

수소제조용 FeCrAl 다공체의 내구성 향상을 위한 산화물 형성

Oxide Layer formation of FeCrAl Foam for the Reliability Improvement in Hydrogen Generation

이근재^{a*}, 장대환^b, 양현석^b, 공만식^b

^{a*}단국대학교 에너지공학과(E-mail:kjlee@dankook.ac.kr), ^b고등기술연구원 신소재공정센터

초 록: 수소제조용 SMR(steam methane reforming) 공정에 사용될 수 있는 FeCrAl 다공체의 지지체-촉매의 결합력을 향상시키기 위하여 PEO(plasma electrolytic oxidation)법을 이용하여 FeCrAl 표면에 산화물을 형성시켰다. 열처리, 저전압, 고전압, 전해질 농도 등의 공정 조건에 따른 산화막의 형성 거동 및 형성된 산화물의 상분석 등을 진행하였다. PEO 공정을 이용하여 형성된 산화막은 다른 공정에 의하여 형성된 산화막과 비교할 때 치밀한 특징을 보였다. 따라서 본 연구를 통하여 향후 SMR 공정에 사용될 수 있는 FeCrAl 다공체의 내구성 및 수명 향상에 도움을 줄 것으로 기대되었다.

1. 서론

수증기-메탄 개질반응(steam methane reforming; SMR)은 차세대 에너지 분야의 하나인 수소에너지를 생산할 수 있는 공정이다. 일반적으로 SMR공정에서는 알루미늄 산화물 다공체에 금속 촉매가 부착된 펠렛 형태의 소재가 사용된다. 그러나 세라믹소재는 낮은 열전도율로 인하여 반응기에 인가되는 열에너지를 반응기 내부까지 전달하는데 원활치 못하다는 단점이 있다. 더욱이 SMR 공정은 흡열반응으로 이루어지므로 반응기의 온도강하 및 온도구배 현상이 발생할 여지가 충분하 있으므로, 세라믹 지지체의 열전도성 향상에 대한 관심은 꾸준히 이루어져 왔다. 또한 세라믹 소재의 취성으로 인한 내구성 저하, 형상 제약에 따른 가스유동 한계, 고온 기계적 물성의 취약 등에 대한 문제점으로 대체 소재의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 최근 대체 소재의 하나로 금속상의 고온재료인 FeCrAl 합금에 대한 연구가 진행되고 있다. FeCrAl 합금상의 metal foam에 지지체와 촉매를 코팅하여 SMR 공정에 사용함으로써 기존의 세라믹 펠렛이 가지고 있는 단점을 극복할 수 있게 된다. 하지만 FeCrAl과 알루미늄 산화물의 열팽창도 차이로 인하여 접착력의 문제점이 발생할 수 있다. 이를 극복하기 위하여 FeCrAl 표면의 열적 산화를 이용하여 접착력을 향상시키는 연구가 보고되었으나, 이는 장시간의 열처리를 진행하여 경제성에 문제가 있다. 본 연구에서는 금속상의 FeCrAl 표면에 세라믹 지지체의 접합성을 향상시키기 위하여 전기화학적 방법 중 하나인 PEO(plasma electrolytic oxidation)법을 이용하였다. PEO 공정 조건에 따른 FeCrAl 표면에 산화물의 상형성, 형상 등을 관찰하여 산화특성을 분석하였다.

2. 본론

양극산화공정과 플라즈마 전해산화(PEO) 공정은 전해액 속에서 산화피막을 성장시키는 동일한 원리이지만, 전해액(산성용액, 알칼리용액)과 전기조건(전류밀도, 전압, 주파수, 파형 등)을 달리하여, 전해 용액 내에서 금속재료의 표면에 미세방전 여부에 따라 세라믹층 형성 및 성장시키는 코팅기술이다. 산화피막이 형성되는 메커니즘은 fig. 1에서 보는 바와 같다.

