

용융탄산염 연료전지용 화이버 강화 γ -LiAlO₂ 매트릭스의 적층에 의한 강도 증진

현상훈 · 조성철 · 홍성안*

연세대학교 세라믹공학과

*KIST 전지·연료전지 센터

(1998년 8월 8일 접수)

Strengthening of Fiber-Reinforced γ -LiAlO₂ Matrixes for Molten Carbonate Fuel Cell by Lamination

Sang-Hoon Hyun, Sung-Chul Cho and Seong-Ahn Hong*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Battery & Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received August 8, 1998)

초 록

용융탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell) 용 알루미늄 화이버 강화 γ -LiAlO₂ 매트릭스의 적층방법에 따른 미세구조 변화 및 강도 증진 효과에 대하여 연구하였다. 테이프 캐스팅법으로 제조한 green sheet 2장을 45°C에서 1 kg/cm²의 압력으로 1분간 hot pressing 하여 제조한 적층 매트릭스와 double casting 시 1 단계 캐스팅 한 green sheet 를 3.5 시간정도 건조한 뒤 2 단계 캐스팅 하여 제조한 적층 매트릭스의 기공율은 모두 50% 이상이었다. 알루미늄 화이버 강화 적층 매트릭스의 강도는 비적층 매트릭스(115 gf/mm²)에 비해 70% 이상 증진되었으며 적층에 의해 화이버 배향성에 따른 강도의 편향성을 제거할 수 있었다. Triple casting 에 의한 적층 매트릭스의 강도는 double casting 시에 비해 약간 증진되었으나 캐스팅 방향에 따른 강도의 편향성이 존재할 뿐만 아니라 기공율도 50% 이하였다. Double casting 에 의한 적층 매트릭스의 강도(195 gf/mm²)는 hot pressing 하여 제조한 매트릭스(212 gf/mm²)에 비해 약간 낮지만 MCFC 매트릭스 제조공정 면에서 double casting 법이 효율적인 적층공정으로 평가되었다.

ABSTRACT

Microstructural variation and strengthening effects with lamination methods of alumina fiber-reinforced γ -LiAlO₂ matrixes for Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) were studied. The porosities of all matrix laminated by hot-pressing of two green sheets under 1 kg/cm² at 45°C for 1 min and by double-casting which the second layer cast on the first green sheet dried for 3.5 h were more than 50%. The strength of the Al₂O₃ fiber-reinforced matrix prepared by lamination was enhanced by 70% in comparison with the non-laminated matrix (115 gf/mm²) and the strength-directionality due to fiber-orientation also could be removed. The strength of matrixes laminated by triple-casting was higher than that of the double-cast matrix, but triple-cast matrix showed the directionality with the casting direction, and furthermore its porosity was less than 50%. Although the strength of matrixes laminated by double-casting (195 gf/mm²) is slightly less than that of matrixes laminated by hot-pressing (212 gf/mm²), the double-casting method was evaluated to be more efficient laminating process in MCFC matrix processing.

Key words : MCFC, Fiber-reinforced γ -LiAlO₂ matrixes, Fiber-orientation, Lamination, Hot pressing, Double casting

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell)

발전 시스템을 실용화 규모로 개발하기 위해서는 우선 단위전지의 고성능화와 전지의 장수명화가 선결과제라고 할 수 있다. 전지의 성능 및 수명을 좌우하는 구성요

소인 용융탄산염 전해질, 매트릭스, cathode 전극, anode 전극 및 분리판 중에서 용융탄산염 전해질을 지지하는 매트릭스는 현재 전해질인 용융탄산염에 부식 저항성이 강한 γ -LiAlO₂를 사용하여 다공성을 갖도록 제조되고 있다.¹¹ 그러나 열 주기에 따른 전해질과 매트릭스간의 열팽창 차에 의한 매트릭스의 파괴나 균열 발생, 그리고 장기간 운전에 따른 미세구조 변화 등이 단위전지의 성능저하와 수명단축의 주요 원인으로 작용하게 된다. 또한, MCFC의 실용화를 위한 매트릭스의 대면적화시 성형성 및 건조강도 등이 문제가 될 뿐만 아니라 백 여장 적층된 stack의 형태로 구성되기 때문에 매트릭스 자체가 높은 강도를 지녀야 한다. 이상과 같은 문제점들을 해결하기 위한 방법의 일환으로 γ -LiAlO₂ 매트릭스에 2차상의 세라믹 화이버나 세라믹 거대입자들을 분산시켜 강화시킴과 동시에^{2,3)} γ -LiAlO₂ 입자성장을 억제할 수 있는 3차상을 분산시키는 방법들이 연구되어지고 있다.

일반적으로, 테이프 캐스팅법^{4,5)}에 의해 제조된 화이버 강화 γ -LiAlO₂ 매트릭스는 다공성 물질일 뿐만 아니라 650°C의 비교적 낮은 온도에서 열처리되기 때문에 주로 매트릭스 내 화이버의 분산성 및 배향성, 그리고 매트릭스의 기공율이 강도에 영향을 미친다고 볼 수 있다. 특히, 장경비(aspect ratio)가 10 이상인 단섬유나 휘스커를 첨가한 슬러리를 테이프 캐스팅이나 슬립 캐스팅하여 제조한 복합체 내에는 단섬유/휘스커가 캐스팅 방향으로 배열되어 최종 매트릭스의 강도에 크게 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 최근 알루미늄 화이버와 γ -LiAlO₂ 화이버를 첨가하여 제조한 화이버 강화 매트릭스가 화이버로 강화하지 않은 매트릭스에 비해 강도는 증진되나, 캐스팅 방향에 따른 화이버의 배향성으로 인해 하중이 작용하는 방향에 따라 매트릭스 강도의 현저한 차이/저하가 발생하고 있음이 보고되었다.⁸⁾ 즉, 화이버 배열 방향에 대해 평행 방향으로의 강화효과가 미흡하여 전지 작동시 평행 방향으로의 파괴가 일어날 확률이 커지게 되고 이는 전지 성능 저하의 중요한 원인이 될 수 있으므로 적층등의 후속공정을 통해 화이버의 배향성을 제거해 주어야만 한다.

