

## MCFC용 wet-seal부의 내식성 향상을 위한 NiAl/Y 피복 공정에 관한 연구

최재웅 · 송상빈\* · 황응림\*\* · 강성군

한양대학교 재료공학부

\*(주) 삼성전자,

\*\* (주) 하이닉스 반도체

### NiAl/Y Coating Process for Corrosion Resistance of Wet-seal area in MCFC

J.W. Choi, S.B. Song\*, E.R. Hwang\*\* and S.G. Kang

Div. of Materials science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

\*Samsung electronics Co., Ltd,

\*\*Hynix semiconductor Inc.

(2001년 4월 18일 받음, 2001년 7월 26일 최종수정본 받음)

**초 록** 용융탄산염 연료전지(MCFC)의 상용화에 있어서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 분리판 wet-seal부의 내식성 향상을 위해 AISI 316L 스테인레스강에 Ni은 전기도금법으로, Y과 Al은 e-beam PVD법으로 피복하여 Ni/Y/Al 층을 형성시켰다. 800°C 환원분위기에서 5시간의 열처리를 통해 NiAlY 합금층을 얻을 수 있었으며, 그 후 650°C 용융탄산염내에서 as-received AISI 316L 스테인레스강과 200시간의 침지실험을 통해 내식성이 비교·평가되었다. SEM/EDS를 통한 단면 관찰 결과, Y의 첨가에 의해 치밀한 산화막을 형성하여 분리판 wet-seal부의 내식성을 향상시킬 수 있었다.

**Abstract** To improve the corrosion resistance of separator wet-seal area which is the barrier of commercialization of molten carbonate fuel cell(MCFC), Ni/Y/Al coating layer was fabricated by Ni electroplating and Y, Al e-beam PVD on AISI 316L stainless steel. NiAlY alloy coating layer was formed by heat treatment in reduction atmosphere at 800°C for 5hr. Immersion test in molten carbonate salt at 650°C was performed on as-received AISI 316L stainless steel and NiAlY coated specimen. According to cross sectional SEM/EDS observations, corrosion resistance of separator wet-seal area was improved by formation of dense oxide layers of Al and Y.

**Key words**: MCFC, separator, corrosion resistance

### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)는 작동온도가 650°C의 고온에서 부식성이 매우 강한 용융탄산염(62<sup>m</sup>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-38<sup>m</sup>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)에서 작동하기 때문에 분리판으로 사용되는 스테인레스강의 부식은 연료전지의 수명과 성능을 저하시키는 주요한 요인이 되고 있다. 특히 wet-seal부의 부식이 가장 심각한 것으로 보고되고 있어<sup>1)</sup>, MCFC의 상용화를 위해서는 wet-seal부의 내식성이 크게 개선되어야 할 과제이다. Fig. 1은 MCFC의 wet-seal부를 개략적으로 나타낸 것으로 wet-seal부의 구성물질의 부식에 따라 다음과 같은 문제가 발생하게 된다.

- i) 부식반응에 의한 전해질의 소모:  
$$M + CO_3^{2-} \rightarrow MO + CO_2 + 2e^-,$$
- ii) 저항-과전압의 증가,
- iii) Fuel gas와 oxidant gas의 누출,
- iv) 부식생성물 증가에 따른 단락현상

MCFC의 분리판 재료로는 AISI 316L 또는 310S 스테인레스강에 aluminizing 피복하여 wet-seal부의 내식성을 향상시키고 있는데, 이는 피복층 표면에 형성되는 Al 산화물에 의한 것이다. 그러나 aluminizing 피복시 1000°C 이상에서의 열처리에 따른 스테인레스강의 열변형과 Al 피복층과 스테인레스강의 밀착성이 문제가 되고 있다. 그러므로 Al 산화물이 스테인레스강에 우수한 밀착력을 가지며 비교적 낮은 온도에서 피복할 수 있는 기술 개발이 필요하다. 이를 위해 Ni을 하지도금 후 Al을 피복하고 열처리함으로써 스테인레스강과 피복층의 밀착력을 향상시킬 수 있었으며 NiAl의 합금화를 위한 열처리 온도를 낮출 수 있었다.<sup>2)</sup> 또한, NiAl 금속간 화합물은 높은 융점(1640°C)을 가지며, 고온 내산화성이 우수하여 많은 분야에서 응용되고 있다.<sup>3)</sup> NiAl내 Al은 활동도(activity)가 높아 고온산화시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 주로 형성되며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>내의 금속이온과 산소의 확산계수가 매우 낮아, 산화물은 아주 느리게 성장한다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막은 산소의 내부로 확산과 금속이온의 외부로 확산

