

MCFC 양극측에서 Al-Cr 피복 스테인레스강 분리판의 내식성 평가

이민호* · 윤재식 · 배인성 · 윤동주** · 김병일*** · 박형호†

희유금속소재연구소, *광양대학 제철금속공학과
한려대학교 신소재공학부, *순천대학교 재료금속공학과

Evaluation of Corrosion Resistance on Al-Cr Coated Stainless Steel Separator for MCFC at Anode Side

M. H. Lee*, J. S. Yoon, I. S. Bae, D. J. Yoon**, B. I. Kim*** and H. H. Park†

Korea Research Institute of Rare Metals, Suncheon, 540-742, Korea

*Dep. of Metallurgical Eng., Kwangyang College, Kwangyang, 545-800, Korea

**Dep. of Advanced Material Eng., Hanlyo Uni., Kwangyang, 545-800, Korea

***Material Science & Metallurgical Eng., Suncheon Nat. Uni., Suncheon, 540-742, Korea

(2003년 1월 9일 받음, 2003년 2월 17일 최종수정본 받음)

Abstract In order to evaluate the corrosion resistance at the anode side separator for molten carbonate fuel cell, STS316 and SACC-ST316 (chromium and aluminum were simultaneously deposited by diffusion into STS316 austenitic stainless steel substrate by pack-cementation process) were applied as the separator material. In case of STS316, corrosion proceeded via three steps ; a formation step of corrosion product until stable corrosion product, a protection step against corrosion until breakaway occurs, a advance step of corrosion after breakaway. Especially, STS316 would be impossible to use the separator without suitable surface modification because of rapid corrosion rate after formation of corrosion product, occurs the severe problem on stability of cell during long-time operation. Whereas, SACC-ST316 was showed more effective corrosion resistance than the present separator, STS316 due to the intermetallic compound layer such as NiAl, Ni₃Al formed on the surface of STS316 specimen. And it is anticipated that, in order to use SACC-ST316 alternative separator at the anode side, coating process, which can lead to dense coating layer, has to be developed, and by suitable pre-treatment before using it, very effective corrosion resistance will be achieved.

Key words separator, molten carbonate fuel cell, pack-cementation process, corrosion resistance

1. 서 론

1839년 영국의 W.Grove경이 고안한 이래 많은 연구자들에 의해 개발이 진척된 연료전지는 그간 Gemini 및 Apollo 우주 계획 등 주로 군사용 및 우주 항공용 등에 한정되어 있다가, 70년대 이후 심각한 에너지난과 환경 오염 문제가 대두되면서 대규모 발전 및 소규모 지역발전, 운송수단, 동력원의 이용목적으로 연구가 이루어지고 있다. 이 중 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell:MCFC)는 600~650°C의 고온에서 작동되므로 백금 촉매를 사용하지 않고 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장점 외에도 연료로 수소, 일산화탄소, 메탄등을 사용할 수 있어 연료의 다양화라는 측면등 차세대 연료전지로서 관심을 갖고 있는 분야이다. 그러나 이러한 많은 장점을 지닌 MCFC를 실용화 및 상업화하기 위해서는 분리판(separator)의 부식성과 NiO cathode의 용해문제를 해결해야 한다.^{1,2)}

특히 본 연구에서 수행하고자 하는 분리판은 MCFC

실용화시 각 단위전지(unit cell) 사이에 삽입되는 전지구 성요소로서, 전지 작동시 고온 용융염 전해질과 음극 및 양극가스의 서로 상이한 분위기에 놓여지게 됨에 따라 음극 및 양극측에서 심한 부식현상을 보이는 문제점이 있다.³⁻⁵⁾ 현재 분리판의 부식성을 해결하기 위한 많은 연구가 새로운 합금재의 개발⁶⁾ 및 표면개질 방법들⁷⁾에 걸쳐 광범위하게 연구되고 있으나, 아직까지 내식성이 우수한 대체재료를 찾지 못하고 비록 안정성과 부식성에 문제점이 있기는 하나 상용 오스테나이트 스테인레스강을 분리판으로 널리 사용하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 현재 MCFC 분리판으로 널리 사용되고 있는 오스테나이트계 스테인레스강 중 STS316 강과 상용 STS316강에 Al과 Cr이 동시확산 피복된 SACC-ST316강(Simultaneous Aluminizing-Chrominzing Coated - STS316 : SACC-ST316)을 분리판으로 사용하여, MCFC 작동조건하에서 상용 분리판과 SACC시험편들의 상호 내식성을 평가하고, 원소들의 거동 및 부식 진행과정을 조사함으로써 차후 분리재로서 가능성 여부를 검토하기 위해 본 연구를 수행하였다.

†E-Mail : ta-park@orgio.net

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시험편은 현재 MCFC용 분리판으로 널리 사용되고 있는 오스테나이트계 스테인레스강 중 STS316강(C: 0.06, Si: 0.66, Mn: 0.92, P: 0.02, S: 0.005, Ni: 10.48, Cr: 16.82, Mo: 2.04, Fe: bal, wt%)의 판상시험편을 10×10×1(t) mm로 절단하여 아세톤으로 초음파 세척 후 사용하였다. SACC-ST316강은 상기와 같은 화학조성을 갖는 STS316강에 화학증착법 (Chemical Vapor Deposition : CVD)의 일종인 pack cementation 공정을 적용하여, Al과 Cr을 동시에 확산피복⁸⁾하여 제작하였다. Al과 Cr의 동시확산 피복시 pack조성은 모합금으로 80Cr-20Al을 25wt%, 활성제로서 NH₄Cl를 2wt%, 충전제로 α-Al₂O₃를 73wt% 사용한 2-step coating cycle을 적용하였다.

