

용융탄산염 내에서 Al 코팅층의 내식성

전 재 호 · 전 중 환 · 신 정 철 · 김 규 영*

포항산업과학연구원, *포항공과대학교 재료금속공학과

Corrosion Behavior of Al coating layer in Molten Carbonate

J. H. Jun, Joong H. Jun, J. C. Shin and K. Y. Kim*

Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang 790-600

*Department of Materials Sci. and Eng., Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784

Corrosion behavior of Al coating layer was studied by operating MCFC unit cells with the aim of development of high corrosion-resistant separator materials. Stainless steel 316L was used for a separator material and an anode wet-seal area was selectively coated with Al by electron beam evaporation process. It was confirmed that Al coated STS316L exhibited high corrosion resistance due to formation of a protective LiAlO_2 surface layer. However, it was inferred that the life time of the Al coating layer could be decreased by unfavorable phenomena. The results indicated that the degradation of the Al coating layer could be attributed to the following possible reasons; 1) corrosion at microstructural defects such as voids, 2) separation of coating parts from main coating layer, and 3) formation of Fe-rich and Cr-rich oxides on surface layer.

Keywords: molten carbonate fuel cell, separator material, Al coating, corrosion resistance.

1. 서 론

MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell : 용융탄산염 연료전지)는 환경공해 측면과 에너지효율 측면 등에서 우수한 장점을 가지고 있기 때문에, 현재 미국과 일본을 중심으로 상업화를 위한 연구개발이 한창 진행 중에 있다.^{1,2)} 국내에서는 2002년까지 100kW급 MCFC 시스템 개발을 목표로 현재 연구가 진행 중에 있는데,³⁾ 100kW급 MCFC 시스템은 규모나 제작기술 측면에서 볼 때 연료전지의 실용화를 위한 필수적인 전단계

라고 볼 수 있다.

MCFC의 상업화를 위해서는 최소한 4만 시간의 연속운전이 요구되는데, 이를 만족시키기 위해 필요한 요소기술중의 하나가 분리판(separator) 재질의 내식성을 확보하는 것이다. 분리판의 부식환경은 연료가스나 산화가스 분위기에서 얇은 탄산염막이 형성되는 가스통로부와, 다량의 용융탄산염이 직접 접촉하는 wet-seal부로 구분할 수 있다. 일반적으로 MCFC 시스템은 650℃의 고온에서 가동되기 때문에, 분리판은 고온의 용융탄산염 및 연료, 산화가스 분위기에

서 내식성이 우수해야 한다. 특히 wet-seal부의 재료는 전기적으로 절연성이어야 하며, 고용용점이고 용융탄산염 내에서 용해되어서는 안된다.⁴⁾ 현재 널리 사용되는 분리판 재료로는 STS310 또는 STS316L등이 사용되고 있으나, 부식환경에 따라 목적에 맞는 표면처리를 하는 경우가 대부분이다.⁵⁾

본 연구에서 연구대상으로 삼았던 wet-seal부에서 분리판의 부식거동에 대한 지금까지의 연구결과를 살펴보면, 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있다. 첫째로 STS316L을 분리판으로 사용하는 경우, anode측 wet-seal부에서의 부식속도가 cathode측 wet-seal부에서의 부식속도보다 크다는 사실이며,⁶⁾ 두번째는 분리판 재료로서 STS316L대신에 Al이 약 5wt.% 첨가된 합금을 사용하거나,^{7,8)} 기존의 STS316L에 Al을 코팅한 재료를 사용하면,^{9,10)} 위치에 관계없이 wet-seal부의 부식속도를 현저하게 감소시킬 수 있다는 내용이다. 또한 MCFC 분리판의 wet-seal부에 Al을 코팅하면, Al코팅층은 전지를 가동하는 도중에 in situ 산화가 되고, 다시 용융탄산염 내의 Li이온과 반응하여 치밀하고 절연성이 있는 LiAlO_2 를 형성하여 외부의 부식인자를 효과적으로 방어할 수 있다고 보고되고 있다.¹¹⁾

따라서 본 연구의 일차적인 목적은 MCFC 분리판의 wet-seal부에 Al을 코팅하여 분리판의 내식성 증가를 확인하는 것이다. 그러나 지금까지 연구결과는 LiAlO_2 층 및 코팅층 자체의 미세조직 특성에 대한 관찰이 부족하기 때문에 이 부분에 대한 심도 있는 연구가 필요하다고 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 코팅층의 미세조직 변화를 관찰하여 내식성을 감소시킬 수 있는 요인들이 있는지를 관찰하고, 관찰된 미세조직적 결합들이 어떠한 이유에서 발생할 수 있으며 분리판의 내식성에 어떠한 영향을 미칠 수 있는지를 고찰해 보고자 하였다.

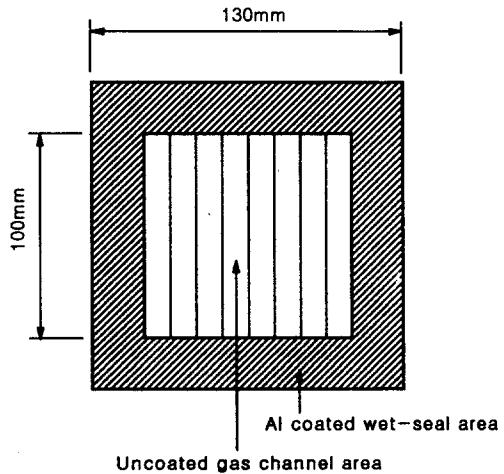


Fig. 1. Schematic diagram of Al coated separator of MCFC unit cell.

