

방전플라즈마 소결법을 이용한 Fe-Cr계 금속 연결재의 특성 평가

장세훈 · 홍지민 · 최세원 · 김휘준 · 안중호* · 오익현†

한국생산기술연구원, *안동대학교 신소재공학부

Evaluation of Fe-Cr Systems Metallic Interconnector by Spark Plasma Sintering

Se-Hun Chang, Ji-Min Hong, Se-Weon Choi, Hwi-Jun Kim, Jung-Ho Ahn* and Ik-Hyun Oh†

Korea Institute of Industrial Technology(KITECH), Gwangju Research Center, Gwangju 506-824, Korea
Department of Materials Engineering, Andong National University, Gyungbuk, 760-749, Korea

(2007년 5월 25일 받음, 2007년 7월 27일 최종수정본 받음)

Abstract Fe based SOFC(Solid Oxide Fuel Cell) interconnector was fabricated by using the spark plasma sintering process and its microstructure and mechanical properties were investigated in this study. To fabricate the interconnector, the Fe-26Cr powder was mixed with the Ag (5, 10, 20 wt.%) particles. In the Fe-26Cr-Ag sintered bodies, the Ag particles were almost dispersed at the grain boundary of the Fe-26Cr. The sintered bodies have the density of 87.2-97.5%, the density increases with increasing Ag content at sintering temperature of 850°C. Also, the compressive yield strength increases with increasing Ag content at the same sintering temperature.

Key words Solid Oxide Fuel Cell, Spark Plasma Sintering, Fe-Cr, Ag.

1. 서 론

고체산화물연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)는 매우 낮은 오염물질발생과 수소, 메탄등 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있어, 최근 미래의 환경 및 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 대안으로 평가되고 있다.¹⁻³⁾ 고체산화물연료전지의 구성 요소 중 하나인 연결재(Interconnect)는 한 셀의 양극과 이웃하는 셀의 음극을 전기적으로 연결하며, 음극에 공급되는 공기 가스와 양극에 공급되는 연료가스를 물리적으로 차단하는 역할을 하며, 전체가격의 70%를 차지함은 물론 SOFC 스택 제조에 있어 가장 중요한 요소이다.⁴⁾ 연결재의 요구특성으로는 높은 전기전도도, 고온에서의 산화저항, 고체연료전지의 다른 부위와 비슷한 열팽창계수, 열·화학적 안정성, 고밀도와 기계적 강도 등이 요구된다.⁵⁻⁷⁾ 실제로 사용되고 있는 연결재로는 세라믹 연결재와 금속 연결재가 있으며, 금속 연결재는 기존의 세라믹 연결재에 비하여 가공성, 경제성, 전기전도성, 열전도성 측면이 우수하여 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.^{8,9)} 금속 연결재로는 주로 ferrite Fe-Cr합금이 개발되어 왔으나, 고온에서 상용시 산화물 형성 후 전기전도도 등을 저하시

키는 문제점등이 남아있어 새로운 합금개발을 필요로 하고 있다.^{10,11)} 본 연구에서는 상용온도에서 전기전도도를 높이기 위해 전성 및 연성 그리고 열·전기전도도가 좋은 Ag가 첨가된 ferrite Fe-Cr합금을 개발하고자 하였으며, 난 가공성의 Fe-Cr계 합금을 기계적 가공이 거의 없는 분말야금 법으로 제조하고자 하였다. 그 중 단시간 소결이 가능하고 기존의 공정에서 기대할 수 없는 미세 조직의 제어뿐 아니라 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다고 보고 되어 있는 방전플라즈마소결¹²⁾ 공법을 이용하여 소결온도, 펄스전류, 가압력 및 소결시간 변화등의 제어에 의한 합금분말 소결체를 제작하였으며, 제작된 소결체의 미세구조와 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

SOFC의 Fe-Cr계 금속 연결재를 개발하기 위해 출발 원료는 ㈜alfa aesar사의 Fe-26Cr분말(순도 : 98%)을 사용하였으며 또한 제 2상 첨가의 효과를 조사하기 위하여 Fe-26Cr분말에 Ag분말을 각각 5, 10, 20 wt%로 혼합한 조성의 분말을 사용하였다. 이들의 혼합방법은 각 조성의 분말을 플라스틱 병에 장입하여 볼 밀링(Ball milling)를 이용하여 2시간동안 혼합하였다. 본 연구에서는 상기한 혼합된 분말의 성형체 제조를 위하여 방전플라즈마 소