한편 분리판은 전지 작동시 음극 및 양극측에서 서로 다른 가스 분위기하에 놓여지게 됨에 따라 상이한 부식 현상을 보이는 문제점이 있다.^{3,5)} 따라서 본 실험에서는 상기와 같이 준비된 상용 STS316강과 SACC-ST316강 시험편들의 양극측에서 상호 내식성을 평가하기 위해, MCFC작동조건인 전해질 단독 조건하에서 실험을 행한 EE (Electrolyte Environment)와 전해질 존재하에서 양극 분위기인 연료가스 (H₂: CO₂= 60 : 40 vol%)를 60 cc/min을 주입시키면서 실험을 행한 EFE (Electrolyte and Fuel Gas Environment)로 구분하여 실험을 하였다. 전해질 조성은 Li₂CO₃와 K₂CO₃를 공정점 조성인 62 : 38 mol%로 하여, 실험에 사용하기에 앞서 불밀에서 2시간 동안 혼합 분쇄된 전해질을 시험편이 침적될 수 있도록 400 mg/cm²로 하여, 650°C에서 480시간까지 실험을 진행하였다.

실험이 종료된 후, 내식성측정 시험편은 18% NaOH와 3% KMnO₄용액에서 4시간 동안 boiling한 후, 증류수로 세척하여 10% 구연산암모늄에서 수분 침적 후 수세 및 아세톤 세척 과정을 거쳐 전해질 및 부식 산물을 완전히 제거한 후, 무게감량을 3회 반복 측정된 평균값으로 부식정도를 산출하였다. 한편 부식 투과면에서의 원소들의 거동 및 화학조성에 대해서는 시험편에 남아 있는 염을 5% H₂SO₄용액에서 수초 침적 후 제거한 후, SEM(Scanning Electron Microcopy, HITACHI X-650) 및 EPMA(Electron Probe X-ray Analysis)를 이용하여 관찰하였으며, 부식산물들의 형성과정을 알아보기 위해서 부식층 표면 및 부식산물들에 대해서 XRD (X-ray Diffraction, RIGAKU D/max-III type)분석을 Cu target, 40 kV, 30 mA에서 scanning speed를 4°/min의 조건으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SACC-ST316강의 피복특성

Fig. 1은 상용 STS316강에 화학증착법의 일종인 pack cementation 공정을 적용하여 얻어진 SACC-ST316강

시험편의 피복특성을 보여주는 SEM사진이다. Al과 Cr의 동시확산 피복시 pack조성은 모합금으로 80Cr-20Al을 25wt%, 활성제로서 NH₄Cl를 2wt%, 충전제로 α-Al₂O₃를 73wt% 사용하여, 기상확산과 균일한 고상확산을 유도할 수 있는 2-step coating cycle⁸⁾을 적용하였다. 그림에서 보는 것처럼 확산피복층은 전형적인 외층(A)과 내부확산층(B)의 2층으로 구성되었으며, 내부확산층내에는 미세석출상들이 균일하게 분산되었음이 관찰된다. 저자 등은 앞선 연구에서 확산피복층내 형성된 외층은 주로 NiAl 및 Ni₃Al상으로 구성되어 있는 반면, 내부확산층내 균일하게 분산되어 있는 미세석출상들은 ξ-Cr₃Al₈상으로 보고한 바 있다.⁸⁾ Fig. 2는 상기 피복조건에서 얻어진 SACC-ST316강 시험편의 회절결과를 나타낸 것으로 확산피복층내 형성된 외층은 주로 NiAl과 Ni₃Al 금속간화합물로 구성되어 있으며, 소량의 FeAl₂, Fe₃Al 및 FeCr상들도 포함되어 있음이 확인된다.

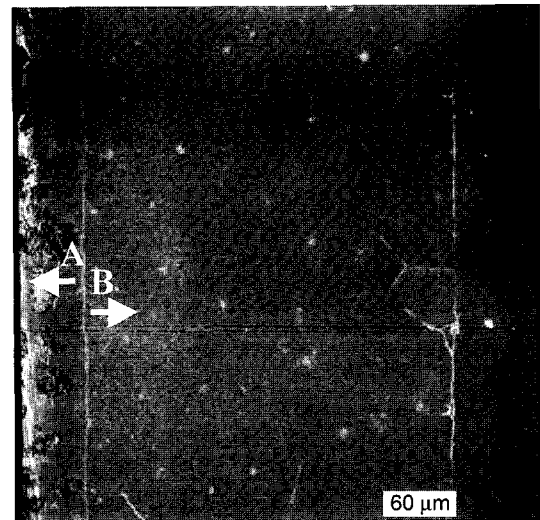


Fig. 1. SEM-EPMA of SACC-ST316 coated with 80Cr-20Al masteralloy and 2wt% NH₄Cl activator at 2-step coating cycle.

