

고체 산화물 연료전지용 Cr계 금속 연결재 제조 및 특성 연구

송락현[†]

한국에너지기술연구원, 수소연료전지연구부, 대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343

Fabrication and Characterization of Cr Alloy for Metallic Interconnect of Solid Oxide Fuel Cell

Rak-Hyun Song[†]

Hydrogen and Fuel Cells Research Department, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

The LaCrO₃-dispersed Cr alloys for metallic interconnect of solid oxide fuel cell were prepared as a function of LaCrO₃ content in the range of 5 to 25 vol.% and were sintered at 1500 °C under an Ar atmosphere with 5 vol.% H₂. The sintering and oxidation behaviors of these alloys were examined. The alloys indicated a good sinterability above 95% relative density at a given sintering condition, and their sintering densities is independent on LaCrO₃ content. The LaCrO₃ particles of the sintered alloys were concentrated on interfaces of Cr particles, and the size of the Cr particles increased with decreasing LaCrO₃ content, which is caused by inhibited grain growth of Cr particle by LaCrO₃ particle. The oxidation test showed all LaCrO₃-dispersed Cr alloys have good oxidation resistance as compared with pure Cr, which is attributed to presence of LaCrO₃ at the interface at which the oxidation reaction occurs rapidly. The Cr alloys with about 15 vol.% LaCrO₃ are very resistant to oxidation.

주요기술용어 : Solid Oxide Fuel Cell(고체 산화물 연료전지), Metallic Interconnect(금속 연결재), Cr Alloy(크롬 합금), LaCrO₃ Dispersion(LaCrO₃ 분산), Oxidation(산화), Sintering(소결)

1. 서 론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료기체가 소유하고있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치로 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질 장치가 필요없고 복합발전이 가능하다. 고체산화물 연료전지의 주요 구성품은 전극과 전해질이 함께 코팅되어진 셀과 연결재판로 이루어져 있다. 이 가운

[†] Corresponding author : rhsong@kier.re.kr

데 연결재판은 고체 산화물 연료전지 스택 구성의 핵심 소재로 셀과 셀을 전기적으로 연결시켜 주고, 셀에 공급되는 공기와 연료가스를 분리시켜 주는 역할을 수행한다. 그래서 700-1000°C범위의 고온에서 작동되는 SOFC의 연결재는 반드시 다음과 같은 특성, 즉 (a) 가스밀폐성, (b) 산화 및 환원성 분위기에서 화학적 안정성, (c) 높은 전기 전도도, (d) 높은 열 전도도, (e) 전해질과 비슷한 열팽창 계수, (f) 높은 기계적 강도, (g) 우수한 제조성을 가져야 한다. 지금까지 세라믹 소재인 LaCrO₃계 재료가 주로 SOFC의 연결재로 사용되어져 왔다^{1,2)}. 세라믹 재료는 금속에 비해 기계적 강도, 전기전도도, 열전도도가 낮고 제조가 용이하지 않다는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 금속 재료는 세라믹보다 제조가 용이하고 소결성이 좋고, 전기전도성과 열전도성이 뛰어나다는 장점을 갖고 있다. 그러나 금속은 고온에서 산화반응을 일으켜 표면에 절연성 산화물 층(oxide scale)을 형성시킴으로 전기전도도를 상실하게 되고 세라믹에 비해 열팽창계수가 크다는 단점을 갖고 있다.

최근, SOFC의 금속연결재 소재로 La₂O₃, Y₂O₃ 등의 희토류계 산화물 입자가 분산된 Cr합금의 가능성에 대한 연구가 이루어졌다. 이 합금은 열, 전기 전도도, 전해질과의 열팽창 계수 면에서 유력한 연결재 재료로 보고되어져 있다^{3,4)}. 그러나 이들 희토류 산화물 입자의 첨가에 따른 Cr 합금의 소결성과 내산화성에 관한 특성이 명확하게 알려져 있지 않다. 특히, Cr 계 합금은 소결분위기에 존재하는 미량의 산소에서조차 소결성이 좋지 않기 때문에 소결 밀도가 비교적 낮은 소재이다. 낮은 소결 밀도를 갖는 금속 연결재는 가스 투과 속도가 크기 때문에 연료와 공기의 혼합을 일으켜 연소 반응을 증가시키고, 이로 인해 전지의 성능을 크게 저하시켰다. 또한 전지 운전 동안 Cr 금속 표면에 형성된 Cr 산화물 층은 낮은 전기전도도를 가진다. 이 산화물 층은 쉽게 휘발하여 공기극에 증착되어 전극의 성능을 저하시킨다¹⁾. 이것은 Cr합금의 경우 소결과 산화특성이 전지

