

대용량 저온 Ni-Al 합금 분말 제조 공정 개발

이민재^{1,*} · 강민구^{1,*} · 장성철¹ · 함형철¹ · 안중우^{2,†} · 남석우¹ · 윤성필¹ · 한종희^{1,†}

¹한국과학기술연구원 연료전지연구센터, ²성신여자대학교 운정그린캠퍼스 청정융합과학과

Development of Large-scale Ni-Al Alloy Fabrication Process at Low Temperature

MIN JAE LEE^{1,*}, MIN GOO KANG^{1,*}, SEONG-CHEOL JANG¹, HYUNG CHUL HAM¹,
JOONG WOO AHN^{2,†}, SUK WOO NAM¹, SUNG PIL YOON¹, JONGHEE HAN^{1,†}

¹Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Korea

²Department of Interdisciplinary ECO Science, Woonjung Green Campus, Sungshin University, 55 Dobong-ro 76ga-gil, Gangbuk-gu, Seoul 01133, Korea

†Corresponding author :

jhan@kist.re.kr

jwahn@sungshin.ac.kr

Received 12 December, 2017

Revised 1 February, 2018

Accepted 28 February, 2018

*These authors equally contributed as the first authors.

Abstract >> In this study, the kg-class Ni-Al alloy fabrication process at low temperature was developed from the physical mixture of Ni and Al powders. The AlCl₃ as an activator was used to reduce the temperature of alloy synthesis below the melting temperature of Ni and Al elements (<500°C). Mixed phase of Ni₃Al intermetallic and Ni-Al solid-solution were identified in the XRD pattern analysis. Furthermore, from the analysis of SEM and particle size analyzer, we found that the particle size of synthesized alloy powders was not changed compared to the initial size of Ni particle after the formation of alloy powder at 500°C. In the creep test, the anode (which was fabricated by the prepared Ni-Al alloy powders in this study) displayed the enhanced creep resistance compared to the conventional anode.

Key words : Ni-Al alloy (Ni-Al 합금), Molten carbonate fuel cell(용융탄산염 연료전지), Anode material(연료극 물질), Creep resistance(크립 저항성)

1. 서론

용융탄산염 연료전지의 연료극은 높은 전기 전도성, 촉매활성 및 전해질에 대한 우수한 젖음성 등의 특성이 요구된다. 특히, 650°C의 고온에서 장시간 운전시 발생하는 creep 및 소결 현상은 연료극의 기공 구조를 붕괴시킴으로써 결과적으로 전지의 수명을

단축시키는 직접적인 요인으로 평가되고 있다¹⁻⁴⁾. 이와 같은 문제를 보완하기 위해 Ni 계열의 합금을 이용하고자 하는 많은 연구들이 수행되어 왔다. 대표적인 연료극용 합금으로는 Ni-Cr, Ni-Al, Ni-Cu 등이 고려되었으나, 상대적으로 안정되고 수소 산화반응에 대한 촉매활성을 가지고 있는 Ni-Cr과 Ni-Al이 주로 사용되었다^{2,5-7)}. Cr 합금을 사용할 경우 Ni를 사용할

때에 비해 약 10%의 creep 저항성 향상을 보였으나, 전해질 내에 포함되어 있는 Li_2CO_3 와 lithiation 반응을 일으키는 문제가 제기되었다^{4,8)}. 반면, Ni-Al 합금의 경우 Li과 반응성이 낮을 뿐만 아니라 creep에 의한 변형률이 상대적으로 낮기 때문에 기존의 연료극을 대체할 수 있는 물질로 부각되었다⁹⁻¹¹⁾.