†Corresponding author
E-Mail : ihoh@kitech.re.kr (I. H. Oh)

결(Sprak Plasma Sintering)공법을 이용하였다. 소결 전 혼합된 분말들은 각각 15파이의 흑연몰드에 장입하였으며 850~1000°C의 소결온도 범위에서 40MPa의 압력과 진공분위기에서 수행 하였다. 소결 후 각 시편의 밀도 측정 및 소결전의 분말과 소결후의 성형체에 대한 X선회절(XRD)분석을 수행 하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)를 이용하여 성형체의 조직을 관찰하였다. 기계적 특성은 압축시험을 통해 조사하였으며, ASTM에서 추천한 봉재의 단주시편 규격¹³⁾에 따라 10(h)×11(d) mm으로 가공 후 만능시험기를(Universal testing m/c) 사용하여 시편을 분당 1 mm의 속도로 압축시험을 행하였다. 파단면은 SEM과 EDS를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 본 연구에서 사용된 Fe-26Cr과 Ag분말의 형상을 나타내었다. (a)의 Fe-26Cr분말의 입도는 약 50~60 μm으로 매우 불규칙적인 판상의 형상을 지니고 있으며 또한 (c)의 확대사진에 보여지듯이 매우 거친 표면을 형성하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 형상으로 볼 때 본 연구에 사용된 Fe-26Cr 분말의 경우 Fe-26Cr 모 합금으로 부터 Mechanical alloy공정에 의해 제조된 분말로 사료된다. 또한 제 2상으로 첨가된 Ag 분말은 사진(b)에서 분말들의 크기편차가 매우 큰 것을 알 수 있었으며 그 이유로는 (d)의 확대사진에서 보여지듯이 평균입도는 약 1~2 μm로 개개의 분말은 구형에 가까우나 전체적으로 작은 분말들끼리 서로 응집된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 Ag분말은 환원 침전법에 의해 제조된 분말로 사료된다.

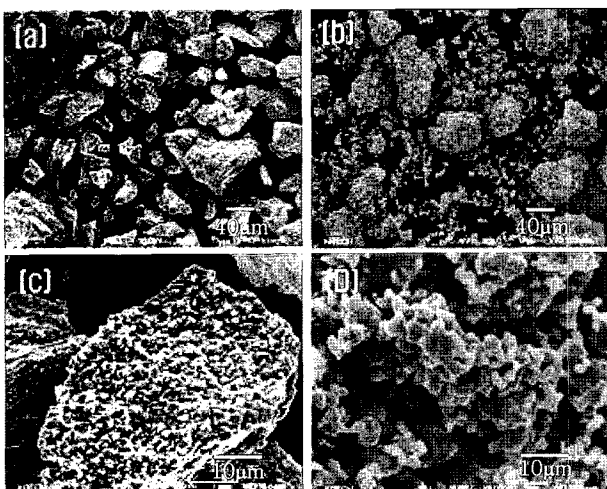


Fig. 1. SEM images of (a) Fe-26Cr, (b) pure Ag, (c) enlarged Fe-26Cr, and (d) enlarged pure Ag powders.

Fig. 2에 Fe-26Cr분말 및 Ag분말이 혼합된 복합분말의 XRD분석결과를 각각 나타내었다. 복합분말의 경우 Ag분말의 양이 증가함에 따라 Ag의 강도가 증가 되어지는 경향을 나타내고 있으며 또한 산화철 피크도 관찰 되어짐을 알 수 있다. 소결 후 얻어진 성형체에 있어서도 상 분해 또는 제 2상의 출현 없이 분말상태에서 얻어진 결과와 동일한 양상을 나타내었다.

