

MCFC wet-seal부에서 Al-Fe 코팅층의 수명에 미치는 표면부식반응 연구  
 Effect of Wet-seal Corrosion on Lifetime of Al-Fe Coatings  
 for MCFC separator

전재호, 조남웅, 전중환, 신정철, 김규영\*, 임희천\*\*

포항산업과학연구원 금속·코팅재료 연구팀

\*포항공과대학교 재료금속공학과, \*\*전력연구원

## 1. 서론

본 연구의 큰 목적은 MCFC 분리판의 wet-seal부에 적용되고 있는 Al-Fe 코팅층의 수명에 관한 연구이다. 향후, 새로운 전해질의 적용, 새로운 코팅공정 및 코팅층의 개발 등이 예상되기 때문에, 분리판의 수명을 단축시키는 요인에 대한 연구와 충분한 이해를 통해 경제성있고 효율적인 코팅층 디자인에 대한 기준을 확립하는 것이 중요하다. Al-Fe 코팅층의 수명에 미치는 인자를 해석하기 위해서는 먼저 보호피막인  $\text{LiAlO}_2$ 를 코팅층 표면에 연속적이고 균일하게 형성할 수 있는 임계 Al농도를 알아내는 것이다. 연구결과에 의하면 임계농도는 약 25at%임을 실험결과 보고한 바 있다.[1] 즉 코팅층내 Al농도가 25at% 이하가 되면, 보호피막인  $\text{LiAlO}_2$ 대신에 보호피막 특성이 없는  $\text{LiFeO}_2$ 등의 Fe계 부식생성물이 형성된다는 것이다. 또한 코팅층내 Al성분이 고갈되어 코팅층의 수명에 미치는 원인은 크게 두 가지임을 보고한 바 있다.[1] 첫째는 Al-Fe 코팅층이 용융탄산염과 표면에서 반응하여 Al-Fe 코팅층내 Al 성분이 고갈되는 것이고, 두 번째는 상호 확산에 의하여 코팅층내 Al성분이 내부로 확산하고, 반대로 기지금속에 있는 Fe가 외부로 확산하여 결과적으로 코팅층내 Al성분이 고갈되는 것이다. 본 연구에서는 두 가지 중에서 표면반응에 의한 Al-Fe 코팅층내 Al성분의 고갈속도를 측정하고, 이것이 코팅층의 수명에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 기판으로 MCFC 분리판의 재료로 사용되고 있는 STS316L를 사용하였다. STS316L위에 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 Al을  $30\mu\text{m}$  두께로 코팅하였다. 증착시 코팅조건은 분리판의 온도를  $350^\circ\text{C}$ 로 고정하였고, 진공도는  $5 \times 10^{-5}$  torr 이하로 유지하였으며, 증착물질인 Al의 순도는 99.9%의 grain을 사용하였다. Al을 증착할 때 전자빔의 출력은 약 3kW였으며, 증발속도는 약 100 Å/sec를 유지하였다. Al이  $30\mu\text{m}$  코팅된 STS316L은  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ 의 온도에서 3시간 동안 진공열처리를 실시하였는데, 진공도는  $5 \times 10^{-5}$  torr 이하로 유지하였다. 열처리된 시험편은  $650^\circ\text{C}$ 의 용융탄산염( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3=62\text{:}38$  몰비) 침적 분위기에서 침적시간에 따른 무게변화를 측정하여 표면 부식반응에 의한 반응속도를 도출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 표면부식반응에 의한 수명예측

MCFC 가동에 따른 Al-Fe 코팅층내 Al 성분의 고갈은 표면에서의 계속되는 부식반응에 의해 이루어진다. 금속의 산화반응과 관련된 무게변화식[2]과 관측된 무게증가량  $\Delta m$ 을 코팅층 표면에서의 Al성분의 농도변화식[3]과 연결하면 다음과 같이 주어진다.

