



## 용융탄산염연료전지(MCFC) 스택의 1200시간 운전 후 분리판 채널부 표면 열화 분석 및 연구

조 계 현\*

영남대학교 신소재공학부

### Study of Corrosion and Post Analysis for the Separator Channel of MCFC Stack after Cell Operation for 1200 hours

Kyehyun Cho\*

School of Metallurgy and Materials Engineering, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

(Received May 17, 2007 ; accepted June 4, 2007)

#### Abstract

Of all components of MCFC(molten carbonate fuel cell), corrosion of separator is one of the most decisive factor for commercializing of MCFC. In order to provide better understanding of corrosion behavior and morphology for gas channel of separator plate, post-analysis after cell operation for 1200 hours at 650°C was performed by optical microscope, SEM and EPMA. Intergranular corrosion was observed on gas channel of separator plate. Corrosion product layer was identified as Fe-oxide, Cr-oxide and Ni-oxide by EPMA, and oxide thickness was measured with a 60 μm-150 μm. Also, gas channel of separator was damaged by severe intergranular attack with post analysis in consistent with immersion test. Moreover, pitting on the channel plate was observed with a depth of 18~24 μm. The results of immersion method are well agreement with post analysis measurements.

*Keywords* : MCFC(molten carbonate fuel cell), Intergranular corrosion, Separator, Channel corrosion

## 1. 서 론

용융탄산염 연료전지에 있어서의 분리판은 각 단위전지의 anode와 cathode를 분리시키는 구성요소로서 단위전지들을 전기적으로 연결하는 기능과 가스 분배하는 역할 및 sealing의 역할을 하는 매우 중요한 구성품이다. 이와 같은 기능의 분리판 재료로는 용융탄산염에 비교적 안정하고 잘 알려진 316L 및 310S 스테인리스강이 사용되고 있다<sup>1-6)</sup>. 그러나 위의 재료도 용융탄산염 가스분위기에서 불안정하여, 전지 작동 시에는 분극이 됨으로서 부식이 심화된다고 알려져 있다. 국내에서는 각 구성품에 대한 연구가 미약하여 이에 대한 집중적인 연구가 필요한데, 용융탄산염 연료전지의 상용화의 목표인

40,000시간 연속운전중의 분리판 부식의 문제해결이 관건이다. 따라서 용융탄산염 연료전지의 개발은 연료전지 각 구성품 재료의 열화 과정의 극복과 정으로 표현할 수가 있으며 이를 위한 기존 재료의 부방식 시험 방법 개발과 용융탄산염 연료전지 구성품 재료의 디자인 변화에 역점을 두고 연구할 필요성이 있다. 이러한 배경에서 스택 운전 후에 부식 부위 분석을 통하여 실제적인 부식거동을 분석하여 용융탄산염 연료전지 분리판 부식기구를 이해하고자 노력하였다. 이 경우에 스택의 해체가 연료전지 성능의 심각한 저하 후에 이루어졌기 때문에 순수한 운전 중에 발생한 부식으로는 평가할 수가 없다. 그러나 전지성능 저하의 기간이 짧기 때문에 운전 중의 대략적인 부식거동의 척도가 가능하리라고 볼 수 있기 때문에 운전 후 분석 및 부식평가를 시도하였다. 연료전지 구성품 중 분리판 재료는 다

\*Corresponding author. E-mail : khcho@yu.ac.kr

양한 방법의 부식 실험 방법이 동원되어 연구가 진행되어 왔으며, 부식과정에 대한 기본적인 이해가 필요하기 때문에 기구 연구의 일환으로서 modelling 작업과 분석이 필요하며, 이러한 관점에서 운전 후 특성평가 및 분석 결과는 현상학적인 원인 규명을 통하여 분리판의 고내식 재료 개발, 고내식 코팅개발 및 평가 등의 점진적인 연구에 도움이 될 수 있을 것이다. 그리고 기초 학문적인 면을 고려하여 분리판 재료인 스테인리스강이 용융탄산염 전해질에서 실험되어진 전기 화학적 방법과<sup>7)</sup> 금속학적 측면을 고려하여 균일 부식 차원이 아닌 다양한 부식 형태 및 기구 연구의 기본적인 방향제시에 도움이 될 것이다.

용융탄산염 연료전지 운전조건인 650°C에서 직접 운전이 된 스택의 운전후의 분리판 부식분석을 통하여 anode, cathode channel 영역에서의 부식의 정도를 측정하고 그 기구를 이해하는데 기본적 도움을 줄 수 있을 것이다. 그리고 분리판의 wet-seal 영역 부식에 대해서는 많은 분석과 연구가 이루어져 있으나 가스 channel 부위에는 분석 및 연구가 부족하기 때문에 이 부분의 3가지 관점에 초점을 맞추어 부식정도 및 형태를 평가하였다. 특히 EPMA와 SEM 분석을 통하여 분리판의 채널 통로부분, 집전체에 접촉하지 않은 부분, 집전체에 닿은 부분 순으로 부식의 환경에서의 평가를 수행하였는데, 입계부식이 잘 일어나지 않는 316L 재료이지만 650°C에서 1200시간 운전에서도 입계부식이 심각하게 나타나는 현상을 규명하기 위하여 침지실험을 통하여 간단하게 그 현상에 대한 이해를 하도록 노력하였다.

## 2. 실험 및 분석방법

1200시간 스택 운전 후에 분리판을 절취하여 실제적인 부식거동을 조사하였다. 약 1000시간까지는 정상적인 운전을 하였으나 그 이후는 전지의 성능이 약화되었기 때문에 부식에 대한 정확한 자료라고 할 수는 없지만 부식의 기본적인 거동을 이해하는데 도움이 될 것이다. 시편의 재료는 650°C에서 1200시간 용융탄산염 연료전지 스택 운전한 분리판(AISI-type 316L)의 채널부분으로 화학적 조성은 일반적으로 선행연구와<sup>3)</sup> 동일하다.

먼저 분리판을 기계 가공하여 세척한 후에, 그림 1에서처럼 카메라를 이용하여 전체적으로 anode 부분과 cathode 부분을 사진으로 기록하였다. 이러한 부분 중에서 전체적으로 전형적인 부식 부분을 그림 2에서처럼 A, C, G, I 영역을 Cathode channel로 B, F, H, J를 Anode channel로 하여 CM-15

