

## Creep 저항성이 향상된 Ni-Cr anode의 미세조직 형성 mechanism 및 구조 안정성에 관한 연구

A study on formation mechanism of a microstructure and on morphological stability of a Ni-Cr anode improved creep resistance

정도원, 이인성, 이덕열, 임희천\*

고려대학교 재료공학과, 한국전력 전력연구원\*

### 요약

Ni-10wt.%Cr green sheet를 불활성분위기로 900°C까지 승온시킨 다음 부분산화 ( $P_{H_2}/P_{H_2O}=10^{-2}$ ) 후 1100°C에서 3시간 환원처리를 시키는 소결공정으로 Ni-Cr 고용체 기지 주변에 작은  $Cr_2O_3$  알갱이가 고르게 분포하는 anode(Anode Sintered in Partial oxidation - Reduction atmosphere; ASPR)를 제조하였으며, creep 변형률이 2.8%로서 미세구조에 따른 creep 특성의 비교를 위해 기존의 환원분위기에서만 소결시킨 anode(Anode Sintered in Reduction atmosphere only; ASR)의 11%보다 우수한 creep 저항성을 나타내었다.  $Cr_2O_3$  알갱이가 분산된 미세구조는 부분산화 시 Cr과 Ni의 산화속도 및 환원속도의 차이로 인해 형성되는 것으로 사료되며, creep 전·후 ASPR 시편의 SEM 및 기공률 분석결과 매우 안정적으로 그 형상 및 구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 ASPR 시편의 전기전도도는 약  $1.5 \times 10^6$  S/m로서 기존 ASR 시편의 전기전도도와 유사함을 알 수 있었다.

### 1. 서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)용 anode의 경우 장시간 운전 시 하중에 의한 압력과 소결에 의해 두께 수축 및 기공구조의 변형을 일으키는 creep 문제가 수반된다.

따라서 본 연구에서는 Ni-10wt.%Cr green sheet를 부분산화 및 환원처리 시킴으로써 작은  $Cr_2O_3$  알갱이가 고르게 분산된 미세구조를 갖는 시편을 제조하여 고용강화 및 분산강화의 효과를 복합적으로 보고자 하였으며, 이러한 미세구조를 형성하는 mechanism을 해석하고자 하였다. 또한 환원처리만 시킨 시편을 제조하여 미세구조에 따른 creep 저항성을 비교하고, creep 전·후의 구조적 안정성과 전기전도도의 비교도 수행하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는 Ni-10wt.%Cr green sheet를 Fig. 1에 나타낸 과정에 따라 tape casting법에 의해 제조하였다. Green sheet 제조에 사용된 Cr분말은 습식 볼밀을 통해 Ni 분말의 크기와 유사한 3~4 $\mu$ m의 크기로 분쇄한 후 사용하였다. 소결공정은 부분산화 후 5N  $H_2$  분위기에서 환원처리 시키는 것을 기본으로 하였으며, 미세조직에 따른 creep 특성의 비교를 위해서 기존의 환원분위기(5N Ar/일반  $H_2 = 90/10$  vol.%)에서만 소결하는 공정도 시도하였다. 부분산화를 통해 작은  $Cr_2O_3$  알갱이가 고르게 분산되도록 하기 위해서는 Cr이 Ni에 고용된

다음에 산화가 일어나도록 해야 할 것으로 생각되어 green sheet를 부분산화 온도인 900℃까지 6N Ar 분위기로 승온시켰고,  $P_{H_2}/P_{H_2O}=10^{-2}$  분압 조건에서 2.5시간 동안 부분산화를 수행하였다.