Fig. 3은 850°C-40MPa의 조건에서 SPS소결 후 Fe-26Cr과 Fe-26Cr-Ag복합체의 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. Fe-26Cr성형체 (a)의 경우 표면에 다수의 기공이 관찰되지만 전체적으로 치밀한 성형체임을 알 수 있다. 또한 표면에 짙은 회색 contrast는 Cr rich의 영역이며 그 외 밝은 영역은 Fe-Cr화합물임이 EDX분석결과 알 수 있었다. (b), (c)와 (d)의 복합성형체의 경우 contrast

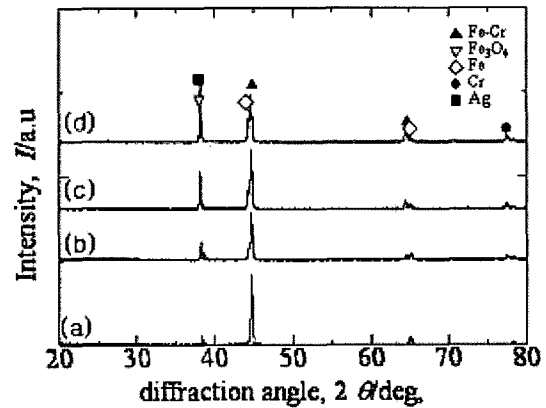


Fig. 2. XRD profiles of (a) Fe-26Cr, (b) Fe-26Cr-Ag(5 wt.%), (c) Fe-26Cr-Ag(10 wt.%), and (d) Fe-26Cr-Ag(20 wt.%) powders.

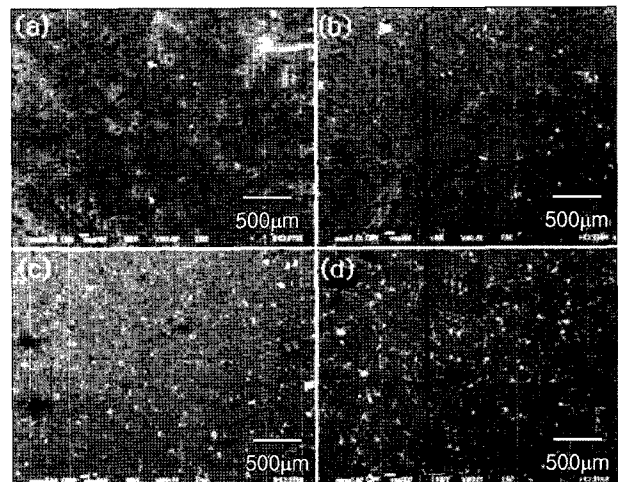


Fig. 3. SEM surface images of (a) Fe-26Cr sintered compact, (b) Fe-26Cr-Ag(5 wt.%) composite (c) Fe-26Cr-Ag(10 wt.%) composite and (d) Fe-26Cr-Ag(20 wt.%) composite sintered at 850°C-40 MPa.

가 하얀 부분이 Ag성분으로 균일하게 성형체 표면에 분산되어 있음을 알 수 있으며 Ag의 함량이 증가할 수록 Ag의 응집현상이 관찰된다.

Fig. 4는 소결온도 (850~1000°C) 및 Ag함량(0~20wt%)에 따른 Fe-26Cr-Ag성형체의 밀도변화를 나타낸 그래프이다. 850°C에서는 Ag의 함량이 증가할 수록 소결에서는 상대밀도가 87.2에서 89.5%로 증가하는 경향을 보이고 있다. 900°C의 소결에서는 90.9~94.7%의 밀도범위를 나타내었고 950°C에서는 94~96.7%의 밀도를 나타내었다. 또한 Ag가 함유되지 않은 Fe-26Cr의 경우 1000°C의 소결조건에서 더욱 치밀해져 97.5%의 높은 밀도를 나타내었으나 더욱 고밀도화를 위해서는 1000°C이상의 소결조건이 필요하다고 사료된다. 본 연구에서는 900°C와 950°C의 소결조건에서 Ag의 함량이 증가하면서 밀도가 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이와 같은 결과는 900°C이상의 소결조건에서는 소결 도중 Ag가 녹아 몰드 외부로 흘러나온 결과에 기인한 것이다. 즉, Fe-26Cr보다 상대적으로 높은 밀도를 가진 Ag(이론밀도 : 10.05g/cm³)가 소결도중 소실된 결과이다. 결론적으로 Fe-Cr binary 조성은 1000°C이상의 SPS소결온도, Ag가 첨가된 ternary 조성은 밀도를 증가시키기 위해서 Ag용융되지 않는 900°C이하로 제어가 필요하며 또한 소결조건에 제 제어