방향성이 없는 적층체를 제조하기 위한 방법으로는 매트릭스내 화이버의 방향성을 고려하여 여러 장의 얇은 매트릭스를 고온에서 가압 하는 hot-pressing 법이 일반적으로 사용되고 있으며,^{9,10)} green sheet 위에 반복적으로 다시 캐스팅을 실시하여 적층하는 multi-layer casting 등도 많이 이용되고 있다.¹¹⁾

본 연구에서는 테이프 캐스팅법으로 알루미늄 화이버를 첨가하여 제조한 두 장의 green sheet 를 캐스팅 방향이 서로 수직이 되도록 적층하는 hot pressing 과 일단 성형하여 건조시킨 green sheet 위에 다시 한번 캐스팅방향이 수직이 되도록 캐스팅 하는 double casting 및 triple casting 에 의한 적층 방법 및 조건에 따른 MCFC 용 γ -LiAlO₂ 매트릭스의 미세구조 변화와 강도 증진 효과를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 화이버 강화 γ -LiAlO₂ 매트릭스의 제조

적층 γ -LiAlO₂ 매트릭스 제조를 위한 알루미늄 화이버 강화 매트릭스는 본 논문의 전편⁸⁾에서와 동일한 테이프 캐스팅법에 의하여 제조되었으며, 사용된 슬러리의 조성은 Table 1과 같다. 테이프 캐스팅용 슬러리의 조성 중 매트릭스 강화용 화이버는 250 μ m 이하의 길이로 분쇄한 순도 99.5% 이상의 α -Al₂O₃ 화이버 (ALMAX, Mitsuiuminy Material Co.)를 20 wt% 첨가하였고 매트릭스의 주성분으로는 Cyprus 사의 크기가 2 μ m 정도인 γ -LiAlO₂(HSA-10) 분체와 50 μ m 정도인 γ -LiAlO₂ (LSA-50) 입자를 5/5의 무게비율로 첨가하였으며, 약 7일간 불밀링한 후 탈포과정을 거쳐 테이프 캐스팅을 실시하였다.

결합이 없고 균일한 두께를 갖는 green sheet 를 제조하기 위해서 두께 조절이 10 μ m 까지 가능하고 3 cm 간격으로 슬러리 양을 조절할 수 있는 double doctor blade 타입으로서 최대 casting 속도 및 green sheet 의 규격이 각각 10 mm/s와 20×30 cm인 테이프캐스팅 (tape casting) 장치(한국과학기술연구원 제작)를 이용하여 캐스팅을 실시하였다. 일반적으로, 캐스팅 후 용매

Table 1. Shurry Composition for Tape Casting of Fiber-reinforced γ -LiAlO₂ Matrixes⁸⁾

Materials	Solid	Solvent		Binder	Plasticizer	Dispersant
	γ -LiAlO ₂ powder (HSA-10, LSA-50)+fiber	Toluene	Ethyl alcohol	Poly-vinylbutyral	Dibutyl-phthalate	Solsperse-9000
Content (wt%)	30.2 (Powder/fiber=80/20, HSA-10/LSA-50=50/50)	36.9	15.8	7.5	9.0	0.6

의 증발로 인해 건조된 green sheet 의 두께가 50% 정도로 감소되나¹²⁾ 본 실험에서는 통상 세라믹스의 테이프 캐스팅 공정의 슬러리에서 보다 용매의 양이 많은 점을 감안하여 0.8 mm의 blade 높이와 4 mm/s의 blade 이동 속도로 캐스팅을 실시하여 적층 공정에 적절한 300~350 μ m 두께의 green sheet를 제조할 수 있었다.

2.2. 적층 매트릭스의 제조

두 장의 green sheet 를 고온에서 일정한 압력을 가하여 적층하는 hot pressing 법과 일단 성형하여 건조시킨 매트릭스 위에 반복하여 캐스팅하는 double casting 및 triple casting 법을 통하여 적층된 500~600 μ m 두께의 green sheet를 제조하였다.

Hot pressing 법은 Fig. 1 에서와 같이 테이프캐스팅 법으로 제조한 약 300~350 μ m 두께의 green sheet를 5×5 cm²의 크기로 자른 뒤 두 장을 캐스팅 방향이 서로 수직이 되도록 부착시킨 후 45°C의 hot plate 상에서 일정한 압력을 가하여 적층시키는 공정으로서 제조되는 매트릭스의 기공특성을 조절하기 위해 가해주는 압력을 1~3 kg/cm²로 변화시켜 1분간 hot pressing 을 실시하였다. Green sheet 간의 부착효과를 높이기 위해 테이프 캐스팅용 슬러리의 용매로 사용된 Toluene 과 ethylalcohol의 혼합용액(체적비 7:3)을 부착면에 발라주었으며, 균일한 표면을 유지하기 위해 hot plate 와의 접촉면에 테이프 캐스팅용 필름을 놓고 압력을 가하였다. 또한, 층간 분리 등의 결함을 최소화하기 위해 hot plate의 온도는 결합제인 PVB의 열 변형 온도범위(50~60°C)보다 약간 낮은 45°C 정도로 하였다.

Double casting 법은 Fig. 2 에서와 같이 hot pressing 법에서와 동일한 조건으로 캐스팅하여 건조시킨 green sheet를 캐스팅 방향에 대하여 수직으로 회전시

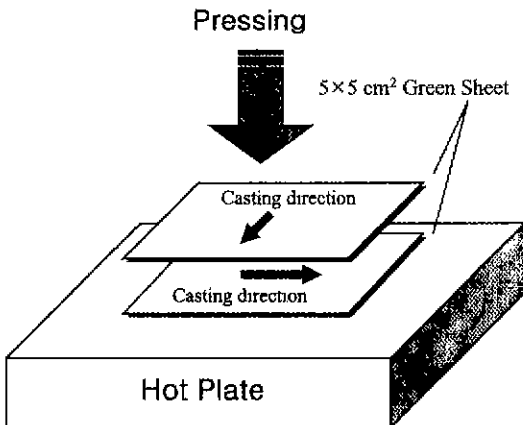


Fig. 1. Schematic diagram of the hot-pressing process.

