

Ni-Al 고용체 및 Al 분말을 첨가하여 제조한 MCFC용 Ni-Al계 anode의 creep 특성에 관한 연구

A Study on creep properties of Ni-Al MCFC anodes fabricated by adding Ni-5wt.%Al alloy and Al powder.

이훈희, 이인성, 이덕열
고려대학교 재료공학부

1. 서론

본 연구실에서 INCO #255 Ni에 Al 분말을 첨가하고 부분산화-환원 소결공정을 이용하여 제조했던 Ni-5wt.%Al anode의 경우, 미세한 Al_2O_3 입자를 Ni 기지에 고르게 분산시킴으로써 2.3%의 creep 변형률을 얻을 수 있었다.[1] 부분산화-환원 공정에 의해 creep 저항성을 향상시킬 수 있었지만 부분산화 공정은 제어하기가 까다롭고 부분산화에 이은 환원 처리 과정이 바로 연결되어야 하므로 소결 시스템이 복잡해지는 단점이 있다. 이와 같은 공정 제어의 어려움과 시스템의 복잡성은 anode 제조 단가를 상승시키는 요인으로 작용하게 된다. 따라서 본 실험에서는 부분산화-환원 공정보다 경제적이고 간단한 환원분위기 소결만으로 Al 산화물에 의한 분산강화 효과를 이용하기 위해 Al 대신 Ni-5wt.%Al 고용체 분말을 사용하여 Ni-2.5wt.%Al anode를 제조하였다. 소결공정 중에 Ni-5wt.%Al 고용체 분말에 고르게 고용되어 있던 Al은 산화되어 작은 Al_2O_3 입자를 형성함으로써 부분산화-환원 공정에서의 분산강화 효과를 얻을 수 있을 것이라 생각된다. 또한 INCO #255 Ni과 Ni-5wt.%Al 고용체의 혼합물에 Al 분말을 추가로 첨가하여 Ni에 대한 Al의 고용한계 조성인 Ni-5wt.%Al anode를 제조하였다. 이 때 추가로 첨가된 Al 분말은 소결공정 중에 용융되어 일부가 Ni에 고용되었다가 일반수소에 들어있는 불순물에 의해 다시 산화되어 Ni 기지 표면에도 Al 산화물 입자를 형성할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 각 anode를 일반 수소 분위기에서 소결한 후 미세조직, 기공구조 및 상변화를 관찰하고, 그 결과를 바탕으로 미세구조 및 상변화가 anode의 creep 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 그 결과 Ni-2.5wt.%Al anode는 3.4%, Ni-5wt.%Al anode는 1.4%의 creep 변형률을 나타내었다.

2. 실험방법

INCO #255 Ni, Ni-5wt.%Al 고용체(KIST) 및 Al(High purity chemical company) 분말을 혼합하고 tape casting하여 anode green sheet을 제조하였고, 일반수소 분위기에서 소결하여 anode를 제조하였다. FE-SEM(Hitachi S-4700), EDX(Oxford) 및 XRD(Rigaku, Geigerflex DMAX-II A)를 사용하여 anode의 미세구조와 상을 확인하였고, 기공률은 Archimedes법(ASTM, C373-72)으로, 기공 크기 분포는 mercury porosimeter(Micromeritics, Autopore III 9410)로 측정하였다. Creep 실험은 air cylinder를 이용하여 100psi의 압력을 가하면서 100시간 동안 수행하였고, 이 때 displacement probe(Marpos,)

AH250)를 통해 anode의 creep strain 값을 실시간으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) Ni-2.5wt.%Al anode

INCO #255 Ni과 Ni-5wt.%Al 고용체 분말을 1:1의 무게비로 혼합하여 최종 조성이 Ni-2.5wt.%Al인 green sheet를 제조하고, 일반수소 분위기로 1100℃에서 2시간 동안 소결한 시편에 대한 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. XRD pattern에서 Ni의 주 peak이 순수한 Ni의 주 peak보다 저각 쪽에 위치하고 있고 또한 Al₂O₃ peak이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 Ni-5wt.%Al 고용체 분말에 존재하는 Al 중 일부는 일반수소에 불순물로 존재하는 O₂ 혹은 H₂O에 의하여 Al 산화물이 형성되고, 일부는 그대로 고용되어 있을 것으로 예상할 수 있다. Fig. 2에는 위 anode의 SEM 사진을 나타내었는데, Ni 분말들이 서로 소결되어 네트워크 구조를 이루고 있고 Ni-Al 고용체 분말로 생각되는 큰 덩어리들이 군데군데 존재하고 있으며, Al 산화물로 생각되는 흰 색의 입자들이 Ni 네트워크와 Ni-Al 고용체 분말들 표면에 등성등성 붙어 있는 것을 볼 수 있었다. 이는 anode에 존재하는 Al의 양이 충분치 않기 때문에 형성된 Al₂O₃ 입자들의 수가 적은 것으로 사료된다. 기공률과 기공 크기 분포를 측정한 결과 기공률은 57.3%를 나타냈으며, Fig. 3에 제시한 기공 크기 분포 곡선을 통해 anode의 평균 기공 크기는 3.3 μ m로서 MCFC anode로 사용하기에 적합할 것으로 생각된다. Fig. 4에는 creep 실험 결과를 나타내었는데, 3.4%의 creep 변형률을 나타내었다. 이는 기존에 본 연구실에서 Al 분말을 첨가하고 부분 산화-환원 공정을 통해 제조한 Ni-5wt.%Al anode의 creep 변형률 2.3%[1]보다 높은 수치지만, 소결 분위기의 경제성과 첨가한 Al의 양을 고려해 볼 때 비교적 우수한 결과라고 사료된다.