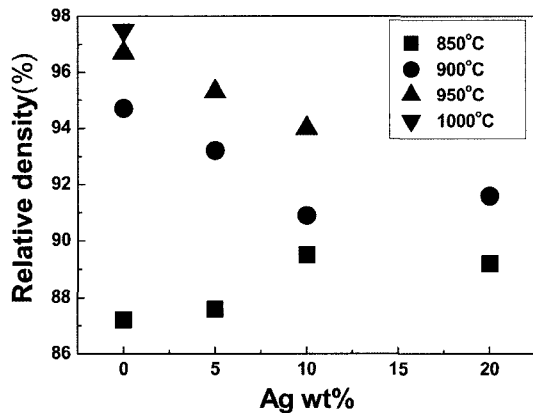


Fig. 4. Relative density of Fe-26Cr and Fe-26Cr-Ag compacts SPSed with the temperature under 40 MPa.

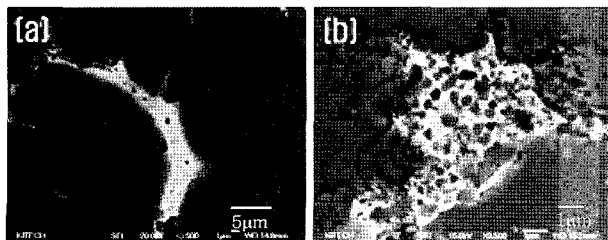


Fig. 5. SEM images showing Ag dispersion of Fe-26Cr-Ag(5 wt.%) composite SPSed at 850°C.

(ex. 압력, Ag함량, 유지시간 등)가 필요하다고 사료된다. 여기에서 각 시편 중 Ag가 용융되지 않은 850°C에서의 소결체를 단면 관찰 및 기계적 강도 테스트는 에서 행하여 Ag의 영향을 관찰하였다.

Fig. 5는 Fe-26Cr 모재에 Ag의 분산거동을 보여주고 있는 조직사진이다. 제 2상으로 첨가된 연성을 지닌 Ag의 대부분은 모재의 입계와 기공에 존재함을 알 수 있으며 (b)에 나타난 것처럼 모재의 일부를 덮고 있는 것을 관찰 할 수 있다. 결국 소결 과정에서 연성재료인 Ag 분말에 의해 인가된 압력은 소성변형을 가속시켰을 것이며 이와 같은 현상은 성형체의 밀도 향상에 기여하게 될 것이다. 향후 모재와 Ag의 소성변형의 거동과약을 통해 각 계면에서의 서로 다른 열 응력에 의한 수축공의 형성 및 입 성장 제어 거동 등의 관찰이 요구된다.

Fig. 6에 850°C의 소결조건에서 얻어진 소결체에 대해 압축강도 시험 후 S-S곡선을 나타내었다. 얻어진 S-S커브에 나타나듯이 모든 소결체에 있어서 소성항복(plastic yielding)과 linear한 소성구역을 동반한 파괴양상을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 항복강도의 경우 Ag의 첨가량이 증가함에 따라 강도는 증가함을 알 수 있었다. 특

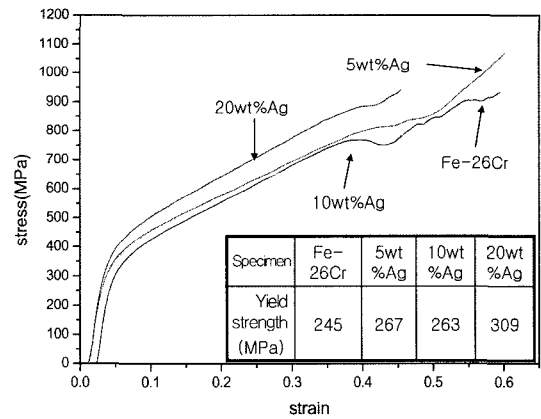


Fig. 6. Strain-stress curves of SPSed compacts obtained by compressive test.