상분석은 X선 회절분석(Geigerflex, DMAX-II A)을 통하여 확인하였고, FE-SEM(Hitachi 6300)으로 미세구조를 관찰하였다. 고르게 분산된 제2상의 정성분석과 상변화 mechanism을 해석하기 위해서 AES(Physical Electronics PHI-680) 분석을 수행하였다. 또한 전극의 기공율은 Archimedes법(ASTM, C373-72)을 이용하여 측정하였고, 기공분포는 mercury porosimeter(Autopore III 9410)를 사용하여 측정하였다. Creep 거동은 MCFC의 작동온도인 650℃와 수소분위기 하에서 공기 실린더로 100psi의 압력을 유지하면서 100시간 동안 측정하였다. 시편의 두께 변화는 변위탐침(Marpos, AH250)을 사용하여 측정하였다. 제조한 시편의 전기전도도는 DC 4 probe법을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 가) 미세조직 분석 및 형성 mechanism

먼저 미세구조에 따른 creep 특성의 비교를 위해 기존의 환원분위기에서만 1시간 동안 소결시킨 anode(Anode Sintered in Reduction atmosphere only; ASR)를 제조하였고, XRD 및 SEM 분석결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 이 시편에는 Ni-Cr 고용체와 함께  $Cr_2O_3$ 가 존재하며, Ni-Cr 고용체 기지 주변에  $Cr_2O_3$ 로 생각되는 큰 알갱이들이 등성등성 분포하는 것을 확인할 수 있다. Cr의 산화는 본 실험에서 사용한 일반  $H_2$ 에 존재하는 미량의  $H_2O$  및  $O_2$ 에 의해 일어난 것임을 알 수 있었다[1]. 일반적으로 Cr이 첨가된 anode의 경우, 큰 알갱이의  $Cr_2O_3$ 가 형성된 경우에는 creep 저항성이 낮아질 뿐만 아니라 전해질과 반응하여  $LiCrO_2$ 를 형성함으로써 미세기공을 생성시키는 것이 가장 큰 문제로 알려져 있는데, ASR 시편의 경우 이런 문제점을 피해갈 수 없을 것으로 생각된다. 따라서  $Cr_2O_3$ 에 의한 creep 저항성은 유지하면서 미세기공의 생성을 억제하기 위해 작은 알갱이 모양의  $Cr_2O_3$ 를 형성시키고자 하였다.

우선 Ni-Cr 고용체를 얻고자 900℃까지 불활성 분위기인 6N Ar 분위기로 승온시키고, 다음으로 900℃에서 2.5시간 동안 부분산화를 시킨 후, 1100℃에서 3시간 동안 환원처리한 anode(Anode Sintered in Partial oxidation - Reduction atmosphere; ASPR)를 제조하였다. 이 시편의 XRD 및 SEM 분석결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었는데 Ni-Cr 고용체와  $Cr_2O_3$ 가 함께 존재하지만 ASR 시편과는 달리  $Cr_2O_3$ 로 생각되는 작은 알갱이들이 Ni-Cr 고용체 기지 위에 고르게 분포하고 있는 모습을 관찰할 수 있다. 작은 알갱이들의 정성분석을 위해 AES 표면분석을 시행하였고, Fig. 6에 분석결과를 나타내었다. Ni-Cr 고용체 기지에 알갱이가 형성되지 않은 부분(①번 지점)과 Ni-Cr 고용체 기지에 알갱이가 형성된 부분(②번 지점)에 대한 성분 분석결과, 지점 ①에서는 Cr의 피크가 나타나지 않았으나 지점 ②에서는 Cr과 O의 피크가 관찰되었다. 결과적으로 Ni-Cr 고용체 기지에 분산되어 있는 작은 알갱이들이  $Cr_2O_3$ 임을 확인할 수 있었다.