(2) Ni-5wt.%Al anode

Ni-2.5wt.%Al anode에 Al 분말을 첨가하면 소결 공정 중에 용융되어 Ni 기지내로 일부 고용되었다가 다시 기지 밖으로 빠져나오면서 산화되어 Ni 기지 표면에도 Al₂O₃를 형성하여 분산강화 효과를 증대시킬 뿐 아니라, Al 산화물 형성으로 인해 고온 작동 시 Ni의 소결을 억제하여 안정한 네트워크 구조를 유지할 수 있을 것이라 생각된다. 따라서 Ni-2.5wt.%Al anode에서 Ni-Al 고용체의 양은 고정하고 Al 분말을 첨가하여 Al의 고용한계 조성인 Ni-5wt.%Al인 green sheet를 제조하였다. 그리고 Ni-2.5wt.%Al anode와 동일한 조건에서 소결하여 anode를 제조한 후의 XRD 분석 결과와 SEM 사진을 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. XRD pattern에서 Ni-5wt.%Al anode 역시 Ni-Al 고용체와 Al₂O₃ peak가 존재하고 있는 것을 알 수 있지만, 미세구조 면에서는 Ni-2.5wt.%Al anode와는 상당히 다른 모습을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 순수한 Ni 분말들이 소결되어 네트워크 구조를 이루고 있는 것은 Ni-2.5wt.%Al anode와 비슷하지만, Ni-Al 고용체라고 생각되는 커다란 알갱이들 뿐 아니라 Ni 기지에도 흰 색의 작은 입자들이 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 흰 입자들과 Ni 기지 표면의 성분을 정성적으로 확인하기 위하여 beam size가 1 μ m인 EDX로 point 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었는데, 흰 알갱이들은

Al 산화물인 것으로 판단되며 네트워크를 이루고 있는 물질은 순수한 Ni인 것으로 확인되었다. 위 anode의 기공률을 측정한 결과 평균 60.5%로 Ni-2.5wt.%Al anode의 기공률보다 높게 나타났는데, 이는 추가로 첨가한 Al 분말이 산화되어 Ni 기지에 형성된 Al_2O_3 의 소결 억제 효과 때문인 것으로 판단된다. Fig. 8에 creep 실험 결과를 나타내었는데, 기공률이 60.6%인 시편의 creep 변형률이 1.4%로 기존 결과에 비해 상당히 향상된 creep 저항성을 나타내었다. 이는 예상했던 바와 같이 추가로 첨가한 Al에 의한 고용강화와 Al이 산화되어 형성된 Al_2O_3 에 의한 분산강화가 증대되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 creep 전후의 기공 구조의 안정성을 확인하고자 기공률을 측정한 결과 creep 후의 기공률이 55.8%로 감소하였고, 또한 creep 전후의 기공 크기 분포를 확인하여 그 결과를 Fig. 9에 제시하였는데 creep 전후의 기공 크기가 0.5~1 μ m 정도 작아진 것으로 나타났다. 이후 추가적인 실험을 통해 장시간 creep 시 기공률의 감소와 기공구조의 안정성에 대한 실험을 수행하여 확실한 원인과 그것을 통제할 수 있는 조건을 찾을 계획이다.

4. 결론

Ni-2.5wt.%Al anode의 경우, 부분 산화-환원 공정보다 경제적인 환원분위기에서 소결 시 형성되는 Al_2O_3 입자와 Ni-Al 고용체내에 고용되어 있는 Al에 의한 분산 및 고용 강화효과로 인해 3.4%의 creep 변형률을 나타내었고, Al 분말을 추가로 첨가한 Ni-5wt.%Al anode의 경우에는 Ni-Al 고용체 분말뿐 아니라 Ni 기지에도 Al_2O_3 가 형성되어 분산강화 효과가 증대되었고, 첨가한 Al의 양이 많아졌기 때문에 고용강화 효과 또한 증가되어 Ni-2.5wt.%Al anode보다 상당히 낮은 1.4%의 creep 변형률을 나타냄을 확인하였다. 앞으로 creep 시 anode의 기공 구조의 안정성 및 기공률 변화에 대한 연구를 수행할 계획이다.

참고 문헌

1. G.B. Kim, Y.J.Moon and D.Y.Lee, "Preparation of creep-resistant Ni-5wt.%Al anodes for molten carbonate fuel cells", *J. Power Sources*, 104, (2002) 181-189.