$$0.692 \cdot k \cdot t^n = \frac{(C_o - C_s)}{100} \rho \cdot h^* \quad (1)$$

여기서  $k$ 와  $n$ 은 금속의 부식반응에 따른 무게변화식( $\Delta m = k \cdot t^n$ )에서 도출된 상수이며,  $k$ 는 속도상수가 된다. 그리고  $C_o$ 는 초기 코팅층 내 Al성분의 농도(wt%)이고,  $C_s$ 는 코팅층과 LiAlO<sub>2</sub> 피막사이의 계면에서의 농도이며,  $\rho$ 는 FeAl의 밀도이다. 그리고 0.692는 LiAlO<sub>2</sub>에서 Al/(O+Li)의 중량비이다. 그리고  $h^*$ 는 대상시편의 반응구간(두께)을 의미한다. 따라서 임계 Al농도를 알면, 식(1)를 이용하여 표면에서 Fe계 부식생성물이 형성되는 시점인  $t_c$ 를 도출하게 되고, 더불어 표면에서의 부식반응에 의한 Al성분의 고갈정도를 예측할 수 있다. 그림1은 식(1)을 이용하여, 속도상수( $k$ ) 및 코팅두께( $h$ )에 따른 코팅층의 수명( $t_c$ )를 예측한 그림이다. 여기서 코팅층 초기 Al농도인  $C_o$ 를 50at%로,  $C_s$ 를 25at%로 가정하였고, AlFe코팅층의 부식거동이 parabolic law를 따른다는 가정에서 출발하였다. 즉  $n$ 값을 0.5로 하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 코팅층의 수명은 parabolic rate constant( $k$ )와 코팅층 두께( $h$ )에 민감한 영향을 받는 것을 알 수 있다. 여기서 코팅층의 두께는 쉽게 조절이 가능하지만, 각 Al-Fe코팅층의 속도상수는 물질의 고유상수이기 때문에 조절이 어렵다. 따라서 실험을 통하여 여러 가지의 조직특성을 가지는 Al-Fe코팅층의 속도상수를 도출하는 것이 매우 중요하다.

#### 3.2 열처리 조건에 따른 Al-Fe코팅층의 부식반응 속도

앞에서 언급하였듯이, 열처리 조건에 따라 Al코팅층은 다양한 상과 성분을 가지는 Al-Fe 조직을 만들기 때문에, 700°C, 800°C, 850°C, 900°C에서 열처리를 실시한 시험편을 가지고, 용융탄산염 침적 분위기에서 부식속도를 각각 측정하였다. 그림2부터 그림5는 여러 가지 시험편의 부식반응속도를 보여주는 실험결과이다. 이들 시험편은 대부분 parabolic law거동을 따르고 있으나, 900°C에서 열처리한 시험편은 parabolic law에서 다소 벗어나고 있다. 이는 900°C에서 열처리를 한 경우, 코팅층 내부에 크랙 등의 조직결함이 존재하기 때문으로 보인다. 그리고 700°C 및 800°C에서 열처리한 시험편은 약 500시간에서 부식거동에 변화를 보이고 있는데, 이는 이들 시험편이 가지는 조직적인 불균일에서 기인하는 것으로 보인다. 850°C에서 열처리를 실시한 시험편의 경우는  $k_p$ 가 0.0045mg/cm<sup>2</sup>/√h로 가장 작은 부식속도를 보여주었다.

표1은 실험결과 측정한  $k_p$ 값과, 식(1)을 적용하여 코팅층의 수명( $t_c$ )값을 정리하였다. 우선 코팅층의 두께를 10μm에서 30μm로 증가함으로써 코팅층의 수명은 약 10배 증가함을 알 수 있고, 열처리 온도에 따라 코팅층의 수명에 큰 차이가 발생함을 알 수 있다. 이는 열처리 조

건에 따라 반응속도인  $k_p$  값에 차이가 있기 때문이다. 예를 들어 700°C에서 열처리한 시험편의 경우 코팅두께가 30 $\mu\text{m}$ 인 경우, 예측된 수명은 2만 시간 정도 되지만, 850°C에서 열처리한 시험편의 경우는 10만 시간이 훨씬 넘게 예측되었다. 따라서 적절한 열처리조건을 선택하여 코팅층의 조직을 제어하면, 표면에서 부식반응에 의한 코팅층내 Al성분의 고갈속도는 매우 적으며, 코팅층의 수명에도 크게 영향을 미치지 못하기 때문에 MCFC의 내구성 조건인 4만 시간을 충분히 만족시킬 수 있다고 말할 수 있다.

지금까지는 표면 부식반응에 의한 코팅층내 Al성분의 고갈속도를 측정하였으나, 코팅층과 기지금속간의 상호확산에 의한 Al성분의 고갈속도도 중요하기 때문에, 이에 대한 추가연구를 통하여 최종적으로 AlFe 코팅층의 수명을 종합적으로 예측하고자 하다.