일반적으로 Ni-Al 합금은 Al의 용융점보다 높은 약 1,400°C의 고온에서 제조되는데, 어려운 제조 방법과 높은 제조단가는 해결해야 할 문제점으로 지속적으로 제기되어 왔다^{2,12-14)}. 이러한 단점을 극복하기 위해 소량의 AlCl_3 를 activator로 사용하여 화학 증착법에 의해 Ni-Al 합금을 제조하는 방법이 제시되었다¹²⁾. 화학 증착법을 이용하면 합금 제조 온도를 Al의 용융점 근처인 약 600°C까지 낮출 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라 진공상태에서 이와 같은 화학 증착법을 이용할 경우 500°C에서도 합금이 생성되는 것을 이전 연구 결과를 통해 확인할 수 있다¹⁵⁾. 하지만 이와 같은 방법은 소형 앰플을 사용하여 제조하는 방법으로 한 번에 제조할 수 있는 합금의 양이 제한적이기 때문에 대면적 전극을 사용하는 용융탄산염 연료전지용 전극 재료로 사용하기에는 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존에 보고된 저온 진공/화학 증착법을 이용하여 kg 단위의 대용량 Ni-Al 합

금을 제조할 수 있는 시스템을 구축하고, 제조된 합금 분말의 특성 분석을 통해 공정 조건을 최적화하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 대용량 Ni-Al 합금 분말 제조

Ni-Al 합금 분말은 진공/화학 증착법으로 제조하였다. 진공/화학 증착법을 이용한 Ni-Al 합금 분말 제조과정은 본 연구팀의 이전 연구 결과에 상세히 명시하였다¹⁵⁾. 대용량 Ni-Al 합금 분말을 제조하기 위하여 평균 입자 크기 2.2-2.8 μm , chain 형상의 Ni (Inco Type 255, Vale Ltd.)을 사용하였고, 23 μm 크기의 구형 Al 분말(Ecka granules Japan Co., Ltd.)을 첨가하였으며, Ni과 Al은 95:5의 중량비로 혼합하였다. 또한, AlCl_3 (Junsei chemical)를 activator로 사용하여 저온에서도 효과적으로 합금을 제조할 수 있도록 하였다. Ni-Al 합금 분말을 kg 단위로 제조하기 위해 사용된 대용량 합금 제조 시스템은 Fig. 1과 같이 구성되었다. Stainless steel 반응기는 직경 15.5 cm, 길이 30.0 cm 크기의 원통형으로 제작되었으며, 회전축과 연결된 양 끝은 각각 직경 3.0 cm와 7.6 cm로 좁게 디자인하여 합금 반응시 열 손실을 줄여서 반

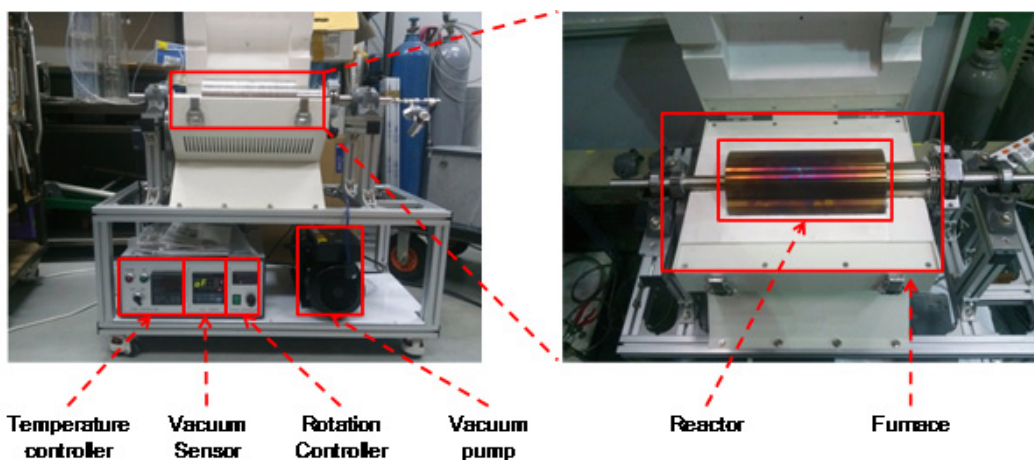


Fig. 1. Pictures of Ni-Al alloy fabrication system for mass production

응기 내부의 온도편차를 최소화하고자 하였다. 반응기 내부의 온도는 온도조절기를 통해 원하는 온도에서 일정하게 유지하였으며, 진공펌프를 사용하여 10^{-2} torr 이하의 압력에서 유지하였다. 또한, 반응기 회전속도에 대한 영향을 평가하기 위해 회전속도 조절기를 설치하였다.

