$LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금의 구조 및 산화거동

전광선, 송락현*, 신동열*, 조중열
아주대학교 전기전자공학부, *한국에너지기술연구소 연료전지연구팀

Structure and Oxidation Behavior of the $LaCrO_3$-dispersed Cr alloys

Kwang-Sun Jeon, Rak-Hyun Song*, Dong-Ryul Shin*, J. Jo
Aju Univ., Dept. of Electricity & Electronic Engineering *Koera Institude of Energy Research

Abstract -In order to reduce or avoid oxidation problem at operation the interconnects in SOFCs have so far mostly been made of ceramic material. It has high chemical stability both under cathode and anode condition, relatively thermal expansion coefficient that matchs that of electrolyte material YSZ. But this material shown rather weak in the low oxygen atmosphere and thermal shock, and it has lower mechanical strength than alloys. To avoid these problems one may consider to use metals or alloys as materials for interconnects. Metallic interconnects are advantageous because of their high thermal and electronic conductivities. But it has some problems, Those are high thermal expansion and oxidation at high temperature in air. To solve these problems in the interconnection material in this study, $LaCrO_3$-dispersed Cr alloys for metallic interconnector of SOFC have been investigated as a fuction of $LaCrO_3$ content in the range of 5 to 25 vol.%. The Cr alloy were prepared by mixing Cr and $LaCrO_3$ powders in high-energy ball mill for 48h and by sintering under Ar atmosphere with 5vol.% H_2 for 10h at 1500℃. The alloys had a relative density of 95% and above. The Cr alloys in composed of two kind of small $LaCrO_3$ and large Cr particles. As the $LaCrO_3$ content increased, the Cr particle size decreased but the $LaCrO_3$ particle size remained contant. Also the oxidation tests show that the $LaCrO_3$-dispersed Cr is very resistant to oxidation in air. These results means that $LaCrO_3$-dispersed Cr is a useful material for metallic interconnect of planar SOFC.

1. 서 론

평판형 SOFC에서 연결재는 단전지간의 전기적 연결과 가스 분리판의 역할을 한다. 연결재는 반드시 산화 및 환원성 분위기에서 화학적 안정성, 높은 전기 전도도, 전해질과 비슷한 열팽창 계수, 높은 기계적 강도, 우수한 제조성, 그리고 가스 밀폐성을 가져야 한다[1]. 현재 연결재로 적용되고 있는 재료는 크게 세라믹인 $LaCrO_3$계 산화물과 내열 금속재료로 구분된다. 란타늄 크로마이트($LaCrO_3$)계 재료는 지금까지 평판형 SOFC의 세라믹 연결재로 사용되어 왔으나 금속과 비교해 보면 제조성, 가공성과 기계적 강도와 같은 기계적 성질이 좋지 않다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 가공성이 우수한 내열 금속을 연결 재료로 사용하려는 시도가 눈에 띄게 나타나고 있으며 금속은 세라믹보다 열 전도도가 높아서 스택의 온도 구배를 낮출 수 있다는 점이 또다른 장점으로 지적되고 있다[2]. 그러나 금속계의 경우에는 고온에서의 내열성 및 내산화성이 낮다는 단점이 있다. 최근에 작은량의 산화물을 금속에 첨가하여서 합금 재료의 내산화성을 개선시키려는 연구가 이루어져 왔다. 특히 연료전지의 에너지 효율을 극대화하기 위한 작동 온도의 증가는 필연적으로 고온 재료의 표면 손상을 가속화하기 때문에 표면의 고온 내산화성이 고온 연결재의 유효 수명을 결정하는 중요한 인자가 된다[3-4]. 이러한 관점에서 Cr 합금이 매우 유망한 것으로 여겨지고 있다. 따라서 본 연구에서는 세라믹 재료로 구성되어 있는 고체 산화물 연료전지의 스택에 금속 연결재의 사용이 필수적임을 판단하고, 또한 종래의 금속 연결재 문제점을 해결하기 위하여 $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금을 연구하였다. 제조공정을 통해 얻어진 $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금 시편 구조를 확인하기 위하여 상대밀도, 미세조직 및 조성분포등 소결특성을 조사하였고, 각 시료의 열팽창 및 내산화 거동을 조사하였다. 이를 근거로 연결재로서 갖추어야할 요소들에 대한 적합성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