2. 실험방법

2.1 분리판 제작 및 알루미늄 코팅

본 연구에서는 분리판의 내식성을 평가하기 위하여 MCFC 시스템을 직접적으로 모사할 수 있는 단위전지를 제작하여 가동하였다. 단위전지 실험을 위한 분리판은 두께 20mm의 STS316L을 가지고 Fig. 1에서 보여주는 것처럼 제작하여 사용하였다. 그리고 anode측의 wet-seal부만을 선택적으로 Al을 코팅하였다. Al코팅은 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 $30\mu\text{m}$ 두께로 코팅하였다. 진공증착시 코팅조건은 분리판의 온도를 350°C 로 고정하였고, 진공도는 5×10^{-5} torr 이하로 유지하였으며, 증착물질인 Al의 순도는 99.9%의 grain을 사용하였다. Al을 증착할 때 전자빔의 출력은 약 3kW였으며, 증발속도는 약 100 A/sec를 유지하였다. Al이 $30\mu\text{m}$ 코팅된 분리판은 700°C 의 온도에서 3시간 동안 20% $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 혼합가스 분위기에서 열처리를 실시하였다.

2.2 단위전지 실험

MCFC 단위전지는 작동온도 650°C , 대기압에

서 운전하였으며, 전류밀도 150mA/cm²에서 연료의 이용률을 0.4로 하였다.³⁾ 정상가동시 anode 가스에 H₂/CO₂/H₂O=72/18/10를, cathode 가스에 Air/CO₂=70/30의 가스를 흘려주었으며, 단위전지를 구성하는 전극 및 전해질은 한국과학기술연구원(KIST)로부터 공급을 받아 사용하였는데, 전해질의 조성은 70 : 30mol%의 Li₂CO₃+K₂CO₃이었다. 단위전지 가동시간은 각각 600시간 및 2520시간 동안 2회 가동하였으며, 가동을 마친 단위전지는 해체하여 분리판만을 따로 분리하고 Al이 코팅된 wet-seal부위를 절단하여 부식정도를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분리판의 열처리결과

Al이 30 μ m 코팅된 분리판은 20%H₂+N₂ 혼합가스 분위기에서 700 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 열처리를 실시하여, Al코팅층을 Al-Fe 합금층으로 변화시켰다. 왜냐하면, 열처리를 실시하지 않은 Al코팅층은 용융점이 665 $^{\circ}$ C로 낮기 때문에, 650 $^{\circ}$ C의 용융탄산염에 직접 노출이 되는 경우, 코팅층의 일부가 녹아서 코팅층의 내식능력을 쉽게 잃어버리기 때문이다. Al-Fe간의 상호확산 실험결과를 살펴보면, 870~940K의 범위에서 Al₁₃Fe₄상이,¹²⁾ 620~870K의 범위에서는 Al₅Fe₂가 형성된다고 보고되고 있으며¹³⁾ Al을 pack-cementation 할 경우에는 Al₃Fe 및 Al₅Fe₂상이 형성된다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 그밖에, 열처리조건 및 냉각조건에 따라 Al₂Fe, FeAl₆, Al₃Fe, AlFe, AlFe₃ 등 다양한 Al-Fe 합금상들이 가능하다.

Fig. 2는 Al을 전자빔 증착법으로 코팅을 실시한 다음, 시험편의 열처리 전후의 XRD 분석 결과이다. Fig. 2(a)는 열처리를 실시하기 전의 분석결과로, 코팅층의 Al성분과 기지금속의 Fe 성분이 검출되었다. 한편, 열처리를 실시한 후의 분석결과인 Fig. 2(b)를 보면, 코팅층은 Fe와의 확산에 의하여 Al₁₃Fe₄와 Al₅Fe₂가 형성되어 있

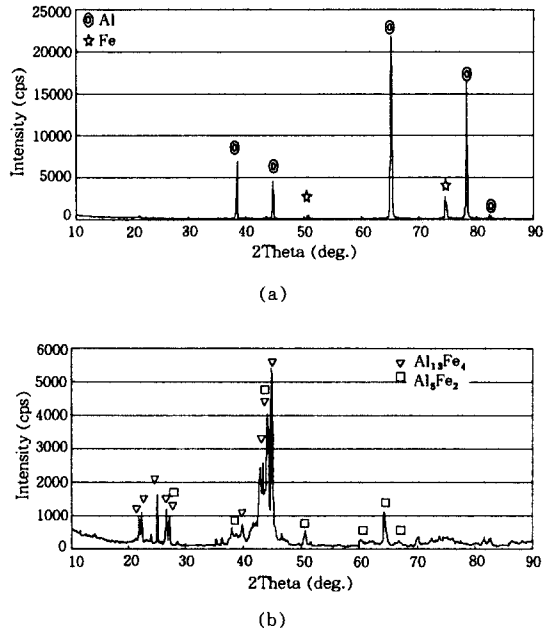


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of Al coated STS316L. (a) after Al evaporation, and (b) after Al evaporation and heat treatment at 700 $^{\circ}$ C for 3hrs.

음을 알 수 있다. 이러한 결과는 코팅층의 깊이 방향 성분분석을 통해서도 확인할 수 있었는데,¹⁵⁾ 결론적으로 코팅층의 바깥쪽에는 Al₁₃Fe₄가 존재하고, 안쪽의 코팅층 대부분은 Al₅Fe₂가 존재하고 있다고 볼 수 있다.

3.2 열처리 전, 후 표면조도의 변화

Table 1은 Al을 코팅한 시험편의 열처리 전, 후 표면조도의 변화를 측정된 결과로, 표면조도는 3차원 조도측정기를 가지고 4 \times 4mm의 면적을 측정하였다. 먼저 평균조도를 보여주는 Ra값을 보면, Al을 전자빔 증착법으로 코팅한 후에는 0.06 μ m에서 0.089 μ m로 약간 증가하였으나, 열처리를 실시한 후에는 0.33 μ m로 원판의 평균조도보다 약 5배 이상 증가하였음을 알 수 있다. 그리고 최대조도를 보여주는 R_{max}도 원판의 경우 0.046 μ m에서 코팅하였을 때 0.067 μ m로 약

Table 1. Change of surface roughness of Al coated specimen before and after heat treatment

Roughness (μm)	Substrate (STS316L)	after Al evaporation	after Al evaporation and Heat treatment
R_a	0.05	0.089	0.33
R_{max}	0.46	0.67	2.06