저온 진공/화학 증착법을 이용한 합금 반응에서 activator 첨가에 따른 영향을 평가하기 위해 2 wt%의 $AlCl_3$ 를 첨가하여 제조한 Ni-Al 합금을 $AlCl_3$ 가 첨가되지 않은 경우와 비교 분석하였다. 최적의 합금 반응 온도를 찾기 위해 300, 350, 400, 450, 500°C의 다양한 온도에서 열처리하였으며, 제조된 분말의 합금 생성 여부와 Ni의 소결에 미치는 영향을 파악하였다. 뿐만 아니라 대용량 합금 분말 제조시 균일한 반응을 유도하기 위하여 각각 5.5, 20, 40 rpm으로 반응기를 회전시켰으며, 회전 속도에 따른 합금 분말의 특성과 형상을 관찰하였다.

2.2 Ni-Al 합금 분말의 특성분석

제조된 Ni-Al 합금 분말은 field emission scanning electron microscope (FE-SEM; Nova NanoSEM 200, FEI Co.)을 이용하여 열처리 전과 후의 입자 형상과 소결 여부를 관찰하였다. X-ray diffraction (XRD; D/MAX-2000, Rigaku)을 이용하여 Ni-Al 합금의 생성 여부를 확인하였으며, 제조된 합금 분말의 평균 입도와 입자 크기 분포를 입도분석기(Particle Size Analyzer, LA-300, Horiba Co. Ltd.)를 이용하여 측정하였다.

2.3 연료극 creep test

제조된 Ni-Al 합금이 용융탄산염 연료전지용 전극 재료로 적합한지 평가하기 위해 Fig. 2와 같은 습식 tape casting 방법으로 연료극을 제조하고, 실제 운전 조건에서 상용 연료극과 creep 저항성을 비교하였다. Creep test station은 Fig. 3과 같이 구성되었다. Air 실린더를 사용하여 전극에 압력을 가할 수 있도록 하였고, 전기로를 장착하여 샘플의 온도는 일정하게

유지하였다. 또한, 환원분위기를 조성하기 위해 샘플 주변에 H_2 를 공급할 수 있도록 가스배관을 설치하였다. Anode의 두께 변화는 pencil probe가 장착된 compact electronic display unit (Quick read, Marposh Co. Ltd.)를 통하여 10초 간격으로 측정하였다.

Creep test를 위하여 상용 Ni-Al 합금 분말과 저온 진공/화학 증착법으로 제조된 Ni-Al 합금을 사용하여 tape casting 방법으로 연료극 green sheet를 제조하고, 가속실험을 하기 위하여 650°C, 100 psi의 압력에서 100시간 동안 유지하면서 전극 두께 변화를 실시간으로 측정하였다. 이때, 전극이 산화되는 것을 방지하기 위해 H_2 를 사용하여 환원분위기를 조성하였다.

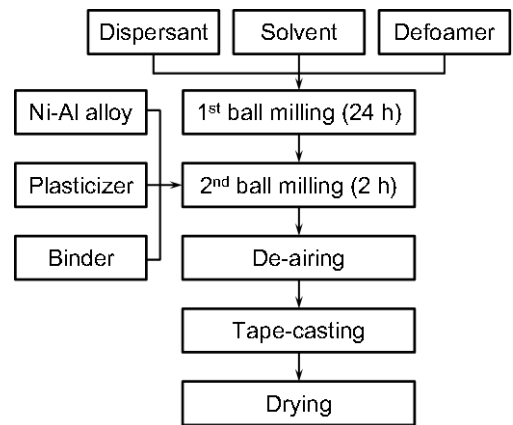


Fig. 2. Fabrication process of Ni-5 wt%Al alloy anode for molten carbonate fuel cell

