

용융탄산염 연료전지용 스테인레스강 격리재의 고온부식거동

박 형 호 · 이 규 택
전북대학교 공과대학 금속공학과

High Temperature Corrosion Behavior of Stainless Steel Separator Material for Molten Carbonate Fuel Cell

Hyeoung Ho Park, Kyu Taek Lee

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University Chonju 560-756

In order to investigate the corrosion behavior, the mechanical properties and the effects of alloying elements(Fe, Cr, Ni) on corrosion resistance of separator material for molten carbonate fuel cell, the SUS310S, SUS316 among austenitic stainless steel were selected as separator materials. The composition of electrolyte and the oxidant gas used in this study are $62\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}38\text{K}_2\text{CO}_3$ (in mol%) and 60 air - 40 CO_2 (in vol%) respectively. The results show that the SUS310S is superior to the SUS316 in corrosion resistance, but not in toughness. During the test, the concentration of Fe, Cr, and Ni increased at electrolyte-specimen contact area at the initial stage of the corrosion. As the corrosion products which mainly consisted of LiFeO_2 .

In addition, the formation of the Cr rich layer caused to develop the Cr depleted zone in the metal specimens.

1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 전기화학 발전장치로서 carnot cycle의 영향을 받지 않아 에너지 전환효율이 높고 환경오염이 없다는 장점이 있다.¹⁾ 이 중에서도 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC)는 백금촉매를 사용하지 않고 다양한 연료 가스를 사용한다는 장점이 있지만 상업적으로 응용하기 위해서는 단위전지의 적층 및 부식성을 해결해야 하는 문제점이 남아 있다.^{2~3)}

본 실험에서 연구하고자 하는 separator재는 단

위전지 적층시 사용되는 전지요소로서 고온 용융염 전해질, oxidant gas 및 fuel gas와 접촉하게 되므로 전지작동시 심한 부식현상을 일으키는 문제점이 있다.^{4~5)} 또한 전극 및 전해질판의 대면적화, 적층시 장시간 작동(25,000~40,000시간)동안에 고온 안정성 역시 중요문제가 된다.^{3,6)}

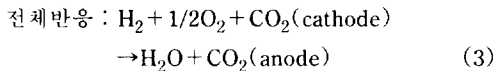
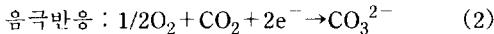
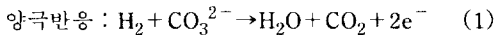
현재 MCFC에 유용한 separator재를 찾고자 하는 연구가 오스테나이트계 스테인레스강에 대해서 수행되어졌는데 이들의 연구 결과에서는 실지 전지작동 조건하에서 oxidant gas 및 fuel gas 접촉부위에서 부식의 정도가 다르다고 보고되었다.^{7~8)} 하지만 이들의 연구결과에서는 단지 separator재의 부식정

도만을 고찰하였을뿐 MCFC에서 필요한 기계적성질 및 부식동안 원소들의 거동에 대한 복합적인 연구를 행한 경우는 없다.

따라서 본 연구에서는 separator재가 필요로 하는 내식성 및 안정성을 검토하고자 오스트나이트계 스테인레스강중 SUS 310S, SUS 316을 separator재로 사용하여 용융염 전해질 및 oxidant gas분위기하에서 실험을 행한 후 separator재의 기계적 성질 및 내식성에 미치는 원소들의 거동을 주사전자현미경, X-선회절분석기, 샤프피 충격 시험기 및 미소 비커스 경도기 등을 통하여 조사를 하였다.

2. MCFC의 이론

연료전지는 기본적으로 양극, 음극 및 전해질의 3부분으로 구성되어 있다. 그림 1은 MCFC단위전지의 개략적인 반응개요도를 보여준 그림이며 그림 2에 MCFC적층구조의 모식도를 보였다.



MCFC전체 반응에서의 Nernst식은 다음 (4)식으로 주어지나

$$E = E^0 + RT/2F \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} + RT/2F \ln \frac{P_{CO_2, cathode}}{P_{CO_2, anode}} \quad (4)$$

실제 MCFC조립시 얻어지는 전위는 계산에서 얻어지는 값보다 적는데 이는 분극현상 등에 기인되는 비가역성 때문이다.⁹⁾

3. 실험방법

3.1 시험제조

본 실험에 사용된 시험편은 일본 스테인레스강(주)에서 생산된 판상 시험편을 10×55×5mm(t)로

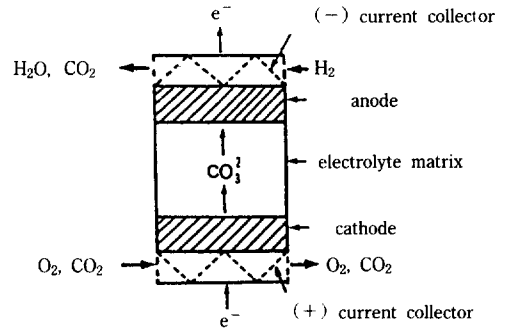


Fig. 1. Schematic reaction diagram of MCFC unit cell.