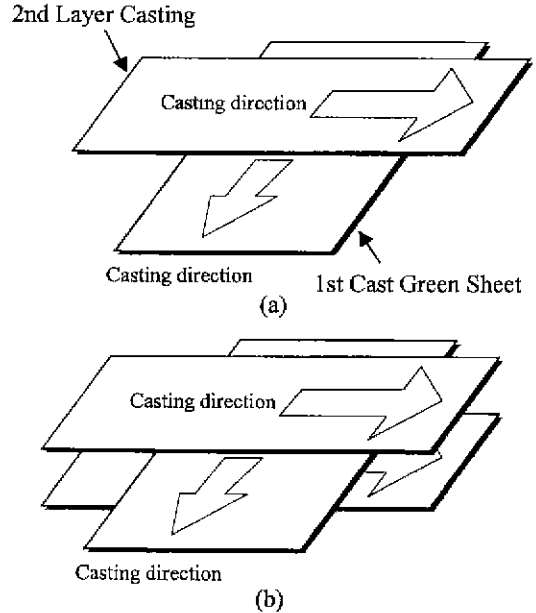


Fig. 2. Schematic diagrams of (a) double-casting and (b) triple-casting processes.

키고 그 위에 동일 조건으로 다시 한번 캐스팅하여 MCFC 매트릭스로 적절한 500~600 μ m 두께의 적층 green sheet를 제조하는 공정이다. 1 단계 캐스팅 층과 2 단계 캐스팅층 사이의 계면 미세구조 조절을 위하여 1차 캐스팅한 green sheet의 건조시간을 2.5에서 24 시간까지 변화시켜 기공내의 모세관 압력을 조절하였다. 또한, 두께만을 달리하여 double casting 과 같은 공정을 3단계까지 실시하는 triple casting 법을 통해 3층으로 적층된 green sheet를 제조하였다.

적층된 green sheet는 두께가 매우 얇을 뿐만 아니라 sheet 내에 유기 용매, 결합제 및 가소제등이 다량 포함되어 있다. 열처리시 이들의 급격한 burn-out 에 의한 매트릭스 내에 균열 발생이나 휨/말림현상을 최소화 하기 위해 다공성 mullite 판으로 양면을 누른 상태에서 1°C/min의 승온속도로 120°C 에서 4시간, 180~240°C 구간에서는 20°C 간격으로 2시간씩 유지하였다. 그 후 300, 320°C 에서 각각 2시간, MCFC 작동온도인 650°C 에서 2시간 열처리하여 평평하고 두께가 균일한 매트릭스를 제조하였다.

2.3. 적층 매트릭스의 특성 분석

매트릭스 내 화이버 분산성을 규명하기 위해서는 일반적으로 매트릭스 표면을 연마한 후 관찰해야 하는데 650°C 에서 열처리한 MCFC 매트릭스의 경우 두께가 아주 얇을 뿐만 아니라 기공률이 상당히 높아 강도가 약

하기 때문에 표면 연마가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 적층 매트릭스의 파단면을 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi, H600, Japan) 으로 관찰하여 적층면에서의 층간분리 및 결함 유무와 적층에 의한 화이버의 배향성등을 규명하였다. 매트릭스의 적층이 매트릭스의 기공 특성에 미치는 영향을 규명하기 위해 Mercury porosimeter(Autopore II 9220, Micromeritics, USA)를 이용하여 hot pressing시 적층 압력의 변화와 double casting시 1 단계 green sheet의 건조시간 변화에 따른 기공 크기 및 분포와 기공을 변화를 측정하였다. 또한, 적층 매트릭스의 강도 증진 효과를 규명하기 위해 3점 꺾임 강도 측정 실험을 실시하였다. 강도 측정시 가해주는 하중을 캐스팅 방향에 평행하게 혹은 수직하게 가하면서 측정한 꺾임 강도값의 변화로부터 캐스팅 방향에 따른 화이버의 배향성이 매트릭스의 강도에 미치는 영향을 분석하였다. 매트릭스의 강도는 꺾임강도시험기(Model 1127, Instron, USA) 를 이용하여 2 kg load cell과 1 mm/min cross head speed 그리고 span 거리 25 mm의 측정 조건으로 상온에서 파괴하중을 구한 뒤 3점 꺾임 강도식¹³⁾에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 분석

화이버 강화 매트릭스 제조시 화이버의 매트릭스 내 분산성 및 배향성은 강화 매트릭스의 특성을 크게 좌우할 수 있는 요소이기 때문에 적층 매트릭스내의 화이버의 배열 특성과 층간 분리 또는 결함 유무를 SEM 으로 관찰하였다. Fig. 3과 4는 각각 hot pressing 과 double casting 시 적층 압력(1~3 kg/cm²)과 1차 캐스팅 매트릭스의 건조시간(2.5~24 h)에 따른 매트릭스의 파단면을 SEM 으로 관찰한 결과들이며, Fig. 5는 각 단계의 건조시간을 2.5 시간으로 하여 triple casting 한 적층 매트릭스의 파단면을 SEM 으로 관찰한 결과이다. 이들 사진에서 시편의 중간 부분에 층간분리 또는 적층의 흔적이 없는 것으로 보아 hot pressing 시의 압력이나 double casting 할 때 2 단계 캐스팅 전 건조시간에 관계없이 본 실험의 범위 내에서는 적층이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. Fig. 3과 4의 상단에서는 대부분의 화이버들이 좌우로 배열하고 있음을 알 수 있으며, 하단에서는 화이버들이 돌출하거나 풀아웃 되어 나타난 흔적이 대부분인 것을 관찰할 수 있다. 또한, Fig. 5(a)의 상단이나 하단에 비해 중단에서 대부분의 화이버들이 정면방향으로 돌출하고 있는 것으로 보아 캐스팅시 화이버들이 캐스팅 방향으로 배열되고 있을 뿐만 아니라 적층에 의해 캐스팅으로 인한 방향성이 제거되어 화이버 분산성이 우수해 졌다고 할 수 있다.