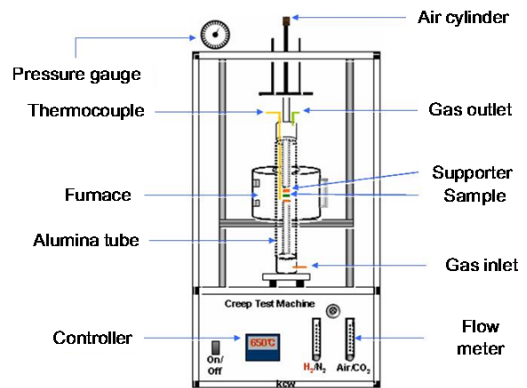


Fig. 3. Schematic diagram of creep test device

3. 결과 및 고찰

진공/화학 증착법을 이용하여 Ni-Al 합금을 제조할 경우, 저온에서의 합금반응 거동을 파악하기 위해 AlCl_3 를 첨가하지 않고 300-500°C의 온도 범위에서 3시간 동안 열처리하였다. SEM 분석을 통해 반응 후 입자의 형상을 관찰한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 모든 온도에서 합금이 충분히 형성되지 않았으며, Al 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 애플을 사용하여 동일한 방법으로 제조하였던 본 연구팀의 이전 결과와 일치하는 현상이다^{12,15}. 또한, Ni-Al binary system의 phase diagram을 보면 NiAl이 형성되는 온도가 600°C 정도로 알려져 있다^{12,16}. 하지만 낮은 온도에서는 Al의 용해도가 낮아지기 때문에 미반응된 Al이 관찰된 것으로 판단된다. Ni 입자

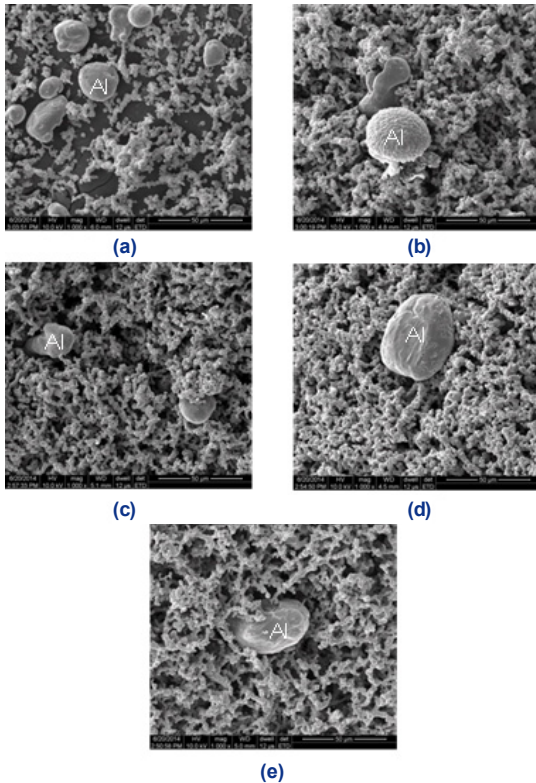
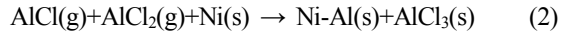
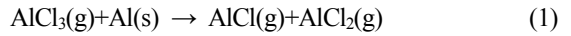


Fig. 4. SEM images (x1,000) after heat-treatment of Ni-Al physical mixture at various temperatures (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C

의 경우에도 합금 생성 반응보다 높은 온도에서 소결 현상이 더 뚜렷하게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

저온에서 Ni-Al 합금 반응을 촉진시키기 위해 2 wt%의 AlCl_3 를 첨가하고, 500°C에서 3시간 동안 열처리하였다. 반응 전과 비교해보면 Fig. 5와 같이 500°C에서도 Al이 반응에 참여하여 소모된 것을 확인할 수 있으며, Fig. 6의 XRD 분석 결과를 통해 Ni_3Al 화학물 또는 Ni-Al 고용체를 형성한 것을 알 수 있었다. Ni-Al 합금 반응에서 AlCl_3 는 다음과 같은 메커니즘을 통해 반응에 참여하는 것으로 알려져 있다¹⁷⁻²¹.