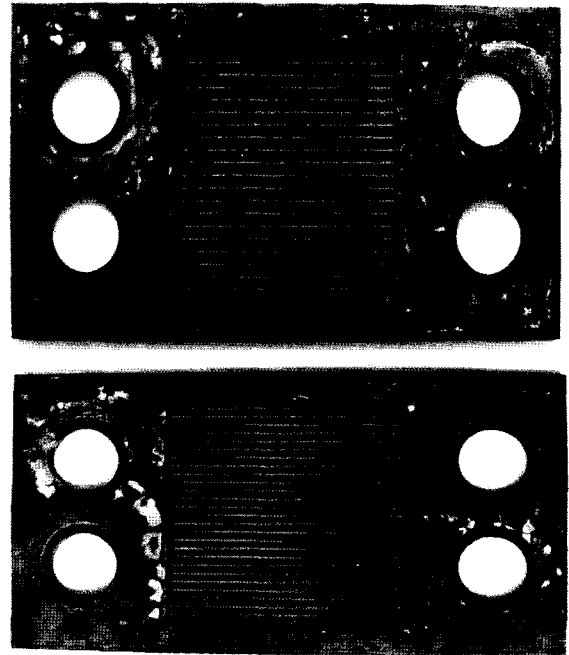
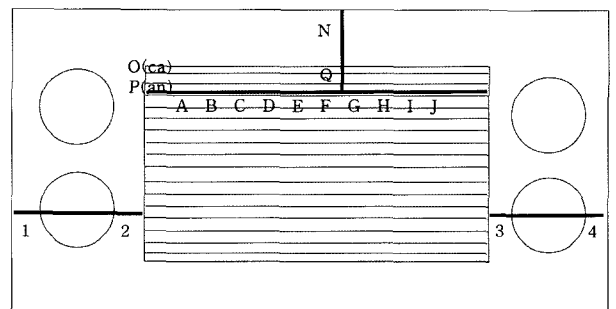
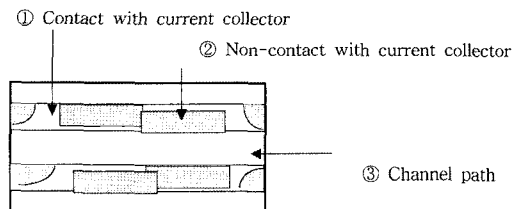


Fig. 1. Photographs of separator plate after cell operation for 1200 hours.



Cathode Channel : G (A, C, G, I)  
Anode Channel : H (B, F, H, J)



Cathode Wet Seal : 1(①,②), 2, 3, 4, N, O  
Anode Wet Seal : 1(①,②), 2, 3, 4, M

Fig. 2. Schematic drawings of Fig. 1 for microanalysis.

Cut-off machine(LECO)로 각 부위별로 절단했다. 절단한 각 부위를 세척하고 열적, 기계적 변형을 최소화하기 위해 다이아몬드 소(diamond saw)를 사용하여 관찰하기 알맞은 크기(약 8×8×1 mm)로 다시 절단했다. 시편의 마지막 처리는 아세톤에 넣어 초음파세척기(ultrasonic cleaner)로 30분 정도 처리하고 다시 아세톤으로 마지막 세척을 했다.

준비한 각 시편에 대해 표면의 부식된 부분을 세

부분으로 나누어 광학현미경으로 관찰하고 사진을 찍었다. 각 시편에 대해 집전체에 닿은 부분(①)과 집전체에 접촉하지 않은 부분(②), 그리고 채널통로 부분(③)으로 나누어 관찰하였다. 이렇게 얻어진 조직사진을 서로 비교, 분석하였다.

광학현미경으로 관찰한 시편 중 anode B, H와 cathode A, C를 SEM(Hibachi S4100)으로 다시 한번 위와 같은 방법으로 관찰하고 사진을 찍었다. 이와 같은 방법으로 얻어진 cathode channel의 사진과 anode channel의 광학현미경 사진 및 전자현미경 사진을 비교, 검토하여 분석을 시도하였다. 그리고 전형적인 조직사진이 얻어진 anode H와 cathode G의 단면을 관찰하기 위해 먼저 다공성의 고온 산화물이 떨어져 나가지 않도록 cold mounting한 후 단면을 연마하고 EPMA(JEOL JSM-5800 scanning microscope)을 통해 단면의 SEM으로 관찰한 후 이 부분을 Dot Mapping하여 부식 거동을 비교분석하였다.

침지실험을 위하여 샘플 준비는 다음과 같은 조건으로 하였다: 시편의 크기는  $2\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 0.11\text{ cm}$ 이며 시험편을 짜른 후에 표면에 묻은 때와 기름을 제거하기 위하여 메탄올로 씻은 후 초음파 세척기를 사용하여 30분 이상 아세톤으로 세척하였고, 다시 메탄올로 마지막 처리를 하였다. 시험편의 polishing은 240 grit paper로 연마하여 600 grit paper로 끝을 맺었다. mirror-like 표면으로 만들기 위하여 1, 2단계에서는 diamond paste polishing을 하였고 마지막 단계에서는  $0.05\ \mu\text{m}$  Alumina 분말로서 표면을 연마하였다. 이러한 과정을 거친 시편은 재료의 절단과 연마 중에 생기는 기계적 가공으로 인한 금속의 결함과 가공경화 등의 현상을 제거하기 위하여 열처리 과정을 거쳤다. 열처리 과정은 열처리 과정동안 외부환경과 격리시키기 위해 석영관에 Quarts wool과 함께 넣은 후에 vacuum sealing을 하였으며 이 시험편들을 노내에  $1200^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 4시간 동안 용체화 처리를 하여 얼음물에 직접 Quenching하여 스테인리스강의 예민화를 방지하여 시험조건이 동일하게 하였다. 침지시험 방법은 다음과 같다: 1)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{K}_2\text{CO}_3$  전해질비가 62:38 molar ratio로 볼 밀링으로 잘 혼합한다. 2) 부식조의 온도를 4시간에 걸쳐  $650^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 실험을 시작한다. 3) Ar-가스로 부식조 내를 50 cc/min 유체속도로 불어넣는다. 4) 실험 후 시편의 표면세척 과정은 다음과 같다. a) 우선 ultrasonic 세정기를 직접 사용하여 표면을 세척한다. b) 아세톤을 이용하여 표면을 제거한다. 이는 표면에 붙은 부식산물을 보호하기 위한 조치이며, 그러나 다른

연구자들은 다음과 같은 방법을 사용하여 표면을 세척한다<sup>8-11)</sup>: 1. 시편을 18% NaOH+3%  $\text{KMnO}_4$  용액에 약 4시간 동안 끓인다. 2. 증류수로서 세척한다. 3. 수분 동안 10% citric acid ammonium에 담근다. 4. 아세톤을 이용하여 표면을 세정한다. 그러나, 고온의 산 내에서 부식산물의 제거로 인한 원하지 않은 초과 손실을 줄이고 또한 계면의 정확한 정보를 얻기 위해 이러한 방법을 피하고 초음파에 의한 1차 세정과 아세톤으로 마지막 처리를 하여 분석을 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 SEM, EPMA에 의한 스택 운전 후 부식표면 분석

그림 3에서는 그림 2의 cathode channel 영역에서 대표적인 전자현미경 사진을 G 부위의 단면을 분석한 데이터로서, 동일한 부식환경이지만 세 가지 다른 지형구조 부분으로 나누어 분석을 하였는데, ①: 집전체와 접촉부분, ②: 집전체와 접촉하지 않은 부분, 그리고 ③: 채널통로 부분 등으로 단면조직 사진과 EPMA의 Dot Mapping에 의한 성분분석이 이루어졌다. 이러한 channel 단면 조직과 부식생성물 및 층과의 상관관계를 근거로 하여 분리된 채널 부위의 부식을 비교 검토하였는데, 전자현미경에 의한 관찰은 육안관찰과 광학 현미경 관찰에서 나타난 부식 형태를 보다 명확히 할 수 있었고, 광학 현미경에서 볼 수 있었던 입계 부식의 흔적을 명확히 관찰할 수 있었으며, 부식에 의한 산화물의 생성 및 제거과정을 분석할 수가 있었다. 또한 anode 및 cathode 채널별로 부식의 형태가 다르게 진행된 것을 확인할 수 있었다.