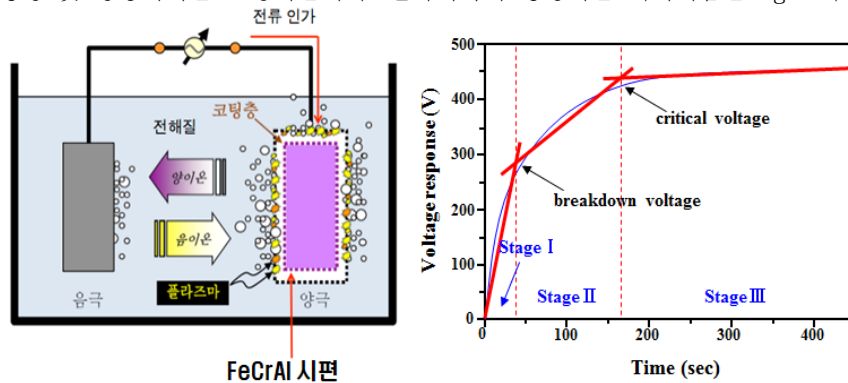


Fig. 1. The schematics and voltage response of PEO process of FeCrAl sample.

코팅시간에 따른 전압 거동은 3단계로 구분되는데, 1단계 passive film region은 산화막이 형성되며 전압 상승속도가 최대가 된다. 이때 음극에서는 화학반응을 통해 수소가스가 발생하기 시작한다. 2번째 단계인 porous oxide film region은 전압의 상승 속도와 산화피막의 성장속도가 감소되기 시작하는 부분이다. 전압은 항복전압인 350~550V에 도달하게 되고 양극

에서는 산소 가스가 방출되기 시작하여 다공성 구조의 산화피막 주변을 둘러싸면서 저항 증가 및 전류 감소를 가져와서 전압 상승 속도 및 산화피막 성장속도를 감소시킨다. 산화피막을 둘러싸고 있는 산소 가스 주변의 전자들은 산소 가스를 뚫고 집중적으로 모이기 시작하여 산화피막의 저항이 가장 낮은 곳으로 집중되면서 스파크가 발생되고 플라즈마 방전을 형성한다. 다공성 구조의 산화피막으로 들어온 전자들은 산화피막을 지날 때마다 저항 열이 발생되기 시작하여 금속과 산화피막은 용융 및 재결정화가 된다. 3번째 단계인 Micro arcing region은 산화피막 근처에 산소가스가 집중적으로 형성되고 산화피막 성장속도가 빨라진다. 또한 많은 전자들이 모여 금속까지 관통하는 강한 방전이 발생하게 되고 이로 인해 산화피막과 금속은 용융 및 기화된다. 이 때 산화피막 표면을 접하고 있는 상대적으로 온도가 낮은 전해액으로 인해 용융 및 기화된 산화피막과 금속은 높은 냉각속도로 응결되어 계면이 고르지 않고 뚜렷한 경계가 없는 높은 계면결합력을 갖게 된다. 본 연구에서는 코팅 시간에 따른 전압 거동 및 전해액의 농도 차이에 따라 실험을 진행하여 FeCrAl 합금형태의 금속을 전해산화 공정을 통하여 Al_2O_3 피막을 형성하고자 하였다.

3. 결론

수소에너지를 제조할 수 있는 SMR공정에 사용되는 세라믹 지지체의 단점을 극복하기 위한 대체 소재인 FeCrAl foam 표면에 세라믹 피막을 형성시키는 연구를 진행하였다. 전기화학적 방법으로 피막을 형성시킴으로서 금속-세라믹 계면의 접합성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되었다. 전기화학적 산화법 중 하나인 플라즈마 전해산화법(PEO)을 이용하여 FeCrAl 표면에 알루미늄 산화물을 형성시켰다. 이는 향후 수소에너지 제조용 금속기반 지지체의 내구성을 향상시킬 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. Reszka, J. Rakoczy, J. Morgiel, Journal of KONES, internal combustion engines, (Warsaw, Poland, 2005) 211.
2. S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu, Surf Coat Technol. 167, 1, (2003).
3. L. Jia, M. Shen, J. Wang, Surf Coat Technol. 201, 16-17, (2007).