이 반응을 통해 Al의 용융점인 660°C 이하의 저온에서도 합금이 형성되는 것을 알 수 있었으며, 대용량의 Ni-Al 합금을 제조하는 데 문제가 없음을 확인하였다.

효과적인 반응을 유도하기 위해 반응기를 회전시키면서 회전 속도가 합금 반응에 미치는 영향을 평가하였다. Ni-Al 혼합 분말에 2 wt%의 AlCl_3 를 첨가한 후 500°C에서 3시간 동안 각각 0, 5.5, 20, 40 rpm으로 회전시키면서 열처리한 결과 Fig. 7의 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 회전속도가 합금 반응에 미치는 영향은 미미한 것으로 확인되었다. 반면, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 반응 종료 후 회수된 최종 합금은

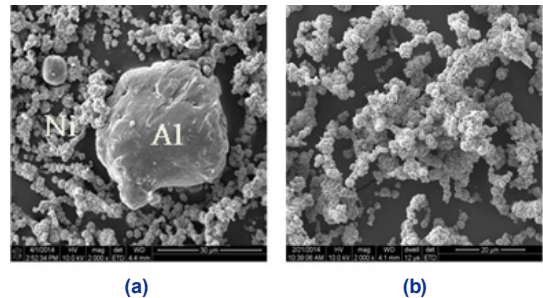


Fig. 5. SEM images (x2,000) of Ni-5 wt%Al alloy synthesized at 500°C with 2 wt% AlCl_3 (a) physical mixture, (b) after synthesis

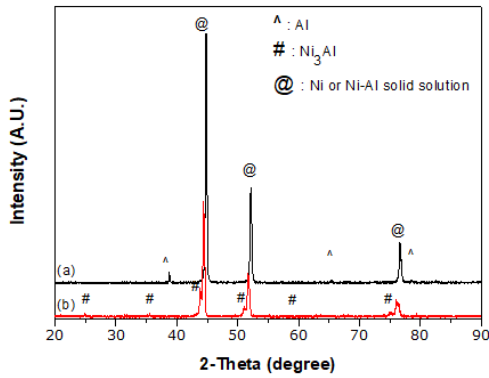


Fig. 6. XRD patterns of Ni-5 wt%Al alloy synthesized at 500°C with 2 wt% AlCl₃ (a) physical mixture, (b) after synthesis

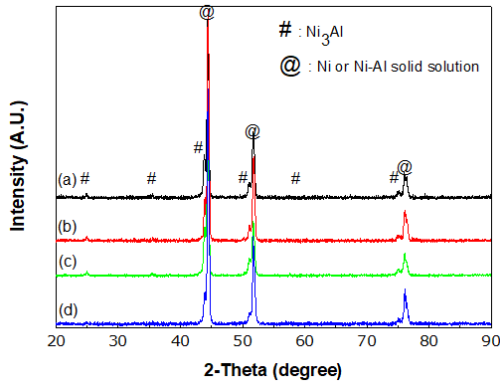


Fig. 7. XRD patterns of Ni-5 wt%Al alloy synthesized at 500°C as various rotating speed (a) 0 rpm, (b) 5.5 rpm, (c) 20 rpm, (d) 40 rpm

반응기의 회전 속도가 빠를수록 분말이 아닌 덩어리 형태로 제조되는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 Al이 Ni 표면으로부터 침투하는 과정에서 반응기 회전으로 인해 입자와 입자 간 충돌 횟수가 증가하게 되고, 이로 인해 점차 뭉치면서 소결된 형태로 제조되는 것으로 추정된다. 따라서 반응기를 회전하지 않아도 AlCl₃ 기체가 Ni 입자 사이로 균일하게 침투하여 반응한다는 것을 추측할 수 있었다.