ASPR 시편의 미세조직 형성 mechanism을 규명하기 위해서 먼저 부분산화가 끝난 직후

시편의 상 분석 및 미세조직에 대한 AES 분석을 수행하였다. 분석 시편은 2.5시간 동안 부분산화 시킨 직후 환원 또는 산화의 영향을 배제하기 위해 6N Ar 분위기로 온도를 하강 시켜서 제조하였고, Fig. 7과 Fig. 8에 XRD 분석결과와 AES 표면분석 결과를 나타내었다. 이 시편의 경우 Ni-Cr 고용체, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 공존하고 있으며, Ni-Cr 고용체 기지부분(①번 지점)과 Ni-Cr 고용체 기지를 덮고 있는 덩어리 부분(②번 지점)에 대한 표면 분석결과, 지점 ①에서는 Cr과 O의 피크가 대부분이고 Ni 피크도 미량으로 관측되었으며 지점 ②에서는 Ni과 O의 피크가 관찰되었다. Ni-Cr alloy 경우 Ni의 확산속도가 Cr에 비해 빠르다는 점[2]과 본 실험에서 사용한 분압조건에서 Cr의 산화속도가 빠르고 Ni은 미량 산화되는 분위기라는 점[3]을 고려해 볼 때, 부분산화 시 Ni에 고용되었던 Cr은 기지의 표면에서 빠르게 작은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이로 산화가 일어나고 Ni은 산화는 느리게 일어나지만 확산속도가 빨라서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이가 조밀하지 않은 부분에서 기지 외부로 확산되어 나오면서 산화가 되는 것으로 추측할 수 있다. 따라서 지점 ①과 ②에서 AES 깊이방향 분석을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었고, 예상했던 것과 같은 경향성을 얻을 수 있었다. AES 표면 및 깊이방향 분석결과를 근거로 Fig. 10의 미세조직 형성 모식도를 가정해 보았다. 즉, 부분산화 시 형성되는 작은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들은 조밀하게 형성되는 지점과 그렇지 않은 지점이 존재하게 될 것으로 생각된다. 특히 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들이 조밀하게 형성되는 지점은 Ni-Cr 고용체 network의 표면부위보다는 돌출부위 또는 neck부분에 주로 형성될 것으로 예상된다. NiO의 경우에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들이 조밀하게 존재하는 지점보다는 등성등성 존재하는 지점에서 기지외부로 확산되어 나올 것이다. 따라서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들이 조밀하게 존재하던 지역은 환원처리 시 주변에 미량으로 존재하던 NiO층이 Ni로 환원되면서 작은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들이 표면에너지를 줄이기 위해 어느 정도 응집이 일어날 것으로 예상할 수 있으며, NiO층이 외부로 덮고 있던 지역은 환원처리 후에 내부에 등성하게 존재하던 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들이 외부로 노출이 일어나게 되지만 확산거리가 멀어서 환원시간인 3시간 안에는 서로 응집이 일어나기 쉽지 않을 것으로 생각할 수 있다. 환원처리가 끝난 시편의 미세조직 결과를 관찰해보면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들이 몇 개씩 모여있는 모습과 개별로 존재하는 모습을 확인할 수 있는데 이는 위의 예상과 부합된다고 생각할 수 있다. 좀 더 명확한 규명을 위해 산화 영향을 배제한 상태에서 소결시간이 길어짐에 따라 미세구조의 변화가 어떻게 진행되는지를 확인하여 보았다. 1100℃ 환원분위기에서 3시간 유지한 후에 연이어 불활성 분위기로 소결시간을 달리한 시편의 SEM 사진을 Fig. 11에 제시하였는데, 소결시간을 증가시킬수록 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 알갱이들의 응집 현상이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

#### 나) Creep 특성 및 구조 안정성

ASR 시편의 경우 creep 변형률이 알갱이가 커서 11%로 나타났으나, ASPR 시편의 경우 2.8%의 creep 변형률을 나타내어 우수한 creep 저항성을 가짐을 알 수 있었다. 위 시편들의 creep 변형률 곡선을 각각 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. 또한 creep 전·후의 미세구조를 관찰한 SEM 사진을 Fig. 14 및 Fig. 15에 제시하였는데 ASPR 시편의 경우 형상이 그대로 유지되었으나 ASR 시편의 경우는 기공구조가 변형되었음을 확인할 수 있었다. Creep 전·

후의 기공률을 측정해 본 결과 ASPR 시편의 경우 기공률의 변화가 1% 미만이었으나 ASR 시편의 경우 상대적으로 기공률이 작음에도 불구하고 creep 후에 2%의 기공률 감소가 있었다. 결론적으로 부분산화-환원처리를 통해 작은 알갱이의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 고르게 분포된 미세구조를 형성시킴으로써 creep 저항성을 크게 향상시킬 수 있고 구조도 안정적으로 유지됨을 알 수 있었다.