2.1.1 시편 제작

$LaCrO_3$ 분말은 일반적으로 세라믹 분말 제조 방법으로 제조된다. 시작 재료인 La_2O_3와 Cr_2O_3 분말을 이용하여 $LaCrO_3$의 시작분말을 제조하였다. La_2O_3가 물과 반응하여 La수화물을 형성시키기 때문에 제습된 공간에서 La_2O_3와 Cr_2O_3를 동일 몰비로 밀 jar에 넣고 PVB(polyvinyl buthyral)와 IPA(isopropyl alcohl)를 첨가한 후 48시간 밀링을 실시한 후, 이 혼합물을 건조시킨 후 대기중 1100℃에서 5시간 하소시켜 $LaCrO_3$ 분말을 제조하였다. 이때 $LaCrO_3$ 형성반응은 $La_2O_3+Cr_2O_3 \rightarrow 2LaCrO_3$ 와 같다. 반응 후 생성된 $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금분말의 제조는 제조된 $LaCrO_3$ 시작 분말과 Cr 분말을 밀jar에 넣고 용매와 소량의 결합제를 첨가한 후 가속 볼밀로 48시간 밀링을 실시한 후, 혼합물을 건조한 후 분쇄하여 $LaCrO_3$가 분산된 Cr합금 분말을 제조하였다. 제조된 $LaCrO_3$가 분산된 Cr합금분말은 다시 미세하게 분쇄한후 100MPa로 지름 25mmφ의 성형 원형몰드를 이용하여 양축가압 성형법으로 가압하여 φ25mm×3mm의 시편 pellet을 제조하였다. 그리고 지르코니아 도가니에 시편 pellet을 놓고 소결시 발생되는 크롬 금속의 산화를 방지와 소결성을 좋게 하기위하여 수소가 5% 포함된 Ar가스 조건에서 소결 프로그램에 의해 1500℃까지 60℃/hr의 승온 속도로 승온한 후 소결 온도에서 10시간 유지하고 실온까지 100℃/hr의 속도로 냉각하였다. 이상의 공정을 통하여 원료 분말로부터 최종 소결체까지의 과정을 그림 1에 공정도로 나타내었다

2.2 특성 측정

직경 25mm인 성형 몰드로 제작한 시료를 전술한 소결공정에 따라서 소결시킨 시편을 저속 다이아몬드 회전톱을 사용하여 직육면체로 절단하였다. 절단된 시편은 먼저 SiC 연마지를 이용하여 연마한 후에 알루미나 분말(1μm, 0.3μm)과 다이아몬드 페이스트(0.25μm)를 사용하여 경면 연마하고 나서 아세톤과 에칠 알콜로 15분간 초음파 세척하고 건조시킨 후에 특성 시험에 사용하였다.

2.2.1 소결 밀도 측정

외관상의 밀도측정을 위해 마이크로 미터와 마이크로 벨런스를 사용하였으며, 각 길이는 7회 측정하고 최대, 최소값을 제외한 나머지 5개의 평균을 외형 길이의 측정값으로 선정하였다. 외형 길이로 부터 시편의 부피를 계산하고 측정된 무게로 나누어 측정 소결 밀도를 구하였다.

2.2.1 X선 회절 분석

본 연구에서 제조한 분말과 시편의 결정상을 조사하기 위하여 $LaCrO_3$의 분말과 $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금의 시편을 XRD으로 분석하였다. 합금의 경우에는 표면의 균일성을 위하여 분석 전에 1μm 정도로 표면을 연마했다.측정 조건 Cu Kα(λ=1.5405Å), Ni filter, 30KV, 20mA에서 실시하였으며, 일반적 분석은 2θ=20°~70°의 범위에서 실행하였다. X-선 회절분석 결과는 JCPDS 자료와 비교 분석하였다.

2.2.1 미세구조 및 조성분석

제조된 시편 및 산화층의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 특히 시편 제조 후 $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금의 분산 정도 및 La, Cr 등 원소분포를 알아보기 위해 SEM 및 EDAX를 이용하여 분석하였다. 산화되지 않은 시편과 산화된 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하였다. 이때 시편 표면에 충분한 전도성을 부과하기 위하여 금 코팅을 실시하였다. 각 시편의 표면 및 산화층의 화학 성분을 EDAX을 이용하여 분석하였다.

2.2.1 고온 산화 시험

Cr 합금의 산화특성을 조사하기 위해 반복 산화시험(Cyclic oxidation test)과 등온 산화시험(Isothermal oxidation test)을 실시하였다. 반복 산화시험은 허용 최고 온도가 1800℃인 Box형 전기로를 이용하여 실시하였다. 그림 2와 같이 반복 산화 온도 프로그램에 의해 1100℃까지 137℃/hr의 승온 속도로 승온한 후 1100℃ 온도에서 20시간 유지한 후 실온까지 137℃/hr의 속도로 냉각하는 것을 1 주기로하여 12 주기를 실시하였다. 각 주기별로 무게 감량을 오차범위 0.001 mg / cycle인 오차범위 0.001mg인 microbalance로 측정하였다. 등온 산화시험은 장시간 동안에 시료를 산화시켜 등온 산화시험의 효과를 얻고자 그림 3과 같이 1000℃에서 500시간, 1000시간, 1500시간, 2000시간 동안 500시간대별로 공기 분위기에서 시료를 산화시켜 등온 산화 거동을 조사하였고 또한 각 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