저온 진공/화학 증착법에 의해 제조된 Ni-Al 합금의 입자 크기 균일도를 평가하기 위해 입도 분포를 확인하였다. 각각의 분말은 측정 전에 약 2시간 동안 불밀하여 뭉쳐있는 입자들이 잘 분산되도록 하였다. 측정 결과 Fig. 9에서 알 수 있듯이 합금 생성 반응

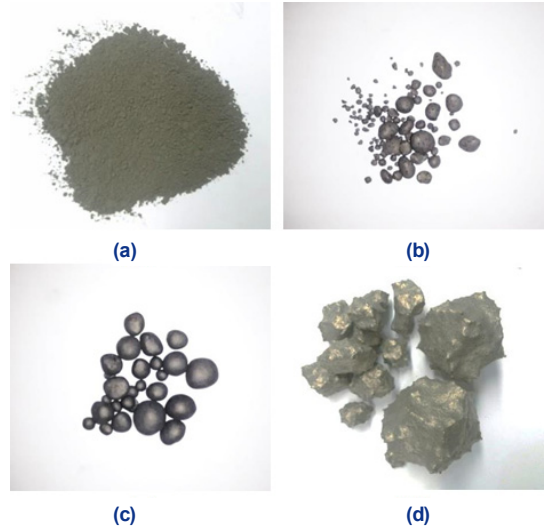


Fig. 8. Final shapes of Ni-5 wt%Al alloy synthesized at 500°C as various rotating speed (a) 0 rpm, (b) 5.5 rpm, (c) 20 rpm, (d) 40 rpm

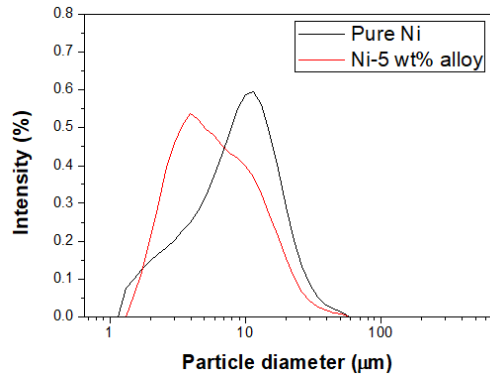


Fig. 9. Particle size distribution of Pure Ni and Ni-Al alloy synthesized by vacuum CVD at 500°C

후에도 초기 Ni과 유사한 크기의 입도 분포를 보이고 있음을 확인하였다. 이는 합금 반응이 진행됨에 따라 입자 간 소결이 일어나지 않았다는 것을 보여주는 증거이다. 따라서 추가로 분쇄 공정을 거치지 않고 바로 전극 물질로 사용이 가능함을 의미한다. 뿐만 아니라 각각 4.8 µm와 5.2 µm로 측정된 순수 Ni과 제조된 Ni-Al 합금의 D50 값이 이와 같은 사실을 뒷받침하고 있다.

이와 같이 대용량 반응기를 사용하여 제조한 Ni-Al 합금 분말을 실제 용융탄산염 연료전지용 연

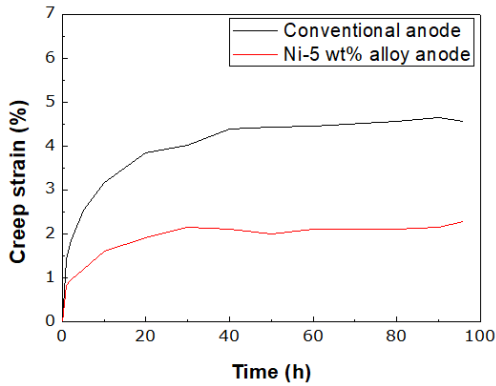


Fig. 10. Comparison of anode creep strain under MCFC operating conditions of conventional anode and Ni-Al alloy anode