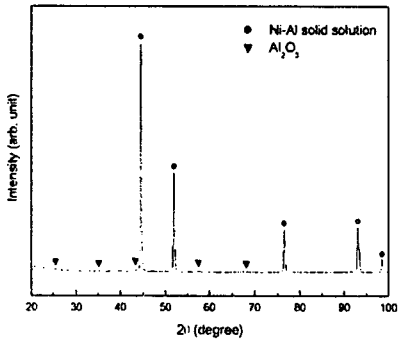


Fig. 1. XRD pattern of Ni-2.5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.



Fig. 2. SEM image of Ni-2.5wt.% Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.

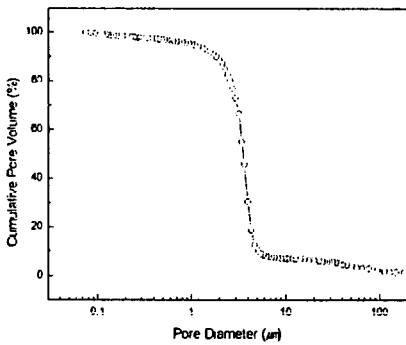


Fig. 3. Pore size distribution for Ni-2.5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.

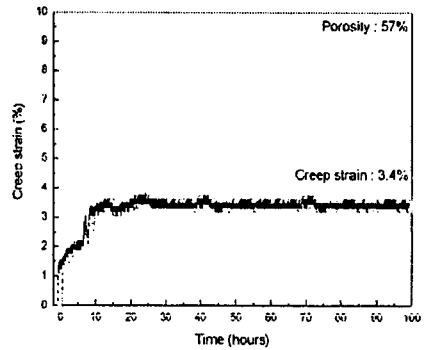


Fig. 4. Creep curve of Ni-2.5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.

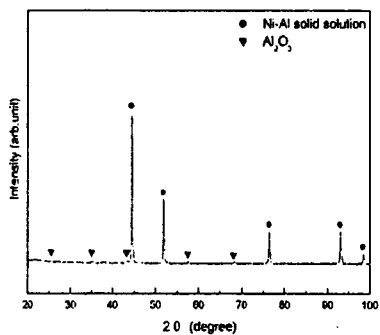


Fig. 5. XRD pattern of Ni-5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.

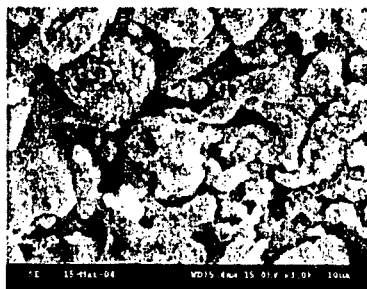
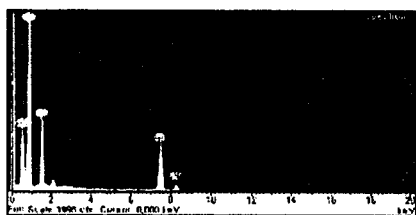
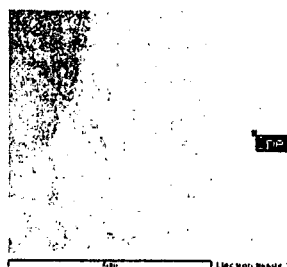
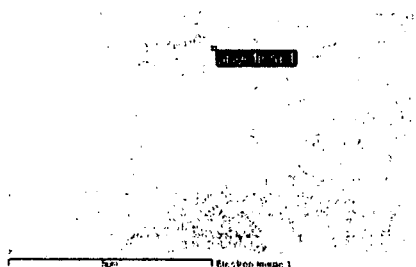
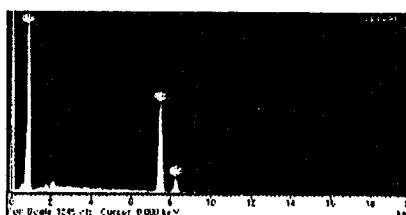


Fig. 6. SEM image of Ni-5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.



(a)



(b)

Fig. 7. EDX data of (a) particle and (b) matrix for Ni-5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.

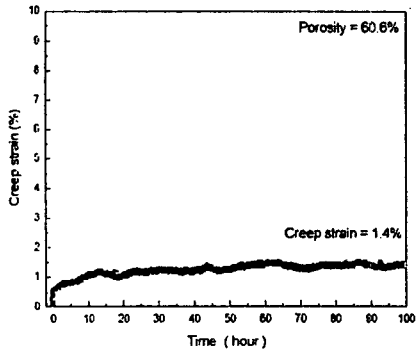


Fig. 8. Creep curve of Ni-5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂.

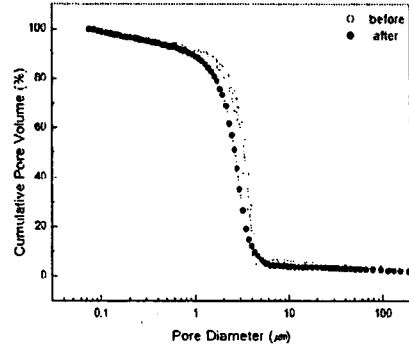


Fig. 9. Pore size distributions for Ni-5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H₂ before and after creep test.