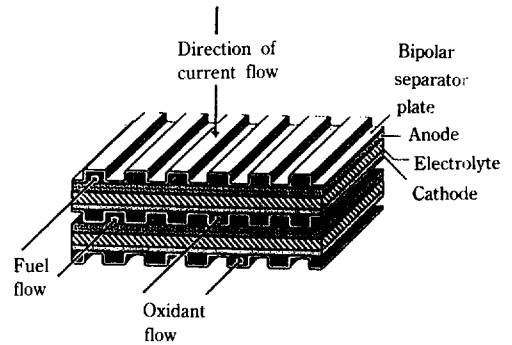


Fig. 2. Design configuration for MCFC stack.¹⁰⁾

가공하여 사용하였으며 표 1, 2에 시험편의 화학 조성과 대략적인 실험조건들을 나타냈다. 이와같이 준비된 시험편에 2시간동안 ball mill에서 혼합분쇄된 전해질을 12mg/cm² 도포하여 온도 650°C의 알루미늄관상로에서 소정 시간별로 실험을 행하였다. 시험편은 oxidant gas(Air + CO₂)를 주입시키면서 부식시험을 행한 EOS(electrolyte and oxidant gas specimen)와 oxidant gas를 주입시키지 않고 전해질을 단독적으로 도포한 EES(electrolyte endermic specimen)로 구분하여 실험을 하였다.

소정의 실험이 종료된 후 내식성 측정 시험편에 대해서는 전해질 및 부식 scale을 완전히 제거한 후 시험편 전후 무게감량을 화학천칭(0.001mg 측정용 M55A)을 이용하여 측정하였으며 주사전자현미경 및 X-선 회절분석용 시험편은 부식진척 및 부식산물을 관찰하기 위해서 시험편에 남아있는 도포염만

Table 1. Chemical compositions of the specimens(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS 310S	0.04	1.23	1.16	0.014	0.006	18.34	24.14	—	bal
SUS 316	0.06	0.66	0.92	0.02	0.005	10.48	16.82	2.04	bal

Table 2. Experimental conditions

Contents	Conditions
Temperature	650°C
Electrolyte endermic time	0~480hr
Electrolyte composition	Li ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃ = 62 : 38 (mol %)
Electrolyte amount per specimen area	12mg/cm ²
Oxidant gas composition	Air : CO ₂ = 60 : 40 (vol %)

을 제거하여 차후 실험에 대비하였다.

3.2 기계적 시험

전극 및 전해질판의 대면적화와 적층시 요구되는 인성에 대비코져 원시험편 및 부식시험편에 대해서 개창화 샤프피 충격시험기(YONEKURA MFG. CO YC-30kgf·m)를 통하여 0°C에서 sub-size V-notch 충격시험을 행하였고 충격시험시 시험기에 부착된 오실로스코프와 X-Y기록계로부터 충격 흡수에너지 값을 계산하였다. 또한 부식취화 정도는 미소 비커스 경도기(MATSUZAWA MHT-1)를 이용하여 부식 투과면을 따라 0.2mm간격으로 하중 300g, 하중시간 15초로서 경도를 측정하였다.

3.3 주사전자 현미경(SEM-EPMA) 및 X-선 회절분석

충격시험시의 파단면 및 부식투과면에서의 원소들의 거동에 대해서는 주사전자 현미경(HITACHI X-650)을 이용하여 관찰하였으며 부식산물들을 알아보기 위해서 부식층 표면에 X-선 회절분석(RIGAKU D/max-III type)을 실시하였다. X-선 회절분석의 조건으로는 40KV, Cu-target, 30mA로서 scanning speed를 4°/min으로 하였다.

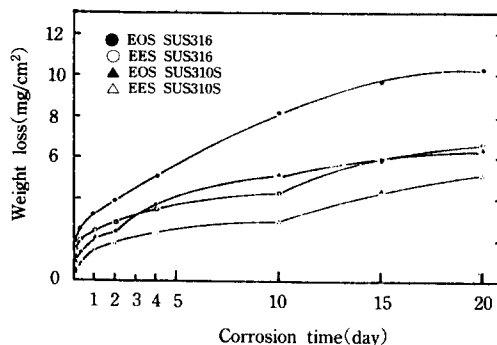


Fig. 3. Weight loss of SUS310S and SUS316 exposed to molten carbonate/air-CO₂ environment at 923K.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 내식성 측정

그림 3은 부식시간에 따른 시험편들의 부식감량을 나타낸 그림으로서 내식성에 있어서는 EES, EOS 모두에서 SUS 316강에 비하여 내식성에 효과적인 Cr이 많이 함유된 SUS 310S강이 우수한 것으로 나타났다. 부식속도에 있어서 EES의 경우 초기에는 급격한 부식진행속도를 보이다가 시간이 경과할수록 완만하여지는 대수합수형 부식속도반응이 관찰된다. 이러한 초기의 급격한 부식진행속도는 내식성에 효과적인 Cr이 예민화 온도구역인 650°C에서 Cr이 부한 Cr₂₃C₆를 형성하여 주위에 Cr고갈구역을 형성시킴으로서^{11~13} 부식이 증가되는 것으로 사료된다. 일반적으로 오스테나이트 스테인레스강에서의 C의 용해도는 Cr, Ni양을 고려하여 다음 (5)식으로 주어지며¹⁴