#### 다) 전기전도도 및 기공분포

ASR 시편과 ASPR 시편 모두 약  $1.5 \times 10^6$  S/m의 전기전도도를 나타냈다. 또한 Fig. 16의 ASPR 시편과 ASR 시편의 기공분포에 따르면 두 경우 모두  $1\mu\text{m}$  미만의 미세기공은 생성되지 않았고 모두 평균 기공 크기는  $3\mu\text{m}$  정도로 anode의 평균 기공 크기인  $3\sim 6\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

1. 환원분위기에서만 소결시킨 Ni-10wt.%Cr anode의 경우 큰 알갱이 모양의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 형성으로 인해 creep 변형률이 11%로 크게 나타났으며, creep 후에도 약 2%의 기공률 감소가 일어났다.

2. 부분산화-환원처리를 시킨 Ni-10wt.%Cr anode의 경우 작은 알갱이 형태의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 분산된 미세구조를 얻을 수 있었으며, 이러한 미세구조는 Cr과 Ni의 산화속도 및 확산속도의 영향으로 제어되는 mechanism에 의해 형성되는 것으로 사료된다.

3. 부분산화-환원처리를 시킨 Ni-10wt.%Cr anode의 경우 creep 변형률이 2.8%로 우수한 creep 저항성을 나타내었다. 또한 creep 후에도 1%미만의 기공률 감소와 creep 전의 미세구조를 그대로 유지함으로서 구조적으로도 좀 더 안정적임을 알 수 있었다.

4. 본 실험에서 제조한 시편들의 전기전도도는 약  $1.5 \times 10^6$  S/m이고,  $3\sim 6\mu\text{m}$ 의 기공 크기를 가짐과 동시에 미세기공을 함유하고 있지 않으므로 MCFC anode로서 적합함을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. G. B. Kim et al., "Preparation of creep-resistant Ni-5wt.%Al anodes for molten carbonate fuel cells", *J. Power Sources*, **104** (2002) 181-189.
2. E. A. Brands and G. B. Brook, "Smithells Metals Reference Book", 7th ed., 13-53.
3. D. R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, (1981) p370

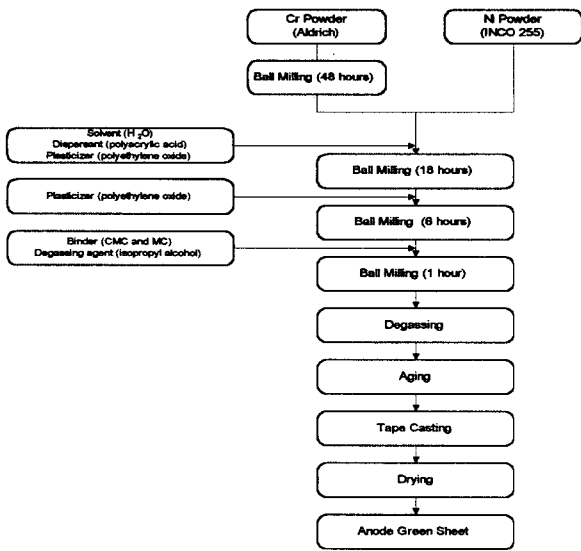


Fig. 1. The procedure for fabrication of a Ni-10wt.%Cr anode green sheet by tape casting.

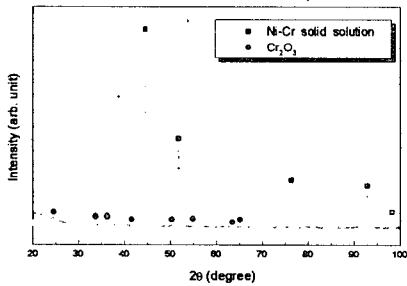


Fig. 2. XRD pattern for a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 1 hour in the atmosphere of 5N Ar/common H<sub>2</sub> = 90/10 vol%.(ASR)



Fig. 3. SEM micrograph of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 1 hour in the atmosphere of 5N Ar/common H<sub>2</sub> = 90/10 vol%.(ASR)