간 증가하였으나, 열처리한 후에는 2.06 μm 까지 증가하였다. 일반적으로 진공증착 방법으로 Al을 코팅하는 경우, 표면조도의 변화는 크지 않은 것으로 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 열처리 후에 표면조도가 큰 폭으로 증가하는 이유는 현재 정확하게 확인되지 않았지만, 열처리시 일어나는 불균일한 확산과 용융(melting) 및 공정(eutectic)반응에 의한 일부 Al층의 녹는 현상에 기인한다고 사료된다. 우선 Al자체는 660 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융될 수 있으며, Fe 및 Cr성분의 확산에 의해 다음과 같은 몇 가지 공정반응도 가질 수 있다.¹⁷⁾ 즉 온도 652 $^{\circ}\text{C}$ 에서 $\text{L} \leftrightarrow \text{FeAl}_6 + (\text{Al})$, 온도 654 $^{\circ}\text{C}$ 의 Al-0.19Cr-2.02wt.%Fe 성분에서 $\text{L} + \beta \rightarrow \text{FeAl}_3 + (\text{Al})$, 그리고 온도 709 $^{\circ}\text{C}$ 의 Al-0.63Cr-3.09wt.%Fe 성분에서 $\text{L} + \gamma \leftrightarrow \beta + \text{FeAl}_3$ 등의 반응이 가능하다. 이러한 공정반응은 Fe 및 Cr의 확산이 입계에서 빠르게 진행되기 때문에 입계주변을 중심으로 일어나기 쉽다. Al층의 용융현상이 코팅층 표면에서 불균일하게 일어나고, 젖음성 나쁜 용고시 코팅층 표면에 조직적인 결함을 남길 수 있다. 코팅층의 표면조도의 증가는 MCFC 시스템에서 사용되는 용융탄산염 내에서의 코팅층의 내식성을 악화시킬 수 있는 요인으로 작용할 수 있다. 왜냐하면 표면조도가 크면 클수록 코팅층 표면은 높고 낮은 산(peak)과 골(valley)이 많음을 의미하기 때문에, 코팅층의 Al성분과 용융탄산염과의 반응이 불균일하게 일어나게 된다.

Fig. 3은 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 Al 코팅 시편의 표면 BSE(Back Scattered Electron)사진을 보여주는 그림으로, 표면을 약 2 μm 정도로 연마한 후의 모습이다. 열처리 한 후, 시험편의 표면

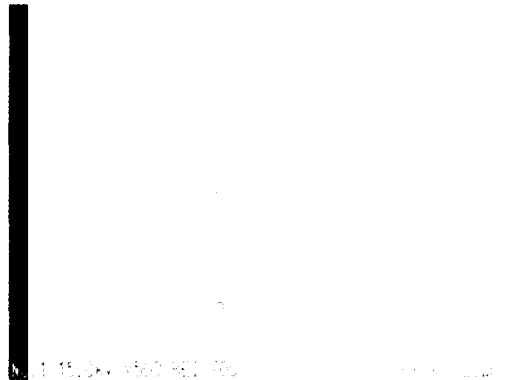


Fig. 3. BSE image on the surface of Al coated specimen after heat treatment showing valley (A).

을 연마한 이유는 코팅층 표면의 기하학적인 모습을 명확하게 관찰하기 위해서 실시하였다. Fig. 3에서 'A'로 표시된 지역이 기하학적으로 낮은 지역을 나타내는 골(valley)을 의미하는데, 골과 골 사이의 간격은 약 10 μm 에서 40 μm 의 범위를 보여주고 있다. 이러한 골(valley)지역에는 용융탄산염이 쉽게 갇힐 수 있기 때문에 내부에 부식생성물이 형성된 것처럼 보일 수도 있고, void형태의 구조적인 결함으로 남을 수도 있다고 판단된다.

3.3 단위전지 가동 후, 코팅층의 상변화

Fig. 4는 단위전지를 2520시간 동안 가동한 후, Al이 코팅되었던 anode측 wet-seal부의 XRD 분석결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$, Al_5Fe_2 및 AlFe 가 검출되었는데, 이는 단위전지를 600시간 동안 가동한 후에도 동일한 결과를 관찰할 수 있었다. 여기서 코팅층의 상변화를 살펴보면, 열처리 직후에 코팅층을 구성하였던 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 와 Al_5Fe_2 는 기지 금속으로부터 Fe의 외부확산과 Al의 내부확산에 의하여 Al_5Fe_2 와 AlFe 로 변화하였음을 알 수 있다. 특히 표층부에 존재하였던 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 의 Al성분은 외부의 용융탄산염과 반응하는 과정에서 Al성분을 빼앗기면서 서서히 Al_5Fe_2 로 상변화를

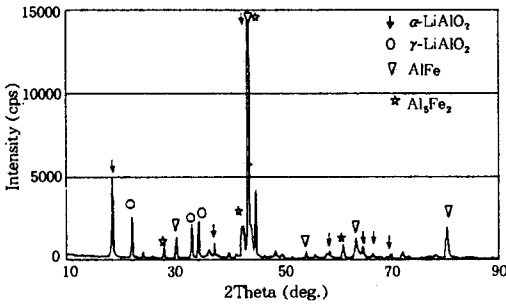
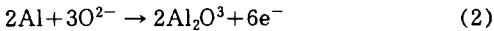


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of Al coated wet-seal area after operation of the MCFC unit cell for 2520 hrs.

일으킬 수도 있다.