$$\log(C \text{ wt}\%) = -6,100/T + 4.21 - 0.0186(Cr\% + Ni\%) \quad (5)$$

이 식으로 미루어볼 때 본 실험 온도인 650°C에서

SUS 310S은 6ppm, SUS 316은 12ppm정도이다. 따라서 이런 탄소용해도와 비교해 볼 때 시험편에 함유된 탄소 함유량 SUS 310S에 400ppm, SUS 316에 600ppm은 상당히 큰 값으로서 이런 과포화 C가 부식시험시 탄화물로서 석출하게 된다. 또한 부식 진행속도가 시간이 경과될수록 완만해지는 것은 부식동안 형성된 부식산물이 안정한 부식층을 형성하여 부식에 대해 보호적(protective) 작용을 하므로 부식진행속도를 억제하는 것으로 사료된다. 하지만 이러한 안정한 부식층의 보호피막작용은 극심한 부식환경인 고온용융염에 장시간 노출됨에 따라 "보호과과"(breakaway)가 일어나면서 부식속도가 증가됨이 관찰되어진다.

한편 EOS경우에서 SUS 316강의 부식속도는 시간이 진행됨에 따라 급격한 부식이 진행되는 포물선형 부식속도반응을 보여주는 반면 SUS 310S강에서는 부식초기단계에서 EOS의 강한 산화성분위 기임에도 불구하고 효과적인 내식성을 보여주는데 이는 산화분위기하에서 SUS 310S를 연구했던 몇몇

연구자들의 결과처럼 시험편에 풍부하게 함유된 Cr이 oxidant gas에 함유된 산소와 결합하여 Cr산화물층을 형성함으로써¹⁵⁻¹⁷⁾ 부식속도를 억제하는 것으로 사료된다.

480시간 이후에서 전체적인 부식량을 고려해 볼 때 SUS 310S의 경우 EOS에서 $6.4\text{mg}/\text{cm}^2$ (EES의 $5.14\text{mg}/\text{cm}^2$)로서 SUS316에서의 $10.16\text{mg}/\text{cm}^2$ (EES의 $6.62\text{mg}/\text{cm}^2$)와 비교해 볼 때 EES조건에서 보다 EOS에서 SUS 310S강이 내식성에 보다 효과적임을 알 수 있다.

4.2 충격파단면 및 인성측정

그림 4는 본 시험편들의 충격파단면 사진으로서 (A)(E)의 원시험편에서는 SUS 310S, SUS 316 모두 균일한 입내연성파괴가 관찰되어지고 있지만 EOS에서 시간이 증가됨에 따라서 사진(C)에서 보는 것처럼 SUS 316강에 있어서는 입계파괴가 일어나고 있으며 240시간에서는 탄화물석출과 부식으로 인한 공동들과 pitting현상이 사진(D)에서 관찰된

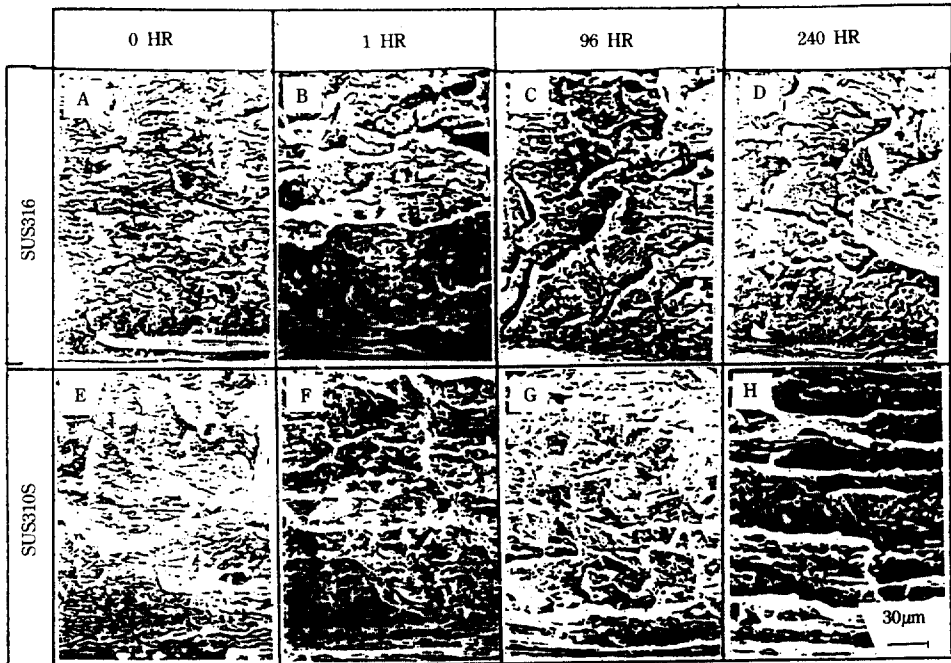


Fig. 4. SEM fractographs of surface for SUS310S and SUS316.

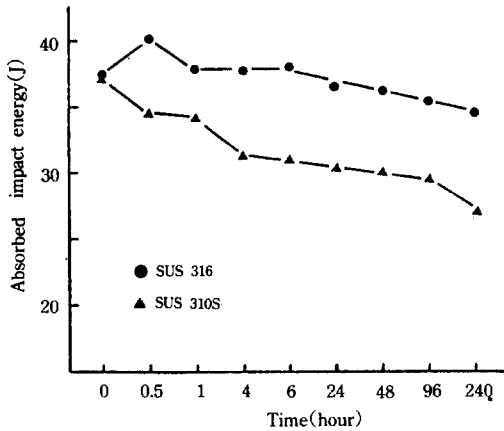


Fig. 5. Absorbed impact energy as function of corrosion time for SUS310S and SUS316 exposed to the molten carbonate/air-CO₂ environment at 923K.