특히, Fig. 5(b)와 같이 파단면에서 풀아웃된 화이버

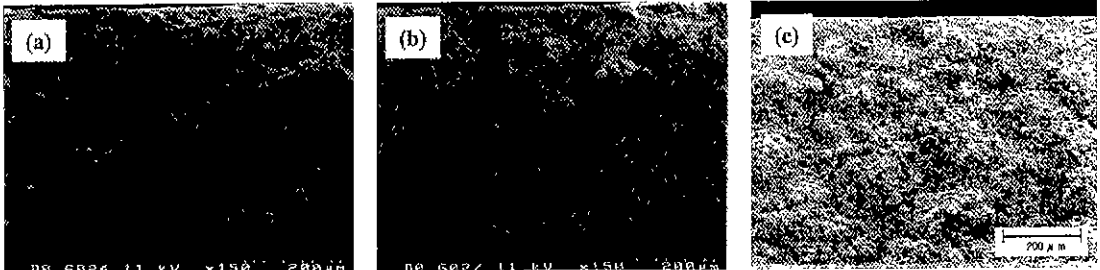


Fig. 3. SEM micrographs of fracture surfaces of fiber-reinforced matrixes laminated by hot pressing at different pressing loads. (a) 1 kg/cm², (b) 2 kg/cm² and (c) 3 kg/cm²

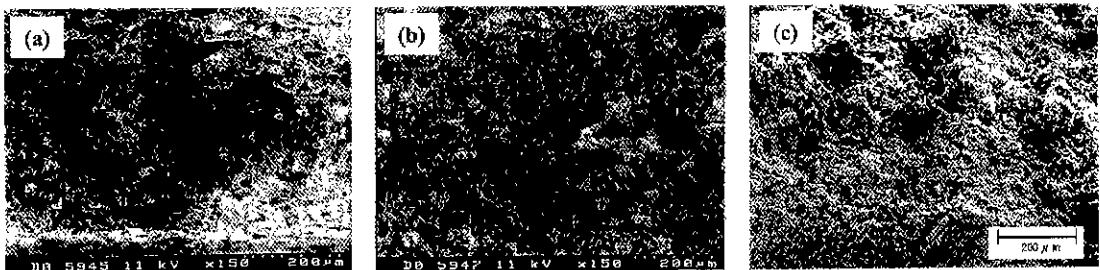


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surfaces of fiber-reinforced matrixes laminated by double casting with different drying times of 1st layer. (a) 2.5 h, (b) 3.5 h and (c) 24 h

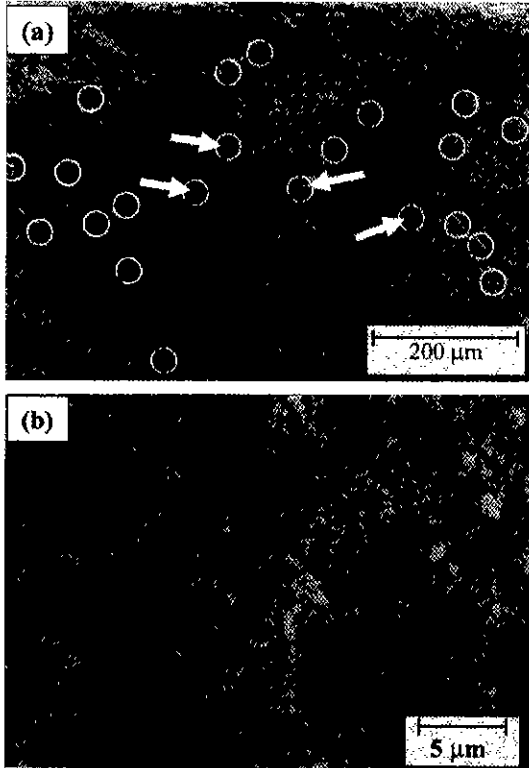


Fig. 5. SEM micrographs of fracture surfaces of fiber-reinforced matrixes laminated by triple casting. (a) 150× and (b) 2500×

들이 손상되지 않고 있는 점으로 봐서 기공률이 높은 MCFC 매트릭스의 경우 일반적인 화이버 강화 복합체의 강화 메커니즘인 균열정속/화이버 풀아웃¹⁵⁾에 의해 강화되지 않고 화이버가 균열 전파를 방해하여 균열 진행이 화이버 주위로 편향하게 되는 균열편향/화이버 풀아웃 현상에 의해서 강화효과가 나타나는 것을 기대할 수 있다. 즉, MCFC 화이버 강화 매트릭스는 기공률이 50% 이상인 다공체일 뿐만 아니라 650°C 정도의 비교적 낮은 온도에서 열처리하여 제조되기 때문에 매트릭스/강화재의 계면 사이에 계면 결합력이 매우 낮다. 따라서 Fig. 6(a) 에서와 같이 화살표 방향의 응력에 의해 매트릭스 표면에서 발생한 균열이 기공을 따라 진행하는 도중 화이버와 만나면 화이버가 균열의 진행을 방해하여 결합력이 약한 화이버/매트릭스의 계면을 따라 균열이 편향되며, Fig. 6(b) 에서처럼 매트릭스 파괴시 화이버가 풀아웃 되면서 매트릭스의 파괴를 위한 에너지가 더욱 많이 요구되므로 강도가 증진되는 효과를 얻을 수 있다.¹⁴⁾ 결국, Fig. 7(a)와 같이 화이버의 배향성이 존재하는 비적층 매트릭스의 경우 캐스팅 방향과 평행한 방향으로의 강화효과가 거의 일어나지 않는 반면에 적

