Society, 21 (1933) 481
17. E. L. Hall and C. L. Briant : Metall. Trans. A, 15A (1984) 793
18. B. Weiss and R. Strickler : Metall. Trans., 3

- (1972) 851
19. P. D. Southwick and R. W. K. Honeycombe
: Mat. Sci., 16 (1982) 475
20. B. H. Seo : 漢陽大學校, 碩士學位 論文, (1998)