

## 테이프캐스팅법에 의한 화이버 강화 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스의 제조

현상훈 · 백계현 · 홍성안\*

연세대학교 세라믹 공학과

\*KIST 화공연구부

(1996년 12월 9일 접수)

### Preparation of Fiber-Reinforced $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> Matrixes by the Tape Casting Method

Sang-Hoon Hyun, Kye-Hyun Baek and Seong-Ahn Hong\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Division of Chemical Engineering, KIST

(Received December 9, 1996)

#### 요 약

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell) 매트릭스의 성형성 및 강도 증진을 위한 알루미나/ $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버 강화  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스에 대하여 연구하였다.  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 입자에 10~30 wt%의 화이버를 첨가한 슬러리를 테이프캐스팅 한 후 650°C까지 열처리하여 두께가 500~600  $\mu$ m인 MCFC 매트릭스를 제조하였다. 화이버의 첨가량이 증가할수록 매트릭스의 기공율은 감소하였으나 입자크기가 대략 50  $\mu$ m인  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분체의 첨가비율 50 wt% 까지 증가시킴으로써 MCFC 매트릭스에 적합한 기공율(50~60%)을 얻을 수 있었다. 알루미나 화이버의 첨가량이 20 wt% 이고 길이가 250  $\mu$ m이하인 화이버를 사용하였을 때 매트릭스내의 분산성 및 강도 증진 효과가 가장 우수하였다. 반면에 본 연구에서 제조한  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버를 이용한 강화 매트릭스의 강도(156 gf/mm<sup>2</sup>)는 알루미나 화이버 강화 매트릭스에 비해 20~40% 정도 증진되었다. 또한 알루미나 화이버 강화 매트릭스는 용융탄산염에 의하여 부식되지만  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버 강화 매트릭스는 전혀 부식되지 않음을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

To enhance the strength and formability of MCFC matrixes, alumina/ $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fiber-reinforced  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> matrixes have been investigated. The MCFC matrixes with the thickness of 500~600  $\mu$ m were prepared by tape-casting of the slurry containing 10~30 wt% fibers, followed by heat-treating up to 650°C. The porosity of fiber-reinforced matrixes decreased with the content of fibers, while the appropriate porosity(50~60%) for MCFC matrixes could be attained by adding larger  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> particles with the diameter of about 50  $\mu$ m up to 50 wt%. The optimum length and content of the alumina fiber, both in the alignment of fibers and the enhancement of the strength, were found to be below 250  $\mu$ m and 20 wt%, respectively. On the other hand, the strength(156 gf/mm<sup>2</sup>) of the  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> matrix reinforced with  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fibers prepared in this study was improved by 20~40% in comparison with the alumina-fiber-reinforced matrix. It was also found that the alumina-fiber-reinforced matrix was completely corroded in molten carbonates but the  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> was not.

**Key words :** MCFC,  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fiber, Fiber-reinforced matrix, Tape casting.

#### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC) 발전 시스템을 실용화 규모로 개발하기 위해서는 현재 가장 중요한 문제점으로 지적되고 있는 단위 전지의 고성능화와 전지의 장수

명화가 선결과제라고 할 수 있다. 전지의 성능 및 수명을 좌우하는 구성요소로서는 용융탄산염 전해질, 매트릭스, cathode 전극, anode 전극 및 분리판 등을 들 수 있다. 특히 이 중에서 용융탄산염 전해질을 지지하는 매트릭스는<sup>1)</sup> MCFC 시스템에 있어서 열주기(thermal

cycle)에 따른 전해질과 매트릭스 간의 열팽창차에 기인한 매트릭스의 파괴/균열발생과 장기간 운전에 의한 미세구조(비표면적, 기공율, 기공크기 분포) 변화등이 단위전지의 성능 저하와 수명 단축의 주요 원인으로 작용하게 된다.<sup>1)</sup> 또한 매트릭스를 대형화(100×100 cm) 할 때에는 성형성 및 건조강도도 문제가 될 뿐만 아니라 백여장 적층시켜 stack 의 형태로 구성되기 때문에 매트릭스 자체가 높은 강도를 지녀야 한다. 이상과 같은 문제점들을 해결하기 위해 화이버 강화 매트릭스에 대한 많은 연구가 수행되고 있으며 그 중 알루미늄 화이버를 사용하는 경우에는<sup>2,3)</sup> 650°C의 MCFC 작동온도에서 장시간 운전하게 되면 전해질인 용융탄산염에 의해 알루미늄 화이버가 부식되어 부피변화가 일어남과 동시에 매트릭스에 균열발생 확률이 높게 되고 결과적으로 전지의 성능이 저하 될 수도 있다. 따라서 일부 연구자들은 매트릭스와 동일 물질인  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버의 사용을 시도하였으나<sup>1,4,5)</sup> 매트릭스 보강용으로 적합한 화이버의 선정이나 화이버강화에 의한 매트릭스의 성능 향상 여부에 대한 연구 결과가 문헌상에 보고된 바가 거의 없는 실정이다.