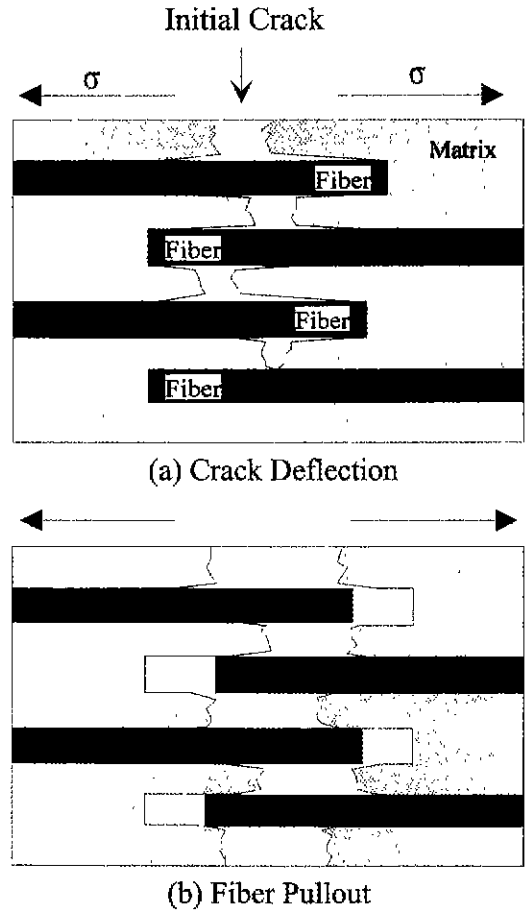


Fig. 6. Toughening mechanism of fiber-reinforced composites by crack deflection and fiber pullout.

층을 통해 화이버의 배향성을 상쇄시킨 매트릭스의 경우는 Fig. 7(b)와 같이 캐스팅 방향과는 상관없이 강화 효과를 발휘할 수 있게 된다.

3.2. 기공률 및 기공크기 분포

MCFC 매트릭스가 양 전극사이에서 안전하게 전해질을 지지하려면 매트릭스내의 모세관 압력이 양 전극의 모세관 압력보다 커야하므로 매트릭스 내의 기공크기가 전극 내의 기공 크기보다 작아야 한다. 일반적으로 양극과 음극 내의 기공크기가 3~10 μm 이내인 점을 감안할 때 매트릭스의 기공 크기는 이들보다 1/10 정도 작은 0.1~0.3 μm 내외가 적당하므로 적층 방법에 따른 매트릭스의 기공크기 및 기공률 변화를 측정하였다.

Hot pressing 법으로 적층 매트릭스 제조시 pressing 압력에 따른 매트릭스의 기공크기 분포를 Mercury porosimeter 로 측정된 결과가 Fig. 8에 주어져 있

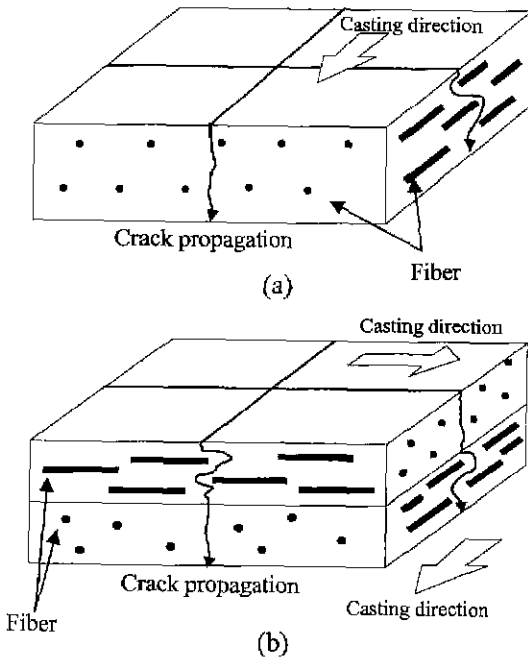


Fig. 7. Toughening mechanisms of fiber-reinforced composite matrixes: (a) non-laminated matrix and (b) laminated matrix.

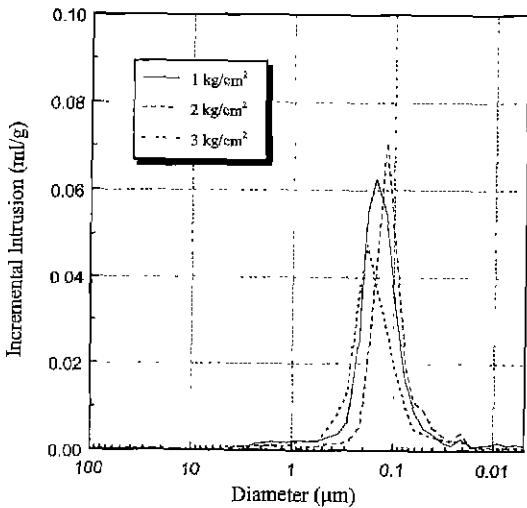


Fig. 8. Pore size distribution of the laminated matrix vs pressure for hot pressing.

다. 적층 매트릭스 내의 평균 기공크기는 0.1~0.3 μm 정도로서 적층 압력이 기공크기에는 크게 영향을 미치지 않고 있음을 알 수 있다. 매트릭스의 기공율은 Fig. 9에서 알 수 있듯이 1 kg/cm²의 압력을 가하였을 때는 MCFC 매트릭스의 적층 기공율 범위(50~60%) 내의

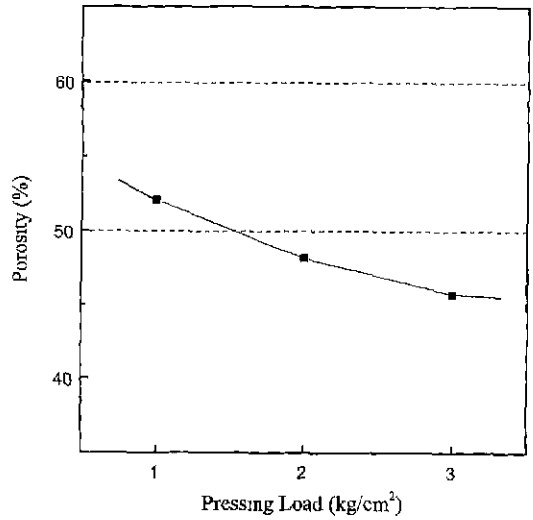


Fig. 9. Porosity of the laminated matrix vs pressure for hot pressing.