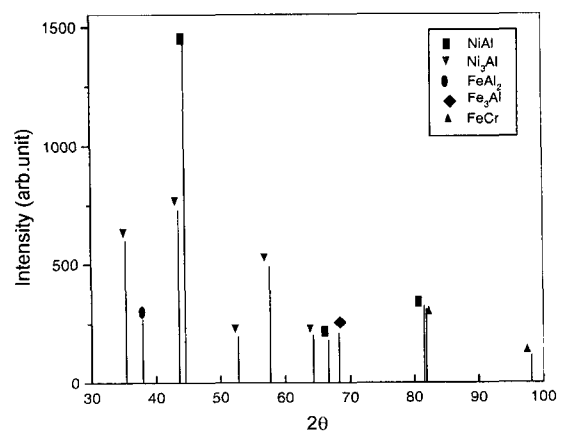


Fig. 2. X-ray diffraction peaks of SACC-ST316 coated with 80Cr-20Al masteralloy and 2wt% NH₄Cl activator at 2-step coating cycle.

한편 오스테나이트계 스테인레스강에 Al의 확산피복을 연구한 Bangru와 Rapp⁹⁻¹¹⁾ 등은 확산피복 층내 외층을 오스테나이트(γ) 기지조직보다 내식성이 우수한 β -NiAl층으로, 내부확산 기지조직은 bcc 페라이트(α)로 보고하였다. 또한 그들은 내부확산층에 존재하는 섬유상형태의 조대석출상들은 Ni 함량이 높은 β -NiAl상으로, 내부 확산층내 페라이트 기지속의 미세석출상은 잠정적으로 NiAl로 결론지은 반면, 조대석출상인 β -NiAl상 안에 존재하는 작은 석출상들을 γ -Ni₃Al상으로 보았다. 사실 이러한 외층과 내부 확산층의 계면으로부터 기지를 향해 섬유상 형태로 발달되는 조대석출상들은 균일한 고상확산을 저지시킬 뿐 아니라 피복깊이를 제어하기 때문에 분산시킬 필요가 있다. 그러나 본 실험의 경우 확산피복층내 섬유상형태의 조대석출상들은 발견되지 않았는데, 이는 기상확산과 균일한 고상확산을 유도할 수 있는 2-step coating cycle을 적용하였기 때문으로 사료된다.

3.2. 부식속도

Fig. 3은 MCFC작동조건인 용융염 전해질 단독 존재 하인 EE 및 용융염 전해질과 양극가스가 동시에 존재하는 EFE조건하에서 상용 STS316강과 SACC-ST316강 시험편들의 단위면적당 부식감량을 양대수 그래프로 나타낸 그림이다. 상용 STS316강 시험편의 경우, EE 및 EFE조건하에서 모두 부식속도는 크게 3단계로 나누어져 진행되었다. 즉, EE조건하에서 STS316강 시험편의 부식속도의 경우, I단계인 2시간까지는 부식산물 형성단계로서 전해질과 시험편의 빠른 부식으로 인해 급격한 부식속도가 진행되어 기울기는 0.82정도이나, II단계에서는 I단계에서 형성된 부식산물의 보호피막 작용으로 기울기는 0.25로 감소하였다. 그러나 보호피막 이후인 III단계에서는 기울기가 약 0.64로서 부식속도는 다시 급격히 증가하였고, 48시간 뒤 전체적인 부식감량도 약 6.6 mg/cm²에 달하였다. 이처럼 초기단계에서 시험편들의 급격한 부식속도는 내식에 효과적인 Cr이 에민화온도 구역인 650°C에서 Cr₂₃C₆를 형성하여 주위에 Cr고갈 영역을 형성시킴으로서 부식이 증가되는 것¹²⁾으로 사료된다. 또

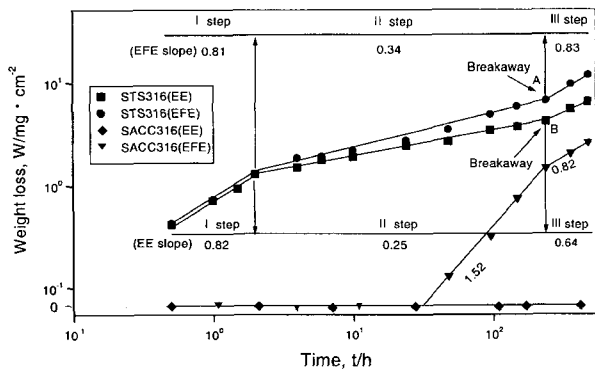


Fig. 3. The weight loss per unit area of STS316 and SACC-ST316 as a function of time at the electrolyte condition(EE) and electrolyte/(H₂ + CO₂) condition(EFE).

한 부식속도가 시간의 경과와 더불어 완만하여지는 것은 일반적인 고온 산화거동에서처럼 부식산물이 안정 부식층을 형성하여 부식에 대해 보호피막 작용을 하므로 부식속도를 억제하는 것으로 생각된다. 그러나 안정 부식층의 보호피막 작용도 극심한 부식환경인 고온 용융염에 장시간 노출됨에 따라 240시간 이후에서는 B에서처럼 보호파괴(breakaway)가 일어나면서 부식속도는 다시 증가되고 있다.