전해질 매트릭스의 제조에는 hot pressing, tape casting, paper making 및 roll compaction 등과 같은 방법이 사용되어져 왔다.<sup>6)</sup> 이들 중 전자 산업에서 주로 사용되고 있는<sup>7,8)</sup> 테이프캐스팅법은 연속 공정에 의하여 얇고 넓은 대형 매트릭스의 대량생산이 가능하고 공정 자체가 간단하여 매트릭스의 미세구조 조절이 용이하기 때문에 현재 주로 사용되어지고 있는 공정이다. 또한 제조 공정 자체가 상온에서 수행되기 때문에 매트릭스/화이버 계면에서의 화학적 반응과 열팽창계수 차이에 의한 화이버 손상 및 매트릭스의 결함 발생을 최소화 할 수 있는 경제적이고 효율적인 화이버 강화 매트릭스 제조 공정으로 평가되고 있다.

본 연구에서는 화이버 강화 매트릭스 제조를 위한 테이프캐스팅 공정을 확립함과 동시에 상용 알루미늄 화이버와 본 연구에서 제조한  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버를 첨가한 매트릭스의 미세구조 및 열화특성 분석과 강도 증진 효과를 비교분석하여 MCFC 용 화이버 강화 매트릭스의

최적화를 이룩하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 슬러리 제조

본 연구에서는 MCFC 의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스 강화용으로 상용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화이버(ALMAX, Mitsui Mining Material Co.)와 본 연구에서 제조한  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버를 사용하였다. 상용 알루미늄 화이버는 Table 1 의 대표적인 물성치에서 알 수 있는 바와같이 순도가 99.5% 이상인  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 화이버의 원래 길이는 1 mm였으나 화이버의 길이에 따른 강화 매트릭스의 특성 변화를 규명하기 위하여 Tyler sieve 60 mesh(250  $\mu$ m) 및 140 mesh(100  $\mu$ m) 상에서 분쇄하여 각 mesh 통과분(이후 60 mesh, 140 mesh 화이버로 칭함)으로 화이버의 길이를 조절하여 사용하였다.  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버는 본 연구실에서 개발한 Rotary 타입 방사 장치를 이용한 단섬유 제조 공정<sup>9)</sup>에 의하여 제조하였으며 제조된 화이버는 표면에 결함이 없고 0.4  $\mu$ m 이하의 입경(gram size)을 갖는 치밀한 구조일 뿐만 아니라 밀도가 2.57로서 이론 밀도의 98% 이상이고 4.7  $\mu$ m의 평균 직경을 갖고 있다.

화이버 강화 매트릭스 제조에 사용된 슬러리 조성 범위는 Table 2와 같다. 매트릭스 내에 화이버의 적정 첨가량과 분산성을 확인하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화이버의 첨가비를 10, 20 및 30 wt%로 변화시켰으며 알루미늄 화이버

**Table 1.** Typical Properties of ALMAX Alumina Fiber

Property	Value
Chemical composition (%)	99.5% minimum Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Crystal phase	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tensile Strength (kgf/mm <sup>2</sup> )	180 (256×10 <sup>3</sup> psi)
Tensile Modulus (×10 <sup>3</sup> kgf/mm <sup>2</sup> )	33 (47×10 <sup>6</sup> psi)
Filament Diameter ( $\mu$ m)	10
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.6 (0.13 lb/in <sup>3</sup> )
Filaments/Yarn	1000
Length (mm)	1

**Table 2.** Slurry Composition for Tape Casting of Fiber-reinforced  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> Matrixes

Materials	Solid	Solvent		Binder	Plasticizer	Dispersant
	$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub> powders [HAS-10 (2 $\mu$ m)/LSA-50 (50 $\mu$ m)]+Fiber	Toluene	Ethyl alcohol	Polyvinylbutyral	Dibutylphthalate	Solsperse-9000
Content (wt%)	30.2 (Powder/Fiber=90/10~70/30, HSA-10/LSA-50=70/30~50/50)	36.9	15.8	7.5	9.0	0.6

의 길이에 따른 매트릭스의 기공 특성 및 강도 변화 특성을 알아보기 위해 1 mm 화이버, 60 mesh 및 140 mesh 화이버를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 또한  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버 강화  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스 제조용 슬러리는 알루미늄 화이버 강화시의 슬러리와 동일한 조건으로 제조되었으며 화이버의 첨가량만 20 wt%로 하였다. 슬러리 제조과정에서 불필립한 슬러리내에는 상당히 많은 기포가 포함되어 있기 때문에 테이프캐스팅(tape casting) 시의 결합 발생을 최소화할 뿐만 아니라 적정 점도인 5000~6000 cP를 유지시키기 위해서 탈포 공정을 거친 슬러리를 최종 캐스팅에 사용하였다.