그림 3(a) 및 그림 4(a)에서는 cathode channel G 영역에서의 부식 후 표면단면 조직사진을 자세히 관찰할 수 있는데 조직사진에 표시된 바와 같이 우선 영역 ①, 영역 ②에서는 결정 입계를 따라 부식이 진행되는 입계부식의 진행을 명확하게 관찰할 수 있었다. 이러한 형태의 부식진행은 영역 ①에서 전체에 나타나는 입계부식 정도가 영역 ②에서는 부식층 형성이 이중으로 되어 있는 것을 그림 4(a)에서 관찰할 수 있고, 산화물층의 외각에 존재하는 층은 다공성이며, 산화물 내에 균열이 진행되어 곧 spallation이 진행될 수 있는 상황의 산화층 조직 사진이다. 또한 두 개의 다른 산화물층 계면 사이가 더 커지는 현상을 나타내고 있는 것을 알 수가 있고, 영역 ③에서는 이 과정이 더욱 진행되어 전체의 결정립이 없어지는 과정으로 진행되는 마지막

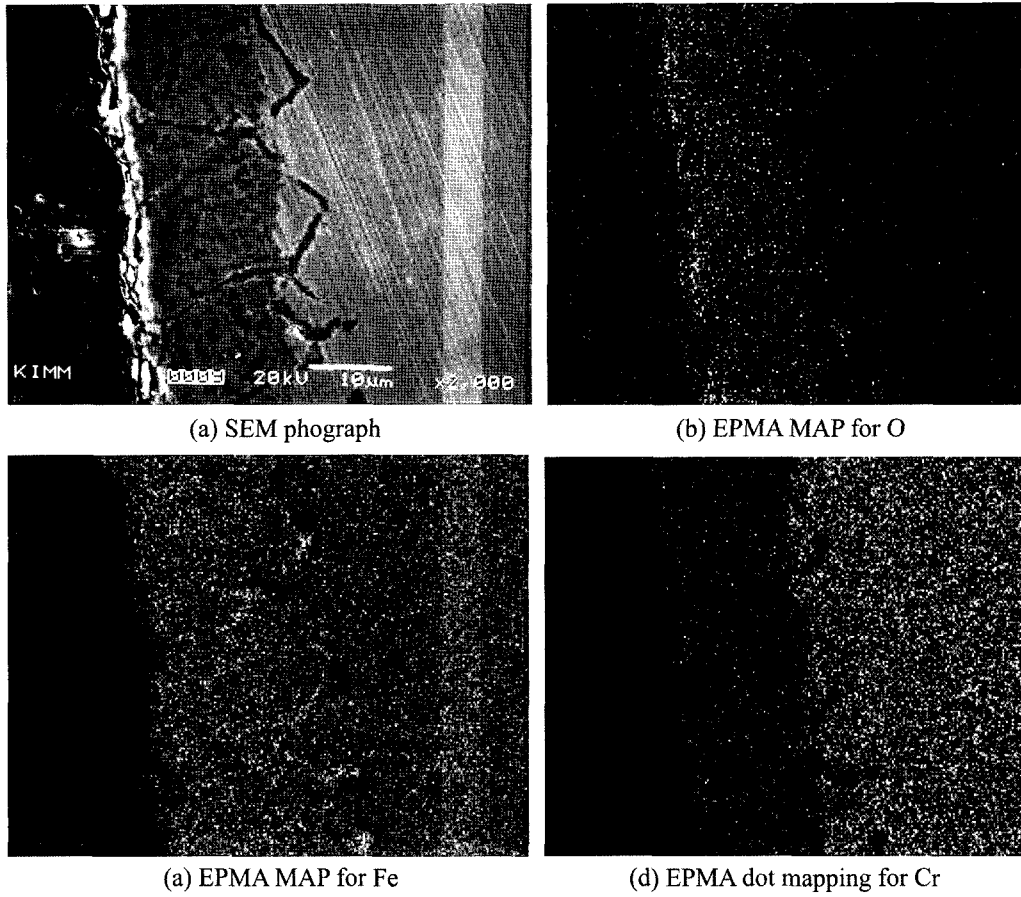


Fig. 3. SEM micrographs and EPMA dot mapping of cross section for Region ① of cathode channel G.

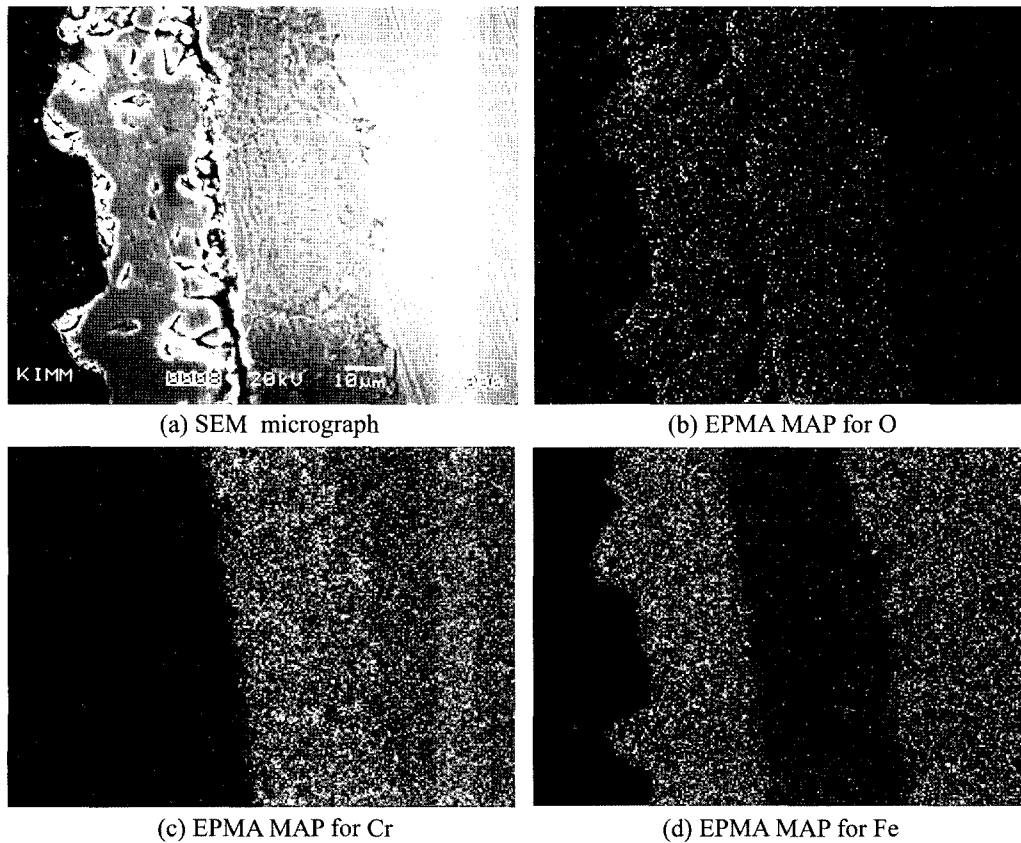


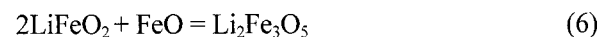
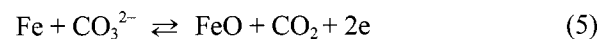
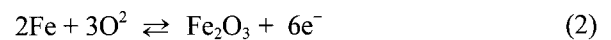
Fig. 4. SEM micrographs and EPMA dot mapping of cross section for Region ② of cathode channel G.