52.1% 정도였으나 pressing 압력이 그 이상으로 증가함에 따라 50% 이하로 떨어지고 있다. 이는 hot pressing 시 가해주는 압력이 증가함에 따라 green sheet내 입자들이 충전되면서 매트릭스의 미세구조가 더욱 치밀해지므로 열처리시 기공 발생 확률이 낮아진데서 기인된다고 볼 수 있다.

이상의 결과로부터 hot pressing 법을 이용하여 1 kg/cm² 정도의 낮은 압력하에서 적층 시켰을 때 MCFC 매트릭스로서 적합한 기공율 및 기공 크기를 갖는 적층 매트릭스를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 double casting 시 2 단계 캐스팅 전 1 단계 캐스팅한 green sheet의 건조시간에 따른 기공 크기 및 분포 변화를 측정된 결과이다. 1 단계 캐스팅후 건조시간이 증가함에 따라 매트릭스의 평균 기공크기가 0.15 μm에서 0.3 μm 정도로 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한, 매트릭스의 기공율도 Fig. 11과 같이 1 단계 캐스팅 후 건조시간이 2.5 시간인 경우와 5 시간 이상인 경우 MCFC 매트릭스의 적층 기공율 범위를 벗어나는 50% 이하의 낮은 기공율을 나타낸 반면, 3.5시간 건조한 뒤 2 단계 캐스팅하여 적층한 경우에는 51%의 기공율을 나타내고 있다. 1 단계 캐스팅과 2 단계 캐스팅 사이의 건조시간이 너무 짧게 되면 잔존하는 용매의 양이 많은 상태에서 1 단계 캐스팅 층과 2 단계 캐스팅 층 사이의 계면에 존재하는 분체들이 서로 조밀해지기 때문에 기공 크기가 작아질 뿐만 아니라 기공율도 낮아지게 된다. 반면에 1 단계 캐스팅 후 충분히 건조시킨 green sheet 위에 2 단계 캐스팅을 실시하게 되면 2 단계 캐스팅시 슬러리에 포함되어있는 작은 입자들이 1 단계 캐스팅층의

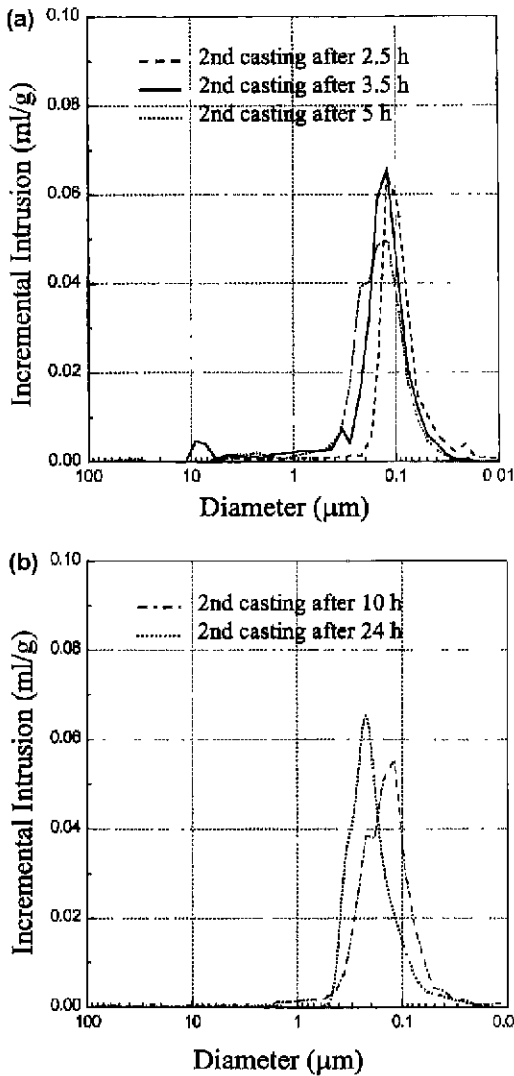


Fig. 10. Pore size distribution of the laminated matrix vs drying time for double casting: (a) 2.5~5 h and (b) 10~24 h.

건조된 작은 기공내의 강한 모세관 압력차에 의해 기공 속으로 침투하게 되어 결국 작은 기공들의 수는 감소하고 기공율도 저하된다고 볼 수 있다. 따라서 double casting 법으로 적층 매트릭스를 제조할 경우 MCFC 매트릭스에서 요구되는 기공율 및 기공크기를 얻기 위해서는 1 단계 캐스팅 후 3.5시간 정도 건조한 뒤 2 단계 캐스팅을 하는 것이 최적이었다.

Fig. 12는 비적층 단일 매트릭스와 double casting 및 triple casting 에 의한 적층 매트릭스의 기공율을 비교한 결과이다. 다층 캐스팅(multi-layer casting)이 반복됨에 따라 매트릭스의 기공율이 감소하고 있으며 특히

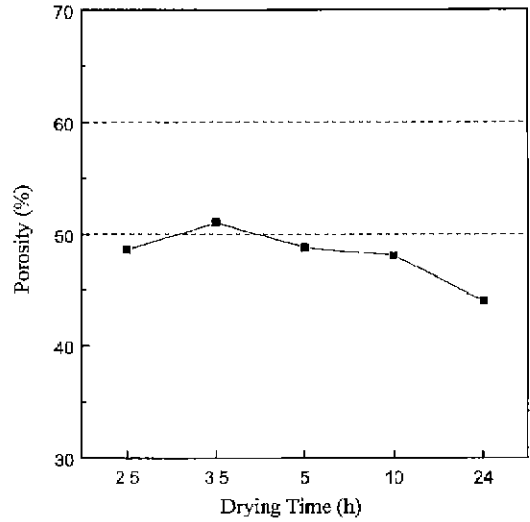


Fig. 11. Porosity of the laminated matrix vs drying time for double casting.