한편 EFE조건하에서 STS316강 시험편의 부식속도는 부식산물 형성단계인 I단계, 2시간까지는 기울기가 약 0.81로서 EE조건하에서 보인 0.82와 유사하게 진행되었으나, 보호파괴가 일어나는 240시간까지의 부식억제 단계에서부터는 부식속도 기울기가 0.34로서 EE조건에 비해 상당히 증가된 값을 보여주고 있다. 이러한 부식속도 기울기 값(0.34)은 분리판이 극심한 산화분위기에 노출되는 음극측에서 나타난 0.29에 비해서도 빠른 속도이다.¹³⁾ 특히 보호파괴 이후인 부식진행 단계인 III단계에서는 기울기가 0.83을 보임으로서 EE에서의 0.64 및 음극측의 0.71에 비해 급격한 부식속도를 나타냈을 뿐 아니라 480시간 뒤 전체적인 부식감량도 11.9 mg/cm²로서 EE조건에 비해 상당히 증가되었다. 따라서 위와 같은 MCFC 운전조건하에서 얻어진 전체적인 부식속도 및 부식량을 미루어 볼 때, 장시간 전지작동시 양극측에 노출되는 분리판의 경우 급격한 부식으로 인해 안정성에 심각한 문제가 대두될 것으로 판단된다. 이러한 결과는 MCFC 조건하에서 분리판의 부식성에 대한 연구를 실시하였던 Maru,¹⁴⁾ Yokokawa¹⁵⁾ 등의 연구 결과와도 일치하고 있다.

반면, SACC-ST316강 시험편의 경우 480시간 부식시험 뒤에도 EE조건하에서 부식감량은 전혀 나타나지 않았으며, EFE조건하에서도 480시간 부식시험 뒤 부식감량은 2.63 mg/cm²로 STS316강에서 나타난 11.9 mg/cm²에 비해 훨씬 우수한 내식성을 보여주고 있다. 이는 STS316강 시험편의 경우, 부식산물의 형성이 용융염 전해질과 전해질/시험편 접촉계면으로 확산된 원소들의 결합에 의해서 진행^{5,13)}되나, SACC-ST316강 시험편의 경우, 상용 STS316강 표면에 Al과 Cr을 동시에 확산피복 시킴으로서, 3-1절에서 언급하였던 것처럼 시험편 표면부에 형성된 NiAl, Ni₃Al 등의 금속간 화합물층이 효과적인 내식성을 부여하기 때문으로 사료된다. 그러나 비록 EFE조건하에서 SACC-ST316강 시험편들의 내식성이 상용 STS316강 시험편에 비해 우수하게 나타났으나 48시간 이후부터 부식이 진행됨이 관찰되었다. 이는 Fig. 1에서 보듯, SACC-ST316강 시험편 표면의 치밀하지 못한 외층사이로 부식이 진행되기 때문으로 사료된다.

따라서 이러한 부식속도를 고려해 볼 때, 상용 STS316강을 적절한 표면처리 없이 MCFC 분리판으로 사용할 경우, 보호파괴 이후 급격한 부식속도로 인하여 장시간 사용하기는 어렵다고 사료되는 반면, SACC시험편의 경우 표면에 형성된 NiAl, Ni₃Al 등의 금속간 화합물층으

로 인해 EE 및 EFE 조건하에서 매우 우수한 내식성을 부여하리라 판단된다. 특히 SACC-ST316강을 양극측 분리재로 사용시 보다 치밀한 외층을 형성시킬 수 있는 피복공정의 개선과 피복재 표면에 적절한 처리를 실시한다면 더욱 효과적인 내식성을 부여할 수 있으리라 판단된다.

3.3. 부식거동 및 원소분석

Fig. 4는 EFE조건에서 부식시간에 따른 STS316강 시험편의 부식정도와 원소들의 거동을 살펴보기 위해 시험편 횡단면을 따라 SEM-EPMA를 실시한 사진이다. 부식 초기단계인 1시간 시험편 (a)에서는 Fe, Cr, Ni원소들이 전해질/시험편 접촉부위로 확산하였음이 관찰된다. 그러나 시간이 경과함에 따라 96시간 시험편인 (b)에서는 전해질/시험편 접촉부위인 α 영역에서는 부식산물 형성영역

으로서 Fe가, 부식산물/기지계면인 β 영역에서는 부식 방어영역으로서 Cr, Ni이 부하게 형성되어 있다. 이는 부식 초기단계에서 전해질/시험편 접촉부위로 확산되었던 Fe, Cr, Ni원소들 중 Fe가 전해질과 우선적으로 반응하여, α 영역에서는 Fe를 함유하는 부식산물을 형성하고, Cr과 Ni은 표면 확산에 의해 기지내로 분산되었음을 보여준다. 또한 240시간 시험편인 (c)에서는 부식산물이 시험편 기지계면에서 박리되려는 현상(A)이 발생되어, 240시간 이후에 부식산물은 시험편에서 떨어져 나갈 것으로 예상된다. Fig. 5는 480시간에서 STS316강 시험편내 원소들의 거동과 점유영역을 보여주는 결과이다. 원소들의 거동 및 점유영역은 부식산물 형성영역(α 영역)에서는 주로 Fe가, 부식산물/기지계면인 부식방어 영역(β 영역)에서는 Cr이, 그리고 Ni은 시험편 가장 안쪽(γ 영역)과 Cr이 결핍된 영