다.

한편 SUS 310S강에서 충격과단면 사진을 볼 때 96시간에서 notch선단부에서 crack이 형성됨이 관찰되며 이러한 crack은 EOS에서 시간이 증가됨과 더불어 발달되어짐이 사진(H)에 보여진다. 이런 충격과단면 사진으로부터 내식성에서는 효과적이었던 SUS 310S강이, 인성에 있어서는 그리 좋지 못할 것으로 예상된다. 그림 5는 충격시험시 발생된 충격흡수에너지의 계산값으로서 시간이 증가됨에 따라서 SUS 316강의 인성값은 그다지 영향을 받지 않는 반면 SUS 310강은 적은 값을 갖고 있다. 이러한 SUS 310S강의 인성값 하락은 충격과단면 사진에서 예견했던 것과 잘 일치한다.

4.3 경도 측정

그림 6, 7은 각 부식시험편의 전해질 접촉면으로부터 깊이에 따른 경도변화를 보여주는 것으로 각각의 동일깊이에서 7 point를 취하여 이중최대, 최소치를 제외한 평균경도값을 나타내었다. 이러한 경도값의 결과로서 SUS 310S에서는 EOS시간 증가에 따라 취화정도가 매우 심화되었음을 알 수 있으며 이런 취화정도의 깊이는 480시간을 제외하고는

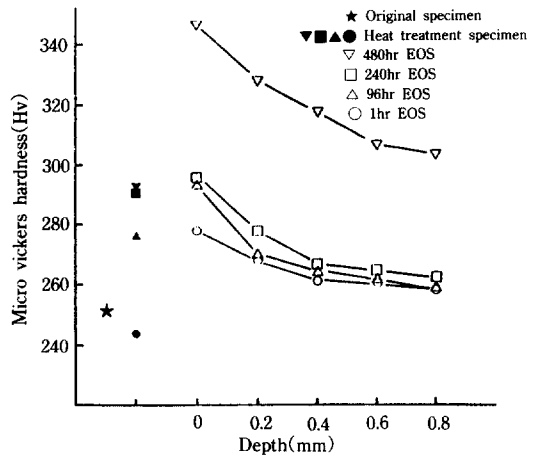


Fig. 6. Micro vickers hardness as function of the depth from surface for SUS310S exposed to the molten carbonate/air-CO₂ environment at 923K.

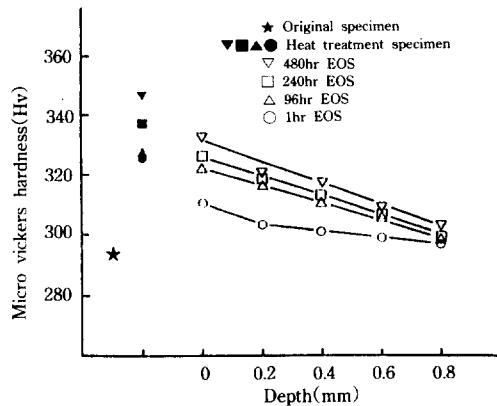


Fig. 7. Micro vickers hardness as function of the depth from surface for SUS316 exposed to the molten carbonate/air-CO₂ environment at 923K.

0.2mm이내임을 알 수 있었다. 한편 SUS 316강에 대한 취화정도는 그림 7에서 보는 것처럼 SUS 310S에 비해 그리 큰 영향을 받고 있지 않고 있다.

4.4 부식 거동

부식시간에 따른 EOS 시험편들의 부식거동과 Fe, Cr, Ni 원소들의 거동을 살펴보기 위해서 시험편 횡단면을 따라서 SEM-EPMA를 실시하였다. 먼저 SUS 316시험편에 대해서 살펴볼 때 Fe, Cr, Ni이

