

용융탄산염에 대한 스테인레스강의 내식성 향상을 위한 NiAl 피복에 관한 연구

황 응 림 · 강 성 군
한양대학교 재료공학과

Study on the NiAl Coating for Corrosion Resistance of Stainless Steel in Molten Carbonate Salt

E. R. Hwang and S. G. Kang

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

초 록 용융탄산염 연료전지 분리판의 wet-seal 부의 내식성 향상을 위한 NiAl 피복공정이 조사되었다. AISI 316 스테인레스강 위에 Ni과 Al을 순차적으로 피복한 후, 800°C에서 3시간 열처리하여 NiAl 상이 형성됨을 확인할 수 있었다. NiAl 상이 피복된 스테인레스강은 650°C, 용융탄산염(62% Li_2CO_3 -38% K_2CO_3)내에서 침지시험을 통해 내식성이 평가되었는데, AISI 316 스테인레스강에 비해 우수한 내식성을 보였다. 이는 표면에 치밀하게 형성된 Al 산화물층에 의한 것으로 판단되었다.

Abstract A NiAl coating process was applied on 316 stainless steel to retard the corrosion of the wet-seal area of separator for the molten carbonate fuel cell. The NiAl phase on the stainless steel substrate could be formed by pre-coating with Ni, plated with Al and then heat treated at 800°C for 3 hr in H_2/N_2 gas atmosphere. The corrosion protection behavior of NiAl coating layer was studied under immersion condition in molten carbonate salt(62% Li_2CO_3 -38% K_2CO_3) at 650°C. The NiAl coating layer deposited on the AISI 316 stainless steel had high corrosion resistance in molten carbonate salt. The corrosion resistance of NiAl appeared to be associated with the Al oxide formed on the surface of coating layer.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 발전 효율이 높고 부분 부하 특성이 좋을 뿐만 아니라 대기오염, 소음 등의 공해 문제가 없으며 단위 전지를 필요에 따라 적층시켜 나가면 발전 용량을 임의로 조절할 수 있어 전력 실수요지 부근에 적정 규모의 발전 장치를 설치할 수 있다는 장점이 있다¹⁾. 그러나 고온(650°C)에서 부식성이 강한 용융탄산염(62% Li_2CO_3 -38% K_2CO_3) 중에서 작동되므로 분리판으로 사용되고 있는 스테인레스강이 심하게 부식되어 연료전지의 수명과 성능을 저하시키는 주요한 요인이 되고 있다. 특히 분리판 부위중 wet-seal 부의 부식이 가장 심각한 것으로 알려져 있어²⁾, MCFC 실용화에는 wet-seal 부의 부식 문제가 우선 개선되고 해결되어야 할 과제이다.

Yuh 등에 의하면³⁾, MCFC의 분리판 재료로 일반화된 AISI 316L 혹은 310S 스테인레스강에 알루미늄 피복처리하여 wet-seal 부의 부식 문제를 해결할 수 있다고 하였는데, 이는 표면에 형성된 알루미늄 산화물에 의한 것으로 알려져 있다. 그러나, 알루미늄 처리시 고온(1000°C 이상)에서의 열처리 따른 스테인레스강의 변형과 Al 피복층과 스

테인레스강의 밀착성이 문제가 되고 있다.

스테인레스강표면은 대기중에서 부동태 피막을 형성하여 Al 피복시 밀착성이 떨어지므로 스테인레스강 위에 Ni을 먼저 피복하고 Al 피복을 하면, 피복층의 밀착성이 향상될 뿐만 아니라 열처리에 의해 고온 내산화성이 우수한 Ni/Al 상이 형성될 수 있다.

항공기의 터빈 블레이드의 내식 피복재료로 이용되고 있는 Ni/Al 금속간 화합물은 표면에 치밀한 알루미늄층을 형성하여 고온 내식성이 우수한 것으로 알려져 있다⁴⁾. Ni/Al 금속간 화합물중 NiAl(δ)은 녹는점이 높고 산화 저항성이 가장 우수하여 고온 재료로 주목을 받아왔으며, 최근까지 고온 합금의 내산화피막 기지재료로 주로 사용되고 있다. NiAl내 Al은 활동도(activity)가 높아 고온산화시 Al_2O_3 만이 주로 형성되며, Al_2O_3 내의 금속이온과 산소의 확산계수가 매우 낮아, 산화물은 아주 느리게 성장한다. 산소의 내부로 확산과 금속이온의 외부로 확산에 의해 알루미늄 피막이 성장된다고 알려져 있으며⁵⁾, 등온산화시 산화막은 NiAl과 Al_2O_3 사이의 공공(void)형성에도 불구하고 밀착력이 매우 우수하다. 그러나, 용융탄산염에 의한 NiAl의 부식 생성물 및 내식기구에 관해서는 잘 알려져 있지 않고 있다.