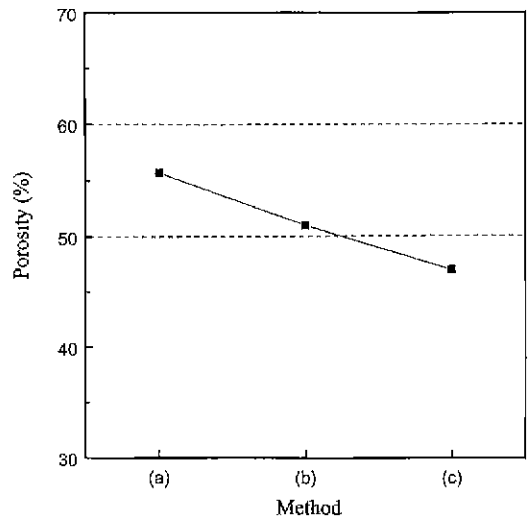


Fig. 12. Porosity variation of laminated matrixes with the casting method: (a) non-laminated, (b) double-casting and (c) triple casting.

triple casting 에 의한 적층 매트릭스의 기공율은 MCFC 에서 요구하는 적정 기공율인 50~60%에 미치지 못하고 있음을 알 수 있다. 이는 2 단계 캐스팅시 슬러리 내의 작은 입자들이 모세관 압력에 의해 1 단계 green sheet 의 건조에 의해 발생한 기공으로 침투되는 과정을 한번 더 거치게 되므로 캐스팅이 반복될수록 점차적으로 기공율이 저하되는데 기인된다고 볼 수 있다. Fig. 13은 단일 매트릭스와 다층 캐스팅에 의한 적층 매트릭스의 기공크기 분포를 비교한 것이다. 단일 매트릭

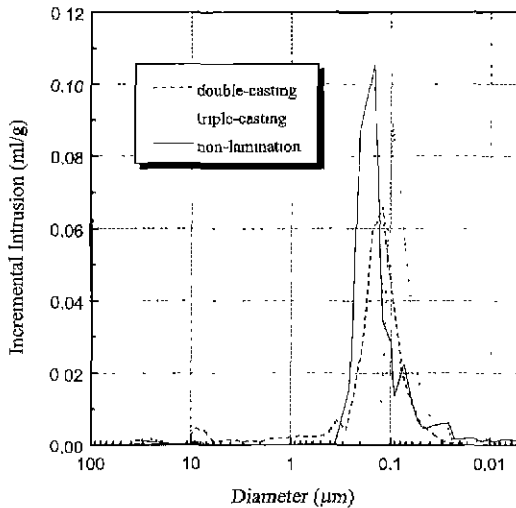


Fig. 13. Pore size distribution of laminated matrixes vs casting method.

스와 double casting 에 의한 적층 매트릭스가 각각 0.2 μm 와 0.15 μm 정도의 평균기공크기를 갖는 것에 반해 triple casting에 의한 적층 매트릭스의 평균 기공크기는 0.1 μm 이하로 저하되었음을 알 수 있다. 즉, 다층 캐스팅 과정이 반복됨에 따라 큰 기공들이 입자들에 의해 소멸되거나 크기가 작아지기 때문에 기공크기가 작아질 뿐만 아니라 기공율이 감소한다고 할 수 있다. 따라서, MCFC 에서 요구되는 50~60%의 기공율을 갖는 다층 캐스팅 적층 매트릭스를 제조하기 위해서는 double casting 공정이 적합한 것으로 평가되었다.

3.3. 기계적 강도

화이버 강화 복합체의 강도는 매트릭스 내에서 화이버의 분산성과 배향성, 매트릭스 물질과의 열팽창 계수와 탄성계수의 차이 및 계면 결합성 등에 의해서 좌우되지만 MCFC 매트릭스는 다공성 물질일 뿐만 아니라 650°C의 비교적 낮은 온도에서 열처리되기 때문에 주로 화이버의 매트릭스 내 분산성 및 배향성, 그리고 매트릭스의 기공율이 강도에 영향을 미친다고 볼 수 있다. 테이프 캐스팅 법으로 제조한 얇은 매트릭스 내의 화이버는 캐스팅 방향으로 배열되기 때문에 Fig. 7 에서 설명한 바와 같이 캐스팅 방향이 서로 수직이 되도록 매트릭스를 적층함으로써 화이버 강화 매트릭스의 강도를 증진시킬 수 있다. Fig. 14는 동일 두께(500~600 μm)의 적층하지 않은 단일 매트릭스와 본 연구에서 제조한 적층 매트릭스의 꺾임 강도 측정시 캐스팅 방향에 따라 가해지는 하중의 방향을 달리하여 측정한 결과를 보여주고 있다. 적층하지 않은 Al_2O_3 화이버 강화 매트릭스의

요업학회지

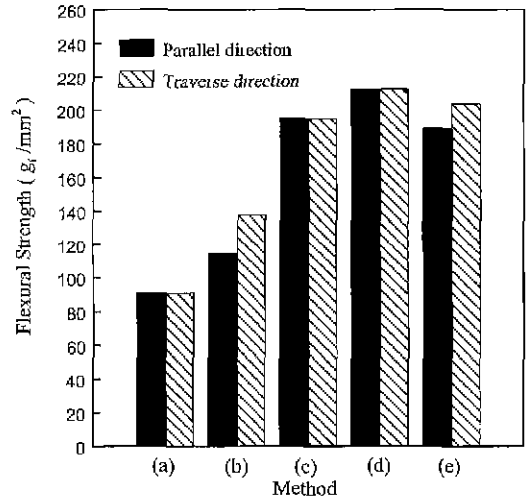


Fig. 14. Flexural strength variation of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ matrixes with the preparation method: (a) fiber free, (b) fiber-reinforced matrix (non-laminated), (c) fiber-reinforced matrix laminated by double casting, (d) by hot pressing and (e) by triple casting.