성능에 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다.

본 연구에서 SOFC 금속연결재로 희토류 산화물 입자가 분산된 Cr합금의 소결과 산화 거동을 명확히 알기 위해, LaCrO₃ 분산된 Cr합금을 LaCrO₃ 함량별(5~25 vol.%)로 제조하여 소결과 산화특성을 조사하였다. 이때 기존의 실험⁴⁾에서 잔류된 불순물의 효과를 배제하기 위해 조심스럽게 Cr과 LaCrO₃ 분말을 혼합하여 Cr합금을 제조하였고, 수소가 5 vol.% 함유된 Ar 하에서 소결하였다.

2. 실험 방법

LaCrO₃ 분말은 고상 법(solid state reaction method)에 의해 제조되었다. 출발물질로는 La₂O₃와 Cr₂O₃ 분말을 사용하였다. 이 분말들을 이소프로필 알콜에 화학양론비로 넣어 혼합하고, 건조시킨 후, 1100°C에서 5시간동안 하소(calcination)하고 밀링하여 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 분말을 X-선 회절(XRD)분석법으로 조사하였다. XRD 결과로 부터 실온에서 LaCrO₃ 상과 orthorhombic perovskite 구조가 포함된 분말이 형성되었음을 확인하였다. LaCrO₃ 분산된 Cr합금은 Cr 분말에 5~25 vol.% LaCrO₃ 분말을 혼합하여 분말 야금 공정으로 제조하였다. 이 분말들을 균일하게 혼합하기 위해 이소프로필 알콜에 넣고 고에너지 밀링기(high energy milling machine)를 이용하여 48시간동안 혼합하였다. 혼합물은 핫플레이트(hot plate)에서 건조시키고, 100MPa로 일축가압 성형하였다. 제조된 펠렛(pellet)은 직경 25mm, 두께가 3mm 였다. 펠렛은 기관과의 반응을 막기 위해 백금 판에 올려놓고, 1500°C에서 1시간동안 수소가 5 vol.% 포함된 알곤 분위기 하에서 소결하였다.

소결 전후 Cr합금의 펠렛을 Fig.1에 나타내었으며, 소결된 시편은 약 23%의 수축율을 보였다. 소결과 산화 성질들을 조사하기 위해 소결된 시료는 SiC 연마지를 이용하여 연마한 후에 알루미나 분말(1 μ m)과 다이아몬드 페이스트(0.25 μ m)를

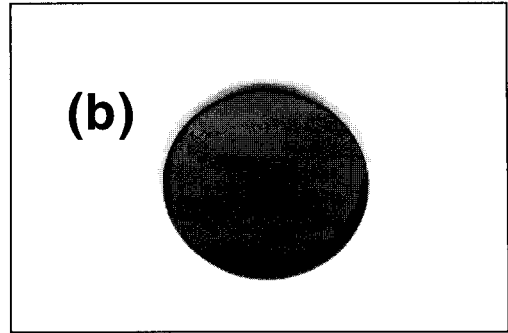
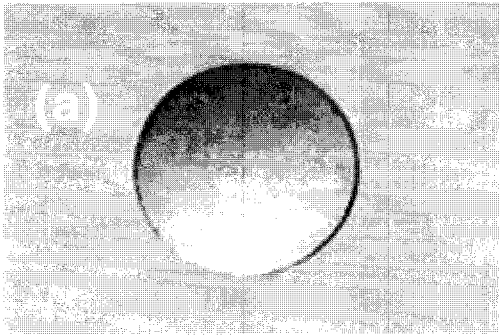


Fig. 1. LaCrO₃-dispersed Cr Alloy before and after sintering at 1500 °C in 5 vol.% H₂ plus Ar atmosphere.