본 연구에서는 용융탄산염 연료전지의 wet-seal 부의 내

Table 1. Sputtering conditions for Al deposition

| | |
|----------------------------|---------------------------|
| Initial chamber pressure | $< 2 \times 10^{-6}$ torr |
| Chamber pressure | 3.3×10^{-3} torr |
| Atmosphere gas | Ar |
| Target- substrate distance | 40 mm |
| DC power | 389 watts |
| Substrate temperature | Room temperature |

식피복 후보재료인 NiAl를 스테인레스강위에 선택적으로 피복하기 위해 스테인레스강 표면에 Ni를 전기도금 방법으로 피복한 후, 그 위에 다시 PVD 방법으로 Al를 피복시켜 스테인레스강의 변형을 최대한 억제시키기 위해 800℃ 이하의 온도에서의 열처리에 따른 NiAl 상 형성조건을 찾고 용융탄산염에 대한 NiAl 피복층의 내식성을 평가하였다.

2. 실험 방법

Ni/Al 피복

본 연구에서는 316 스테인레스강 표면에 NiAl를 피복시키기 위하여 우선 Ni를 전기도금 방법으로 피복한 후, Al을 다시 피복하여 고온에서 Ni와 Al이 확산을 통해 NiAl층이 스테인레스강위에 형성되도록 하였다.

Ni 피복시 스테인레스강의 부동태 피막이 Ni 피복의 밀착성을 나쁘게 하므로 Wood bath(NiCl₂+H₃BO₃+35% HCl)에서 먼저 Ni strike 피복한 후, 광택 Ni 도금액인

Watts bath(NiSO₄+NiCl₂+H₃BO₃)에서 피복하였다. Al 피복은 마그네트론 스퍼터장치를 이용하여 Ni 피복층 위에 피복하였다. Fig. 1은 Ni의 피복 공정이고 Al 스퍼터링(sputtering) 공정 조건은 반복 실험을 통해 Table 1과 같은 조건을 구할 수 있었다.