한편 표면에는 부식생성물로 판단되는 LiAlO_2 가 검출되었는데, LiAlO_2 는 용융탄산염과의 반응에 의하여 다음과 같이 형성된다고 알려져 있다.¹⁸⁾



식 (2)에서 산소의 공급은 외부의 가스 및 공급되는 가스중에 산소가 용융염속에 녹아서 공급되거나, 탄산염의 분해($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$)에 의해서 공급될 수 있다. 그리고 형성된 Al_2O_3 는 Li_2CO_3 와 반응하여 LiAlO_2 를 형성 할 수 있다.¹⁹⁾ 이러한 반응 등에 의하여 용융탄산염 내에서 형성된 LiAlO_2 는 절연성이고 용융탄산염 내에서 용해되지 않으며 1055℃의 고용용점을 가지고 있기 때문에 분리판 wet-seal부의 요구특성에 잘 맞는 물질이다.⁴⁾ 용융탄산염 내에서 LiAlO_2 의 형성에 대한 열역학적인 고찰을 살펴보면, LiAlO_2 는 온도 및 압력에 따라 준 안정상인 α 및 β 와 안정상인 γ 의 형성이 가능하다고 보고하였다.²⁰⁾ 여기서 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 는 온도가 600℃ 이상으로 증가하면 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 로 서서히 변하기 시작하여, 온도가 600℃~750℃ 사이에서는 $\alpha + \beta + \gamma$ 가 혼재하게

되고, 최종적으로 750℃ 이상에서는 안정상인 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 로 변하게 된다. 그러나 다시 온도가 감소하게 되면, 한번 형성되었던 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 는 다시 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 로 변하지 않는다. 이는 MCFC시스템의 가동온도인 650℃에서는 $\alpha + \beta + \gamma$ 가 같이 존재할 수 있음을 시사하며, 오랜 시간 동안 연료전지를 가동하면 최종적으로 안정한 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 로 변함을 의미한다. 그리고 이들 준 안정상인 $\alpha + \beta$ 와 안정상인 γ 의 비율은 연료전지 가동중에 계속적으로 형성되는 $\alpha + \beta$ 의 양과, 이들 준 안정상이 γ 로 변태 되는 양의 비에 의존하게 될 것이다.

Fig. 5은 단위전지를 600시간 가동한 후, Al 코팅층의 성분변화를 측정된 결과이다. 여기서 표시된 '0hr'은 Al을 코팅한 후 열처리를 마친 직후의 코팅층의 분석결과이며, '600hrs'는 단위전지를 600시간 동안 가동한 후의 코팅층의 깊이방향 성분분석이다. 먼저 Al의 농도 변화를 살펴보면, 처음에는 코팅층 내에 약 60~70at.%의 성분을 가지고 있었으나, 600시간이후에는 약 40at.%로 Al농도가 감소하였다. 그리고 Al성분의 농도는 계면으로 갈수록 더욱 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 Fe의 농도는 처음에 약 20~30at.%의 농도를 가지고 있었지만, 600시간 가동 후에 40at.%이상으로 농도가 증가하였다. 이는 기지금속내의 Fe가 코팅층 안쪽으로 외부 확산한 결과이며, 성분비를 통해 판단해보면 AlFe합금층이 형성되어 있음을 보여주는 결과이다. 코팅층의 내구성 측면에서 볼 때, AlFe상은 바람직한 합금이다. 왜냐하면 AlFe합금은 650℃에서 Al의 용해도(solubility)를 약 23at.%에서 50at.%의 넓은 범위를 가지고 있기 때문에,²¹⁾ 장시간 가동에 따른 Al성분의 고갈과 Fe성분의 외부확산을 고려해 볼 때, 안정정인 AlFe 조직을 장시간 유지할 수 있기 때문이다.

3.4 LiAlO_2 층의 두께변화

코팅층의 내식성을 평가할 수 있는 1차적인

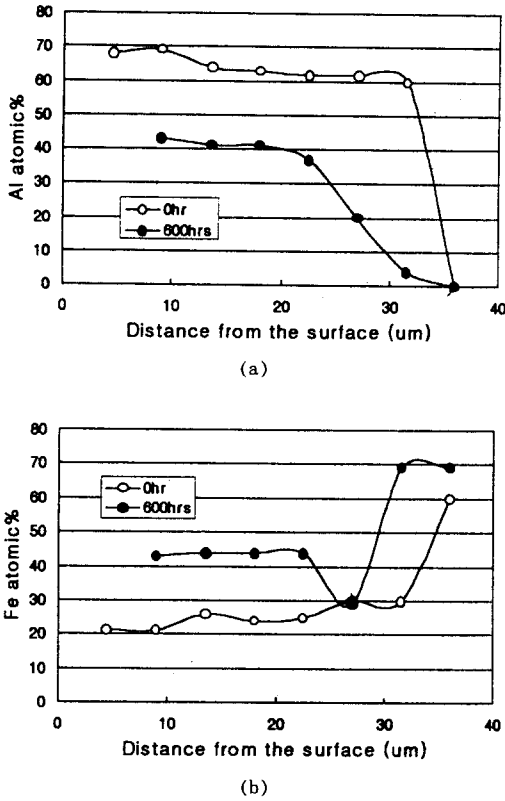


Fig. 5. EDS composition profile across the Al coating layer before and after 600 hrs operation. (a) for Al and (b) for Fe.

방법은 표면에 형성된 LiAlO_2 층의 두께를 측정하는 것이다. 왜냐하면, 표면에 형성된 LiAlO_2 층이 외부의 부식인자를 효과적으로 막기 위해서는, 이것이 Al 코팅층 위에 치밀하고 균일하게 형성되어야 하고, MCFC 시스템을 장시간 가동하여도 방어층인 LiAlO_2 의 두께증가가 작아야 한다.