**2.2 화이버 강화  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스의 제조**

표면결합이 없고 균일한 두께를 갖는 green sheet 를 제조하기 위하여 두께 조절이 10  $\mu$ m까지 가능하고 3 cm간격으로 슬러리 양을 조절할 수 있는 double doctor blade 타입으로서 최대 캐스팅 속도 및 green sheet 의 규격이 각각 10 mm/s와 20×30 cm인 테이프캐스팅(tape casting) 장치(한국과학기술연구원 제작)를 이용하였다. 캐스팅시 green sheet 의 두께가 blade 높이의 50% 정도로 감소될 뿐만 아니라<sup>10)</sup> 통상 세라믹스의 테이프캐스팅 공정의 슬러리에서 보다 용매의 양이 많은 본 실험에서는 1.4 mm의 blade 높이와 4 mm/s의 blade 이동 속도로 캐스팅하여 용융탄산염 매트릭스에 적절한 500~600  $\mu$ m 두께의 green sheet 를 제조하였다.

캐스팅한 green sheet의 두께가 매우 얇을 뿐만 아니라 sheet 내 결합제와 가스제가 15 wt% 이상 포함되어 있기 때문에 열처리시 이들의 급격한 burn-out 에 의한 매트릭스 내에 균열 발생이나 휨/말림(warping) 현상을 최소화하기 위해서 Fig. 1 에서와 같은 DTA/TG 분석(Netzsch STA 409 EP, Germany) 결과로부터 최적 열처리 조건을 선정하였다. 즉 가스제인 dibutylphthalate

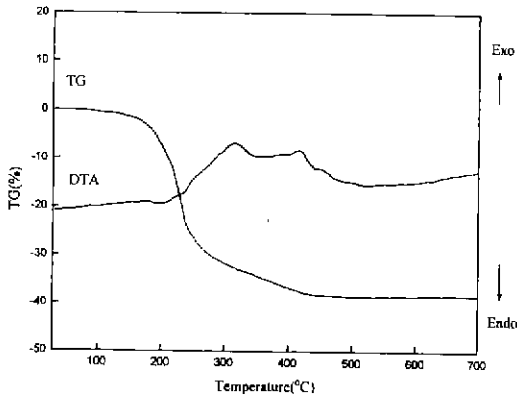


Fig. 1. DTA/TG curves of the  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> green sheet.

와 결합제인 polyvinylbutyral 이 각각 180°C~240°C와 250°C~450°C구간에서 산화되므로 상온에서 하루동안 건조된 green sheet를 120°C에서 4시간 동안 열처리하여 용매인 toluene과 ethanol을 완전히 제거한 후 다공성 mullite 판으로 양면을 누른 상태에서 1°C/min 의 승온속도로 650°C까지 열처리 하는 과정중 180°C~240°C 구간에서는 20°C 간격으로 2시간씩 유지시킨 다음 300°C와 320°C 온도에서도 2시간씩 유지한 다음 MCFC 작동온도인 650°C에서 2시간 열처리하여 평평하고 두께가 500~600  $\mu$ m정도인 매트릭스를 제조하였다. 또한 선택적으로 화이버 강화 매트릭스의 강도 시험시 기공의 영향을 최소화하기 위하여 1000°C에서 2시간 동안 열처리한 매트릭스도 제조하였다.

반면에 매트릭스의 휨정도에 의한 화이버 배향성을 관찰하기 위한 시편 제조시에는 mullite 판을 사용하지 않고 650°C까지 2°C/min 의 일정한 승온속도로 열처리 하였다.