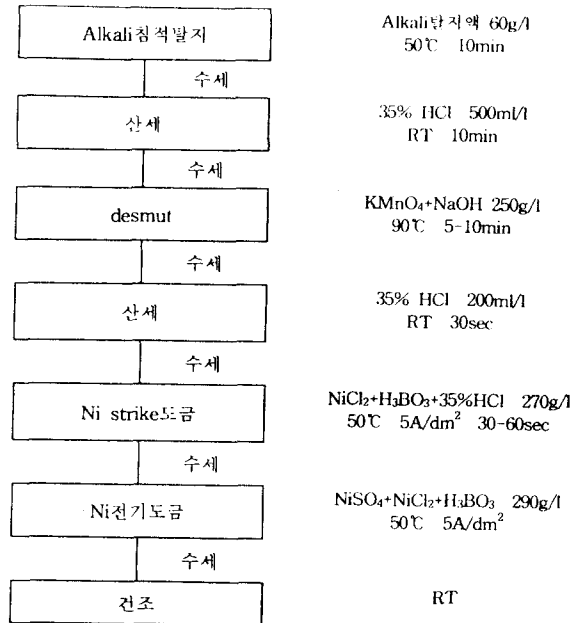


Fig. 1. Ni electroplating procedures

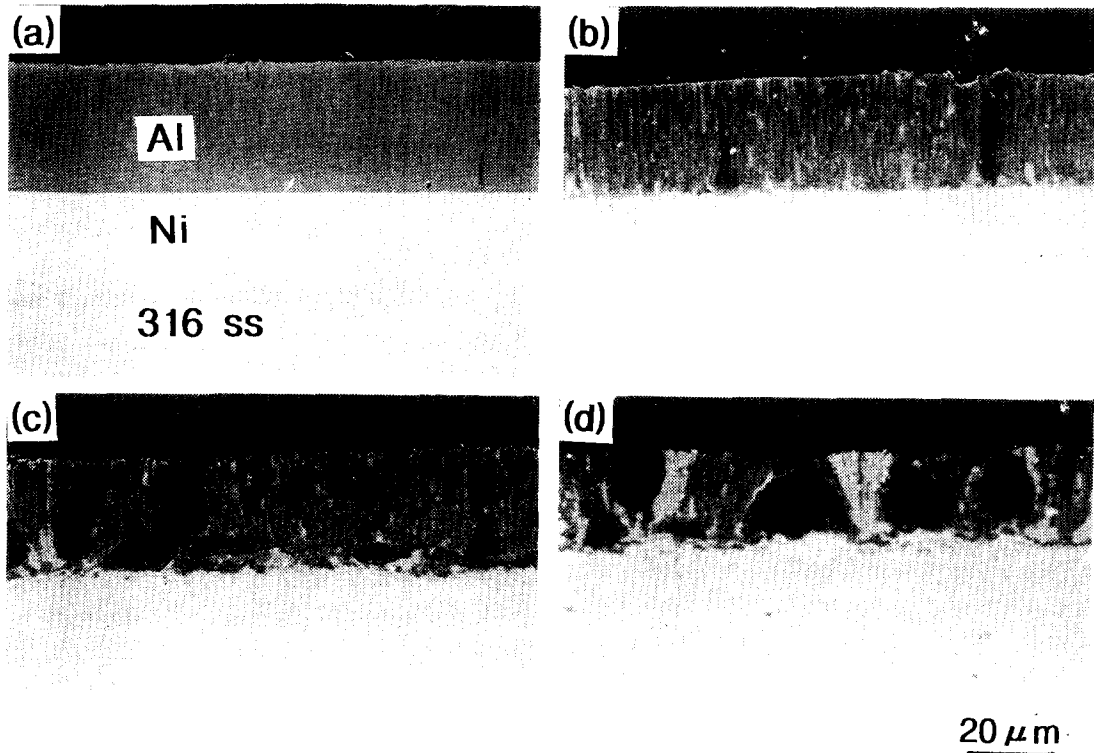


Fig. 2. SEM micrographs on the cross section of Al/Ni coating layers on 316 stainless steel (a) before heat treatment and after heat treatments for 1 hr (b) at 650°C (c) at 700°C (d) at 750°C in 50% H₂ + 50% N₂.

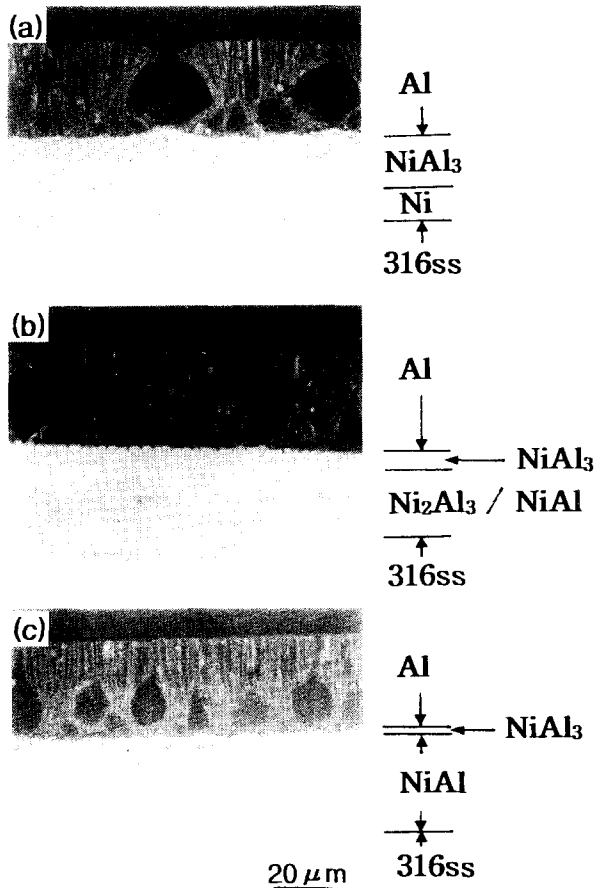


Fig. 3. SEM micrographs of Al/Ni coating layers on 316 stainless steel after heat treatments at 650 °C in 50% H₂+50% N₂ for (a) 2hr (b) 3hr (c) 5hr.