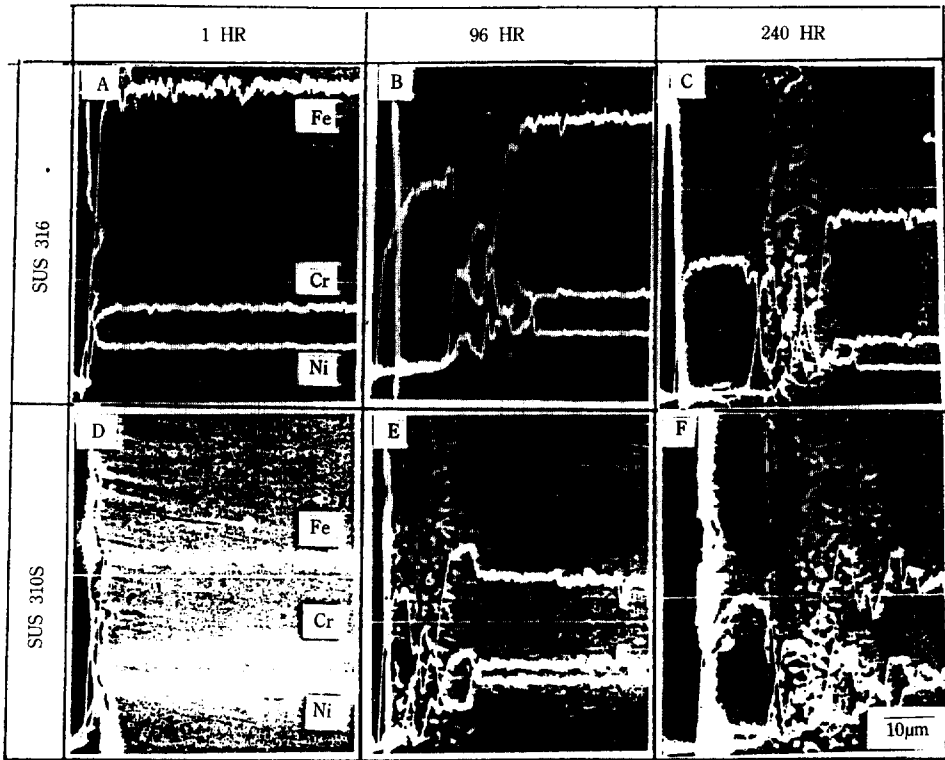


Fig. 8. EPMA analysis of SUS310S and SUS316 exposed to the molten carbonate/air-CO₂ environment at 923K.

그림 8(A)에서 보는 것처럼 부식초기단계에서 시험편-전해질 접촉부위에서 약간 부하를 볼 수 있다. 이런 현상은 부식초기단계에서 원소들이 전해질 접촉부위로 확산되고 있음을 보여주지만 시간이 증가됨에 따라서 사진 8(B)에서처럼 두 영역이 존재함이 관찰된다. 즉 부식이 이미 완료된 (a)지역에서는 Fe가, 부식을 방어하는 (b)지역에서는 Cr이 부하하게 나타나고 있다. 이러한 현상은 시간이 증가됨과 더불어 더욱 뚜렷하게 진척되어 480시간 부식 시험편인 그림 9(A)에서와 같이 부식이 이미 완료된 (a) 지역과 부식방어지역인 (b) 및 부식진척지역인 (c)의 세 영역이 공존하고 있음이 관찰된다.

EOS에서 시간에 따른 SUS316강에 대한 원소들의 거동 및 점유지역을 살펴보면 부식초기단계에서 전해질 접촉부위에 확산되어졌던 Fe, Cr, Ni 원소들중

Fe가 우선적으로 전해질에 함유된 Li과 결합하여 (a)지역에서 Li-Fe, 부식산물을 형성하게 되며, Cr은 Li-Fe로 점유되어진 (a)지역으로부터 이송되어온 Cr과 부식진척을 방어하기 위해 시험편표면 부위로 확산되는 Cr이 (b)지역에서 만나게 됨에 따라 이 지역에서 Cr농도가 다른 여타지역에 비해서 높게 나타나고 있다.

Cr고갈 지역에서 Ni이 부하 현상에 대하여는 몇몇 연구 결과에서처럼 Ni은 성장 탄화물에서 거절당하게 되고 이러한 Ni이 결정입계를 따라 이송되다가 체적확산에 의하여 천천히 매트릭스내로 이송된다. 11,18) 또한 (a)지역에서 이송되어온 Ni역시 Cr 고갈 영역을 따라 분산되어 그림 9(D)에서 보는 것처럼 Ni은 Cr고갈 영역을 따라 부하하게 된다. 이러한 원소들의 농도분포는 480시간 부식시험편 얻어진 시

험편에 대한 SEM-EDX의 결과를 보여준 그림 10 (A)에서 보는 것처럼 (a)지역에서는 Fe가 (b)지역에서는 Cr이 (c)지역에서는 Ni이 부하게 나타남이

입증된다.