**2.3 매트릭스의 특성분석**

매트릭스 내 화이버의 배향성을 규명하기 위해서 매트릭스의 파단면을 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi, H600, Japan)으로 관찰하였으며 빠른 승온 속도(2°C/min)로 650°C까지 열처리하였을 때 매트릭스의 휨은 정도 및 방향에 따라 화이버의 배열 방향을 예측하였다. 또한 3점 꺾임 강도 측정시 하중을 캐스팅 방향과 평행하게 혹은 수직으로 가하면서 측정된 꺾임 강도 값의 변화로부터 캐스팅 방향이 화이버의 배향성에 미치는 영향을 분석하였다. 화이버 첨가가 매트릭스의 기공 특성에 미치는 영향을 규명하기 위해 Mercury porosimeter(Autopore II 9220, Micromeritics, USA)를 이용하여 화이버의 부피 분율 및 길이에 따른 매트릭스의 기공 특성 변화를 측정하였다. 화이버 첨가에 따른 매트릭스의 강도 증진 효과를 규명하기 위해 적임강도시험기(Model 1127, Instron, USA)를 이용하여 2kg load cell과 1 mm/min cross head speed 그리고 span 거리 25 mm의 측정 조건으로 상온에서 파괴하중을 구한 뒤 3점 꺾임 강도의 계산 식에<sup>11)</sup> 따라 매트릭스의 강도를 구하였다.

MCFC 전해질인 용융탄산염에 대한 화이버의 부식저항성을 평가하기 위해 전해질 조성(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=68/38 몰비)의 탄산염 속에 화이버 강화 매트릭스를 넣고 650°C에서 100시간 동안 유지시킨 후 XRD(Rigaku, D-Max 3 X-ray Diffractometer, Japan) 분석을 통해 전해질, 화이버, 그리고 매트릭스 물질 이외의 다른 상의 생성여부를 확인하였다. 또한 용융 탄산염이 매트릭스의 미세구조에 미치는 영향을 관찰하기 위해 파단면을

SEM 으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 알루미늄아 화이버 강화 매트릭스

3.1.1. 화이버 첨가량에 따른 화이버의 분산성 및 배향성  
 화이버 강화 매트릭스 제조시 화이버의 매트릭스 내 배열상태는 화이버 장경비에 의해 좌우될 뿐만 아니라<sup>2)</sup> 분산성 및 배향성에 따라 강화 매트릭스의 특성을 크게 좌우할 수 있는 요소이기 때문에 우선 캐스팅 방향에 따

라 매트릭스내 화이버의 배열상태를 확인하였다.

Fig. 2 는 20 wt% 의 알루미늄아 화이버를 첨가한 매트릭스의 파단면 사진을 SEM 으로 관찰한 결과이다. Fig. 2(a) 에서 매트릭스 내 화이버는 캐스팅 방향에 대해 평행하게 배열되고 있을 뿐만아니라 매트릭스의 파괴시 화이버가 pull-out 되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 2(b) 에서처럼 파단면에서 pull-out 된 화이버가 손상되지 않고 있는 점은 일반적인 화이버 강화 복합체에서의 강화 메커니즘과는 다른 강화 효과를 나타내 준다. 균열접속과 화이버 pull-out 에 의한 화이버 강화 복합재료의 일반적인 강화메커니즘은 Fig. 3 의 모델과 같이 다음의 3단계 메커니즘으로 설명될 수 있다. 첫단계 (a) 에서는 화살표 방향의 응력에 의해 매트릭스 표면에서 발생한 균열이 진행도중 화이버에 의해서 진행이 일시적으로 정지된다. 두 번째 단계(b) 에서 화이버와 매트릭스 계면에 작용하는 전단 응력과 화이버 자체에 작용하는 인장응력에 의해 계면 분리(interface debonding)와 화이버의 인장이 일어나게 되고 마지막 단계(c) 에서 화이버와 매트릭스의 계면 분리 현상이 계속되다가 화이버가 견디지 못하고 파괴되어, 매트릭스에서 빠져나오면서 완전한 파괴가 일어나는 과정을 통해 인성이 증진되는 효과를 얻을 수 있다. 이에 반해 650°C의 비교적 낮은 온도에서 열처리한 다공성 MCFC 매트릭스의 경우는 균열 성장을 억제하는 화이버가 파괴될 만큼 매트릭스/화이버의 계면 결합력이 강하지 않을 뿐만아니라 기공율이 50% 이상이기 때문에 강화재로서의 화이버가 균열 접속보다는 편향을 일으키는 역할을 주로 하고 있음을 알 수 있다.