사용하여 경면 연마하고, 아세톤으로 세척하였다. 소결 밀도는 소결된 외형의 중량과 체적으로부터 얻었다. 시료의 상대 밀도는 소결 밀도와 이론 밀도의 백분율로 계산하였다. 미세구조와 원소의 분산정도는 SEM과 EDS로 관찰하였다. Cr합금의 산화 성질을 조사하기 위해 1000°C에서 2500시간동안 등온 산화시험을 실시하였다. 산화시험동안 시료는 백분망으로 이루어진 시편 홀더에 올려져 시료와 반응성이 있는 물질이 직접 접촉을 하지 않게 하였다. 산화된 시료의 질량은 500시간 간격으로 무게 변화를 오차범위 0.001 mg인 미세 저울로 측정하였다.

3.1. LaCrO₃ 분산된 Cr합금의 소결 특성

Table 1은 LaCrO₃가 분산된 Cr의 밀도를 나타낸 것으로 모두 95 % 이상의 상대밀도를 나타내며, LaCrO₃의 함량에 따라서 상대밀도는 큰 차이를 나타내지 않았다. 즉 LaCrO₃를 함유하지 않은 순수 Cr의 상대밀도는 약 96 %이며, LaCrO₃를 5 vol.% 분산시킨 경우에는 상대 밀도가 95 %였으며, 10~25 vol.% 범위에서 분산시킨 경우에도 96~97 %의 상대밀도를 얻을 수 있었다. Cr 합금의 소결 거동은 소결 분위기 및 소결 온도에 크게 의존한다고 알려져 있다^{5,6)}. LaCrO₃가 분산된 Cr을 산화분위기에서 소결할 경우 상대밀도가 매우

3. 결과 및 고찰

Table 1 Sintering and relative densities of LaCrO₃ - dispersed Cr sintered at 1500 °C in 5vol.% H₂ plus Ar atmosphere. LaCrO₃ is denoted as LC.

구 분	0%LC + Cr	5%LC + Cr	10%LC + Cr	15%LC + Cr	20%LC + Cr	25%LC + Cr
이론밀도 (g/cm ³)	7.19	7.17	7.15	7.13	7.11	7.09
소결밀도 (g/cm ³)	6.92	6.84	6.93	6.94	6.94	6.86
상대밀도 (%)	96.2	95.4	97.0	97.3	97.7	96.8

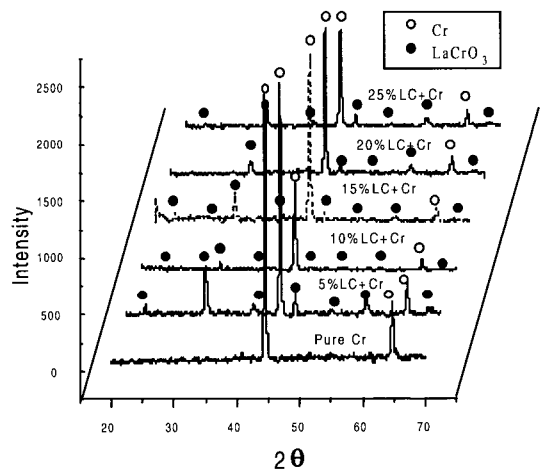


Fig. 2. XRD patterns of Cr alloys as a function of LaCrO₃ content. LaCrO₃ is denoted as LC.