단계로 볼 수 있다.

cathode channel A 및 C 영역에서의 SEM 사진을 관찰하면 영역 ①은 앞의 G의 경우와 유사하나, Pit의 존재도 볼 수가 있는데 이는 작은 결정립이 입계부식 손상으로 인한 용해과정에 의해서 발생한 것으로 추정된다. 그리고 영역 ②에서는 전면 부식이 일어난 형태의 손상을 보여주고 있었으며, 이러한 부식특성은 용융탄산염 cathode 분위기에서 비교적 산화층이 안정되어 일종의 부동태 피막을 형성하는 것으로 해석을 하기도 한다. 즉 스테인리스강은 고온산화영역에서 밀착력이 강한 부동태 피막을 형성하여 비교적 안정한 것으로 알려져 있으나, 여기에서는 erosion부식을 관측할 수 있었고 영역 ③에서는 가스의 흐름에 의해 약한 부식층이 떨어져 나간 형태로 진행이 되어 있다.

가장 전형적인 성분분석 데이터인 그림 3(b)-(d)에서 보여진 바와 같이 G 부위의 집전체(STS) 접촉 부분 영역 ①에 전체적으로 Fe, Cr, oxide 층을 형성하고 있다. 이 경우에 제일 외각층의 산화물층은 주로 Lithium Ferrite로 추정이 되고 있으며, 미량의 Ni 층도 존재하고 있다. 일반적으로 산화물층에는 부동태 피막인 Cr oxide가 부식을 억제하는 효과를 가지고 있기 때문에 제일 바깥에 주로 형성된다고 보고되고 있으나, 본 시편의 경우 초기 단계에는, Fe의 용융염에 의한 용해과정과 결정 입계면을 따라 진행되는 산소의 이동이 빨라서 Fe oxide 층을 만드는 것으로 보인다. 이러한 내용은 초기의 용해과정의 부식 진행과정에 산화층 연구에서 나타나 있다<sup>10,11)</sup>. 이러한 Fe-산화층은 용융탄산염에서 서서히 용해가 이루어지면서 lithium ferrite를 형성하게 되고 용융탄산염에 용해속도가 적은 산화물로 진행이 되어가는 것을 알 수가 있다. 표면전체에 남아있는 전체 산화층의 두께는 27 μm 정도이며 그림 3(a) 및 그림 4(a)에서와 같이 crack 또는 입계부식에 의한 부식흔적을 발견할 수 있었다. 입계부식의 계면간 폭은 1~1.5 μm 정도이다. 또는 이 경우에는 산화물층이 충분히 커져서 기지금속과의 점착력이 감소하여 spallation 현상이 일어나기 전의 용해와 산화물 형성을 통한 산화물 성장단계로 해석할 수 있을 것이다. 여기에서 grain을 따라 성장하고 있는 crack 또는 입계부식의 흔적이 발견되는 이유는 앞에서 설명한 입계부식에 의한 입계에서의 용해통로로 보여지고 있는데, 이 통로를 따라 산소의 이동이 원활하게 되어 부식을 촉진시킬 것이다. SEM 사진으로부터 시편 표면에 대량의 Fe oxide가 이 바깥 층에 분포되어 있고, 소량의 Cr 및 Ni 산화물이 안 층에 분포되어 있는 것을 알 수 있

다. 여기에서 Fe oxide는 주성분이 위에서 언급한 바와 같이  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$ 이므로 용해 및 산화의 장벽으로 작용하지 못할 뿐만 아니라 전해질 속으로 떨어져 나간 후 새로 생성된 표면에서는 용해가 더욱 활발히 진행될 것이다. 그러나 STS 316L의 산화물인 경우 Fe oxide 층의 두께가 다른 경우와 비교하여 가장 얇고, 그 바로 아래층에는 존재하는 상대적으로 높은 Cr 함유량을 보이는 치밀한 Cr oxide는 기질 구성 원소들의 외부로의 확산 장벽으로 작용하므로 부식 속도가 상대적으로 낮게 나타난다.  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$ 가 생성되는 과정을 아래와 같이 표시할 수 있다.



그러므로  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$ 의 Fe중 2/3는 +3가이고 나머지 1/3은 +2가이다.

분리판 G 부분의 집전체에 닿지 않은 부분(②)에서도 Fe oxide 층(lithium ferrite)과 Cr, Ni oxide층이 구분될 수 있었다<sup>18)</sup>. 전체 두께는 약 65 μm에 이르고 Fe oxide 층은 22~36 μm 정도이며 Cr, Ni oxide 층은 30~36 μm이다. Fe oxide 층에서는 중앙에 void를 발견할 수 있고 Cr, Ni oxide 층과의 경계를 구분할 수 있는 crack을 발견할 수 있다. 이러한 void와 crack으로 인해 어느 순간 Fe oxide 층이 떨어져 나가는 spallation 현상이 일어날 것으로 사료된다. Cr, Ni oxide 층은 집전체에 닿은 부분에 비해 crack의 크기가 상대적으로 작고 또한 조직이 상대적으로 치밀함을 알 수 있다. 이것은 Fe 존재량이 상대적으로 적음에 기인되고 Fe oxide 층은 다공성 조직을 나타내고 있다.

그림 5(a)와 5(d)에서 보여진 바와 같이 분리판 G의 채널 통로 부분(③)에서도 실제로 가스가 공급되어 흐르는 부분이다. 전체 산화층 두께는 약 60 μm이고 전향 부분(②)의 경우와 마찬가지로 Fe oxide 층과 Cr, Ni oxide 층으로 구성되어 있으며 Fe oxide 층이 약 30 μm 정도이고 그 밑에 Cr, Ni oxide 층이 약 30 μm까지 존재한다. Fe oxide층은 전체적으로 유사하나 void와 crack이 훨씬 발달해 있고 표면방향으로 많이 진행된 상태이며 어떤 부