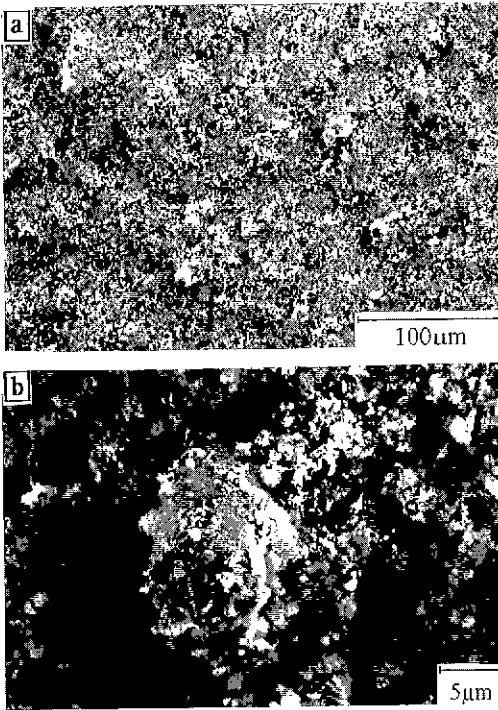


Fig. 2. SEM micrographs of fracture surfaces showing fiber distribution and pullout in the LiAlO<sub>2</sub> matrix(fiber content of 20 wt%).

Fig. 4 는 알루미늄아 화이버 첨가량(~30 wt%)에 따라 매트릭스가 휘는 정도를 캐스팅 방향과 비교한 결과이다. 화이버가 첨가된 모든 매트릭스의 휘는 방향이 캐스팅 방향과 일치하므로 이동하는 blade 에 의해 화이버가 캐스팅 방향으로 배열됨을 간접적으로 확인할 수 있으며 화이버의 첨가량이 증가할수록 매트릭스의 휘는 정도가 불규칙적임을 알 수 있다. 열처리 과정에서 알루미늄아 화

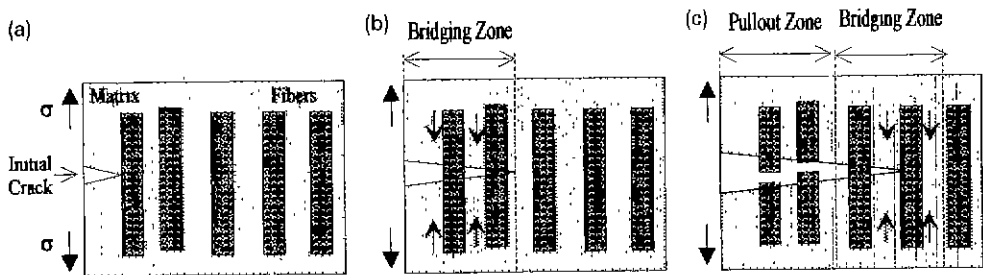


Fig. 3. Toughening mechanism of fiber-reinforced composites by crack bridging and pullout : (a) 1st step (b) 2nd step (c) 3rd step.

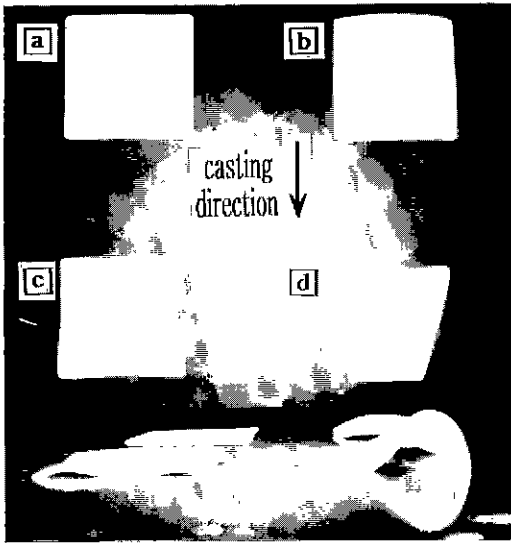


Fig. 4. Matrix warping vs fiber content : (a) fiber free (b) 10 wt% (c) 20 wt% (d) 30 wt%.

이버는 매트릭스 입자인  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>보다 밀도가 크기 때문에 매트릭스가 휘는 현상을 억제하는 역할을 할 뿐만 아니라 내부 응력을 발생시키게 됨을 고려해 볼 때 화이버의 첨가량이 증가할수록 매트릭스의 휘는 정도가 불규칙적인 이유는 매트릭스 내의 응력분포가 불균등하기 때문이며 불균등한 응력분포의 직접적인 원인은 첨가량이 증가할수록 화이버의 분산성이 악화되기 때문이다.

매트릭스가 말리는 정도와 방향성을 비교해 볼 때 화이버의 첨가량이 20 wt%까지는 규칙적인 방향성을 갖고 있지만, 30 wt%의 경우는 화이버의 분산상태가 악화되어 열처리시 매트릭스에 발생하는 응력의 분포가 불균일해지면서 매트릭스가 캐스팅 방향으로 심하게 말리고 있음을 알 수 있었다. 따라서 테이프캐스팅법에 의해 알루미늄 화이버 강화 매트릭스의 제조시 화이버의 분산성에서 적정 첨가 범위는 20 wt%까지라고 할 수 있다.