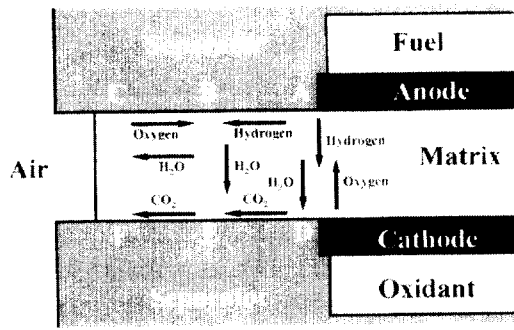


Fig. 1. The schematic of wet-seal area of MCFC

산에 의해 성장된다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 그러나 고온의 용융탄산염이나 대기중에서 장시간 부식 또는 산화되는 동안 Al의 계속적인 소모와 표면의 용융탄산염에 용해를 일으키는 NiO의 형성에 의하여 내식성이 저하되는 것으로 보고되고 있다.<sup>6)</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 치밀하고 화학적으로 불활성이며, 느린 성장을 하여 내식성이 요구되는 분야에 주로 사용된다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 열충격시 spallation 현상이 발생하므로 밀착력을 향상시키는 것이 매우 중요하다. 이러한 spallation의 문제를 해결하기 위해 Y와 같은 active 원소를 미량 첨가함으로써 산화물의 밀착력을 향상시킬 수 있다. Y이 첨가된 합금의 경우, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물이 형성되면 산화물층이 모재금속에서 떨어져 나가는 spallation 현상이 현저하게 줄어들게 된다. 최근의 연구에서 NiAl 합금에 산화활성화 원소인 Y를 미량 첨가하여 NiAl 합금의 용융탄산염에서 내식성을 향상시키고자 Y의 함량을 1.5at.%까지 변화시켜 분극실험 및 침지부식 실험을 통하여 0.7at.% 이상의 Y 첨가가 적당한 것으로 보고하였다.<sup>3)</sup>

이는 Y이 Al계 합금에 첨가되면 Al의 산화를 촉진시켜 산화피막의 치밀화와 밀착성을 향상시킨다는 장점이 있음이 보고되었기 때문이다.<sup>7~12)</sup> Y의 첨가에 따라 산화물의 밀착성이 향상되는 기구는 Fig. 2<sup>13)</sup>를 통해 확인할 수 있었으며 이는 NiAl/1.5at.%Y 합금을 cyclic 산화실험 후 단면을 O, Al, Ni 및 Y에 대한 EDS mapping 결과이다.