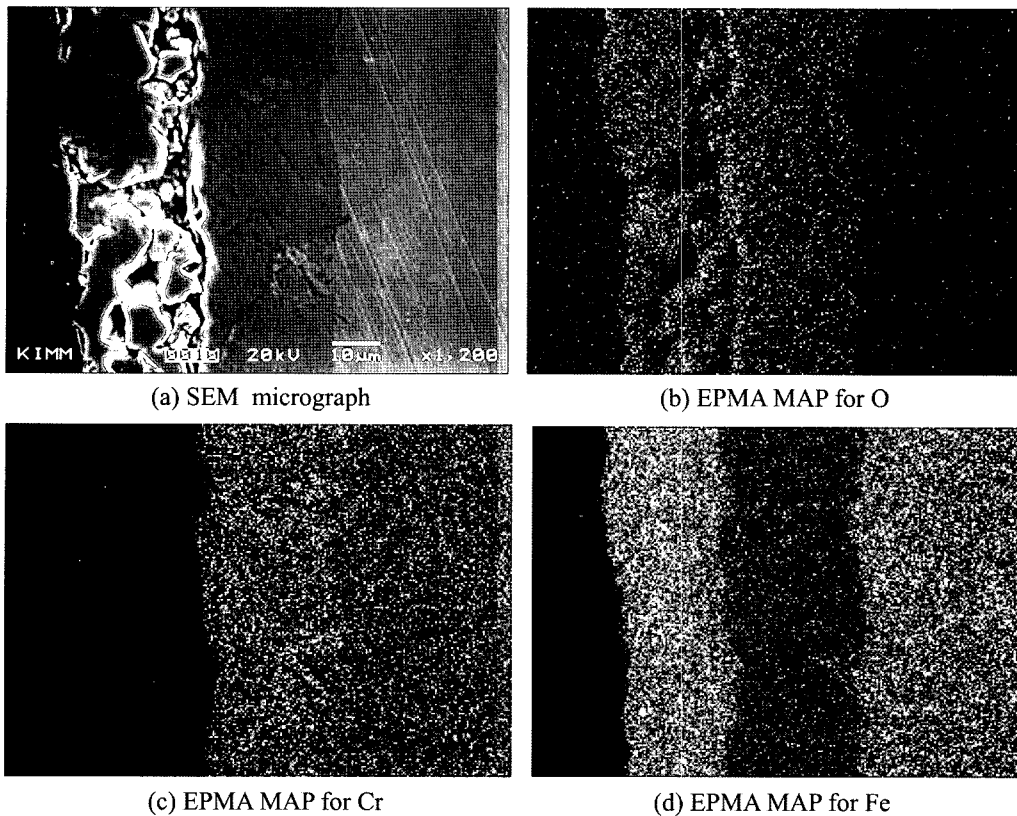


Fig. 5. SEM micrographs and EPMA dot mapping of cross section for Region ③ of cathode channel G.

분은 Fe oxide 층이 떨어져 나갔음을 알 수 있다. 따라서 시간이 흐르면서 이 Fe oxide 층이 완전히 떨어져 나아갈 것으로 볼 수 있을 것이다. 반면 Cr, Ni oxide 층은 부분(②)의 경우보다 훨씬 치밀하고 crack의 발달정도가 미약함을 알 수 있다.

분리판 G의 ①, ②, ③의 경우를 비교해 보면 ①에서는 Fe oxide 층을 발견할 수 없으나 crack이 상당히 발달해 있고 ②, ③의 경우 Fe oxide 층과 Cr, Ni oxide 층으로 나타나고, Fe oxide 층은 기공 크기가 ③보다 훨씬 크며 산화층 일부가 떨어져 나간 것을 알 수 있다. 그러나 Cr, Ni oxide 층은 ②의 경우 crack이 더 심하고 ③은 상대적으로 치밀한 oxide 층을 형성하고 있다. 결국 Fe oxide 층은 부동태 피막의 역할을 하지 못하는 다공성 구조를 나타내고 일정시간 경과 후 떨어져 나가고 산소는 crack이나 입계부식 장소를 따라 확산하여 계속 산화가 일어남을 볼 수 있다.

그림 6(a)와 6(b)의 SEM 사진은 산화층을 분석한 사진으로서, 분리판 anode channel H의 집전체(Ni)에 닿은 부분(①)은 산화층이 약  $5\mu\text{m}$  정도이다. 표면에서부터 미량의 Cr oxide 층, Fe oxide 층, Cr oxide 층, 기지 순으로 분포한다. Cr oxide 층과 Fe oxide 층을 따라 crack이 나타났고 Cr oxide 층은 약  $2\mu\text{m}$  정도이고 Fe oxide 층은 약  $3\mu\text{m}$  정도로

서 부식의 정도가 심하지 않는데 이는 접촉으로 인한 용융염 분위기를 벗어남에 기인하리라고 볼 수 있을 것이다.

또한 그림 7(a)와 7(b)는 채널부 사진으로서, 분리판 Anode channel H의 집전체에 닿지 않았던 부분(②)은 Fe oxide가 표면에 미량 존재( $2\mu\text{m}$ )함을 알 수 있다. 그 밑으로 최대  $17\mu\text{m}$ 까지의 Cr oxide 층이 존재하고 이 층 내에서 Ni oxide 층이 관찰된다.

Anode channel 영역은 B, F, H, J 부위에서 관찰할 수가 있었는데, B 부위에서 SEM 사진을 관찰한 결과는 다음과 같다. 영역 ①에서는 cathode 영역에서보다 부식의 진행속도가 빨라서 입계 부식이 진행되어 가는 과정으로 grain 크기가 다양하고 결정립의 전체의 형태가 마치 부식의 활성화영역에 존재하는 것과 같이 나타나고 있다. 영역 ②에서는 전체적으로 부식이 상당히 진행된 전면부식을 확인할 수 있었다. 그림 8(a)와 8(b)는 아노드채널부 SEM 사진이다. 주로 영역 ③ 부분으로 굉장히 넓은 형태의 부식에 의한 물리적인 함몰 부분이 관찰되었는데, 이것은 기체가 내부로 유입되면서 약한 부위에서 급속히 부식된 erosion 부식으로 상당한 부분을 차지함을 알 수 있고 애칭형태(전면부식)의 부식도 확인할 수 있다.

Anode channel F의 영역에서 SEM 사진을 관찰

하였는데 B 영역보다 부식의 정도가 심하고 영역 ①에서는 입계 부식의 형태가 전체적으로 나타나 있으며 미세한 산화물이 표면을 덮고 있다. 그러나 영역 ②에서는 조대한 다공성의 산화물이 서로 묻혀있는데 이는 집전체의 접촉으로 인한 부식산물의 대체가 어렵기 때문으로 사료되고 이는 다음절의 EPMA 단면 사진에서 더 잘 보여주고 있다. 그리고 영역 ③에서는 B의 경우와 마찬가지로 erosion 부식을 볼 수 있고 erosion된 그 위에 다시 다공성의 산화물이 형성되고 있음을 볼 수 있다. anode에서도 위치에 따라 부식의 형태가 달리 나타나고 있으며, 다공성의 산화물을 볼 수 있고 erosion 부식도 뚜렷하게 관측할 수 있었다.