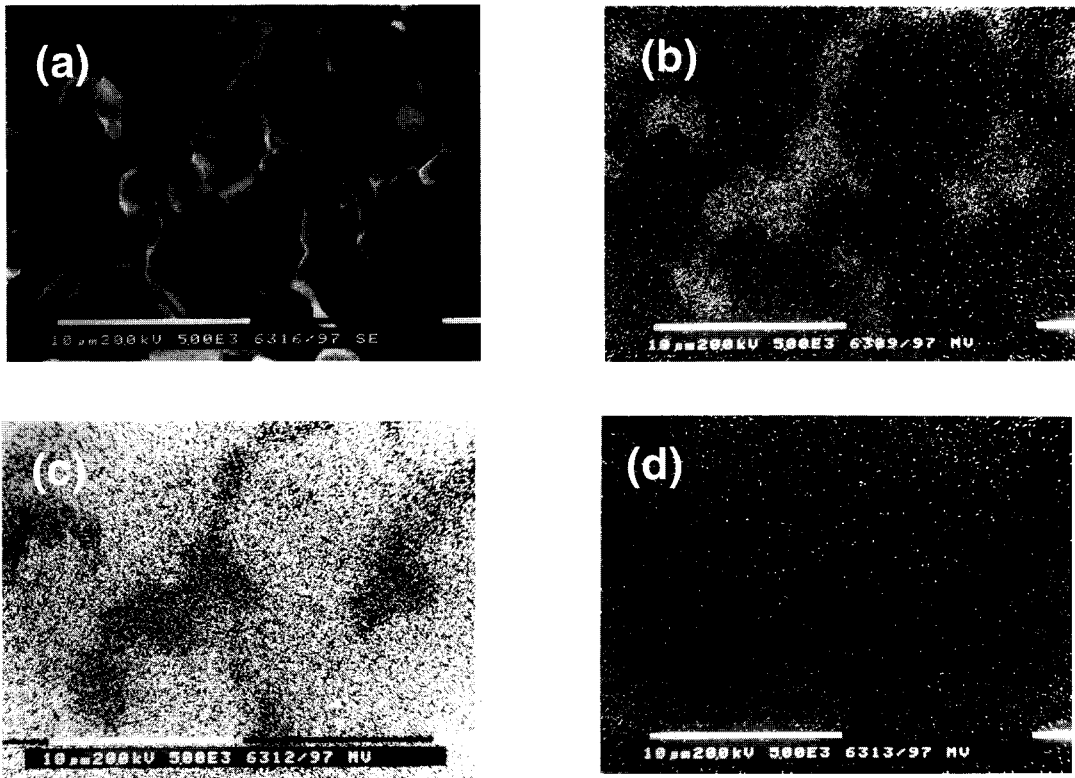


Fig. 3. (a) SEM photograph and elemental distribution of (b) La, (c) Cr, (d) Fe in 10vol.%LaCrO₃-dispersed Cr alloy.

낮게 나타났으며, 이것은 크롬 산화물의 증발⁷⁾로 인하여 고밀도로 소결하는 것이 매우 어렵기 때문이다. 이러한 증발은 기체상의 크롬 화합물 형태로 일어나며, 소결 중에 증발과 응축을 수반하는데 이때 응축은 입자표면 및 입자 접촉면 등 고에너지 표면에서 주로 일어나게 된다. 이로 인하여 기공의 소멸과 고밀도화가 어렵게 된다. 그러므로 고밀도로 소결하기 위해서는 낮은 산소 분압하에서 고온에서 소결하는 것이 필요하다. 본 연구에서 Cr 소결시 일어날 수 있는 Cr 표면의 산화물 형성을 억제하기 위해 5 vol.% 수소가 함유된 알곤 분위기를 형성시켜 주어서 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었으며 수소가 함유된 소결 분위기 및 소결 온도 1500°C는 LaCrO₃가 분산된 Cr의 소결 조건으로 적당한 것으로 판단된다.

Fig.2는 소결된 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 소결된 Cr 합금은 Cr과 LaCrO₃ 상으로 구성되었음을 알 수 있다. 즉 1500°C에서 소결 후, Cr 금속과 LaCrO₃ 입자사이에는 또 다른 새로운 상이 형성되지 않았음을 알 수 있다.