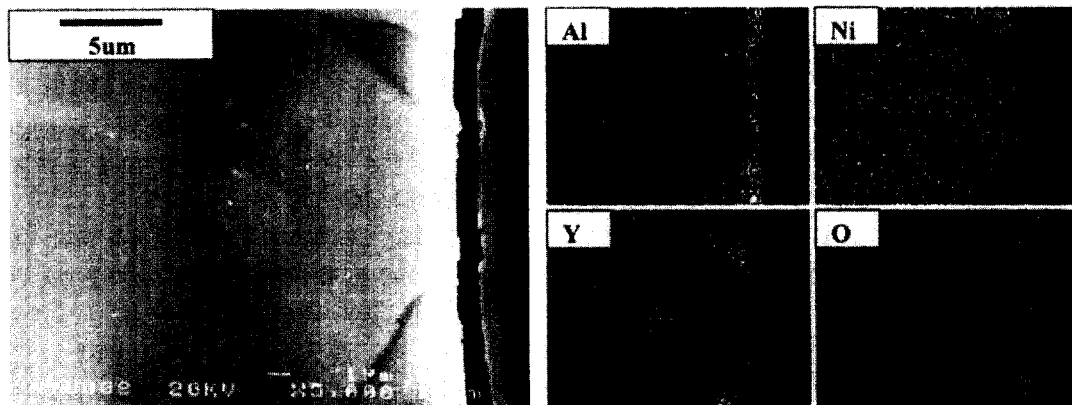


Fig. 2. Anchoring effect of Y on adhesion between matrix and oxide layer<sup>13)</sup>

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 내부산화물의 대부분이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 것으로 확인되었으며 이러한 산화물이 입계를 통하여 표면에서 내부로, 마치 나무 뿌리처럼 형성되어 내리고 있어 모재와 산화물층을 기계적으로 결합시켜주는 anchoring 효과에 의해 산화물과 모재 계면에 편석되어 쐐기(peg)를 형성함으로써 산화물층의 박리를 억제하는 것으로 보고되고 있다.<sup>14)</sup>

본 연구에서는 650℃ 용융탄산염내에서 향상된 내식성을 보인 NiAl/0.7at.%Y 합금의 조성으로 피복하기 위해 AISI 316L 스테인레스강에 Ni 전기도금, Al과 Y는 e-beam PVD법으로 피복하였고 침지실험을 통하여 내식성 향상 여부를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Ni 전기도금

As-received AISI 316L 스테인레스강을 20×20×1 (mm)의 크기로 절단하여 Ni 전기도금을 하였다. 전기도금의 전처리 공정으로 AISI 316L 스테인레스강을 아세톤 세척, 알칼리 침적 탈지, 산세를 하였다. 스테인레스강의 부동태 피막에 의한 Ni의 밀착성 저하를 막기 위해 Wood bath (NiCl<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+35% HCl)에서 Ni strike 처리를 하였고 그 뒤 60℃의 Watts bath (NiSO<sub>4</sub>+NiCl<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)에서 7A/dm<sup>2</sup>으로 전기도금을 하였다. Ni 도금층의 두께는 Faraday식을 통해 15μm로 하였으며 EDS를 이용하여 관찰한 단면 (Fig. 3)을 통해 약 15μm의 도금층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

$$m = \frac{ait}{nF} \quad (1)$$

m : 단위면적당 석출량, a : 원자량, i : 전류밀도  
t : 시간, n : 원자가 전자수, F : Faraday 상수

### 2.2 Al과 Y의 피복

Al과 Y은 Ni 도금된 316L 스테인레스강에 e-beam PVD법으로 피복하였다. 이 때 Al과 Y의 피복층 두께의 선정은 이론밀도를 적용, Ni의 도금층 15μm를 기준으로 하

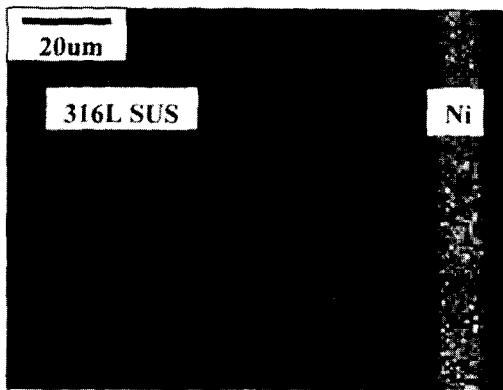


Fig. 3. Cross-sectional EDS mapping of electroplated Ni on AISI 316L stainless steel