강도는 캐스팅 방향과 수직하게는 138 gf/mm^2 , 평행하게는 115 gf/mm^2 로서 화이버를 넣지 않고 제조한 매트릭스의 강도(91 gf/mm^2)에 비해 상당히 증가하였으나 캐스팅 방향(즉, 꺾임강도 측정시 화이버의 배열 방향에 대한 가해진 하중의 방향)에 따른 강도의 차이를 나타내고 있다. 반면에 적층 매트릭스에서는 가해진 하중방향에 따른 강도변화를 관찰할 수 없을 뿐만 아니라 적층 매트릭스의 강도는 최고 212 gf/mm^2 정도로서 화이버 강화 비적층 매트릭스와 화이버 무첨가 매트릭스에 비해서 각각 70%와 115% 정도 높은 값이다. Triple casting에 의한 적층 매트릭스는 hot pressing 및 double casting에 의해 제조된 적층 매트릭스의 강도와 유사한 높은 값을 나타내었으나 한쪽 방향으로 배열된 화이버의 분율이 크기 때문에 캐스팅 방향에 따른 강도의 차이가 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한, hot pressing에 의한 적층이 double casting 법에 의한 적층보다 강도면에서 약간 우수한 경향을 보여주고 있으나 제조 공정 측면에서 볼 때 double casting 법이 MCFC 매트릭스 성능개선을 위한 화이버 강화 적층 매트릭스 제조에 적합하다고 할 수 있다.

4. 결 론

MCFC 용 화이버 강화 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 매트릭스의 적층에 의한 미세구조 변화 및 강도증진에 관한 연구결과 다음

과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MCFC 용 전해질 매트릭스로 적합한 적정 기공율 (50% 이상) 과 기공크기(0.1~0.3 μm)를 갖는 화이버 강화 적층매트릭스 제조를 위한 hot pressing 법에서의 최적 조건은 1 kg/cm² 압력으로 pressing 하는 것이었으며 double casting 법에서는 1 단계에서 캐스팅한 green sheet를 3.5 시간 정도 건조한 뒤 2 단계 캐스팅 하는 것이 최적이었다.

2. Hot pressing 법과 double casting 법으로 적층한 화이버 강화 매트릭스의 강도는 각각 212 gf/mm²와 195 gf/mm² 정도로서 화이버 강화 비적층 매트릭스 (115 gf/mm²)에 비해서는 70% 그리고 화이버 무침가 매트릭스(91 gf/mm²)에 비해서는 115% 정도 증가하였으며, 적층에 의해 화이버 배향성에 따른 강도 편향성이 상쇄되었다.

3. Triple casting 법으로 제조한 적층 매트릭스는 최고 204 gf/mm²의 높은 강도를 보여주었으나 캐스팅 방향에 따른 강도 편차와 50% 이하의 낮은 기공율을 갖고 있어서 MCFC 용 매트릭스로 부적합함을 알 수 있었다.

4. Double casting 에 의한 적층법이 hot pressing 법에 비해 강도 증진 효과 면에서는 조금 뒤지지만 MCFC 매트릭스 제조공정의 효율성 면에서는 보다 우수의 방법으로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국전력공사 전력연구원의 선도 기술 개발 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. H. C. Maru, L. Paetsch and A. Pigeaud, "Review of Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Technology"; pp. 2-20 in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, Vol. 84-13., Edited by J. R. Selman and T. D. Claar, The Electrochemical

Society Inc., 1984.
 2. H. Ozu, "Electrolyte Tile for MCFC," Japanese Pat. 60, 241,656 (1985).
 3. F. L. Matthews and R. D. Rawlings, Composite Materials: Engineering and Science, Chapman & Hall, New York, (1995).
 4. E. P. Hyatt, "Making Thin, Flat Ceramics-A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 637-638 (1986).
 5. R. E. Mistler, "Tape Casting: The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronic Industry," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(6) 1022-1026 (1990).
 6. Y. Goto and A. Tsuge, "Mechanical Properties of Unidirectionally Oriented SiC-Whisker-Reinforced Si₃N₄ Fabricated by Extrusion and Hot-Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6) 1420-1424 (1993).
 7. B. D. Agarwal and L. J. Broutman, Analysis and Performance of Fiber Composites, pp. 71-222, John Wiley & Sons, New York, 1980.
 8. S. H. Hyun, G. H. Beak and S. A. Hong, "Preparation of Fiber-Reinforced γ -LiAlO₂ Matrixes by the Tape Casting Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **34**(3) 303-313 (1997).
 9. M. Wu and G. L. Messing, "Fabrication of Oriented SiC-Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites by Tape Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10) 2586-2592 (1994).
 10. K. K. Chawla, Ceramic Matrixes Composites, pp. 340-73, Chapman & Hall, London, 1993.
 11. R. E. Mistler, "High Strength Alumina Substrates Produced by a Multiple-Layer Casting Technique," *Ceram. Bull.*, **52**(11), 850-854 (1973).
 12. J. C. Williams, "Doctor Blade Process": pp. 173-98 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 9, Ceramic Fabrication Process, Edited by F. F. Y. Wang, Academic Press, New York, 1976.
 13. D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, p.87, Marcel Dekker Inc., 1982
 14. R. W. Rice, "Mechanisms of Toughening in Ceramic Matrix Composites," *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, **2**(7-8), 661-701 (1981).
 15. P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tieg, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12) 1050-1061 (1988).