3.1.2. 기공률 및 기공크기 분포

양 전극사이에서 전해질을 함유하고 있는 MCFC 매

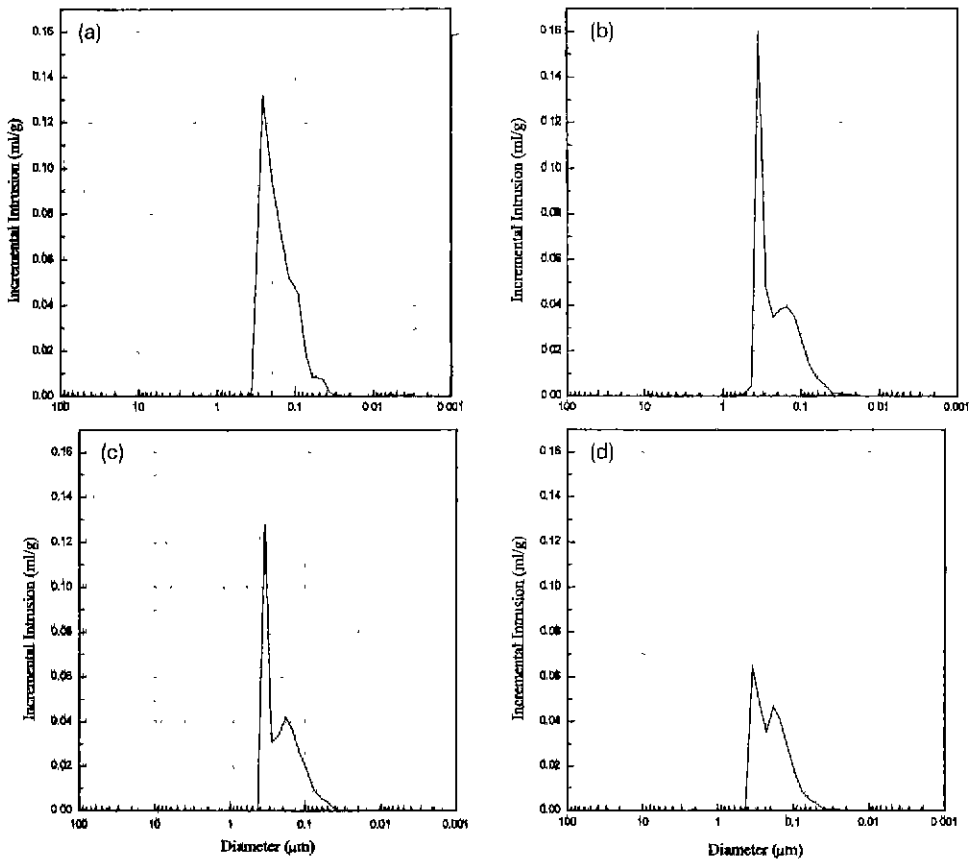


Fig. 5. Pore size distribution vs fiber content in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fiber-reinforced  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> matrixes : (a) fiber free (b) 10 wt% (c) 20 wt% (d) 30 wt%.

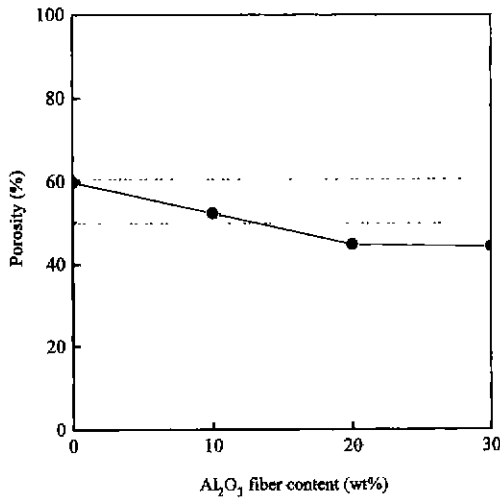


Fig. 6. Porosity vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber content.

트릭스의 역할을 고려할 때 기공크기는 매트릭스의 특성을 평가하는 중요한 요소로 본 연구에서는 1 mm 길이의 알루미늄 화이버의 첨가량에 따른  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스(HSA/LSA 첨가비=7/3)의 기공크기와 기공율 변화를 측정하였다.