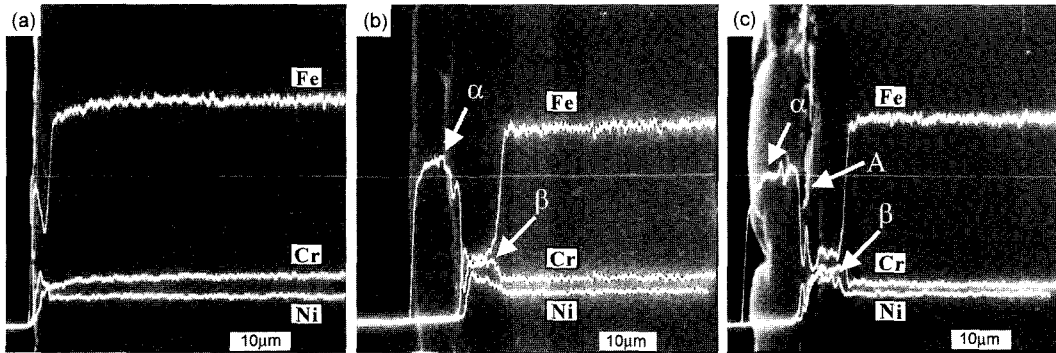


Fig. 4. SEM cross-sectional image and EPMA of STS316 at the H₂ + CO₂ condition (EFE). (a) 1 hr (b) 96 hrs (c) 240 hrs

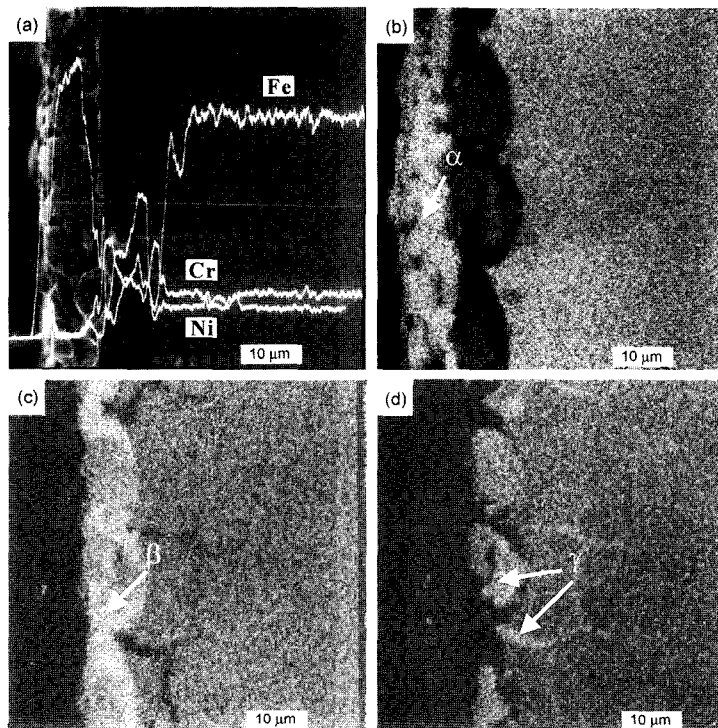


Fig. 5. SEM cross-sectional image and EPMA of STS316 at the H₂ + CO₂ condition (EFE) for 480hrs. (a) image and line-analysis (b) Fe map (c) Cr map (d) Ni map

역에서 부하계 나타나고 있다. 따라서 이러한 원소들의 거동으로 미루어 볼 때 EFE 조건하에서 부식산물은 Fe를 함유하는 화합물일 것으로 추측할 수 있다.

시간에 따른 부식깊이는 96시간 시험편에서 15 μm 정도로 용융염전해질 단독조건 및 음극측에서 노출되는 분리판의 경우와 비슷한 깊이를 보인 반면, 240시간에서는 약 20 μm 정도로 MCFC, 240시간 부식시험 조건에서 최고 깊이를 보였다. 또한 480시간 시험편에서는 Fig. 5(a)에서 보여 주 듯 부식깊이는 약 20 μm 정도이나 이는 부식산물이 240시간 이후에 시험편에서 박리(Fig. 4(c)-A)된 후에 부식이 진행된 결과이며, 따라서 전체 부식깊이를 고려해 보면 약 30 μm 정도이다. 이러한 시간에 따른 부식깊이는 3-2절의 부식속도 결과에서 보 듯, 초기단계인 부식산물 형성단계인 I 단계에서 부식속도 기울기가 0.81로서 EE조건의 0.82와 비슷하나 II, III 단계에

서의 기울기가 각각 0.34, 0.83으로서 EE조건의 0.25, 0.64에 비해 급격히 증가되었던 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 이러한 부식양상으로 미루어 볼 때, 양극측에서 분리판은 부식산물이 형성된 이후 급격한 부식이 진행되어 STS316강을 적절한 처리없이 장시간 분리판으로 사용하기는 어려울 것으로 판단된다. Fig. 6은 480시간 부식시험 뒤 시험편내 원소들의 농도분포를 보여준 결과로서, α 영역인 부식산물 형성영역에서 Fe가 90wt%, β 영역에서 Cr은 입계에서 50wt%, 입내에서 32wt% 정도로 입계, 입내 모두 기지조성보다 높은 수치이다. 또한 Ni은 β 영역에서 입내는 23wt% 정도이며, 입계에서는 13wt% 정도로서, EFE 조건하에서 부식산물은 Fe를 함유하는 화합물일 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 7은 EFE조건에서 480시간 부식시험된 얻어진 SACC-ST316강 시험편의 부식정도와 원소들의 거동을