분리판 Anode channel H의 통로 부분(③)은 24~52  $\mu\text{m}$ 의 전체 산화층을 형성하고 표면에는 다공성의 Fe oxide 층이 19~28  $\mu\text{m}$  층이 이루고 있으며 Cr oxide 층은 10~24  $\mu\text{m}$  정도의 두께다. 두 경계층 사이에 큰 crack 또는 void가 생겼고 그 폭은 3  $\mu\text{m}$ 에 이르고 있다. Crack 발생의 원인은 입계부식 경로에 의한 부식산물 또는 고온에서의 hydrogen attack에 의해 생긴 void가 성장하여 생긴 것으로 사료된다. 결국 이 crack의 더욱 성장하여 oxide층이 떨어져 나가는 것으로 사료되며 그림 1에서와 같이 표면 손상을 보여주고 있다. cathode의 경우에는 Fe, Cr oxide 경계지점에서 많은 기공과 crack을 볼 수 있으나 anode에서는 표면에 많은 기공이 나타나며 산화층의 경계에서 큰 crack이 존재한다. 산화의 진행이 상대적으로 미약한 곳은 Fe oxide 층과 Cr oxide 층이 서로 밀착되어있고 비교적 조밀하나 crack으로 성장할 가능성이 있는 void가 관찰된다. Ni은 Cr 영역에 고르게 분포하고 있으며 전체적으로 석출이 되지 않은 형태로 존재하고 있다.

분리판 Anode channel H의 통로 부분(③)의 또

다른 영역에서도 전체 부식층 두께는 10~30  $\mu\text{m}$ 에 이르고 있다. Fe oxide 층은 약 4  $\mu\text{m}$  정도이나 동일한 영역의 또 다른 지역과 비교시 산화층 간의 밀착력이 강한 것을 제외한 대부분의 Fe oxide 층이 떨어져 나갔음을 알 수 있다. 광학 현미경, SEM 관찰시 anode 채널부분에서 가스 흐름에 의한 erosion 형태의 부식을 확인할 수 있었는데 바로 이처럼 떨어져 나간 부분이다. Cr oxide 층은 10~25  $\mu\text{m}$ 를 보이고 있고 표면 가까이 crack이 존재한다.

분리판 전체를 비교하여 보면 cathode의 경우와 마찬가지로 분리판을 집전체에 접촉 부분이 부식이 가장 적게 되었고 그 다음으로 집전체에 접촉하지 않은 부분 그리고 부식이 가장 많이 된 곳은 채널 통로 부분이다. cathode channel과 anode channel 비교시 cathode channel의 Cr oxide 층은 두께는 일정하고 층 내부에 crack도 발견되며, 전체 산화층도 anode에 비해 두껍다. 이것은 채널부분이 용융 탄산염 분위기가 아니고 각각 anode, cathode로 공급되는 가스에 의한 고온 산화 분위기 때문으로 사료된다. 지금까지는 용융 탄산염 내에서 많은 연구가 진행되고 있지만 앞으로 각 분위기에서 고온 산화에 대한 연구가 더 필요하고 이러한 기본적인 부식 기구는 모델링이나 기타 전기화학적 방법을 이용하여 확증이 필요하다고 본다.

### 3.2 육안 및 광학현미경에 의한 운전 후 스택분석

광학 현미경을 통해서 cathode 부위와 anode 부위의 부식 정도를 관찰하였는데, 먼저 그림 2에서 각각 channel의 시편에 대해 집전체(current collector)에 의해 물리적으로 접한 부분(①)을 분석하고, 집전체에 접촉되지 않은 부분(②)을 관찰했다. 그리고 채널 통로 부분(③)을 관찰하여, 각 영역의 부식 정도와 부식의 형태를 서로 비교했다. 이에 관한 사

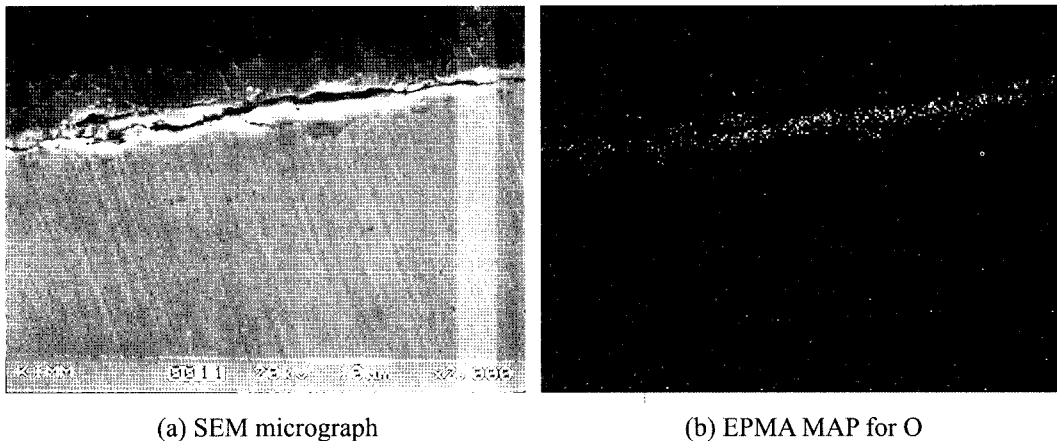


Fig. 6. SEM micrographs and EPMA dot mapping of cross section for Region ① of anode channel H.

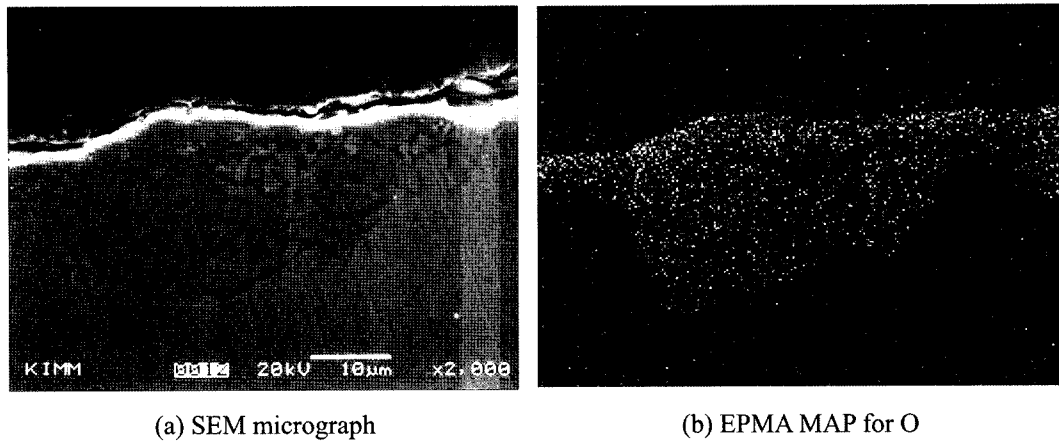


Fig. 7. SEM micrographs and EPMA dot mapping of cross section for Region ② of anode channel H.