표 1 여러 가지 시험편의 parabolic rate constant( $k_p$ ) 및 수명예측( $t_c$ )

		STS316L	700°C	800°C	850°C	900°C
Al-Fe(초기)		-	$\text{Al}_3\text{Fe}$ , $\text{Al}_5\text{Fe}_2$	$\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , AlFe	AlFe	AlFe
$k_p(\text{mg}/\text{cm}^2/\text{hrs}^{0.5})$		0.264	0.03	0.02	0.0045	0.0076
$t_c(\text{hours})$	h(10 $\mu\text{m}$ )	-	2,300	5,200	>100,000	25,000
	h(30 $\mu\text{m}$ )	-	21,000	47,000	≥100,000	>100,000

#### 4. 결론

MCFC 분리판의 wet-seal부의 내식성을 증가시키기 위하여 적용되는 Al-Fe 코팅층의 수명은 코팅층내 Al성분의 고갈속도와 밀접한 관계가 있는데, Al성분의 고갈원인은 Al-Fe 코팅층이 용융탄산염과 표면에서 반응하여 Al-Fe 코팅층내 Al 성분이 고갈되는 것과, 상호확산에 의하여 코팅층내 Al성분이 고갈되는 것이다. 본 연구에서는 표면 부식반응이 코팅층의 수명에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 알아보았는데, 열처리 조건(코팅층 조직)과 코팅층 두께에 따라 코팅층 수명에 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 그리고 열처리 온도를 850°C에서 실시하여 균일한 AlFe조직을 만들면, 표면 부식반응에 의한 Al성분의 고갈속도는 매우 미비하기 때문에, 표면부식반응은 코팅층의 수명을 단축시키는 요인으로 크게 작용하지 못한다.

#### 참고문헌

- 1) J. H. Jun, Proceedings of Fuel Cells Symposium 2000 in Korea, The Electrochemical Society, 97, (2000)
- 2) P. Kofstad, High Temp. Corrosion, Elsevier Applied Sci., New York (1988)
- 3) P. F. Tortorelli and K. Natesan, *Mater. Sci. and Eng.*, A258, 115 (1998)

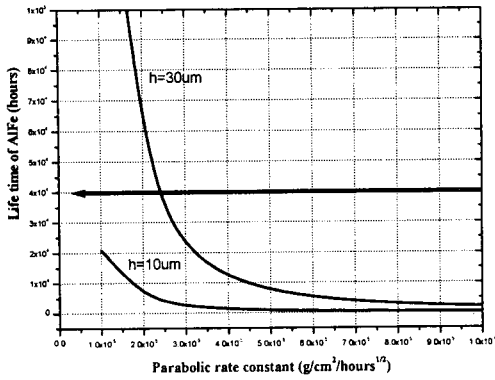


Fig.1 Calculated Life time of AlFe coating layer as functions of Parabolic rate constant(Kp) and Coating thickness(h)

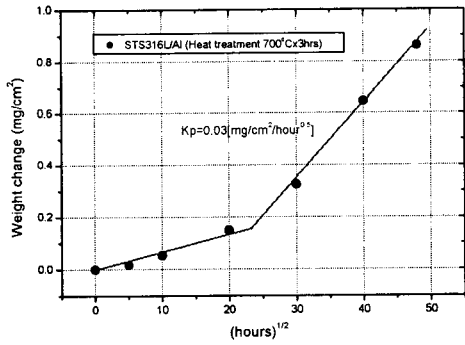


Fig.2 Weight change vs. immersion time in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650°C

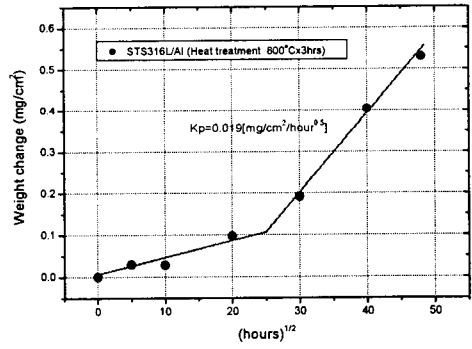


Fig.3 Weight change vs. immersion time in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650°C

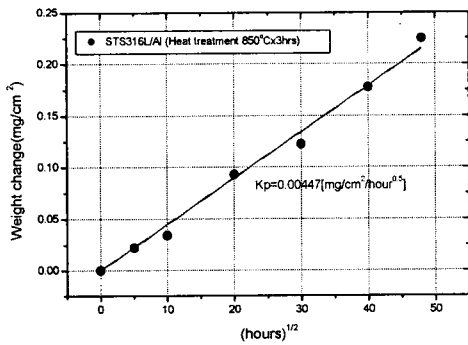


Fig.4 Weight change vs. immersion time in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650°C

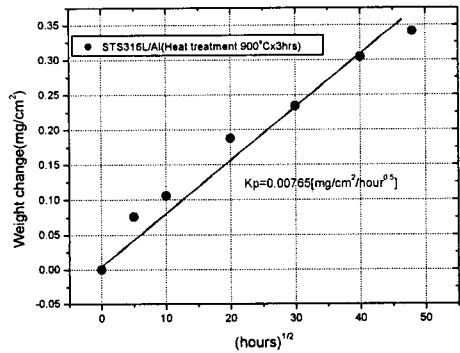


Fig.5 Weight change vs. immersion time in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650°C