Al을 스퍼터링 방법으로 증착하기전 Ni 피복된 스테인레스강 시편표면을 아세톤용액에서 초음파세척기를 사용하여 세척한후, 스퍼터 기판에 장착하였다. 이때 증착조건은 Table 1에 나타난 것과 같이 초기압력은 2×10⁻⁶ torr 이하의 진공도에 도달한후 Ar gas를 주입하면서 3.3×10⁻⁶ torr의 압력을 유지하였다. 이때 DC power는 389 watts로 하고 시편과 target간의 거리는 40mm로 고정시켰으며, 시간에 따른 피복층의 두께는 Tencor α-step 200(mechanical stylus)를 사용하여 측정하였다.

부식시험

스테인레스강과 이에 NiAl이 피복된 스테인레스강의 용융탄산염(62%Li₂CO₃-38%K₂CO₃)에 대한 부식정도를 비교하기 위해 침적시험으로 비교하였다. Wet-seal 부의 상태를 모사하기 위해 Ar 기체를 100cc/min의 유량으로 반응관 내로 계속 흘려주어 불활성 분위기를 유지하였고 각 시편을 최고 100시간 동안 650°C 용융탄산염에 완전 침적하여 부식시킨 후, 부식된 단면을 SEM과 EDS 및 WDS를 통해 부식층의 두께와 성분을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 316 스테인레스강에 Ni를 전기도금 방법으로 약 20μm 정도 피복하고 그 위에 Al을 마그네트론 스퍼터

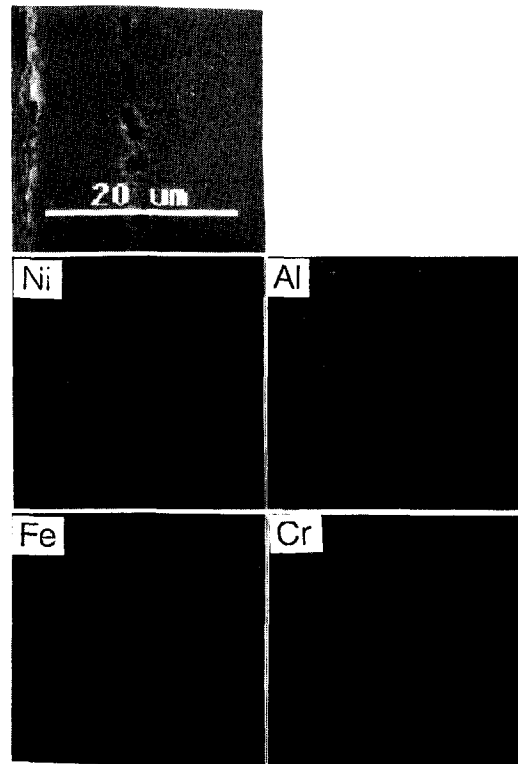


Fig. 4. SEM micrograph and WDS of the cross section of Ni/Al coated 316 stainless steel after heat treatment at 800°C for 3hr in 50% H₂+50% N₂ gas atmosphere.

링 방법으로 약 30μm 피복한 후, 50%H₂-50%N₂ 혼합가스 분위기의 650~750°C의 온도 범위에서 1시간 동안 열처리하여 피복층의 상변화를 관찰한 결과이다. 초기에 입혀진 Al 표면피복층의 두께가 열처리 온도의 상승에 따라 감소되는 것을 알수 있었다. 이는 열처리가 Al의 녹는점(660°C) 부근과 그 이상의 온도에서 행해지기 때문이었다. 즉, 이들 온도에서의 Al의 확산속도가 Ni의 확산속도 보다 빠르기 때문에, Al이 내부 Ni 피복층으로 빠르게 확산된 결과이다. Fig. 2의 (b)는 650°C에서 열처리한 Ni-Al피복 스테인레스강시편으로, Al 피복층과 Ni 피복층 계면에 NiAl₃ 상이 형성된 것을 EDS 분석 결과로부터 확인할 수 있었다. Fig. 2의 (c)와 (d)의 700°C와 750°C에서 열처리된 Ni 피복층의 상부는 NiAl₃ 상으로 확인되었고, 내부는 650°C에서 열처리된 시편에 존재했던 NiAl₃ 상보다 Ni-rich한 상인 Ni₂Al₃ 상으로 확인되었다. 열처리 온도가 높을수록 NiAl₃ 상의 두께는 증가하였고 Ni 피복층 내부는 Ni₂Al₃ 상으로 변화였다. 이는 온도 상승에 따라 Al의 확산속도가 증가하여 합금 내부 깊숙히 까지 Al의 침투가 가능했기 때문이었다. Colgan 등에 의하면, Al/Ni 계의 상변화에서는 초기에 NiAl₃ 상이 형성되기 시작하고 Al은 계속해서 NiAl₃ 상으로 모두 변태되고, NiAl₃ 상과 Ni층 계면에서 이차상인 Ni₂Al₃ 상이 형성되기 시작해서 NiAl₃는 모두 소모되어 결국 Ni₂Al₃로 모두 변태되는 것으로 알려져 있다. 또한, NiAl₃ 상 형성에 있어 Al이 지배적인 확산종(dominant moving species)임이 증명되었고, Janssen과 Seigle