진은 본 논문에서 나타내지 않았으며, 관찰된 부식 형태 및 정도만으로 비교 평가를 실시했다. cathode channel A 부위를 자세히 관찰하면 영역 ①에서는 입계 부식을 관찰할 수 있었고, 영역 ②는 영역 ①보다 조금 더 진행된 입계부식 조직을 나타내고 있었으며 영역 ③에서는 활성화 영역 부식을 볼 수 있었다. 즉 부식에 의한 스택의 열화정도는 영역 ③ > 영역 ② > 영역 ①로 평가할 수 있었고, 이는 아노드 분극에 의해 나타나는 표면형상과 어느 정도 일치하는 것을 알 수 있었다. 영역 ①이 영역 ②보다 상대적으로 부식의 진행 정도가 느린 이유는 집전체(STS)에 의해 눌러 있으므로 인하여 부식 분위기에 노출이 상대적으로 적게 되었기 때문으로 사료되고 집전체에 의해 접촉된 영역과 접촉되지 않은 영역과의 경계에서 crevice-type 부식이 진행되어 활성화 영역 부식을 볼 수가 있었다.

cathode channel C 부분 부식 조직을 자세히 관찰하면 A와 마찬가지로 영역 ①보다 영역 ②, 영역 ②보다 영역 ③이 더 많이 부식이 진행되었음을 알 수 있다. 이러한 부식형태는 A 부분과 거의 유사하며 결정립의 크기가 영역 A에서 영역 C보다 크게 나타나 보이고 있다. 이는 스택 운전 시에 가스의 흐름이 A에서 C로 흐르게 되면서 전기화학적 반응으로 인해 전기와 열을 동시에 발생하게 된다. 이 경우에 반응가스의 양이 영역 A에 많게 되므로 온도의 상승이 있게 되고, 장기간 온도의 편차로 인해 결정립 크기의 변화가 나타나고 있다. 집전체와의 접촉으로 인해 형성된 crevice로 틈내에서는 화학적 조성이 변하여 틈내부 표면이 활성화 부식으로 존재하게 되면 부식속도의 차이에 의해서 두 영역에서 부식의 형태가 다르게 나타남을 예측할 수가 있다.

cathode channel의 G 부분, cathode channel I 부

분을 관찰하면 이 부분들에서는 앞에서 관찰한 광학현미경 사진들과 유사한 형태의 부식을 이루고 있다. 흥미가 있는 사실은 대략적인 그림에서 나타내었듯이 각 cathode 위치별로 A, C, G, I를 관찰한 결과 각 위치별 영역 ①의 grain의 크기가 제일 큰 것으로 평가되었다. 즉 영역 ①의 네 부분을 비교하여 보면 A에서 G로 갈수록 grain이 점점 더 커지고 G, I는 비슷한 크기임을 알 수 있다. 이것은 위치별 온도의 차이 때문으로 생각할 수도 있는데 온도 편차가 약 20~30°C 범위이기 때문에 앞으로 보다 자세한 연구가 필요하다. 또한 A, C, G로 갈수록 부식의 정도가 작으며 G와 I 영역은 비슷한 형태를 나타내고 있는데 이것으로 채널의 위치에 따라 부식의 정도에 차이가 있다는 것을 알 수 있는데, 그 이유중의 하나는 유입되는 가스의 양과 방향에 관계가 있다고 사료되며 이것에 관한 실질적인 연구가 필요하다. 특히 가스유량과 온도는 부식에 많은 영향을 미치는 인자로 알려져 있으며, (6) 특히 온도에 의한 부식의 속도는 600~700°C 범위에서 많은 차이를 나타내고 있다. 일반적으로 알려진 바와 같이 미량의 C 함유로 설계된 소재인 STS 316L에서는 입계 부식이 잘 일어나지 않는다고 알려져 있으며, 이러한 부식형태는 본 연구 외에도 용융탄산염 연료전지 환경에서 관찰된 것을 알 수 있고<sup>17,18)</sup>, 또한 뒤에 추가되는 침지실험 결과에서 언급이 될 것이다. 용융탄산염 연료전지의 분리판 channel 부위에서 650°C의 예민화 온도 구간에서 1200시간 노출되므로 해서 입계부식에 의한 재료의 열화가 심하다는 것을 관측할 수 있었다. 그리고 집전체와 접촉하는 부위와 그렇지 않은 부위에 비해 상대적으로 부식의 정도가 작게 나타남을 알 수 있다. Anode channel 부위 중에서 H 부분 부식 조직을 관찰할 수 있었는데 이 경우에서도 cathode



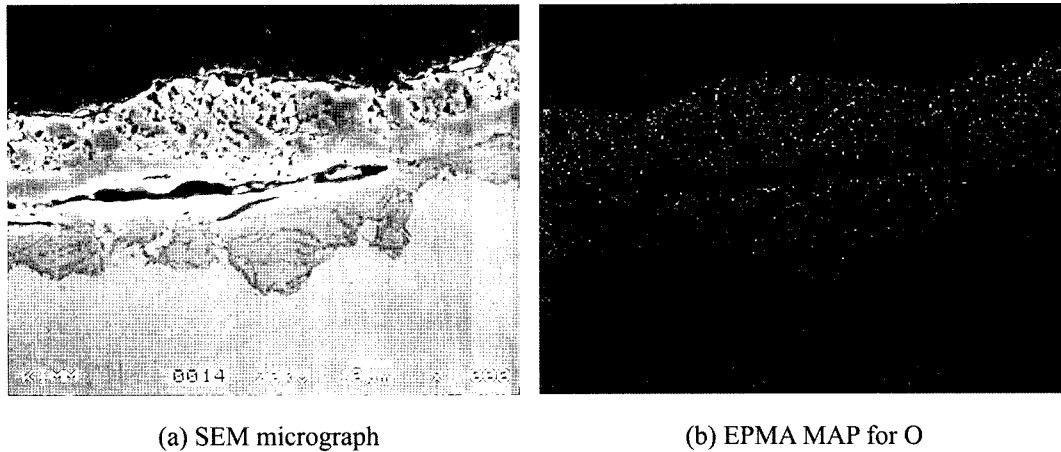


Fig. 8. SEM micrographs and EPMA dot mapping of cross section for Region ③ of anode channel H.

channel 부분과 정도의 차이는 있지만 거의 비슷한 부식형태에 의한 손상을 보여주고 있으며 영역 ①의 경우에는 입계 부식이 일어남을 볼 수 있었고 영역 ②의 경우는 전체적으로 부식이 상당히 진행된 활성화 부식을 볼 수 있다. 그리고 특별히 영역 ③에서는 pitting과 erosion 형태의 부식이 진행되었음을 확인 할 수가 있었다. 여기에는 gas의 흐름에 의한 물리적 마모작용과 부식이 결합된 부식과 동시에 용융염에 의한 용해와 산화의 복합부식의 형상을 나타내고 있음을 알 수가 있었다. 이 경우에 erosion pit에 의한 부식 깊이가 18~24 μm 정도를 나타내고 있었다.

### 3.3 침지 실험에 의한 분석

여러 가지 조건에서 sample을 처리하여 실험이 수행된 결과를 고찰하여 가스 분위기에서 film coating하여 실시한 실험은 실험장치의 문제로 인해 데이터에 문제가 있으나, full immersion 실험,

simulated crevice 조건 하에서 결과 등을 연료전지의 부식형태와 비교 분석을 시도하였다. 실험 후 시편 외관은 광학 현미경으로 분석하여 기록하였으며, 침지 실험한 것은 표면이 균일하게 요철이 없이 매끈하지만 thin film immersion test 결과는 표면이 과학현미경으로 관측할 때 부분적으로 용해되어 있는 형태로 나타나는데 국부적으로 용해한 영역인 작은 pit의 내부는 결정상 광택으로 나타나 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 두 종류의 표면을 광학 현미경과 전기화학적 관점에서 비교 분석하면 두 가지의 완전히 다른 용해형태를 보여준다. 그림 9에서는 100시간 full immersion의 경우 겉보기 관찰에서는 전 표면이 active 영역에 존재함으로 인하여 균일한 용해의 계면을 형성하고 있다. SEM의 단면사진은 일반적으로 나타난 Data와 잘 일치하고 있다<sup>10,11)</sup>. 그러나 그림 9(a) 및 9(b)에서는 각각 anode 전극과 cathode 전극 환경에서 동일한 시간동안 침지 실험을 실시하여 부식단면을 분석한