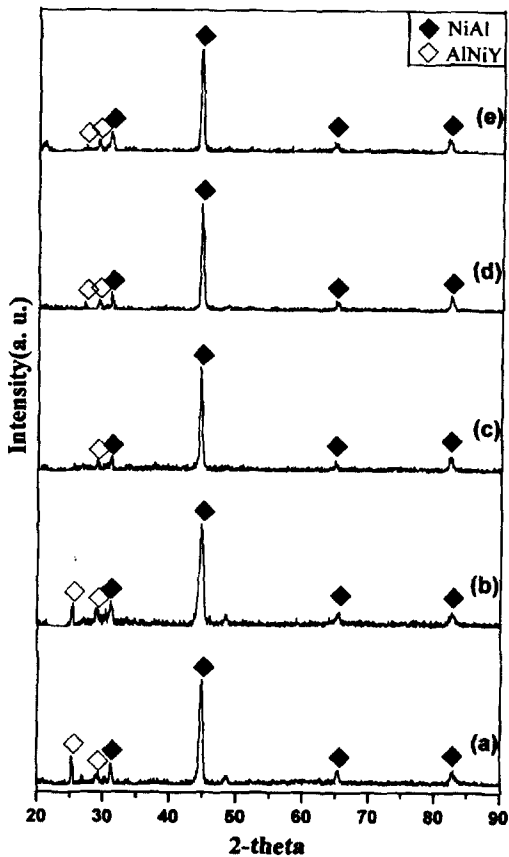


Fig. 4. XRD patterns of Ni-Y-Al coated AISI 316L stainless steel and heat treated at 800°C for various time (a) 1hr (b) 3hr (c) 5hr (d) 10hr (e) 15hr

여 Al은 50at.%, Y은 0.7at.%로 계산하여 각각 22.7 $\mu$ m와 0.63 $\mu$ m로 하였다. Ni 도금된 AISI 316L 스테인레스강은 아세톤 세척 후, 진공도  $2 \times 10^{-5}$  torr, 기판온도는 Al 피복시 350°C, Y 피복시에는 400°C로 증착하였다. 증착된 금속 박막의 두께는 챔버내의 thickness gauge로 측정되었다. 그 뒤 피복된 Ni, Al, Y의 합금화를 위하여 800°C에서 열처리 시간을 달리하여 환원분위기의 수평로에서 열처리가 실시되었다. 열처리 온도를 800°C로 선택한 것은 이전의 NiAl/Y 합금을 arc melting법으로 제조하여 균질화처리를 800°C에서 하였을 때 균일한 조직을 얻을 수 있었

기 때문이다.<sup>15)</sup> 합금화의 여부는 XRD, SEM/EDS를 통해 조사되었다.

### 2.3 침지부식 실험

위의 실험을 통해 얻어진 NiAl/Y 피복층을 통한 AISI 316L 스테인레스강의 내식성 평가를 위하여 MCFC 작동 조건인 650°C의 용융탄산염 (62 $\%$ /Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-38 $\%$ /K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 내에서 AISI 316L 스테인레스강과 같이 200시간동안 침지부식 실험을 실시하였다. 이 때 air를 100cc/min 흘려주었으며 실험 후 SEM/EDS를 통해 내식성이 평가되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 AISI 316L 스테인레스강 위에 전기도금법으로 15 $\mu$ m의 Ni, e-beam PVD법으로 0.63 $\mu$ m의 Y와 22.7 $\mu$ m의 Al을 순차적으로 피복하여 800°C의 환원분위기에서 1~15시간까지 합금화를 위한 열처리 후 측정된 XRD 관찰 결과이다. XRD 분석 결과, 열처리 시간에 무관하게 NiAl과 AlNiY가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 짧은 열처리 시간임에도 합금화가 이루어진 것은 비교적 높은 800°C의 열처리 온도로 인해 낮은 용점을 갖는 Al의 큰 확산 속도 때문인 것으로 생각되었다. 이 때 형성된 AlNiY는 NiAl의 결정립에 형성되는 것으로 보고되고 있다.<sup>15)</sup> 이 때 Ni 피복층 위에 Y, Al의 순서로 e-beam PVD를 실시한 이유는 Al, Y의 순서로 피복하였을 때에는 대기에 노출되는 순간 active한 Y이 급격히 산화되어 균일한 합금층을 형성시킬 수 없었기 때문이다.