SUS310S에서의 거동을 살펴보면 부식 초기 단계에서는 SUS316과 비슷한 거동으로서 Fe, Cr,

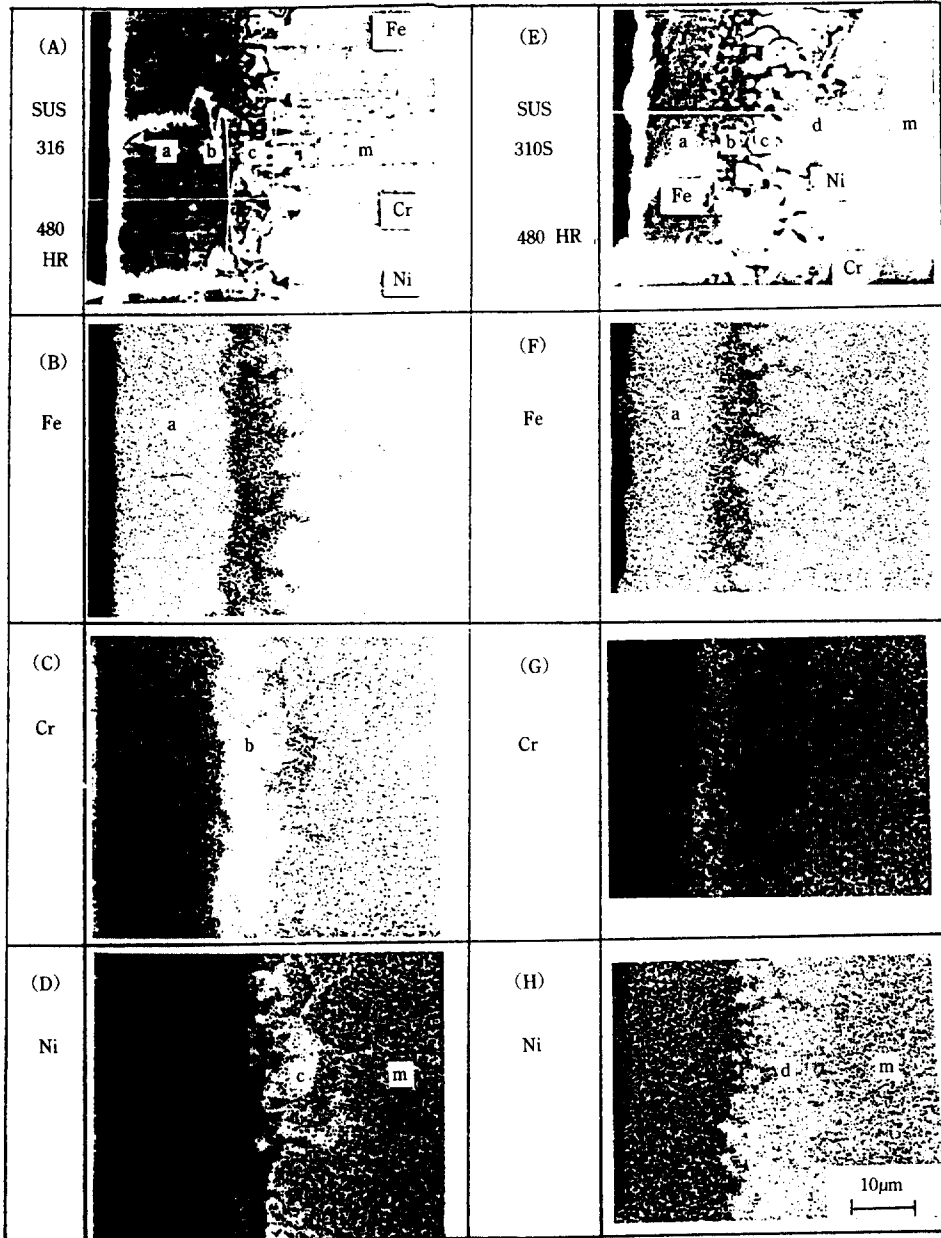


Fig. 9. EPMA analysis and X ray mapping of the cross sections of SUS310S and SUS316 exposed to the molten carbonate/air-CO₂ environment at 923K.

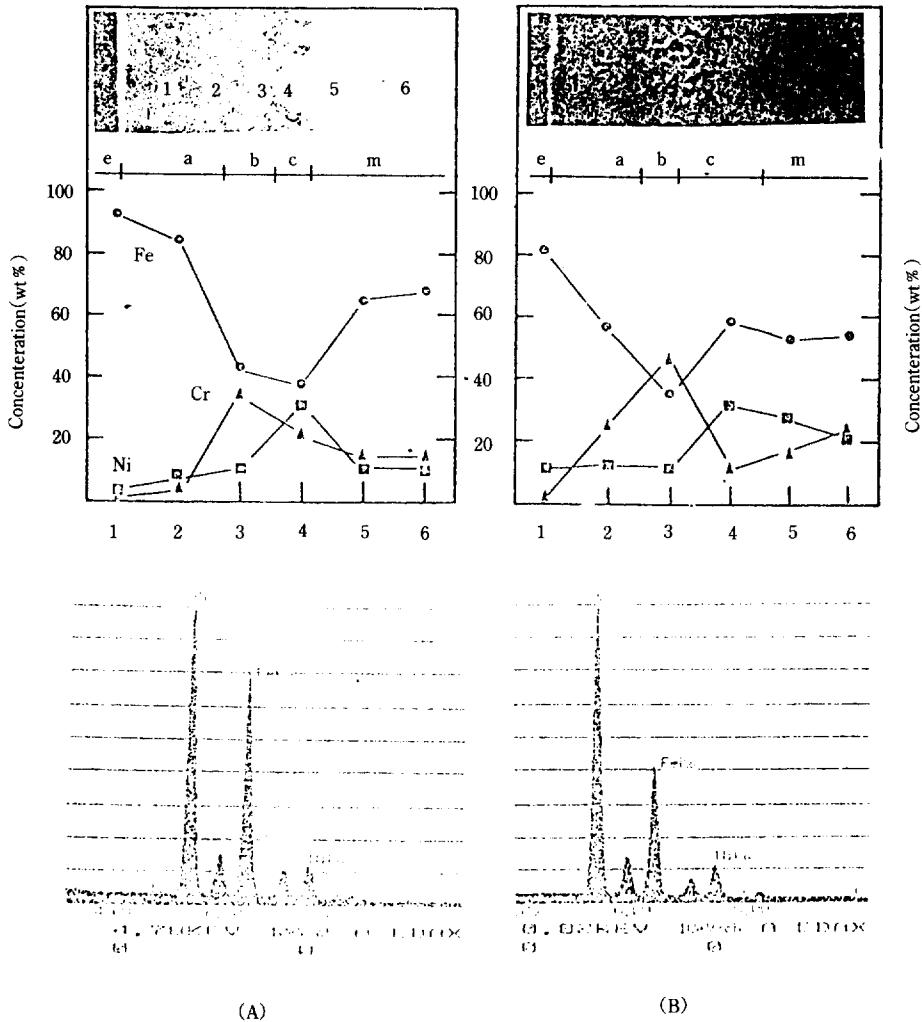


Fig. 10. EDX composition profile on the cross sections of SUS316(A) and SUS310S(B) exposed to the molten carbonate/air-CO₂ environment at 923K for 20 days.