료극에 적용 가능 여부를 판단하기 위하여 상용 연료극과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다. 습식 tape casting을 거쳐 green sheet로 제조된 전극을 650°C, 100 psi의 조건에서 100시간 동안 가속실험을 실시하여 creep에 대한 저항성을 평가해본 결과, 저온 진공/화학 증착법으로 제조한 Ni-Al 합금 연료극이 상용 연료극에 비해 더 우수한 것을 Fig. 10을 통해 확인할 수 있었다. 상용 연료극이 약 5% 미만의 creep 변형률을 보인 반면, 합금 분말을 사용한 연료극의 경우 변형률이 3% 이하로 매우 우수한 수치를 나타내었으며, 기존에 보고된 연구 결과와 유사한 경향을 나타내었다²²⁾. 비록 상용 연료극의 경우 Ni과 Ni-Al 합금이 60:40의 중량비로 구성되어 있긴 하지만, 이러한 점을 감안하더라도 저온에서 진공/화학 증착법을 이용하여 제조된 합금이 고온 가스분사법에 의해 제조된 합금과 유사한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

저온 진공/화학 증착법을 이용하여 Ni-Al 합금을 제조함으로써 공정 간소화 및 제조비용을 줄이고자 하였다. 이를 위해 1 kg의 대용량 제조가 가능한 stainless steel 반응기를 제작하고, Ni-Al 합금 분말을 제조해봄으로써 공정 최적화를 실시하였다. 2 wt%의 AlCl₃를 activator로 사용한 경우 500°C에서도 단

시간에 효과적으로 합금이 제조되는 것을 확인할 수 있었으며, 합금 입자의 크기가 초기 Ni 입자에 비해 크게 다르지 않은 것을 확인할 수 있었다. 입도 분포 또한 Ni의 입도 분포와 유사한 결과를 나타냄에 따라 저온 제조 방법을 사용함으로써 입자 간 소결을 방지할 수 있을 것으로 기대하고 있으며, 추가의 분쇄공정을 고려하지 않아도 되는 장점이 있을 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 저온 반응임에도 불구하고 Al이 Ni에 고용되면서 일정하게 Ni₃Al 화학물 또는 Ni-Al 고용체를 형성하는 것을 알 수 있었고, 이렇게 제조된 분말을 이용하여 제조된 연료극은 creep 변형률이 3% 미만으로 우수한 특성을 나타냈다.

반응기의 회전 속도에 따른 영향을 평가해본 결과 회전 속도가 빠를수록 분말이 덩어리를 형성하는 경향이 나타났으며, 이에 따라 추가 분쇄공정이 필요한 것으로 확인되었다. 따라서 회전하지 않는 조건에서 합금 분말을 제조하는 것이 가장 효과적임을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 대용량 반응기에서도 앰플에서 제조한 동일한 조건으로 kg 단위의 Ni-Al 합금 분말을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 합금 분말의 제조공정 간소화와 제조비용 저감 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대하였다.

후 기

이 논문은 산업통상자원부의 신재생에너지기술개발사업 및 KIST 기관고유사업의 지원을 받아 수행되었다.

References

1. Y. S. Kim and H. S. Chun, "Sintering characteristics of a porous Ni/Ni₃Al anode for molten carbonate fuel cells", J. Power Sources, Vol. 84, No. 1, 1999, pp. 80-86.
2. G. Kim, Y. Moon, and D. Lee, "Preparation of creep-resistant Ni-5 wt.% Al anodes for molten carbonate fuel cells", J. Power Sources, Vol. 104, No. 2, 2002, pp. 181-189.
3. J. H. Wee, "Creep and sintering resistance of a Ce added anode electrode for molten carbonate fuel cell", Materials