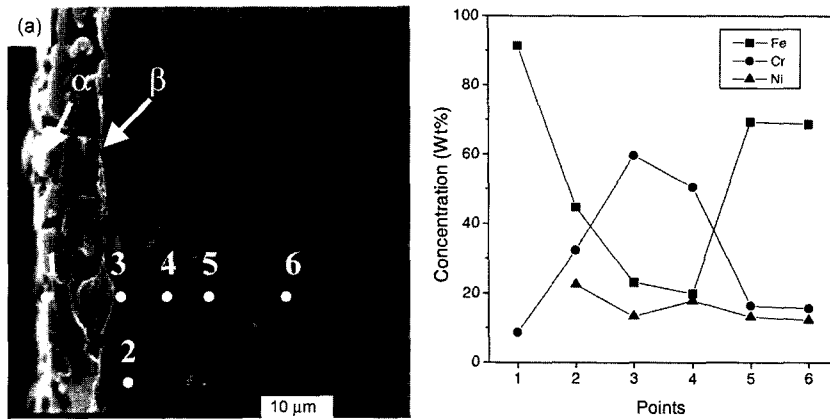


Fig. 6. SEM cross-sectional image and points(a), concentration profile along to the cross-sectional image(b) of STS316 at the $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ condition (EFE) for 480 hrs.

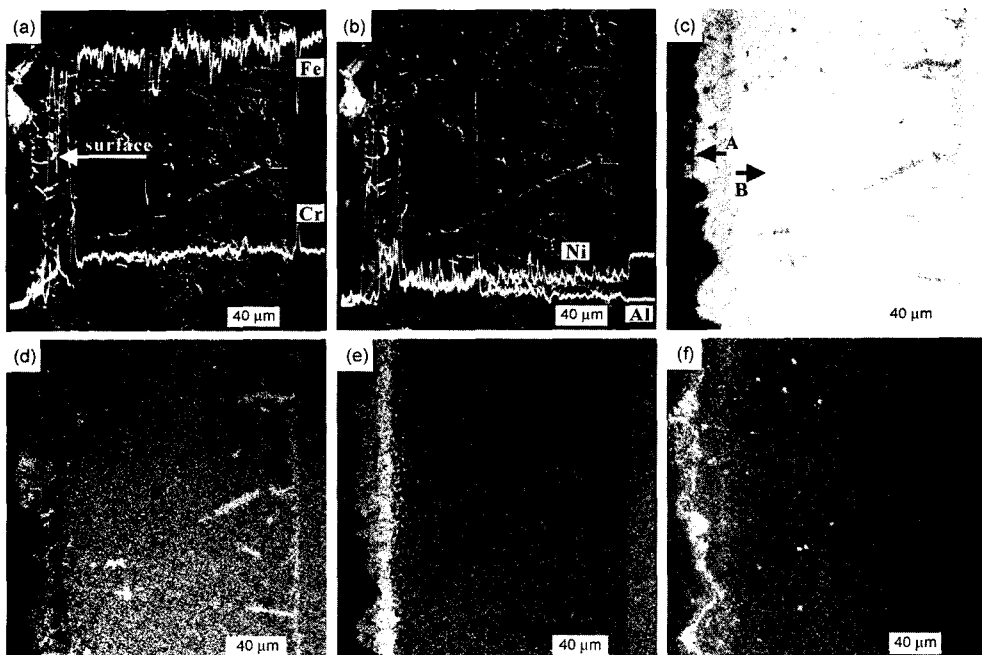


Fig. 7. SEM-EPMA of SACC-ST316 at the $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ condition (EFE) for 480hrs. (a) Fe, Cr line-analysis (b) Al, Ni line-analysis (c) Fe map (d) Cr map (e) Ni map (f) Al map

살펴보기 위해 시험편 횡단면을 따라 SEM-EPMA를 실시한 사진이다. 시험편내 피복층 형태는 부식시험을 실시하지 않은 SACC-ST316강 시험편(Fig. 1)에서와 같이 외층(A) 및 내부 확산층(B)의 2층이 공존하였으며, Fe, Cr원소들 역시 시험편 전역에 걸쳐 균일하게 분포되었고, Ni과 Al은 시험편 표면부위에서 약간 부할뿐 피복층 내에서 고른 거동을 나타냈다. 또한 시험편의 부식양상을 고려해 볼 때, 상용 ST316강 시험편(Fig. 4,5)에 비해 훨씬 우수한 내식성을 보여주었다. 이는 SACC-ST316강 시험편의 경우, 앞서 3.1절에서 언급하였듯이 시험편 표면부위에 형성된 NiAl, Ni₃Al등의 금속간 화합물층이 부식에 더욱 효과적인 보호피막 작용을 하는 것으로 판단된다. 특히 480시간 부식시험 뒤, 시험편 내 피복층 형태에 있어서도 부식시험을 실시하지 않은 SACC-ST316강(Fig. 1) 시험편 보다 오히려 우수한 피복특성을 보이는데, 이는 SACC-ST316강 시험편이 MCFC작동조건인 650°C의 고온에서 장시간 노출이 됨에 따라 피복층내에서 균일한 고상확산이 진행되었기 때문¹³⁾으로 사료된다. 그러나 전해질/시험편 접촉계면에서 약간의 부식 흔적이 관찰되는데, 이는 Fig. 1에서 보듯, SACC-ST316강 시험편 표면의 치밀하지 못한 외층사이로 부식이 진행되기 때문으로 생각된다. 따라서 SACC-ST316강의 경우, EFE의 환원성 분위기하에서는 비록 상용 ST316강보다 내식성은 우수하나 전지의 장시간 작동시 불균일한 피복층사이로 부식이 진행됨으로 미루어 보아, SACC-ST316강을 양극측 분리재로 사용하기 위해서는 피복공정의 개선과 더불어 치밀한 외층을 형성시킬 수 있는 적절한 전처리를 실시한다면 더욱 효과적인 내식성을 부여할 수 있으리라 판단된다.