Ni이 전해질 접촉부위에서 부하게 나타나고 있으며 이중에서도 특히 Cr이 상대적으로 많이 확산되었음을 알 수 있다. 따라서 전해질 접촉부위에는 부식산물층과 더불어 SUS310S에 풍부하게 함유된 Cr이 oxidant gas 분위기하에서 Cr 산화물층을 형성할 것으로 예견되어지며^{15~17)} 이런 Cr 산화물층이 EOS 분위기하에서 효과적인 내식성을 주는 것으로 사료된다. 하지만 이런 부식을 억제하는 Cr 산화물층은 EOS에서 시간이 증가됨과 더불어 매트릭

스에서 확산되는 Fe, Ni이 전해질 접촉부위(a지역)에서 형성됨에 따라 점차 매트릭스내로 이동되며 c지역에서는Ni이 넓은 범위에 걸쳐 부하게 나타남이 그림 9(H)에서 보여진다. 그림 10(B)는 480시간 부식시험된 얻어진 SUS310S시험편의 농도 구배에 대한 SEM-EDX결과이다.

한편 EOS에서 시간에 따른 부식깊이를 보면 SUS 310S가 SUS316에 비해 효과적인 내식성을 보여 주는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 부식을 억제하는

Cr산화물층에 의한 것으로 사료된다. 부식양상에 있어서는 SUS316에 있어서는 전면에 걸쳐 고른 부식이 진행되는 반면 SUS310S에 있어서는 Cr 결핍부를 따라 진척되었음이 관찰된다. (그림 8(C, F), 그림 9(A, E))

한편 매트릭스내에 Cr결핍부가 SUS316에 비해 SUS310S에서 더 넓게 형성이 됨을 그림 9(G)에서 알 수 있는데 이는 SUS316에 비해 SUS310S강이 더 많은 Cr탄화물 형성으로 인한 Cr결핍부위가 깊고 부식 초기 단계에서 형성된 Cr산화물층 아래에 넓은 Cr고갈구역을 형성하기 때문으로 사료된다.

몇몇 연구자들의 보고에 의하면 MCFC에서 형성된 부식산물은 주로 Fe, Cr산화물로 보여주고 있

으나¹⁹⁾ oxidant gas 분위기하에서 주된 부식산물은 본 실험결과에서 알 수 있듯이 주로 Li-Fe 화합물임을 알 수 있다. 이런 Li-Fe 부식산물은 오랜 전자 작동시 separator재에서 떨어져 나가게 되고 앞서 언급한 3단계가 계속적으로 반복되면서 separator재의 부식을 촉진시키는 결과를 가져오게 된다.

또한 이런 부식산물의 형성은 결과적으로 전해질에 함유된 용융탄산염상으로 부터 Li_2CO_3 를 소모하게 됨에 따라 전해질 조성 변화를 가져와 전해질 조정을 어렵게 할 뿐만 아니라 전지성능을 악화시키는 결과를 가져오게 한다.

4.5 X-선회절 분석

그림 11, 12는 EOS조건하에서 얻은 시험편들의

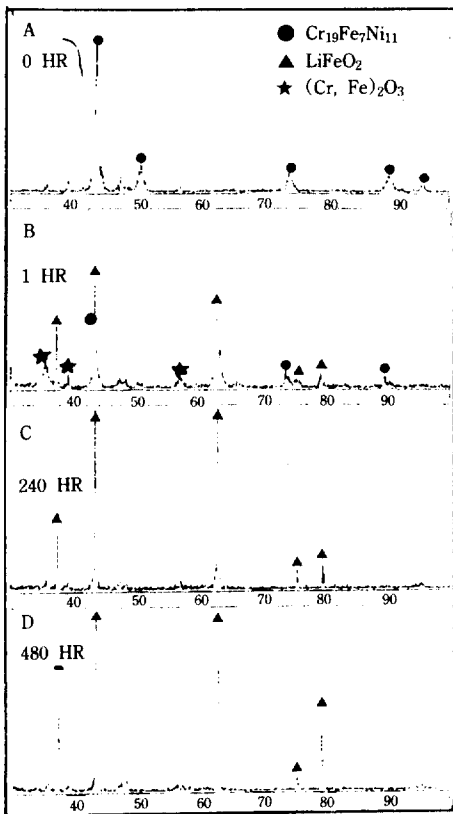


Fig. 11. X-ray diffraction patterns for SUS316 exposed to the molten carbonate/air- CO_2 environment at 923K.