- Chemistry and Physics, Vol. 98, No. 2, 2006, pp. 273-278.
4. H. V. P. Nguyen, S. A. Song, D. Seo, D. N. Park, H. C. Ham, I. H. Oh, S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, and J. Kim, "Fabrication of Ni-Al-Cr alloy anode for molten carbonate fuel cells", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 136, No. 2, 2012, pp. 910-916.
 5. D. Jung, I. Lee, H. Lim, and D. Lee, "On the high creep resistant morphology and its formation mechanism in Ni-10 wt.% Cr anodes for molten carbonate fuel cells", *J. Materials Chemistry*, Vol. 13, No. 7, 2003, pp. 1717-1722.
 6. E. Hwang, J. Park, Y. Kim, S. Kim, and S. Kang, "Effect of alloying elements on the copper-base anode for molten carbonate fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 69, No. 1, 1997, pp. 55-60.
 7. A. Kulkarni and S. Giddey, "Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells", *J. Solid State Electrochemistry*, Vol. 16, No. 10, 2012, pp. 3123-3146.
 8. Y. S. Kim, K. Y. Lee, and H. S. Chun, "Creep characteristics of porous Ni/Ni₃Al anodes for molten carbonate fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 99, No. 1, 2001, pp. 26-33.
 9. K. Hoshino and T. Kohno, "Fabrication of aluminum oxide dispersed Ni-Cu porous sintered alloy by tape casting and sintering consisting of oxidation and reduction processes. II. study of internal oxidation of aluminum and stability at high temperatures", *J. the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy(Japan)*, Vol. 40, No. 4, 1993, pp. 421-425.
 10. I. H. Oh, S. P. Yoon, T. H. Lim, S. W. Nam, S. A. Hong, and H. C. Lim, "Effect of the structural changes of the Ni-Cr anode on the molten carbonate fuel cell performance", *Denki Kagaku*, Vol. 64, No. 6, 1996, pp. 497-507.
 11. C. D. Iacovangelo and E. C. Jerabek, "Electrolyte loss and performance decay of molten carbonate fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, No. 2, 1986, pp. 280-289.
 12. H. C. Ham, A. P. Maganyuk, J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, and S. A. Hong, "Preparation of Ni-Al alloys at reduced temperature for fuel cell applications", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 446, 2007, pp. 733-737.
 13. D. Kim, I. Lee, H. Lim, and D. Lee, "Creep behavior of Ni-12 wt.% Al anodes for molten carbonate fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 109, No. 2, 2002, pp. 347-355.
 14. D. Lee, I. Lee, and S. Chang, "On the change of a Ni₃Al phase in a Ni-12 wt.% Al MCFC anode during partial oxidation and reduction stages of sintering", *Electrochimica acta*, Vol. 50, No. 2, 2004, pp. 755-759.
 15. S. C. Jang, B. Y. Lee, S. W. Nam, H. C. Ham, J. Han, S. P. Yoon, and S. G. Oh, "New method for low temperature fabrication of Ni-Al alloy powder for molten carbonate fuel cell applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 23, 2014, pp. 12259-12265.
 16. K. Morsi, "Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 299, No. 1, 2001, pp. 1-15.
 17. N. Voudouris, C. Christoglou, and G. Angelopoulos, "Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidised bed CVD process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 141, No. 2, 2001, pp. 275-282.
 18. H. Lin, W. Sun, and M. Hon, "Gas phase aluminide coatings on nickel-base superalloy in 713", *Thin Solid Films*, Vol. 156, No. 2, 1988, pp. 259-264.
 19. Z. Xiang, J. Burnell-Gray, and P. Datta, "Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process", *J. Materials Science*, Vol. 36, No. 23, 2001, pp. 5673-5682.
 20. C. Houngrinou, S. Chevalier, and J. Larpin, "Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals", *Applied Surface Science*, Vol. 236, No. 1, 2004, pp. 256-269.
 21. J. John, R. Srinivasa, and P. De, "A kinetic model for iron aluminide coatings by low-pressure chemical vapor deposition: Part I. Deposition kinetics", *Thin Solid Films*, Vol. 466, No. 1, 2004, pp. 339-346.
 22. P. Zhu, J. Li, and C. Liu, "Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 329, 2002, pp. 57-68.