Fig. 6은 단위전지를 각각 600시간 및 2520시간 가동한 후, 코팅층 바깥쪽에 형성된 LiAlO_2 의 두께변화를 보여준다. 여기서 코팅층 표면에 형성된 LiAlO_2 층은 균일한 두께로 형성된 것이 아니고, 부분적으로는 코팅층 안쪽까지 침투하여 형성하기도 하였기 때문에 최대의 영향깊이를 화살표로 표시하였다. 600시간 동안 단위전

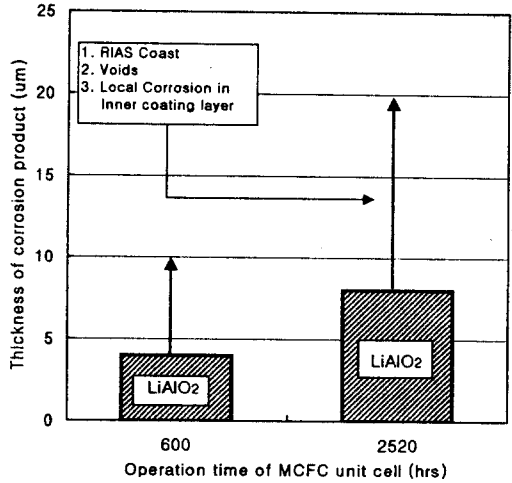


Fig. 6. Thickness change of corrosion product with operation time of MCFC unit cell.

지를 가동한 후, 표면에 형성된 부식생성물은 전체적으로 약 $4\mu\text{m}$ 의 크기를 가지나, 부분적으로 최대 약 $10\mu\text{m}$ 깊이까지 존재하고 있었다. 그리고 2520시간이 가동된 후에는 부식생성물의 두께가 평균 $8\mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 내부에 형성된 부식생성물을 고려하면, 최대 $20\mu\text{m}$ 정도까지 걸쳐 있었다. 만약 부식생성물인 LiAlO_2 가 균일하게 형성된다고 가정하고, LiAlO_2 의 성장이 parabolic law를 만족한다면,^{11,22)} 위의 결과를 토대로 볼 때, 1년 후에는 LiAlO_2 층의 두께가 약 $15\mu\text{m}$ 라고 예상할 수 있다.

3.5 단위전지 가동 후, 코팅층의 단면관찰

Al 코팅층의 내식성은 LiAlO_2 자체의 두께변화와 함께, 하부에 존재하는 코팅층 위에 LiAlO_2 층이 어떠한 형태로 형성되었으며, 시간이 지남에 따라 하부 코팅층과 어떠한 반응을 일으키는지를 동시에 관찰하여야 한다. 앞에서 설명하였듯이 부식생성물이 내부까지 형성된 것은 코팅층의 내식성 측면에서 볼 때 결코 바람직한 현상은 아니다. 왜냐하면 이러한 국부적인 부식이 분리판의 수명을 단축시키는 원인이 될 뿐 아니라, 코팅방법에 따라 다른 양상을 보일 수 있기

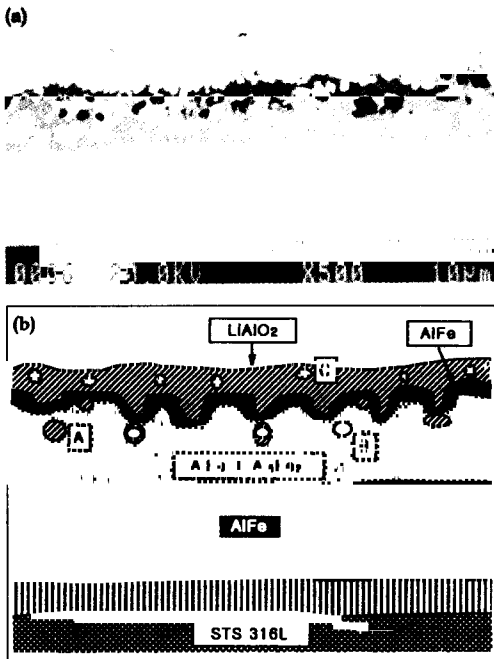


Fig. 7. BSE image of cross section of the Al coated wet-seal area after 2520 hrs operation (a), and schematic diagram (b) indicating local corrosion (A), void (B), and separated coating parts (C).

때문에, 부식생성물의 두께변화는 코팅층의 미세 조직과 결부하여 관찰하는 것이 매우 중요하다.

Fig. 7은 단위전지를 2520시간 가동한 후, Al 이 코팅된 Anode측 wet-seal부의 단면조직을 보여주는 그림이다. 여기서 Fig. 7(a)은 BSE (Back Scattered Electron) 사진이고, Fig. 7(b)은 이를 도식적으로 나타낸 그림으로, XRD, BSE 및 EPMA등의 관찰결과를 토대로 하였다.

Fig. 7(a)를 보면, 코팅층의 표층에는 약 $8\mu\text{m}$ 두께의 LiAlO_2 층이 부식생성물로 형성되었으며, 이 층은 전반적으로 코팅층 및 기지금속을 외부의 용융탄산염으로부터 방어하고 있다고 말할 수 있다. 그러나 군데군데 코팅층 안쪽까지 부식생성물이 침투하여 형성되어 있으며, 몇 가지 조직적인 결함도 발견되고 있다. 이러한 코팅층의 단면을 좀더 자세하게 설명하기 위하여 Fig. 7(b)

를 살펴보자. 우선 표층에 형성된 LiAlO_2 층은 균일한 두께의 매끈한 층을 만들지 못하고 있으며, 복잡한 리아스식 해안선(rias coast)의 모습을 가지는 코팅층 선단을 만든다. Al을 스테인레스 강판에 표면처리 한 후, 썩기모양의 리아스식 해안구조와 비슷한 모습을 보이는 코팅층 단면을 관찰한 예는 몇 가지 논문에서 찾아볼 수 있었다.^{8,23)} 그러나 이들 논문은 연구초점이 코팅층의 미세조직에 있는 것이 아니기 때문에 코팅층의 부식과 관련된 충분한 정보를 주지 못하고 있다. 균일한 두께의 매끄러운 LiAlO_2 층을 만들지 못하는 이유는 Al-Fe 합금형태의 코팅층이 초기에 용융탄산염과 접촉을 하였을 때 불균일한 반응을 하기 때문이다. 불균일한 반응을 일으키는 요인은 코팅층의 조직 및 성분의 불균일하다. 특히 입계를 통한 Li^+ 및 산소이온의 확산이 매우 크기 때문에 코팅층 위에 LiAlO_2 가 불균일하게 형성되고, 결국 코팅층 선단을 썩기모양으로 만들 수 있다.