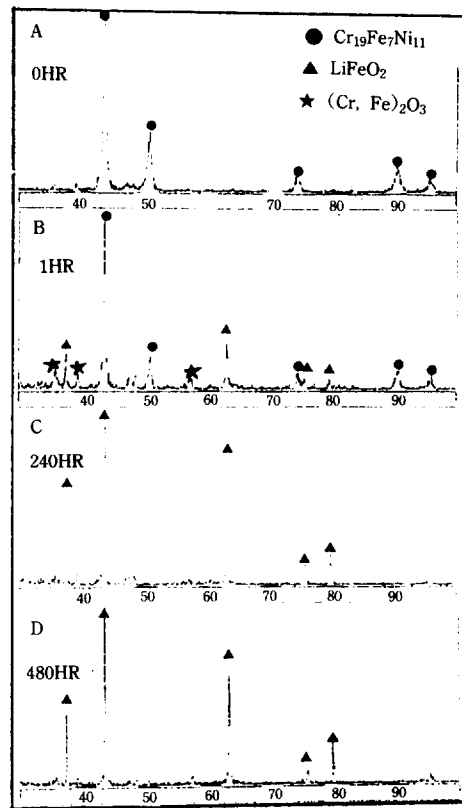


Fig. 12. X-ray diffraction patterns for SUS310S exposed to the molten carbonate/air- CO_2 environment at 923K.

X-선회절 분석 결과들로서 원시험편에서는 전형적인 $\text{Cr}_{19}\text{Fe}_7\text{Ni}_{11}$ 로 구성되어 있음을 알 수 있다. 1 시간에서는 그림 11(B), 12(B)에서 보듯이 $\text{Cr}_{19}\text{Fe}_7\text{Ni}_{11}$ 과 더불어 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 및 부식산물인 LiFeO_2 의 3상이 공존함이 관찰되어졌으며 주된 회절피크를 고려해 볼 때 SUS310S 시험편에서는 여전히 $\text{Cr}_{19}\text{Fe}_7\text{Ni}_{11}$ 이 우선적으로 SUS316에 비해 효과적인 내식성을 갖고 있음을 보여주고 있다. 하지만 EOS에서 시간이 경과됨에 따라 SUS 310S, SUS316에 있어서 모두 최종 부식산물은 LiFeO_2 임이 X-선회절 피크에서 나타났다.

5. 결 론

용융탄산염 연료전지용 separator재로서 SUS310S, SUS316강을 사용하여 전해질 조성($\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 62 : 38\text{mol}\%$), oxidant gas($\text{air} : \text{CO}_2 = 60 : 40\text{vol}\%$) 분위기 하에서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 내식성은 SUS310S강이 SUS316강에 비해 우수하였으며 이는 SUS310S에 함유된 풍부한 Cr이 부식초기 단계에서 oxidant gas에 함유된 산소와 결합하여 Cr산화물층을 형성함으로써 부식이 억제되기 때문이다.
2. 부식실험후 SUS316강의 인성이 SUS310S강보다 우수하였다.
3. 부식시험시 원소들의 거동은 부식초기 단계에서는 Fe, Cr, Ni이 전해질-시험편 접촉부위에서 부하게 나타났으나 부식시간이 증가됨에 따라 부식산물 형성지역에서는 Fe가, 부식을 방어하는 지역에서는 Cr이 그리고 Ni은 Cr이 고갈된 영역을 따라서 매트릭스 안층에서 부하였다.
4. 최종 부식산물은 LiFeO_2 가 주종을 이루었다.

참 고 문 헌

1. Kinoshita, F. R. McLaren, E. J. Cairns : Fuel Cells A Handbook, K. No. DE-ACO3-76SF00 098 (1988).
2. 宗内 薦夫, 村田 謙二, 城上 保 ; 電氣化學, vol. 54, 143 (1986).
3. Nauyen, Q. M. : Journal of Power Source, 24 (1988) 19.
4. Seij Serto, et al ; IHI Engineering Review vol. 21, No. 2, April (1988).
5. Yoshioka, P. et al ; Japan, PATON : 86216256 (1986).
6. C. Y. Yuh : et al ; Corrosion (1987) 276.
7. "Corrosion of Materials in MCFC", Final Report Contract DE-AC21-86MC 23265, IIT Research Institute, Chicago (1990).
8. "Development of MCFC Power Plant", Final Report, DOE/ET/17019-20(1985).
9. K. Kinoshita, R. F. McLaren and E. J. Callins, Fuel Cells-A Handbook, U. S. DOE., DOE/METC-88/6096 (1988).
10. Ackerman, J. P. and T. D. Clear, Paper Presented et A. S. M. Conference on Materials for Energy Systems, Washington, D. C (1984).
11. T. Thorvaldsson, G. L. Dunlop ; J. Mater. Sci., 18 (1983) 793.
12. E. I. Mall, C. L. Briant ; Metall, Trans., 15A (1984) 793.
13. S. H. Bremner, L. A. Chlorat ; Scr. Metall, 20 (1986) 1019.
14. 西野, 賀川 ; 鐵と鋼 58, 1 (1972) 107.
15. K. E. Evans, D. A. Hilton, and R. A. Holm ; Oxid. Met., 10 (1976) 149.
16. A. F. Snith and R. Hales ; Werkst. Korros., 29 (1978) 246.
17. K. J. Baxter, R. T. Derricott, and R. C. Hurst ; Werkst. Korros., 34 (1983) 446.
18. C. J. Moss, J. M. Sykes ; "Radiation-induced Sensitisation of Stainless Steels" CEBG (1987) 43.
19. D. A. Shores, P. Singh ; "Hot Corrosion Materials in MCFC" The Electro-Chemical Society Softbound Proceeding Series, NJ (1984) 271.