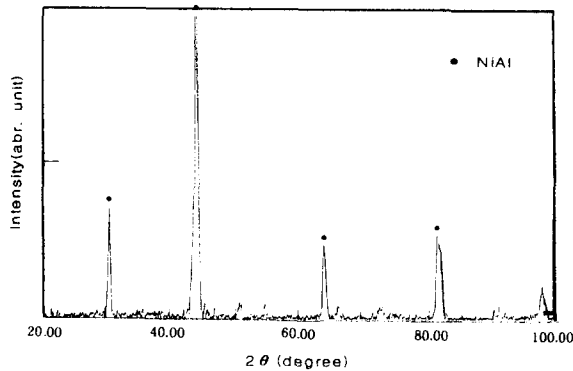
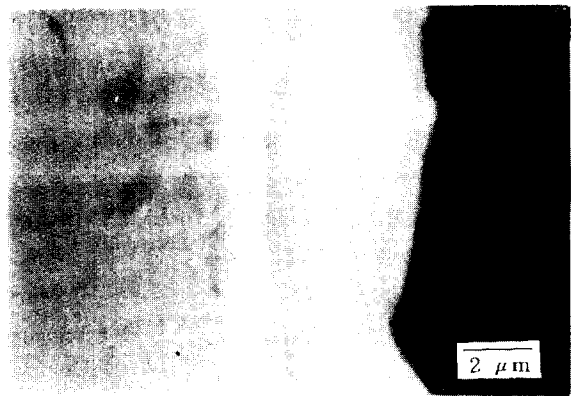


Fig. 5. XRD pattern of Ni/Al coated 316 stainless steel after heat treatment at 800°C for 3 hr in 50% H₂ + 50% N₂ gas atmosphere.

실험 결과에 의해 Ni₂Al₃ 형성의 지배적인 확산종은 Al임이 확인되었다¹⁾. 이 실험 결과에 의하면, Ni/Al 계면에서의 상변화는 열역학적으로 안정한 상에 의해 결정되는 것이 아니고, 성장하고 있는 계면에 공급되는 Ni과 Al의 농도의 차이에 의해 결정되는 것으로 확인되었다. Fig. 2의 결과에서도 650 °C에서 열역학적으로 안정한 Ni₂Al₃보다 NiAl₃가 먼저 형성되고 다음에 Ni₂Al₃가 형성되었는데, 이는 성장하고 있는 계면의 Al의 농도가 Ni보다 높으면 Al의 확산속도가 Ni보다 빠르기 때문에 초기에는 Al-rich상이 형성되는 것으로 판단되었다.

Fig. 3은 650°C에서 열처리 시간에 따른 316 스테인레스강위에 피복된 Ni/Al 피복층의 현미경 조직을 나타내는 SEM 단면사진이다. 그림에서 (a)는 2시간 열처리된 시편의 경우로 Ni 피복층의 상부는 Fig. 2의 (b)와 비교하여 1시간 열처리된 시편에서보다 두껍게 NiAl₃ 층이 형성되어 있었다. Fig. 3의 (b)는 3시간 열처리된 시편의 피복층을 나타내는데 700°C 이상에서 1시간 열처리된 시편에서 나타났던 Ni₂Al₃ 층과 NiAl 층이 관찰되었다. 5시간 열처리된 시편의 피복층을 나타내는 Fig. 3의 (c)를 보면, Ni 피복층이 대부분 NiAl 상으로된 것을 볼 수 있었다. 그러나 처음에 피복된 Al층이 모두 소모되지 않고 남아있기 때문에 Al 피복층 하부에는 NiAl₃ 층이 계속해서 존재하고 있었다. 위의 결과들로부터 열처리 온도를 높이거나 시간을 길게 할수록 Ni/Al 피복층은 Ni₂Al₃ 층과 NiAl 층으로 변한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 316 스테인레스강에 Ni을 10μm 두께로 피복하고 그 위에 Al은 5μm 두께로 피복한 시편을 800°C에서 3시간 열처리 후, 그 단면을 SEM과 WDS로 분석한 결과이고 Fig. 5는 동일한 시편에 대한 XRD 분석결과이다. Ni/Al 피복층은 거의 NiAl 상으로 변태되었고, 표면에 Al과 NiAl₃가 일부 존재하는 것을 EDS 분석 결과로부터 알 수 있었다. 이 시편의 표면 Al 피복층과 Al₂Ni 층을 기계적으로 연마하여 제거한 후, 316 스테인레스강위에 NiAl 층만이 피복된 시편을 650°C, 용융탄산염에서 100시간 부식시