Fig. 7(b)의 'A'는 코팅층 안쪽까지 형성된 부식생성물을 나타내며, 'B'는 코팅층 안쪽에 있는 수 μm 크기의 void를 보여준다. 코팅층 안쪽에 존재하는 내부 부식생성물은 대부분 void를 중심으로 존재하기 때문에, 이러한 void가 용융탄산염에 의한 부식위치를 제공하였다고 판단할 수 있다. 이러한 조직적 결함은 코팅층의 내구성을 감소시킬 수 있으며, 외부 용융염의 직접적인 침투에 의하여 부식이 가속될 수 있음을 시사하는 것이다. 내부 부식생성물은 코팅층 상단에 약 $10\sim 20\mu\text{m}$ 의 간격으로 존재하고 있는데, 그 크기와 분포를 살펴볼 때 앞에서 보여준 Fig. 3의 기하학적인 표면조직과 밀접한 관계가 있다고 생각된다. 즉 코팅층을 열처리하면 표면조도가 증가하여 Fig. 3의 'A'처럼 많은 골(valley)을 보이고 있는데, 이들 골과 골 사이의 간격이 $10\sim 40\mu\text{m}$ 의 범위로 있기 때문에, 이러한 부분에서 부식이 진행된다면 Fig. 7의 단면조직에서 보여준 것처럼 코팅층 안쪽에 내부 부식생성

물로 관찰될 수 있다.

Fig. 7(b)의 'C'는 코팅층의 일부 조직이 떨어져 나간 부분을 보여준다. 떨어져 나간 조직은 성분상 Al-(Fe,Cr)합금으로, 이는 LiAlO_2 이나 전해질 속에 파묻히게 되어 섬(island)이 되어 고립되는데, 이러한 섬들은 이미 코팅층을 방어하는 역할을 잃게 된다고 판단된다. 왜냐하면 리아식 해안 구조의 측수부분은 몸체와 어설피게 붙어서 연결되어 있기 때문에, 측면이나 하단부분이 부식이 진행되면, 쉽게 코팅층 몸체에서 떨어져 나갈 수 있다. 또한 이렇게 떨어져 나간 조직의 Fe 및 Cr성분은 용융탄산염과 반응하여 Fe 및 Cr계 부식생성물을 형성할 수 있다고 판단된다.

코팅층 자체의 조직적인 변화를 살펴보면, Al 코팅층은 크게 3개의 층으로 구분하여 존재한다. 즉 코팅층과 기판과의 계면에 존재하는 상호확산지역, 균일한 AlFe상의 하부층, AlFe와 Al_5Fe_2 가 혼재하는 상부층 등이다. 상호확산지역을 포함하여 균일한 AlFe상을 보여주는 하부층은 약 $30\mu\text{m}$ 이고, AlFe와 Al_5Fe_2 가 혼재하는 상부층은 $20\sim 30\mu\text{m}$ 범위였다. 이것은 Al을 코팅하였을 때의 초기 두께인 $30\mu\text{m}$ 보다 증가한 것으로, 기지금속에 존재하는 Fe의 외부확산에 기인한 것으로 판단되며, 특히 AlFe 및 Al_5Fe_2 가 혼재하는 상부층은 내부에 존재하는 부식생성물 및 조직적 결함 등에 의하여 코팅층 전체가 치밀하지 못하기 때문에 전체적으로 부피의 증가를 가져왔다고 볼 수 있다. 내식성 측면에서 주목하여 할 지역은 상부에 형성된 AlFe와 Al_5Fe_2 의 혼합층이다. 이 부분을 자세히 보면, 표층의 LiAlO_2 층 바로 밑에는 AlFe가 존재하고, 또다시 그 밑에는 Al_5Fe_2 층이 존재하고 있다. 이러한 상들의 배열은 Al코팅층과 Fe의 확산과정에서 발생하기 어렵다고 볼 수 있다. 결국 상부의 코팅층을 이루고 있었던 Al_5Fe_2 층이 외부의 용융탄산염과 반응하여 LiAlO_2 를 형성하면서 Al성분을 빼앗기고, 자신은 LiAlO_2 층 밑에

AlFe 층으로 변화하였다고 보는 것이 타당하다.

3.6 단위전지 가동 후, 코팅층의 표면관찰

단위전지를 2520시간 가동한 후에 코팅층의 표면을 자세히 관찰한 결과, 정상적인 LiAlO_2 층과는 다른 조직을 관찰할 수 있었다. Fig. 8(a)를 보면, 요철이 심하고 치밀하지 못한 조직을 보여주고 있는데, Fig. 8(c)의 EDX 성분분석 결과를 보면 Al, O 및 Fe가 검출된 것으로 보아 Al 또는 Fe계 산화물임이 생성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 코팅층위에 LiAlO_2 방어층이 정상적으로 생성된 부위를 관찰하는 경우에는 주로 Al과 O성분만이 검출되고, 표면조직도 다르기 때문에 Fig. 8(a)는 Fe계 부식생성물이라고 말할 수 있다. 일반적으로 Fe계 부식생성물은 용융탄산염 내에서 Fe_2O_3 및 LiFe_xO_y 등의 산화물을 만들 수 있다. 이러한 부식생성물은 치밀하지 못하고 쉽게 파괴되며 가동시간에 따른 두께증가도 크기 때문에, 분리판의 내식성을 감소시키게 된다. 한편 Fig. 8(b)의 'B'지점을 EDX로 성분을 분석한 결과 Al, O 및 Cr이 검출되어 Cr계 부식생성물이 형성되었음을 보여주고 있다. 여기서 전해질 및 Al코팅층 표면 위에 형성된 LiAlO_2 층이 동시에 관찰된 것으로 보아, Cr계 부식생성물은 위치적으로 코팅층의 표면에 형성되었음을 의미한다.