3.4. 부식산물의 상변화

Fig. 8은 EFE조건하에서 상용 ST316강 시험편들의 시간에 따른 부식산물 형성과정을 보여주는 회절결과이다. 1시간 부식시험 후 얻어진 시험편(a)에서는 오스테나이트계 스테인레스강의 전형적인 회절상인 Cr₁₉Fe₇Ni₁₁과 부식산물로서 LiFe₅O₈, LiFeO₂상이 존재하고 있음이 확인된다. 반면 96시간 시험편인 (b)에서는 LiFeO₂ 회절상이 주를 이루는 것으로 미루어 볼 때, 부식 초기단계에서 형성된 LiFe₅O₈ 부식산물이 시간 경과됨에 따라 LiFeO₂ 부식산물로 변형되는 것으로 생각된다. 또한 이러한 LiFeO₂ 부식산물은 시간이 증가되면서도 여전히 존재함으로써 ST316강의 경우, EFE조건에서 최종 부식산물은 LiFeO₂임을 알 수 있다. 이러한 회절결과들은 앞서 측정된 SEM-EPMA의 결과로부터 전해질/시험편 접촉부위의 부식산물 형성영역이 Fe로 구성되어있던 결과와 잘 일치한다.

Fig. 9는 EFE조건하에서 SACC-ST316강 시험편의 480시간 부식시험 뒤 얻어진 회절결과이다. 전체적인 회절결과는 부식시험을 실시하지 않은 SACC-ST316강 시험편에서와 거의 유사한 NiAl 및 Ni₃Al상이 주된 회절

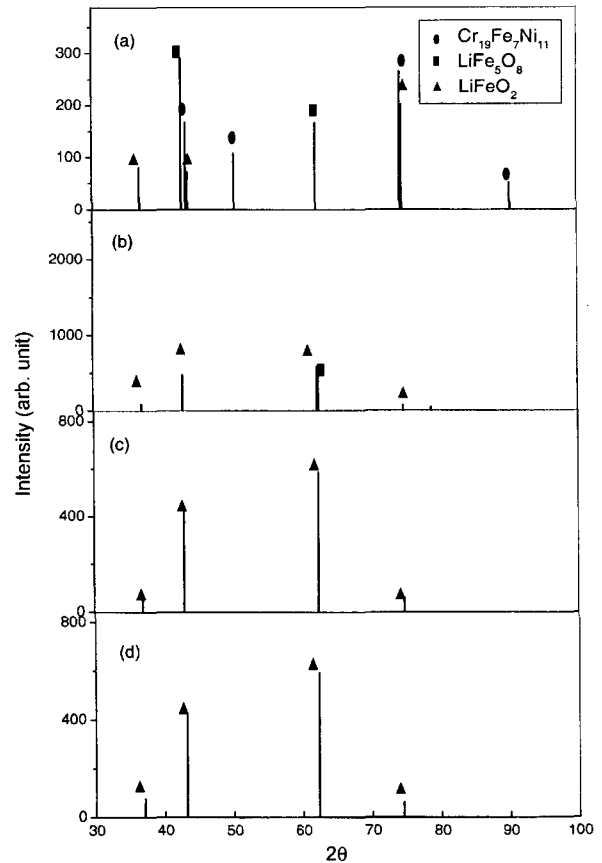


Fig. 8. X-ray diffraction peaks of STS316 at the electrolyte/(H₂ + CO₂) condition(EFE). (a) 1 hr (b) 96 hrs (c) 240 hrs (d) 480 hrs

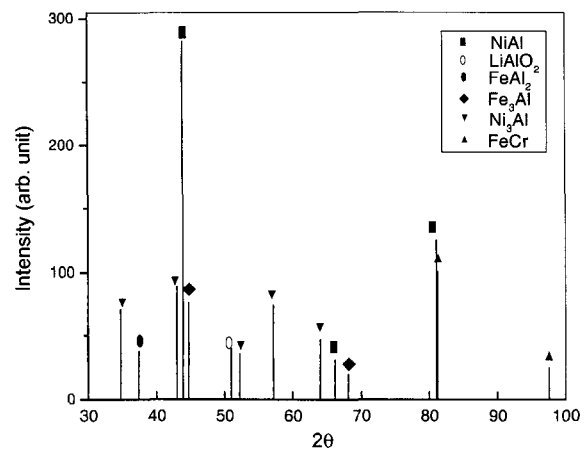


Fig. 9. X-ray diffraction peaks of SACC-ST316 at the electrolyte/(H₂ + CO₂) condition(EFE) for 480 hrs.