Fig. 5는 알루미늄 화이버를 10, 20 및 30 wt% 첨가한 매트릭스의 기공크기 분포를 측정한 결과이다. 화이버 첨가와 무관하게 매트릭스 각각의 평균 기공 크기는 0.2~0.3  $\mu$ m 정도이었으나 화이버를 첨가함에 따라 0.2  $\mu$ m 내외의 기공들이 줄어들면서 bimodal 한 분포로 변화되고 동시에 기공 부피도 감소되고 있음을 알 수 있다. 매트릭스의 기공율은 Fig. 6에서 보여 주고 있는 것처럼 화이버를 첨가하지 않았을 때 60% 정도이며 10 wt%의 화이버가 첨가될 때까지는 52.4% 정도를 유지하지만 그 이상 화이버를 첨가하게 되면 일반적으로 MCFC 매트릭스에서 요구되는 기공율보다 낮은 50% 이하로 떨어지고 있다.

화이버 첨가가 매트릭스의 기공율을 저하시키는 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 테이프캐스팅법으로 제조한 매트릭스내의 기공은 green sheet에 함유되어 있는 많은 양의 유기물이 제거됨과 동시에 입자들이 서로 충전되면서 생성되는 공간들이 연결되어 이루어지는데, 화이버의 경우 직경에 비하여 길이가 길기 때문에 첨가되는 양만큼 입자들이 모여 기공을 형성시킬 수 있는 가능성이 줄어들 뿐만 아니라 생성된 기공들을 막아버리는 역할도 하기 때문에 기공율은 떨어지게 된다. 따라서 기공율을 증가시키려면 고온에서 열처리할 때와는 달리 유기물의 첨가량을 증가시키거나 또는 큰 입자들의 첨가비를 높여야 한다. 그러나 유기물의 첨가량이 많으면

요업학회지

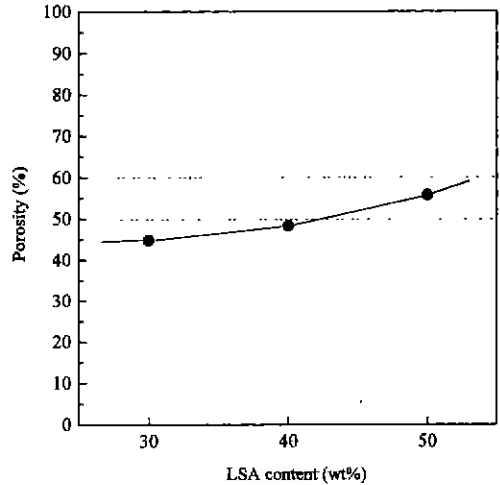


Fig. 7. Porosity vs LSA content in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fiber-reinforced  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> matrix (fiber content of 20 wt%).

열처리시 매트릭스에 균열이나 휨 현상이 발생하기 쉽기 때문에 큰 입자들의 첨가비를 증가시키는 것이 바람직하다. Fig. 7은 20 wt%의 알루미늄 화이버를 첨가한 매트릭스에서, LSA-50(Table 2에 주어진 50  $\mu$ m 크기의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>) 분체의 첨가비에 따른 기공율의 변화를 보여주고 있다. LSA-50의 첨가비가 증가할수록 기공율이 44.8%에서 55.7%까지 증가하고 있으므로 MCFC 매트릭스의 기공율 범위(50~60%)를 만족시키기 위해서는 LSA-50의 첨가비가 50 wt% 이상이어야 함을 알 수 있다. 또한 알루미늄 화이버의 길이가 매트릭스의 기공특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 화이버 첨가량을 20 wt% 그리고 HSA/LSA 첨가비를 5/5로 고정시킨 다음 1 mm 화이버, 60 mesh 화이버 및 140 mesh 화이버를 첨가한 매트릭스의 미세구조 특성 변화를 비교하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다. 화이버 강화 매트릭스의 평균 기공 크기는 첨가한 화이버의 길이에 따라 약간의 차이는 있으나 대략 0.2~0.3  $\mu$ m 정도인 반면에 화이버의 길이가 작아질수록 Fig. 5의 화이버 첨가량 증가와 마찬가지로 0.2  $\mu$ m 내외의 기공들이 줄어들면서 bimodal 한 분포를 나타내는 경향이 두드러졌으며 기공 분포 범위도 넓어지고 있다. 또한 화이버 길이에 따른 매트릭스의 기공율은 54~55% 정도로 매트릭스의 기공율은 화이버의 길이에 무관함을 알 수 있었다.

따라서 매트릭스의 기공율에 영향을 미치는 인자는 화이버의 첨가량과 입자 조합비였으며, 20 wt%의 알루미늄 화이버 첨가시 MCFC 매트릭스로 적합한 55% 정도의 기공율을 얻기 위해서는 HSA-10/LSA-50의 조합비가 5/5이어야 함을 알 수 있었다.