이러한 Fe 및 Cr계 부식물이 형성될 수 있는 방법은 다음과 같은 몇 가지가 가능하다고 본다. 우선 쉽게 생각할 수 있는 것은 코팅층 자체에 가지고 있던 결함에 의해 형성될 수 있다는 것이다. 왜냐하면 진공증착같은 PVD(physical vapor deposition)공정은 코팅물질이 직선적으로 이동하여 기판에 증착되기 때문에 기판의 기하학적인 모양에 영향을 받는다. 기판의 기하학적인 결함은 기판 표면에 존재할 수 있는 요철이나 이물질 등에 의하여 만들어 질 수 있다.²⁴⁾ 이러한 기하학적인 결함이 존재하면, 부분적으로 코팅층이 얇은 부위가 형성되거나 불연속적

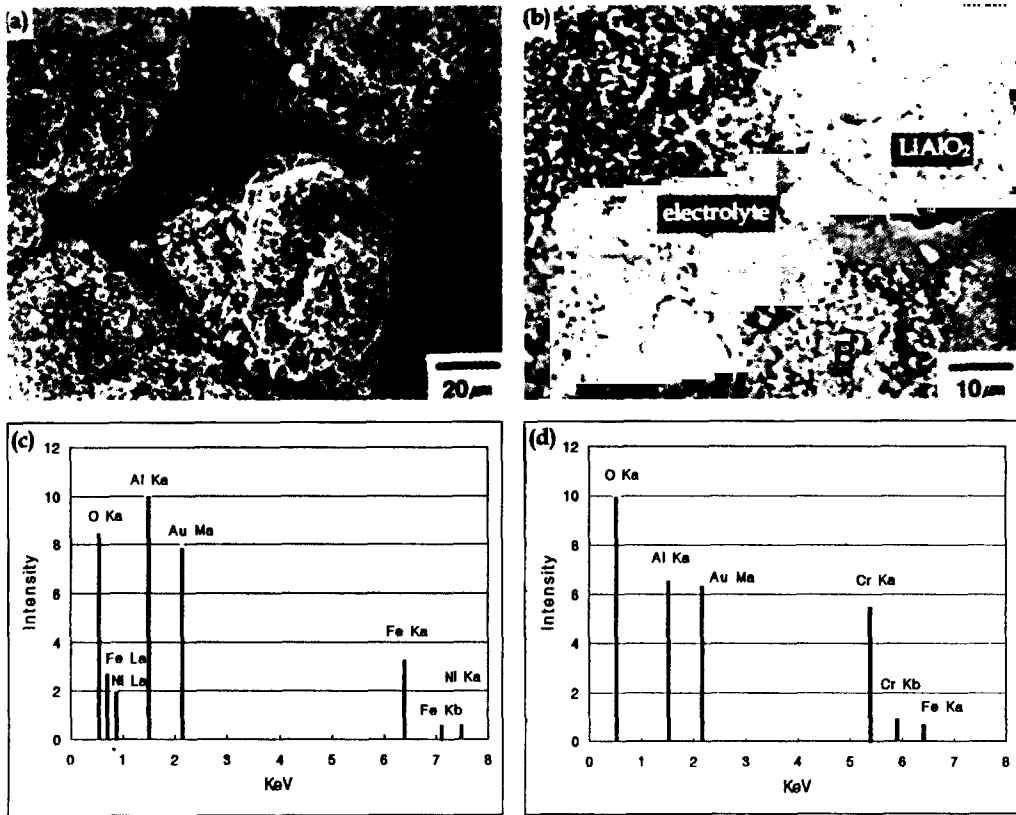


Fig. 8. SEM micrographs and EDS spectra showing some scales formed on the surface of the Al coated wet-seal area after 2520 hrs operation ; (a) Fe-rich oxide, (b) Cr-rich oxide, (c) EDS spectra at point A, and (d) EDS spectra at point B.

인 지역이 형성되어서 단위전지를 가동하는 도중에 STS316L 기판이 용융탄산염에 직접 노출되어 Fe 및 Cr계 산화물이 형성하게 된다. 코팅층의 결함에 의해 형성될 수 있는 부식생성물의 형성을 방지하려면, 기판의 표면조도를 일정수준 이하로 가공하거나, Al을 PVD공정으로 코팅을 하기 전에 표면에 이 물질 및 표면결합이 없도록 전처리를 세심하게 실시하여야 한다.

그러나 이러한 바람직하지 않은 Fe 및 Cr계 부식생성물이 코팅층의 위쪽에 형성되었다면, 이들은 코팅층의 파괴에 의해 기지금속이 직접 노출됨으로서 형성되었다고 설명할 수 없다. 특히 Fig. 8(b)같이 코팅층의 맨 바깥쪽에 형성된

Cr계 산화물이 좋은 예이다. 그래서 코팅층의 파괴에 의해서 Fe 및 Cr계 산화물이 형성되지 않았다면, 다른 가능한 원인을 고려해야 한다. 이에 대한 해답은 앞에서 설명한 코팅층의 단면 관찰 결과에서 간접적으로 찾아볼 수 있다. Fig. 7에 'C'로 표시된 조직은 코팅층 몸체에서 떨어져 나간 조직으로 성분상 기본적으로 Al-(Fe,Cr)합금이다. 이러한 조직적 결합은 1차로 LiAlO_2 이나 전해질 속에 파묻히게 되어 고립되나, 최종적으로는 전해질인 용융탄산염($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) 과의 반응에 의해 새로운 부식물을 형성하게 될 것이다. 또한 아직까지는 정확하게 관찰을 못하였지만, 기지금속에서 Fe 및 Cr의 외부확산은