Fig.3에 Cr합금의 전형적인 미세조직과 조성 분포를 나타내었으며, Cr 합금은 큰 입자와 작은 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 큰 입자에서 Cr 농도가 매우 높게 나타났고, 작은 입자에서는 Cr 농도가 낮게 나타났다. La 원소는 큰 입자에서 작게 나타났으나, 작은 입자에서 매우 높게 나타났다. Fe 원소는 큰 입자와 작은 입자 모두에서 균일한 분포를 보여주고 있으며, 출발 물질에서 첨가되지 않은 Fe 원소가 Cr 합금에 나타난

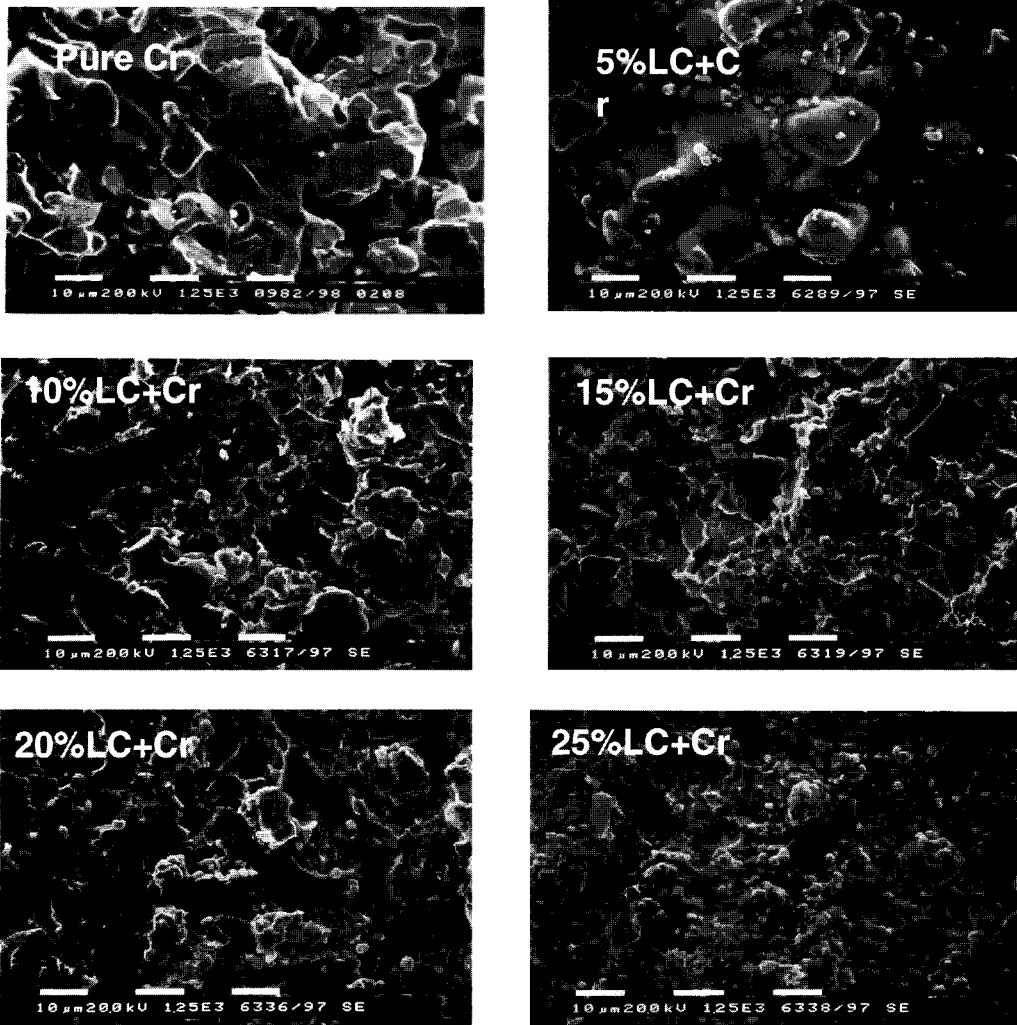


Fig. 4. Microstructures of Cr alloys as a function of LaCrO₃ content. LaCrO₃ is denoted as LC.