상이었으나, 부식산물로서 미세 회절상인 LiAlO₂상이 존재함으로써 미루어 보아 부식산물은 LiAlO₂인 것으로 추정된다. 따라서 MCFC 작동조건인 EFE에서 부식산물들에 대한 회절결과를 볼 때, 상용 ST316강의 경우 부식 초기단계에서는 비록 부식속도가 느리게 진행되나, 극심한 부식환경인 고온 용융염과 양극가스 분위기하에서 장시간 노출됨에 따라 LiFeO₂ 부식산물을 형성하면서 부

식은 급격히 진행되어 전지의 안정성에 악영향을 미칠 것으로 사료된다. 반면 SACC-ST316강 시험편의 경우는 표면부위에 형성된 NiAl, Ni₃Al 등의 금속간 화합물층이 전해질과 시험편내 원소들의 결합을 효과적으로 차단하므로서 우수한 내식성을 나타냈다. 그러나 비록 SACC-ST316강이 상용 ST316강에 비해 우수한 내식성을 보여주나 시험편내 불균일한 확산 피복층이 존재할 경우, 장시간 전지작동시 전지의 안정성에 문제점이 대두될 것으로 사료된다. 따라서 SACC-ST316강을 양극측 분리재로 사용하기 위해서는 더욱더 치밀한 외층을 형성시킬 수 있는 피복공정의 개선과 적절한 전처리를 실시한다면 향후 대체 분리판으로서 유용할 것으로 판단된다.

4. 결 론

MCFC 분리판으로 ST316강과 ST316강에 Al과 Cr이 동시확산 피복된 SACC-ST316강을 사용하여, 양극측에서 분리판의 내식성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ST316강의 경우, 부식 진행과정은 LiFeO₂ 안정부식산물이 형성되기까지의 부식산물 형성단계와 안정 부식산물 형성 후 보호파괴가 일어나기까지의 부식 억제단계 및 보호파괴 이후의 부식 진행단계의 3단계 과정을 경유하며 진행하였다.

2) ST316강은 고온 용융염 및 양극가스 분위기 하에서 부식초기단계에서는 비교적 느린 부식속도를 보이나, 부식산물형성 후에는 급격한 부식속도를 보임으로서 장시간 전지작동시 안정성에 심각한 문제점이 대두되었으며, 480시간 부식시험 뒤 부식감량은 11.9 mg/cm²를 나타냈다.

3) SACC-ST316강의 경우, 표면에 형성된 NiAl, Ni₃Al 등의 금속간 화합물층의 효과적인 내식 작용에 의해 480시간 부식시험 뒤 부식감량은 2.63 mg/cm²를 나타냈다.

4) 최종 부식산물은 ST316강의 경우 LiFeO₂인 반면, SACC-ST316강에서는 LiAlO₂상이었다.

5) 전체적인 부식양상을 고려할 때, 상용 ST316강에 비해 SACC-ST316강이 매우 우수한 내식성을 보였으며, 특히 SACC-ST316강 표면에 치밀한 외층을 형성시킬 수 있는 피복공정의 개선과 적절한 처리를 실시한다면 더욱 효과적인 내식성을 부여할 수 있으리라 판단된다.

참고문헌

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook". Van Nostrand Reinhold, NEW YORK (1989).
2. H. H. Park, C. I. Jang, H. S. Shin and K. Y. Lee, Korean J. of Chem. Eng., **13**(1), 35 (1996).
3. C. Y. Yuh, Corrosion, **9-13**, 267 (1987).
4. H. H. Park, M. H. Lee and K. T. Lee, Korean J. of Mat. Research, **8**(6), 571 (1998).
5. H. H. Park, S. Goto, S. Aso, K. T. Lee and Y. Komatsu, J. of the Soc. of Mat. Eng. for Resources of Japan, **10**(2), 18 (1997).
6. Koseki, Kazao, Japan, PAT. NO 8900654 (1989).
7. Development of MCFC Power Plant Technology, General Electric Co., Final Report to U.S. Dept. of Energy, DE-ACO2-80ETI70198 (1983).
8. H. H. Park, K. T. Lee and H. S. Shin, Oxi. of Metals, **50**(5/6), 377 (1998).
9. N. V. Bangaru and R. C. Krutenat, J. Vac. Soci. Technol., **132**, 806 (1984).
10. N. V. Bangaru and R. C. Krutenat, NATO ASI Ser., **85**, 427 (1984).
11. R. A. Rapp, D. Wang and T. Weisert, High Temperature Coating, 131 (1987).
12. H. H. Park and K. T. Lee, J. Corros. Soc. of Korea, **22**(4), 213 (1993).
13. H. H. Park, M. H. Lee and S. Goto, J. of the Japan Ins. of Metals, **65**(1), 45 (2001).
14. H. C. Maru, "Stability of Iron and Nickel Base Alloys in MCFC", NACE 85 (1985).
15. H. Yokokawa, N. saka, Proc. 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, AZ, 152 (1990).