Al코팅층의 입계를 통해 빠르게 이루어질 수 있기 때문에, 이러한 부위도 Fe 및 Cr이 용융탄산염과 직접 만날 수 있는 의심스러운 위치가 될 수 있다. 특히 코팅층을 이루고 있는 AlFe상은 650℃에서 Cr의 용해도가 3at.% 이하이기 때문에,¹⁷⁾ 기지금속에서 올라온 Cr성분이 입계를 통해 표면에 노출될 가능성이 크다고 본다. Sasaki의 논문에 의하면,²⁵⁾ 용융탄산염에서 Fe-Cr-Ni-Al 합금의 부식거동은 Al의 농도에 크게 의존한다고 하였다. 그에 의하면, 표면에 Al의 농도가 18.6wt.%인 경우에는 부식생성물로 Fe 및 Cr계 산화물이 표면에 관찰된 반면, Al의 농도가 31.76wt.%인 합금에서는 표면에 Fe 및 Cr계 산화물이 관찰되지 않았다고 하였다. 이는 표면에 Al농도가 어느 이상이 되어야만 안정한 Al₂O₃를 형성할 수 있기 때문이라고 한다. 어떠한 이유에서든 표면에 노출된 Fe 및 Cr성분은 코팅층 위에 새로운 부식물을 만들 수 있는데, Li₂CO₃+K₂CO₃의 혼합 용융탄산염 내에서 Fe성분은 LiFeO₂, LiFe₃O₈, Fe₂O₃, Fe₃O₄등이, Cr성분은 LiCrO₂, K₂CrO₄, Cr₂O₃등이 형성될 수 있는데, 어떠한 상이 형성되는지는 해당 위치에서 전해질내의 Li⁺, K⁺ 및 O²⁻ 이온의 활동도 및 단위전지의 반응시간에 따라 결정될 수 있다.^{26,27)}

4. 결 론

Al이 코팅된 MCFC용 분리판의 내식성을 관찰하기 위하여 단위전지를 600시간 및 2520시간 가동한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 단위전지 가동중, 표층에서는 Al성분이 용융탄산염과 반응하여 LiAlO₂을 형성하였고, 코팅층은 확산에 의해 Al₃Fe₄ 및 Al₅Fe₂에서 Al₅Fe₂와 AlFe로 변화하였다.
2. 표층에 형성된 LiAlO₂층은 Al코팅층 위에 균일한 두께의 매끈한 층을 만들지 못하고, 복잡한 리아스식 해안선(rias coast)의 모습을 가지고 있었으며, 평균두께는 600시간 4μm에서

2520시간에는 8μm로 증가하였다.

3. 표층에 형성된 LiAlO₂내에는 코팅층에서 떨어져 나간 작은 조직들이 관찰되었는데, 이는 섬(island)형태로 고립되었기 때문에 코팅층의 역할을 잃은 것이며, 성분상 Al-(Fe,Cr)합금이기 때문에 표면에 노출되어 Fe 및 Cr계 부식물을 만들 수 있다고 사료된다.

4. 단위전지를 2520시간 가동한 후, 코팅층의 표면에서 Fe 및 Cr계 부식생성물이 관찰되었는데, 이는 기지금속에 있었던 Fe 및 Cr성분이 표면에 노출되어 형성된 것으로 Al코팅층의 내식성을 감소시키는 요인으로 작용할 수 있다.

5. 단위전지를 2520시간 가동한 후, 코팅층의 상단부위에서는 수 μm 크기의 void를 중심으로 내부에 부식생성물이 약 10~20μm의 간격으로 관찰되었는데, 크기와 간격으로 볼 때 이러한 내부 부식생성물은 열처리 후 증가하는 표면조도의 영향으로 발생하였다고 사료된다.

References

1. P. B.T arman, *J. Power Sources*, **61**, 87 (1996).
2. K. Ota, Proc. 2nd Inter. Sym. on New Mater. for Fuel Cell and Battery, Montreal, **74** (1997).
3. S. A. Hong et al, A Development of 2KW Molten Carbonate Fuel Cell Stack, KEPRI (1997).
4. M. Keijzer, K. Hemmes, and J. Schoonman, *Cor. Sci.*, **39**(3), 483 (1997).
5. N. W. Cho et al, *RIST J. of R&D*, **2**(1), 120, (1997).
6. R. A. Donado and J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2541 (1984).
7. S. Frangini, *Electrochem. Soc. Proc.* **97**(4) (1997).
8. J. P. T.Vossen, L. Plomp and G. Rietveld, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3327 (1995).
9. C. Yuh et al, Proc. 3rd Inter. Sym. on Carbonate Fuel Cell Technology, 158 (1993).
10. M. Yamamoto and S. Takahasi, The Inter. Fuel Cell Conference, 181 (1992).

11. J. R. Selman, Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York (1993).
12. R. S. Preston, *Metall. Trans.*, **3**, 1831 (1972).
13. S. R. Teixeira, *Materials Sci. & Eng.*, **96**, 267 (1987).
14. M. G. Hocking, Metallic & Ceramic coating, Longman Press, London, (1989).
15. J. H. Jun et al, RIST Technical Report (96H010), Pohang, Korea (1996).
16. J. C. Shin et al, Development of Vapor Deposition Process for Steel Strip(V), KRANIST (1995).
17. G. Petzow and G. Effenberg, Al-Cr-Fe in Ternary Alloys, VCH Publishers, New York (1988).
18. J. P. T. Vossen, *Materials and Corrosion*, **48**, 228 (1997).
19. M. Yamamoto and T. Nagoya, *Nisshin Seiko Giho*, **73**, 18 (1996).
20. G. Mamantov and J. Braunstein, Advances in Molten Salt Chemistry, Plenum Press, New York (1981).
21. T. B. Massalski et al, Binary Alloy Phase Diagram, ASM (1987).
22. A. Pigeaud, C. Y. Yuh and P. Singh, ERC Final Report to DOE, DE-AC21-84MC21186 (1986).
23. K. Nakagawa, *Tetsu to Hagane*, **75**, 38 (1989).
24. Donald M. Mattox, Surface Engineering(v.5) in ASM Handbook, USA, 556 (1994).
25. M. Sasaki and S. Ohta, *Cor. Eng.*, **45**, 231 (1996).
26. M. Spiegel, P. Biedenkopf and H. J. Grabke, *Cor. Sci.*, **39**, 1193 (1977).
27. H. S. Hsu, J. H. DeVan and M. Howell, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3038 (1987).