것은 밀jar로 사용된 스테인레스 스틸로부터 유입된 것으로 여겨진다. 이러한 합금원소들의 분포를 보아 큰 입자들은 Cr 금속입자이며, 큰 입자들 사이의 계면에 존재하는 작은 입자들은 LaCrO₃ 입자인 것으로 판단된다. 비록 작은 양이지만 La 원소가 Cr 금속 입자에 분포하게 된 것은 Cr 금속 내 La의 용해도에 기인한 것으로 생각되며, 소결 동안 La 원소가 Cr 금속내로 확산하였기 때문이다. Fe 원소는 Cr 입자와 LaCrO₃ 입자에 균일하

게 분포되어 있었으며, Fe 원소가 Cr 금속 및 LaCrO₃ 입자내에 균일하게 분포한 것은 그들의 높은 용해도에 기인한다.

Fig.4는 LaCrO₃ 함량에 따른 Cr의 미세 구조를 나타낸 것이다. LaCrO₃ 함량이 증가함에 따라 LaCrO₃ 입자 크기는 거의 변하지 않았으나 Cr 입자크기는 감소하였다. 즉 Cr 입계 주위에 존재하는 LaCrO₃ 입자는 LaCrO₃ 함량이 증가할수록 그 양이 증가하나, LaCrO₃ 입자의 크기는 LaCrO₃ 함

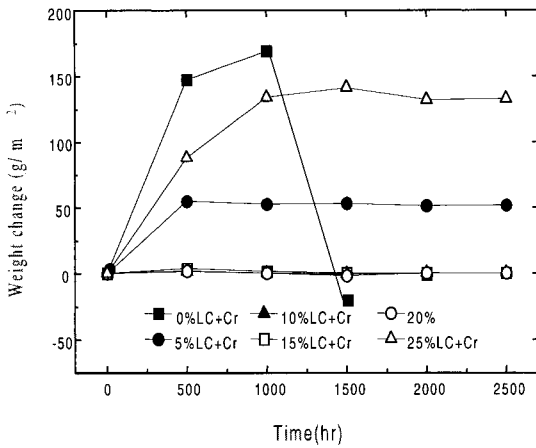


Fig. 5. The oxidation behavior of the Cr alloys as a function of LaCrO₃ content

량에 관계없이 거의 일정하다. 소결시 LaCrO₃ 자체는 1600°C 이상의 높은 소결 온도를 가지기 때문에, 본 연구의 소결 온도인 1500°C에서는 소결 거동을 나타내지 않았음을 의미한다. 그리고 LaCrO₃ 입자들이 Cr의 입계에 존재하기 때문에 Cr 입자의 성장을 저지하는 효과를 나타낸 것으로 판단된다. 즉 Cr 입자의 성장시 입계 이동 및 결정 재배열이 일어나는데, 이때 입계에 존재하는 LaCrO₃ 입자는 Cr의 입계의 이동을 방해하여 입자 성장을 억제하고, 이로 인해 Cr의 입자 크기는 작게 된다. Cr 합금의 산화 반응시 Cr 금속이온의 이동 및 산소이온의 이동이 입계를 통하여 매우 빠르게 일어나기 때문에 이러한 Cr 입자의 크기 변화는 Cr 산화 거동에 매우 중요한 역할을 하게 된다.

3.2. LaCrO₃ 분산된 Cr 합금의 산화 특성

Cr 금속의 산화 반응시 부분적으로 산소이온이 산화물층/Cr 합금 계면의 쪽으로 이동해 오기도 하나, 산화물층내 입계를 통한 산화물층/반응기체 계면으로의 Cr이온이 주된 반응이기 때문에, 산화물층의 성장은 산화층/기체 계면부근에서 일어난다³⁾. 이로 인해 산화층 내에 커다란 압축 응력이



Fig. 6. Elemental distribution of 20 vol.% LaCrO₃-dispersed Cr alloy after oxidation test

발생하게 되며, 응력의 증가로 산화층은 휘어지게 되고 공동(cavity)과 기공(porosity)을 유발시켜 금속으로부터 산화층을 박리시킨다. 이러한 산화 특성으로 인해 순수한 Cr 금속은 고온에서 내산화성이 좋지 않다. 그러므로 Cr의 내산화성을 증가시키기 위해 Y, La, Zr, hf 등 희토류 원소를 첨가시키는데, 이러한 원소의 첨가는 Cr 산화층의 밀도를 증가시키고, 산화층의 성장 속도를 감소시킨다⁸⁾. 또한 산화층의 닻 효과(anchorng effect)를 유발시켜 기저 소재와 산화물 사이의 결합력을 증가시킨다.