2.2.1 열팽창 측정

온도구간 25~1000°C에서의 열팽창을 Dilatometer로 측정하여 전해질, 8YSZ와 비교하였다. 열팽창 측정은 질소 분위기에서 실시하였고 소결된 시편이 1500℃의 열특성을 지니고 있기 때문에 열팽창 측정온도 범위에서 유효한 실험자료를 얻기 위해 3번의 열사이클을 실시한 후 열팽창 시험을 수행하였다.

3. 결 론

고체산화물 연료전지에 적용할 수 있는 금속 연결재를 개발하기 위해 Cr 금속에 $LaCrO_3$를 부피비로 5% - 25%로 첨가한 $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금의 여러 가지 특성들을 조사하였으며, $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금 구조 및 산화 거동이 연결재 요구조건에 적합한 금속 연결재임을 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. Cr 합금은 수소가 함유된 Ar 분위기, 1500℃에서 10시간 소결하여 제조하였으며, $LaCrO_3$을 부피별로 첨가하여 소결한 Cr합금의 상태 밀도는 모두 95% 이상을 보여주었다.

2. 소결된 Cr 합금의 XRD 분석 결과, 소결 후 Cr 합금은 Cr 금속과 $LaCrO_3$가 분산된 상으로 구성되어 있었으며, 소결후 Cr 금속과 $LaCrO_3$ 입자사이에는 다른 새로운 상이 형성되지 않았다(그림 4). $LaCrO_3$ 함량별 소결된 Cr 합금의 미세조직을 분석한 결과, 그림 5와 같이 $LaCrO_3$ 함량에 관계없이 모든 Cr 합금은 큰 Cr 금속 입자와 작은 $LaCrO_3$ 입자로 구성되어 있었다. 소결 후 $LaCrO_3$ 입자는 Cr입자의 입계에 존재함을 알 수 있었다. $LaCrO_3$ 함량이 감소함에 따라 $LaCrO_3$ 입자 크기는 변하지 않았으나 Cr 입자크기는 증가하였다. 이것은 Cr 합금의 소결은 Cr 입자와 입자사이의 치밀화와 입자의 조대화에 의해 일어나는 것을 의미하며, Cr 금속 입계에 존재하는 $LaCrO_3$는 Cr 입자의 소결시 입자의 성장을 억제시킨 것으로 판단된다. 즉 Cr 입자의 성장시 입계의 이동 및 결정의 재배열이 일어나는데 이때 $LaCrO_3$ 입자는 Cr 입자의 이동을 방해하여서 Cr 입자의 성장을 억제 하여서 Cr 입자의 크기가 작게 된다.

3. $LaCrO_3$가 분산된 Cr합금을 2000시간 동안 산화실험을 실시하였으며, $LaCrO_3$ 함량이 10, 15, 20 vol.%일 때도 매우 우수한 내산화성을 나타내었다(그림 6). 이 값보다 $LaCrO_3$ 함량이 높거나 낮을 때 내산화성은 감소하였다. 이것은 La 함량에 따른 산화층의 조성분포와 미세구조의 차이에 기인한 것으로 판단된다. $LaCrO_3$가 분산된 Cr 합금을 연료전지의 연결재로 사용하기 위해서는 10~20 vol.%의 $LaCrO_3$이 첨가되어야 함을 알 수 있었다.

4. Cr 합금의 평균 열팽창계수는 약 11.0×10^{-6}m/m·K의 값을 나타내었으며, $LaCrO_3$가 분산된 Cr합금의 열팽창 거동과 8YSZ의 열팽창이 거의 일치하고 있다. 모든 $LaCrO_3$ 함량 변화범위에 있어 연결재의 요구조건인 $(10.5\pm0.5)\times10^{-6}$m/m·K를 충분히 만족시킴을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] K. Kordesch, G. Simader, " Fuel Cells and Their Applications", VCH Publishers, Inc., New York, NY, p. 52, 1996.

[2] K. Mori, H. Miyamoto, K. Tkenobu and T. Matsudaira, Proc. 5th Intern. Sym., on SOFCs, U. Stimming., S. C. Singhal., H. Tagawa., W. Lehert (eds.), vol.97-40, pp. 1301-1305, 1997.