열처리 시간 중에서 5시간 동안 열처리한 경우인 Fig. 5의 단면 SEM/EDS 관찰 결과를 살펴보면, 피복층에 균일하게 Ni이 분포하고 있으며 Al과 Y은 대부분 피복층 표면에 분포하고 있음을 알 수 있었으며 이는 매우 active한 Y가 표면층으로 확산되어진 것으로 판단되었다. 열처리 시간에 무관하게 합금화를 이루었음을 확인할 수 있었으나 Fig. 6의 SEM을 통한 피복층 표면 관찰 결과, 5시간의 열처리에서 미세하고 균일한 피복층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 열처리 시간이 1시간, 3시간인 Fig. 6의 (a)와 (b)에서는 e-beam PVD시 형성된 droplet 형태를 유지하고 있음이 관찰되었으나 5시간으로 열처리 시간을 증가시킨 Fig. 6의 (c)에서는 droplet 형태의 표면은 관찰되지 않았고 미세하게 분포된 균일한 표면이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 그리하여 Ni/Y/Al 피복층에 의한 AISI 316L 스테인레스강의 용융탄산염 내에서의 내식성 향상에 관한 침지부식 실험은 800°C, 5시간의 열처리를 통해 제조된 시편으로 평가되었다.

위의 조건으로 제조된 시편의 내식성 비교·평가를 위해 as-received AISI 316L 스테인레스강을 650°C, air 분위기의 용융탄산염 내에서 동일한 시간동안 침지부식 실험이 실시되었다. Fig. 7은 as-received AISI 316L 스테인레스강의 용융탄산염 내에서 200시간 침지부식 실험 후 관찰된 SEM/EDS 단면 관찰 결과이다. 관찰 결과, 스테인레스강의 표면이 심하게 부식되어 모재와 산화물의 박리가 발생되었음을 관찰할 수 있었으며 EDS mapping 결과, Cr,

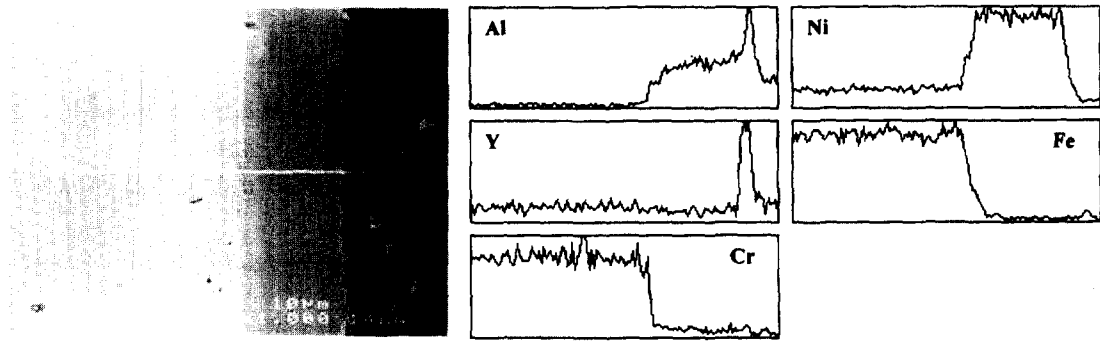


Fig. 5. Cross-sectional SEM/EDS line scanning profiles of Ni-Y-Al coated AISI 316L stainless steel and heat treated at 800°C for 5hr