Fig.5는 1000°C에서 실시한 LaCrO₃가 분산된 Cr의 산화시험 결과를 나타낸 것으로서, 시간에 따른 단위면적당 시편의 무게 변화를 나타내었다. 이러한 무게 변화는 금속이 산화되어 표면에 산화층(oxide scale)이 형성되기 때문이다. LaCrO₃가 분산된 Cr합금의 경우 산화 시간이 증가함에 따라 시료의 무게 변화는 순수한 Cr에 비해 작게 나타났으며, 이것은 Cr 금속에 LaCrO₃의 첨가로 내산화성이 증가되었음을 의미한다. 시료의 무게 변화는 500시간까지 매우 컸으며 500시간 이후에는 무게 증가 속도가 느렸다. 순수 Cr 금속이 1000시간 이후 급속한 무게 감소를 보이는 것은,

앞서 설명한 바와 같이 산화초기에 형성된 외부의 Cr_2O_3 막이 계속되는 산화반응에 보호성을 갖지 못하고 산화층이 박리되었기 때문이다. 순수한 Cr의 시료를 관찰해 본 결과, 1000시간까지 일어나지 않던 Cr 산화층의 박리가 그 이후에는 매우 많이 발생하였다. 이러한 산화층의 박리가 순수한 Cr의 무게를 감소시켰으며, 순수한 Cr의 경우 Cr 합금에 비해 산화층의 치밀도가 낮고 산화층과 기저 소재와의 결합력이 약하기 때문에 계속되는 산화층의 두께 증가로 인해 산화층 내 발생하는 압력 응력을 견디지 못하고 산화층이 박리된 것으로 판단된다.

LaCrO_3 함량별 시료의 무게변화를 살펴보면, 25 vol.%가 첨가된 LaCrO_3 가 분산된 Cr의 무게 증가량이 가장 크고 그 다음 5 vol.%가 첨가된 것이 크게 나타났다. 이에 비해 10, 15, 20 vol.%의 경우는 시료의 무게 변화는 매우 작게 나타난다. 시료의 무게 변화를 근거로 보면 외형상 10, 15, 20 vol.%의 LaCrO_3 를 첨가할 경우 내산화성이 크게 증가함을 알 수 있다. LaCrO_3 함량이 증가할수록 Cr 산화물층내 LaCrO_3 양은 증가하고, LaCrO_3 의 낮은 휘발속도와 높은 내산화성으로 인해 LaCrO_3 가 분산된 Cr의 무게 변화량은 감소하게 될 것이다. 그러나 25 vol.%로 과량의 LaCrO_3 가 첨가될 경우 무게 증가량은 크게 나타났으며, 이것은 과다한 LaCrO_3 로 인해 Cr 산화층의 미세구조가 변화되었기⁹⁾ 때문인 것으로 판단된다. Cr 금속의 경우 LaCrO_3 양이 과다하게 첨가되면 Cr 산화층 내 입계구조가 바뀌게 되어 과량의 LaCrO_3 입자사이로 이온들이 쉽게 이동하여 Cr의 산화반응을 촉진시키게 된다. 즉 입계에 존재하는 LaCrO_3 입자는 본 연구의 소결조건에서는 소결되지 않기 때문에 치밀하지 못하며, 이러한 입자가 Cr합금 입자 계면에 과다하게 존재하여 산소 이동의 경로 역할을 하기 때문에 내산화성을 감소시키게 된다. 결과적으로 산화저동 측면에서 LaCrO_3 가 분산된 Cr의 내산화성을 증가시키려면 LaCrO_3 함량이 과다하지 않은 적절한 양을 첨가하는 것이 좋으며, 본 연구에서는 10, 15, 20

vol.%가 적당함을 알 수 있다.