NiAl coating layer → | ← Al oxide → |

Fig. 6. SEM on the cross section of NiAl coating layer on 316 stainless steel after 100 hr corrosion test in a molten carbonate at 650°C in Ar atmosphere.

킨 후 단면을 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 스테인레스강의 부식생성물은 발견되지 않았으며, NiAl 피복층 표면에 아주 치밀한 산화막 층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었는데, EDS 분석 결과 Al 산화물임을 알 수 있었다. NiAl은 산소와의 반응시 표면에서 Al이 우선 소모되어 알루미늄 산화물이 생성되고 이러한 표면 산화 반응에 의해 알루미늄 산화물층 바로 아래는 low-Al NiAl 상이 형성되며 산화반응이 더욱 진행됨에 따라 NiAl 상으로 변화되는 것으로 알려져 있다²⁾. 그러나 본 연구에서 100시간 부식시킨 시편에서는 Ni₂Al₃ 상은 발견되지 않았다. 이로부터 NiAl 피복층 표면에 형성된 치밀한 알루미늄 산화막층이 외부 산소와 내부 NiAl 상과 스테인레스강 모재 간의 반응을 차단하는 장벽으로 작용하여 스테인레스강의 부식을 억제시킨 것으로 판단되었다.

4. 결 론

- 1) Ni/Al 피복층은 Al의 녹는점 이상에서 가열될 때, Al은 Ni 피복층으로 빠르게 확산하여 Ni/Al 계면의 Ni층 부분에 NiAl₃ 층이 형성되었고 Ni 피복층 내부에는 Ni₂Al₃ 층이 형성되었다.
- 2) 가열 시간의 증가에 따라, 계면에 형성된 NiAl₃ 상은 소멸되었고 Ni₂Al₃ 상은 NiAl 상으로 변화되었다.
- 3) Ni 피복층의 두께가 10μm이고 Al 피복층의 두께가 5μm로 피복된 Ni/Al 피복층은 H₂/N₂ 혼합가스 분위기에서 800°C, 3시간 열처리에 의해 거의 NiAl 상으로 변화되었다.
- 4) NiAl이 피복된 316 스테인레스강은 650°C 용융탄산염 분위기에서 NiAl 피복층 표면에 형성된 치밀한 알루미늄 산화막층에 의해 내부 스테인레스강 모재의 부식이 억제되었다.

후 기

본 연구는 과학기술처 지원 G7 project의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 한전기술연구원, 에너지자

원기술지원센터에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Kahara, K. Ohtsuka and T. Takahashi, *Denki Kagaku*, **59**, 308(1991).
2. R.A. Donado, L.G. Marianowski and J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2535(1984).
3. C. Yuh, R. Johnsen, M. Farooque and H. Maru, *Proc. 3rd Symp. Carbonate Fuel Cell Technology*, PV93-3, *The Electro-chem. Soc.*, 158(1993).
4. A.M. Beltran and D.A. Shores, "The superalloys", John Wiley & Sons. Inc., 1972.
5. R. Hutchings and M.H. Loretto, *Metal Sci.*, 503 (1978).
6. E.G. Colgan, M. Nastasi, and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **58**, 4125(1985).
7. M.M. P. Janssen and A.D. Rieck, *Trans. TMS-AIME*, **239**, 1372(1967).
8. K. Onisawa, M. Chigasaki, and K. Soeno, *鐵と鋼*, **68**, 130(1982).