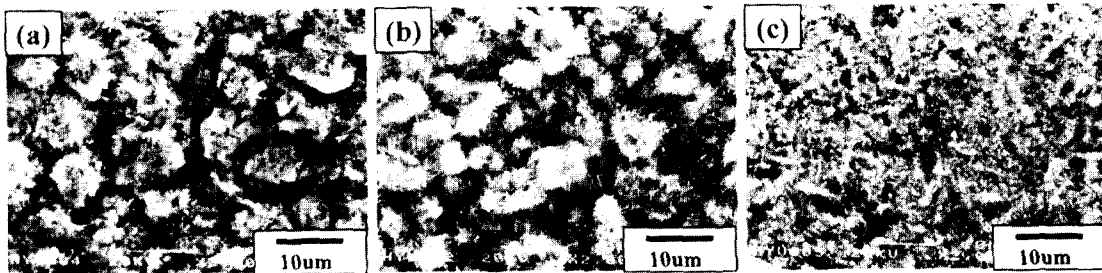


Fig. 6. Surface morphologies of Ni-Y-Al coated AISI 316L stainless steel and heat treated at 800°C for various time (a) 1hr (b) 3hr (c) 5hr

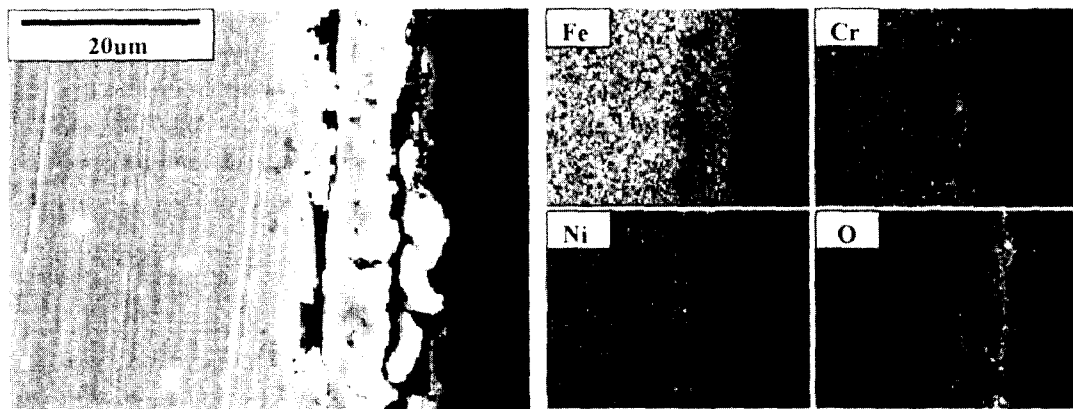


Fig. 7. Cross-sectional SEM/EDS mapping of AISI 316L stainless steel immersion tested in molten carbonate salt at 650°C for 200hr

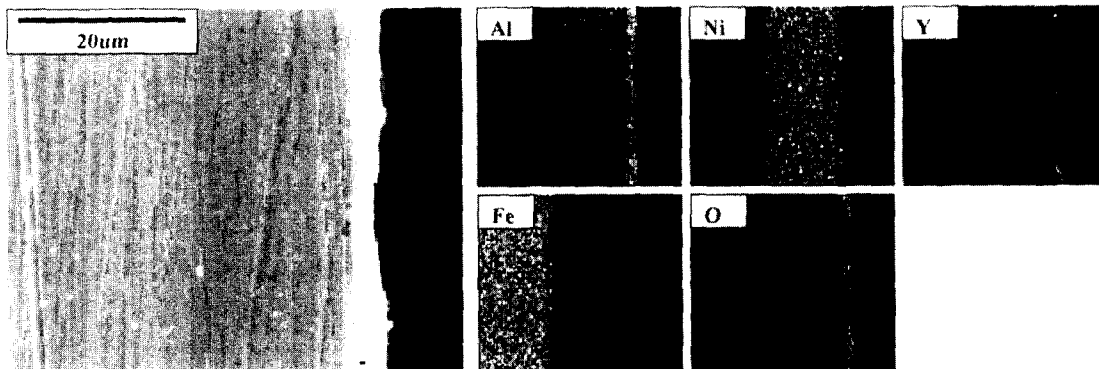


Fig. 8. Cross-sectional SEM/EDS mapping of Ni-Y-Al coated AISI 316L stainless steel immersion tested in molten carbonate salt at 650°C for 200hr