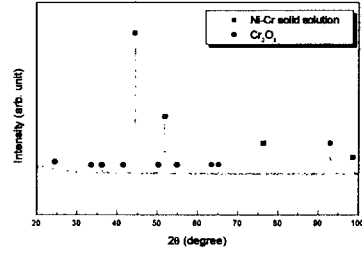


Fig. 4. XRD pattern for a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-2</sup>, subsequently at 1100°C for 3 hours in H<sub>2</sub> atmosphere and then cooled down to room temperature in H<sub>2</sub> atmosphere.(ASPR)

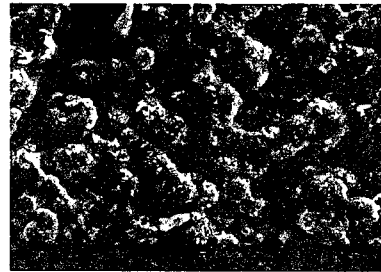


Fig. 5. SEM micrograph of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-2</sup>, subsequently at 1100°C for 3 hours in H<sub>2</sub> atmosphere and then cooled down to room temperature in H<sub>2</sub> atmosphere.(ASPR)

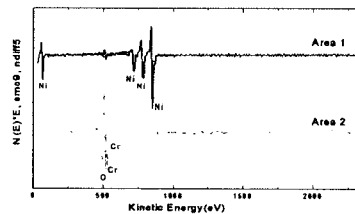


Fig. 6. Auger surface analysis of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-2</sup>, subsequently at 1100°C for 3 hours in H<sub>2</sub> atmosphere and then cooled down to room temperature in H<sub>2</sub> atmosphere.(ASPR)

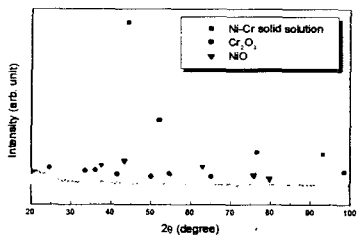


Fig. 7. XRD pattern for a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of  $P_{H_2}/P_{H_2O} = 10^{-2}$  and then cooled down to room temperature in Ar atmosphere.

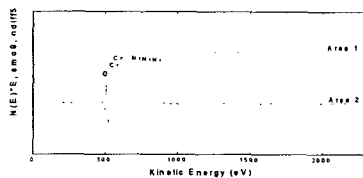
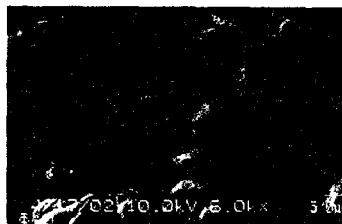


Fig. 8. Auger surface analysis of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of  $P_{H_2}/P_{H_2O} = 10^{-2}$  and then cooled down to room temperature in Ar atmosphere.

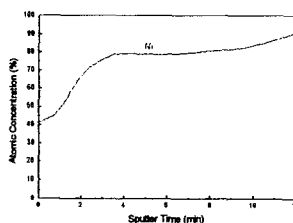
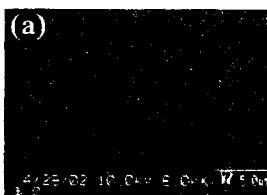
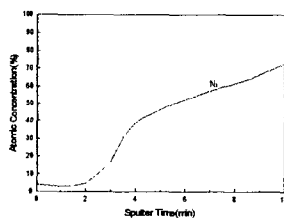
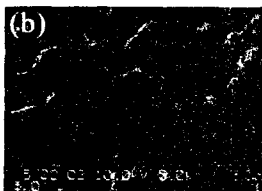


Fig. 9. Auger depth profiles for (a) matrix and (b) lump of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of  $P_{H_2}/P_{H_2O} = 10^{-2}$  and then cooled down to room temperature in Ar atmosphere.

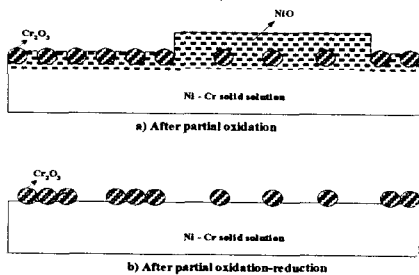


Fig. 10. A schematic diagram of a Ni-10wt.%Cr specimen after (a) partial oxidation and (b) partial oxidation-reduction.