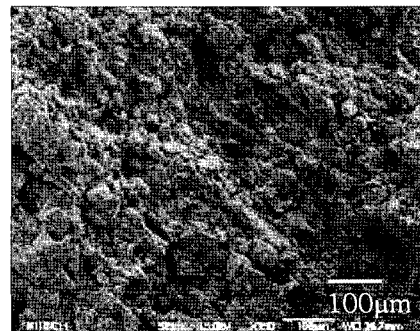


Fig. 7. Fracture surface after compressive test for Fe-26Cr compact SPSed at 850°C.

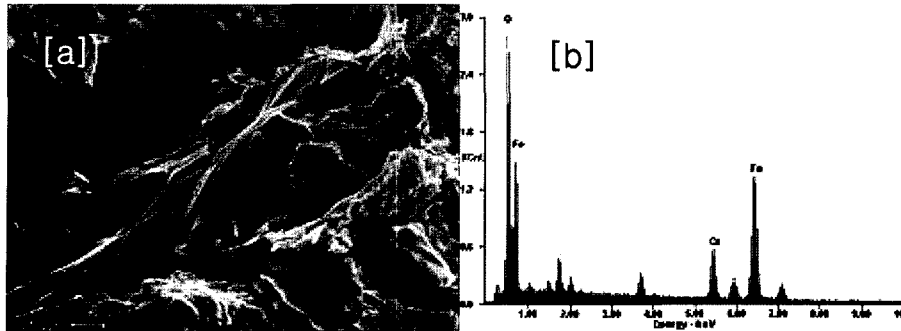


Fig. 8. (a) SEM photograph and (b) EDS spectra of fracture surface after compressive test for Fe-26Cr SPSe at 850°C.

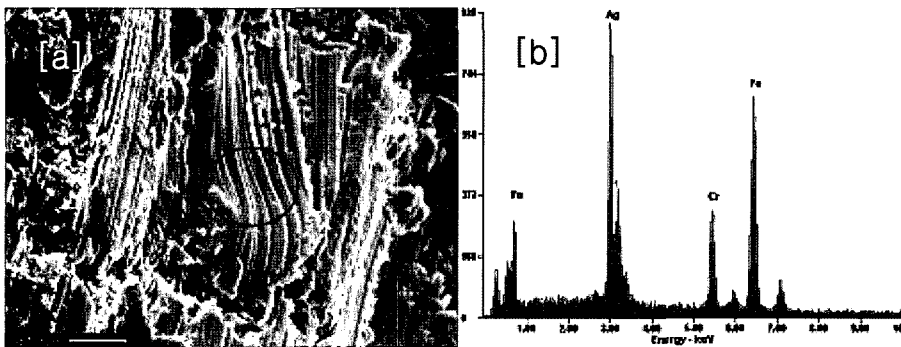


Fig. 9. (a) SEM photograph and (b) EDS spectra of fracture surface after compressive test for Fe-26Cr+Ag(20wt%) SPSe at 850°C.

히 Fe-26Cr-Ag(20wt%) 소결체의 경우 단상의 Fe-26Cr 소결체 보다 약 26% 증가된 높은 항복강도 값을 나타내었다. 그 이유로는 Ag의 첨가량이 증가함에 따라 높아진 밀도의 영향으로 사료된다.

Fig. 7은 850°C에서 소결한 Fe-26Cr 소결체의 압축시험 후 파단면 SEM사진이다. 분말입자들이 소결에 의해 잘 응집되어 있음을 알 수 있으며 균데균데 기공들이 관찰되어 지는데 대부분은 기공들은 응집된 분말들의 계면에서 관찰되어지며 성형체의 파괴는 전형적인 입계파괴 거동을 보이고 있다.