Fe, Ni의 산화물이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 이 때 형성된 산화물층은 약 20 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가짐을 확인할 수 있었다. Fig. 8은 본 실험을 통해 제조되어진 시편의 스테인레스강과 동일한 조건에서 침지부식 실험 후 관찰된 SEM/EDS 단면 관찰 결과이다. Fig. 7의 스테인레스강의 단면 관찰 결과와는 달리 약 5 $\mu\text{m}$  이하의 매우 치밀한 산화물층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. EDS mapping 결과에서 볼 수 있듯이, Al과 Y 산화물로 이루어졌음을 확인할 수 있었으며 모재와의 박리도 관찰되지 않았다. Al과 Y이 피복층의 표면에 존재함으로 인해 치밀하고 균일한 산화물층을 형성함으로써 산소의 침입을 효과적으로 방지할 수 있었으며, 그로 인해 용융탄산염 내에서 용해되어 분리판의 부식 문제를 야기하는 NiO의 형성을 억제할 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 얻어진 NiAl/Y 피복 공정을 통해 MCFC 분리판으로 사용되는 AISI 316L 스테인레스강의 효과적인 내식성을 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

- 1) AISI 316L 스테인레스강에 15 $\mu\text{m}$  Ni의 전기도금 후, 0.63 $\mu\text{m}$ 의 Y와 22.7 $\mu\text{m}$ 의 Al을 e-beam PVD로 피복하였을 때 Y의 손실없이 3층의 피복층이 균일하게 형성되었다.
- 2) Ni, Y, Al의 피복 후 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 열처리시 5시간에서 균일하고 치밀한 합금층이 형성되었다.
- 3) NiAl/Y 피복된 AISI 316L 스테인레스강의 650 $^{\circ}\text{C}$  용융탄산염에서 침지부식 실험 결과, as-received AISI 316L 스테인레스강에 비해 월등히 우수한 내산화성을 보였으며, 이는 피복층의 표면에 형성된 치밀한 Al과 Y 산화물에 의한 것으로 판단되었다. 또한 치밀한 산화물층으로 인한 산소의 침입을 차단함으로 NiO의 생성을 억제하여 분

리판의 부식을 막을 수 있을 것으로 판단되었다.

#### 참 고 문 헌

1. R.A. Donado, L.G. Marianowski, and H.C. Maru, J. Electrochem. Soc., **131**, 2538 (1984).
2. W. Betz, H. Huff and W. Track, Z. Werkstoff. **7**, 161 (1976).
3. E.R. Hwang and S.G. Kang, Korean J. Mater. Res., **7**, 76 (1997).
4. M.W. Brumm and H.J. Grabke, Corr. Sci., **33**, 1677 (1992).
5. R. Hutchings and M.H. Loretto, Metal Sci, **503** (1978).
6. Y. Muqikura and T. Abe, J. Electrochem. Soc., **142**, 2971 (1995).
7. Si-Cheng Jung and V. Srinivasan, Oxid. Met., **33**, 481 (1990).
8. A.M. Huntz, Materials Science forum, **43**, 131 (1989).
9. E. Schumann, J.C. Yang, Oxid. Met., **46**, 37 (1996).
10. L. Hanyi and W. Fuhui, Mat. Sci. Eng. **A123**, 123 (1990).
11. H.G. Jung and K.Y. Kim, Oxid. Met., **46**, 147 (1996).
12. A.S. Khanna and C. Wasserfuhr, Mat. Sci. Eng. **A120**, 185 (1989).
13. D.H. Lee, "The Effect of Yttrium on Corrosion Behavior of NiAl Intermetallic Compound in the Molten Carbonate Salt" Hanyang University (1998).
14. J.K. Tien and F.S. Pettit, Metall. Trans., **3**, 1578 (1972).
15. E.R. Hwang, D.H. Lee, S.J. Kim and S.G. Kang, Korean J. Mater. Res., **8**(8), 685 (1998).