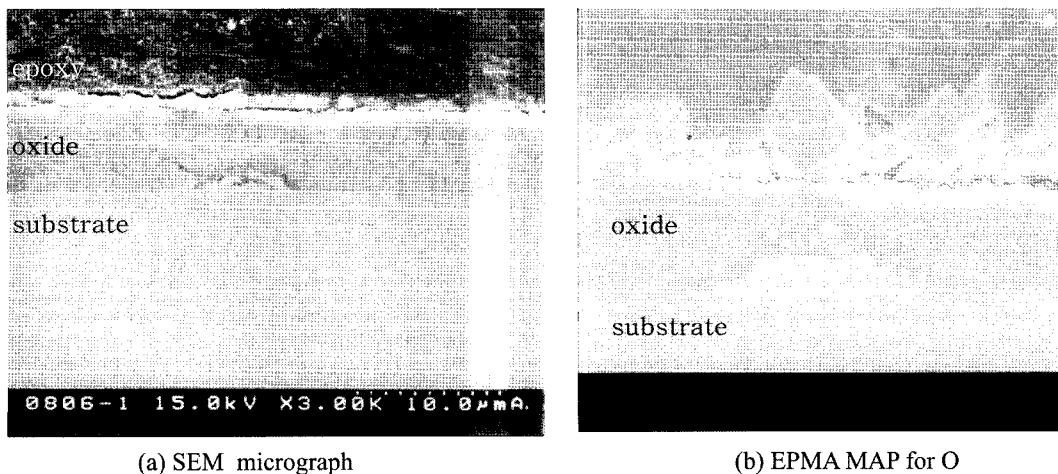


Fig. 9. Cross section micrographs for cathode (a) and anode (b) environments after immersion test for 50 hours in the MCFC conditions. STS316L,  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ .

사진인데, 일반적으로 용해에 의한 부식 외에도 산화층의 형성 및 두께의 차이를 관찰할 수가 있었다. 아노드 환경의 경우 산화층의 두께가 약 2배 이상 차이가 나고 있으며, 이는 아노드 환경에서 매우 불안정하여 부식계면이 물결모양의 불규칙한 형태를 보이고 있고 또한 산화층 역시 기지계면과 불규칙한 형태의 층을 나타내고 있으며 이는 1200시간 스택 운전후 분석 테이터와 일치하고 있다. 반면에 캐소드 환경은 산소에 의해 비교적 안정한 산화피막을 형성하고 있으나, 그림 9(a)에서 보여진 바와 같이 산화층 내에 입계부식의 흔적을 볼 수가 있었다. 이러한 입계부식은 앞의 cathode channel 부위의 SEM 사진에서 보여진 형태와 일치하고 있다. 또한 산화층의 박리현상은 그 과정이 이 논문의 범위에서 벗어나고 있으나 앞의 그림 1에서와 같이 일반적으로 나타나는 현상이다. 다양한 부식의 형태가 연료전지 분리판 채널부위에서 일어나고 있기 때문에 위에서 언급한 부식평가 및 분석 외에도 다양하게 평가될 수 있다. 따라서 이 논문에서 전체의 부식의 정도를 평가한다는 것은 상당한 문제가 있기 때문에 부식속도가 같은 환경이라도 수소, 이산화탄소, 산소, 수증기 등의 조건의 예에서처럼 무려 10배 이상 차이가 나는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과에 주목을 하여 부식의 형태에 따른 속도와 기구를 규명할 많은 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)는 고온의 용융 탄산염 분위기에서 작동되므로 인하여 분리판 부식과 열화과정의 연구가 상용화의 관건이므로 연구가 진행되었다. 운전후의 스택분석을 통하여 anode, cathode 채널영역에서의 부식의 정도를 측정하고 분석을 시도하였다. EPMA, SEM 분석을 통하여 분리판의 채널 통로부분, 집전체에 접촉하지 않은 부분, 집전체에 닿은 부분 순으로 부식이 심한 것을 평가할 수 있었다. 접촉 부분에서 부식의 진행이 느린 것은 집전체와 접촉되어 있으므로 산화분위기에 노출이 상대적으로 감소되었기 때문이다. 특히 입계부식이 잘 일어나지 않는 STS 316L이지만 용융 탄산염욕의 환경과 예민화 온도 구간인 650°C에서 1200시간 운전에서 입계부식이 심각하게 나타나는 현상을 관찰할 수 있었다. 분리판의 부식정도는 산화층과 공식층으로 구분할 수 있었고, 산화층도 차이가 있었고 부식층의 두께가 60  $\mu\text{m}$ -150  $\mu\text{m}$  정도 되고 채널 통로부분에서는 용해현상인 pit에 의한

부식 깊이가 18~24  $\mu\text{m}$  정도가 되고 전체적으로는 Fe oxide 층과 Cr, Ni oxide 층으로 구성되어 있었다.

#### 후 기

본 연구는 한전연구원 운전 후 시편공급에 의해 진행되었고, 기술적 실험을 도와준 이철환군에게도 감사를 드린다.

#### 참고문헌

1. J. H. Hischenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Englemam, Fuel Cells a Handbook, U.S. DOE/METC, 1994.
2. A. J. Appleby, F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
3. Proceedings of the 1st Symposium on MCFC, 1984; Proceedings of the 2nd Symposium on MCFC, 1990; Proceedings of the 3rd Symposium on MCFC, 1993; Proceedings of the 4th Symposium on MCFC, 1997; Electrochemical Society, Pennington, NJ.
4. Program and Abstract of 1996 Fuel Cell Seminar, Orlando, Florida, 1996.
5. S. S. Penner, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cell", Pergamon Press, New York, 1986.
6. L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York, 1993.
7. K. Kordesch, G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim, Germany, 1996.
8. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, 1992.
9. M. Takahashi, Yoyuen, 28 (1985) 68.
10. K. Takizawa, Master thesis (1988), Tohoku University, Sendai, Japan.
11. I. Ichida, T. Nichina, Electrochemical Soc. Meeting, Ext. Abs. Vol 89-2, 125 Pennington NJ(1989).
12. Isamu Uchida, Molten carbonate Fuel Cell Tech. eds, J. R. Selman *et al.*, JECS(NJ) 206(1990).
13. M. Yamamoto, S. Takahashi, IFCC Proceedings, NEDO, p181 (1992).
14. E. H. Camara, L. G. Marinovski, R. A. Donado, U.S. Patent No.4. 160 (1979) 67.
15. K. W. Browall, D. A. Shores, P. Singh, National Fuel Cell Seminar Abstracts, p137 (1981).
16. H. R. Kunz, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 942.
17. M. L. Orfield, D. A. Shores, in Corrosion 86, Paper #88, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX(1986).
18. R. A. Donald, L. G. Marinovski, H. C. Maru, J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2535.
19. K. Cho *et al.*, to be published