[3] M. Janousek, W. Köck, M. Baumgärtner, H. Greiner, "Development and Processing of Chromium Based Alloys for Structural Parts in SOFCs" Proc. 5th Intern. Sym., on SOFCs, U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehert(eds.), P.V. 97-18. pp. 1225-1233, 1997.

[4] D. Das, M. Miller, H. Nickel, K. Hilpert, "Chromium Evavolation from SOFC Interconnector Alloys and Degradation Process by Chromium Transfort", Proc. 1st Eur. SOFC Forum, European Fuel Cell Group(eds.), vol. 2, pp. 903-713, 1994.

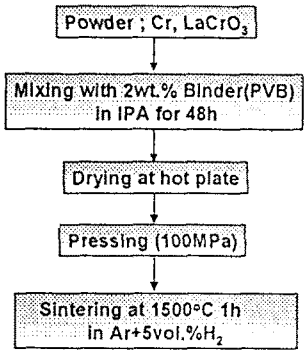

Fig. 1 Manufacturing process of $LaCrO_3$-dispersed Cr alloys

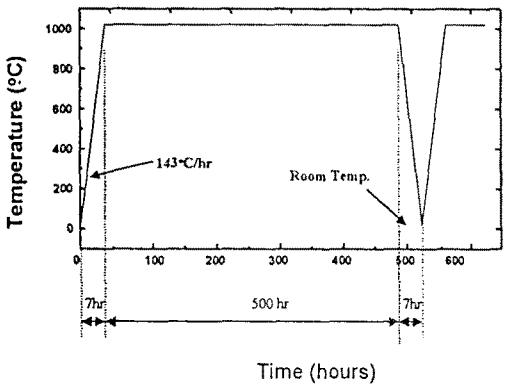

Fig. 2 Thermal pattern of cyclic oxidation test

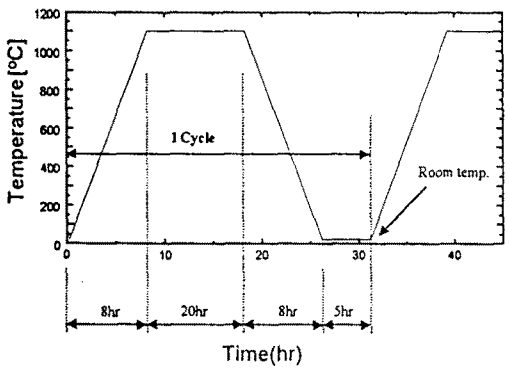

Fig. 3 Thermal pattern of Isothermal oxidation test.

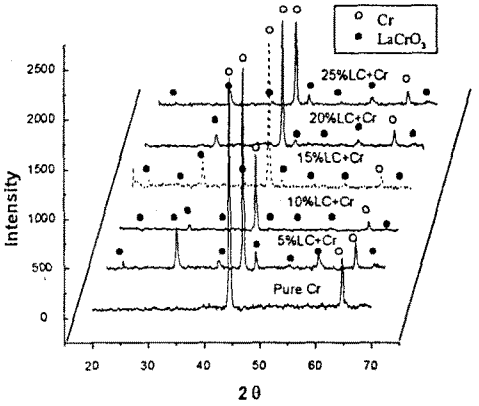

Fig. 4 XRD patterns of $LaCrO_3$-dispersed Cr alloys as a function of volume fraction of $LaCrO_3$.

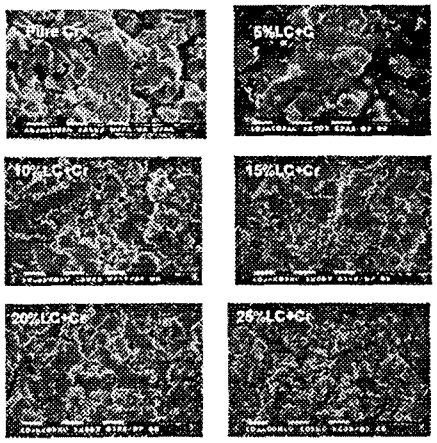

Fig. 5 Microstructures of $LaCrO_3$-dispersed Cr alloys.

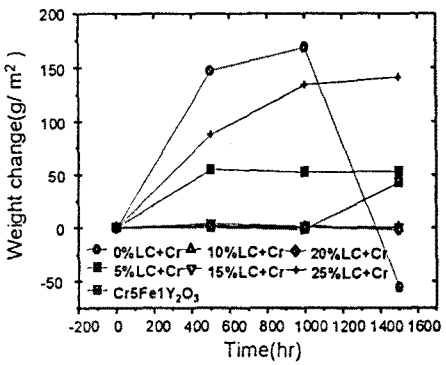

Fig. 6 Isothermal oxidation test result in air at 1000℃ (500hr/1cycle).