Fig. 8는 Fe-26Cr성형체의 또 다른 부위의 파단면의 조직사진을 나타낸 것으로 EDS spectra분석결과 ((a)에서 O으로 마킹되어 있는 부분) 파단면 전체에 걸쳐 균데균데 산화철이 발견됨을 알 수 있으며 이는 XRD 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 성형체내부에 산화철이 존재해 산화철 부위에서 파괴가 발생할 경우 파괴양상은 세라믹과 같은 전형적인 취성파괴 거동을 나타내고 있으며, 만약 성형체 내부에 산화철의 양이 다량 존재할 경우 압축강도 및 그 외 기계적 특성에 다소 영향을 미칠 것이므로 원료분말의 순도 및 성분제어가 중요하다고 판단된다.

Fig. 9은 850°C에서 소결한 Fe-26Cr+Ag(20wt%)소결체의 압축시험후의 파단면 (a) SEM사진(a)과 (b) EDS spectra ((a)에서 O으로 마킹되어 있는 부분)이다. Fig. 7,

8에서 나타난 파괴양상과는 달리 파단시 입계의 슬립(slip) 현상이 발생함을 알 수 있고 그 부분에 Ag가 다량 검출되었다. 즉, Ag첨가에 의해 밀도증가에 의한 항복강도 증가뿐 아니라, Fe-26Cr사이의 입계에 존재하고 있던 연성이 우수한 Ag가 파단 시 크랙전파를 위한 에너지를 흡수하여 파괴인성 향상에 기여할 것으로 기대된다.¹⁴⁾

4. 결 론

방전플라즈마 소결법을 이용하여 Ag를 함유한 Fe-Cr 계 SOFC용 연결재를 제조 하였으며, 미세조직과 기계적 특성에 관하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 소결전과 소결후의 XRD 분석결과 상변화는 발견되지 않았으며 소결체 내부에 존재한 산화철의 경우 매우 brittle한 파괴거동을 나타내었다.

- 850°C소결의 경우 Ag 첨가량이 많아질수록 고밀도화가 진행되었으나, 900°C이상의 소결 조건에서는 밀도가 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 850°C소결조건에서는 Ag가 Fe-Cr의 입계나 소결체의 기공 및 입계를 채워 치밀화가 되었으나, 900°C이상의 소결 조건에서는 융점이 낮은 Ag가 녹아 몰드 밖으로 새어나온 결과에 기인한 것이다.

- Ag의 첨가량이 증가 할수록 밀도가 증가하여 높은 압축 항복강도를 나타내었다. 또한 Fe-26Cr의 경우 파괴

양상은 전형적인 입계파괴 거동을 나타내었으며, Ag가 첨가된 Fe-26Cr의 경우는 입계에 존재하고 있던 연성이 우수한 Ag이 크랙전파를 위한 에너지를 흡수해버린 결과 파괴인성이 향상될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng.*, **A348**, 227-243 (2003).
2. J. W. Fergus, *Solid State Ionics*, **17**, 11-15 (2004)
3. H. Tu, U. Simming, *J. Power Sources*, **127**, 284-293 (2004).
4. Z. Yang, G. G. Xia, J. W. Stevenson, *J. Power Sources*, **160**, 1104-1110 (2006).
5. X. Chen, P.Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *Solid State Ionics*, **176**, 425-433 (2005).
6. W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mater. Res. Bullen*, **38**, 957-972 (2003).
7. Z. G. Yang, J. W. Stevenson and P. Singh, *Adv. Mater. Process.*, **161**, 34-37 (2003).
8. J. H. Jun, S. G. Kim, N. W. Joo, D. H. Kim, J. H. Jun and G. C. Lee, *RIST*, **18**, 108-116 (2004).
9. J. W. Fergus, *Mater. Sci. Eng.*, **A397**, 271-283 (2005).
10. T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski, *Solid State Ionics*, **143**, 131-150 (2001).
11. Z. Zeng, K. Natesan, *Solid State Ionics*, **167**, 9-16 (2004).
12. I. H. Oh, H. T. Son, S. H. Chang, H. M. Kim, K. Y. Lee, S. S. Park and H. Y. Song, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **44(6)**, 441-445 (2006).
13. Y. H. Yeom, *Method of examination for materials*, 82-83, Dongmyongsa, Korea (1996).
14. N. Y. Shin, I. H. Oh, H. J. Lee, S. Y. Shin, H. H. Lee and B. T. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41(4)**, 334-339 (2004).