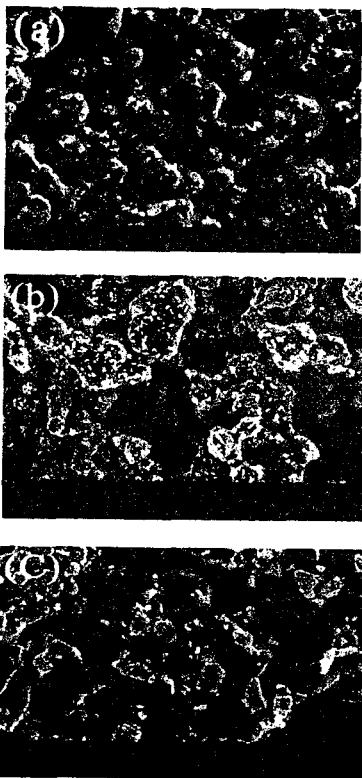


Fig. 11. SEM micrograph of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of  $P_{H_2}/P_{H_2O} = 10^{-2}$ , subsequently at 1100°C for 3 hours in  $H_2$  atmosphere, additionally (a) 0 hours, (b) 3 hours, and (c) 6 hours in Ar atmosphere and then cooled down to room temperature in  $H_2$  atmosphere. (ASPR)

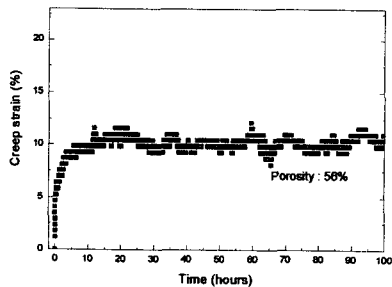


Fig. 12. Creep strain curve of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 1 hour in the atmosphere of 5N Ar/common  $H_2 = 90/10$  vol%. (ASR)

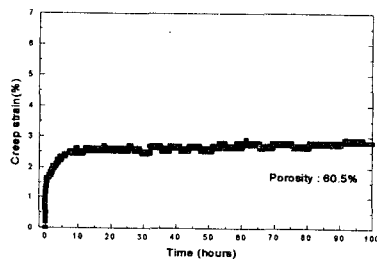


Fig. 13. Creep strain curve of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of  $P_{H_2}/P_{H_2O} = 10^{-2}$ , subsequently at 1100°C for 3 hours in  $H_2$  atmosphere and then cooled down to room temperature in  $H_2$  atmosphere. (ASPR)

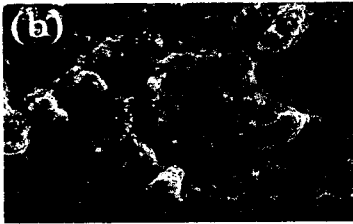


Fig. 14. SEM micrograph of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 2.5 hours in the atmosphere of  $P_{H_2}/P_{H_2O} = 10^{-2}$ , subsequently at 1100°C for 3 hours in  $H_2$  atmosphere and then cooled down to room temperature in  $H_2$  atmosphere; (a) before and (b) after creep test.(ASPR)

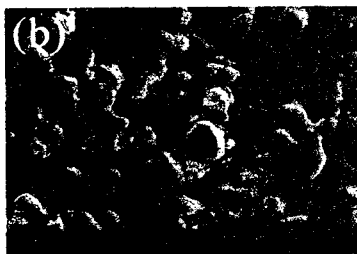


Fig. 15. SEM micrograph of a Ni-10wt.%Cr anode sintered at 900°C for 1 hour in the atmosphere of 5N Ar/common  $H_2 = 90/10$  vol%; (a) before and (b) after creep test.(ASR)

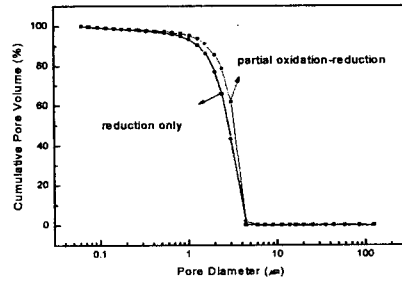


Fig. 16. Pore size distributions for the Ni-10wt.%Cr anodes prepared by partial oxidation-reduction and by reduction only.