Fig.6은 산화 시험후 Cr 합금의 단면을 가로 질러 La 원소 분포를 조사한 것으로 합금 표면의 산화물층에 La 원소가 존재함을 알 수 있다. 이것은 Cr 합금 제조시 첨가된 LaCrO_3 는 Cr 금속 입자의 입내(grain) 뿐만 아니라 입계(gain boundary)에 존재하여 산화물 층의 형성에 영향을 주고 내산화성 향상에 기여함을 의미한다.

4. 결 론

SOFC에 적용할 수 있는 금속 연결재를 개발하기 위해 LaCrO_3 분산된 Cr 합금제조하고 그들의 소결과 산화 특성은 5~25 vol.%의 LaCrO_3 함량에서 조사하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) LaCrO_3 분산된 Cr 합금은 5 vol.% 수소가 포함된 질소분위기 하에서 좋은 소결성을 가지고, 95% 이상의 상대 밀도를 가진다. Cr 합금은 작은 LaCrO_3 와 큰 Cr 입자로 이루어져 있고, LaCrO_3 입자는 Cr 금속의 입계에 존재하였다. LaCrO_3 함량이 증가할수록 Cr합금내 Cr 금속 입자크기는 감소하였으며, 이것은 Cr 금속 입자의 계면에 편석되어 있는 LaCrO_3 의 입자로 인해 Cr 금속 입자의 성장이 억제되었기 때문이다.
- 2) LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 산화 저항성은 LaCrO_3 의 함량에 의존하였다. Cr 합금에서 LaCrO_3 의 첨가량이 10, 15, 20 vol.%인 경우, 공기에서 높은 산화 저항성을 나타내었다. LaCrO_3 에서 5 vol.%의 작은 양과 25 vol.%의 과다한 양이 첨가된 Cr 합금의 경우, 내산화성이 낮게 나타났으며, 이것은 산화물층에 존재하는 La 원소의 효과와 Cr 입자의 계면에 존재하는 LaCrO_3 입자로 인한 Cr 입자의 계면구조가 변화되기 때문인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) M. Dokiya, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada,

- H. Yokokawa, B. A. Van Hassel and C. S. Montross : "Interconnector Chemistry," 14th RISØ Intern. Symp. Materials Science 'High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors', Denmark, 1993, pp. 1-9
- 2) N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya : "Effect of Preparation Method on Chemical Stability of Sinterable Calcium Doped Lanthanum Chromites," J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 101, 1993, pp. 1195-1200
- 3) P. Kofstad : "High Temperature Oxidation of Chromium and Chromia-Forming Alloys," Proc. 2nd European SOFC Forum, European Fuel Cell Forum, 1996, pp. 479-490
- 4) R.-H. Song, D. R. Shin and M. Dokiya : "LaCrO₃-dispersed Cr for Metallic Interconnector of Planar SOFC," Fuel Cell Seminar, 1996, pp. 179-182
- 5) W. J. Kroll, W. F. Hergert and L. A. Yerkes : "Ductile Chromium," J. Electrochem. Soc., Vol. 97, 1950, pp. 258-260
- 6) W. J. Wuadackers, H. Greiner, W. Köck, H. P. Buchkremer, K. Hilpert and D. Stöver : "The Chromium Base Metallic Bipolar Plate-Fabrication, Corrosion and Cr Evaporation," Proc. 2nd European SOFC Forum, European Fuel Cell Forum, 1996, pp. 297-306
- 7) K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.-H. Peck "Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, pp. 3642-3647
- 8) W. Köck, H.-P. Martinz, H. Greiner and M. Janousek : "Development and Processing of Metallic Cr Based Materials for SOFC parts," Proc. 4th Intern.Sym. SOFC, The Electrochemical Society, Inc., 1995, pp. 841-849
- 9) K. Ohmura, M. Yamanaka, M. Fukaya and H. Abo : "Effect of Lanthanoid on Oxidation Behavior of Fe-Cr-Al Foil," Proc. Workshop on High Temp. Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Elsevier Science Publishers B.V., 1990, pp.167-176