3.1.3. 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 뿐만아니라 650°C의 비교적 낮은 온도에서 열처리되기 때문에 주로 화이버의 매트릭스 내 분산성 및 배향성, 그리고 매트릭스의 기공율이 강도에 영향을 미친다고 볼 수 있다.

화이버 강화 매트릭스의 강도 증진을 위한 적정 화이버 첨가량 범위를 규명하기 위해서는 우선 기공율이 강도 변화에 미치는 영향을 최소화하여야 하기 때문에 열처리 온도를 높여 가급적 기공을 제거함과 동시에 매트릭스/화이버의 계면 결합성이 증가되도록 하였다. Fig. 8은 알루미늄 화이버(1 mm) 첨가량을 달리하여 제조한 매트릭스를 1000°C에서 2시간 열처리 한 후 꺾임 강도 측정 실험을 실시한 결과이다. 화이버의 첨가량이 20 wt%까지는 강도 값이 증가하지만 30 wt%첨가시에는 오히려 강도가 낮아지고 있으며 또한 화이버의 첨가량이 많아질수록 강도 값의 편차도 커지고 있음을 알 수 있었다. 화이버의 첨가량이 증가할수록 화이버 분산성이 나빠지기 때문에 화이버 첨가량이 30 wt%인 매트릭스의 강도 값은 화이버가 첨가되지 않은 매트릭스보다 오히려 더 낮았다. 또한 Fig. 4에서처럼 화이버가 많이 첨가될수록 열처리 과정 중 매트릭스 내에 응력이 불균일하게 발생하므로 30 wt%이상의 화이버 첨가는 바람직 하지 않다고 할 수 있다.

Fig. 2 에서 설명한 바와 같이 테이프캐스팅 공정의 특성상 얇은 매트릭스 내의 화이버는 캐스팅 방향으로

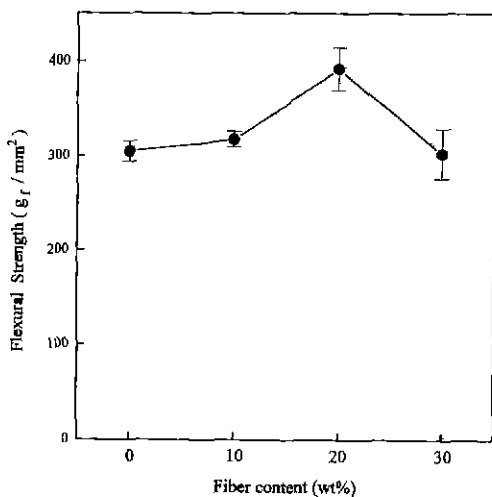


Fig. 8. Flexural strength vs fiber content for the matrix heat-treated for 2 h at 1000°C.

배열되고 있을 뿐만아니라 화이버 길이가 배향성에 밀접한 영향을 미치기 때문에 꺾임 강도 값도 캐스팅 방향과 화이버 장경비에 따라 달라지게 된다. Fig. 9는 MCFC 작동온도인 650°C에서 2시간 동안 열처리한 화이버 강화 매트릭스(20 wt% 알루미늄 화이버 첨가)의 화이버 길이에 따른 강도변화를 캐스팅 방향에 따라 측정한 결과이다. 캐스팅 방향과 수직으로 하중을 가했을 때의 꺾임강도 값은 평행한 방향으로 하중을 가한 경우보다 대략 15~20% 가량 강도가 증가하고 있다. 이는 화이버가 캐스팅 방향으로 배열되어 있어서 하중에 대한 화이버의 부담율이, 상대적으로 증가하기 때문이다. 이러한 결과는 5×5 cm 규격의 화이버 강화 매트릭스(20 wt% 알루미늄 화이버 첨가)의 균열 전파에 대한 캐스팅 방향이 미치는 영향을 관찰한 Fig. 10과도 일치한다. 화이버 길이에 상관없이 캐스팅 방향과 수직으로 하중을 가한 경우는 파괴 경로의 굴절현상이 두드러진 데 반하여 캐스팅 방향에 평행하게 하중을 가한 경우는 진행하는 균열 편향 현상이 거의 없었다. 화이버 길이에 따른 변화는 60 mesh 화이버로 제조한 매트릭스가 캐스팅 방향에 평행하게 하중을 가했을 때 어느정도 파괴 경로의 굴절 현상을 나타내기 때문에 화이버의 배향성이 캐스팅 방향의 영향을 가장 적게 받고 있음을 확인할 수 있었다. 그 결과 60 mesh 화이버로 제조한 매트릭스의 강도 증진 효과가 가장 우수했을 뿐만 아니라 화이버를 첨가하지 않은 매트릭스의 강도치 보다 25~50%의 강도 증진 효과를 나타냈다.

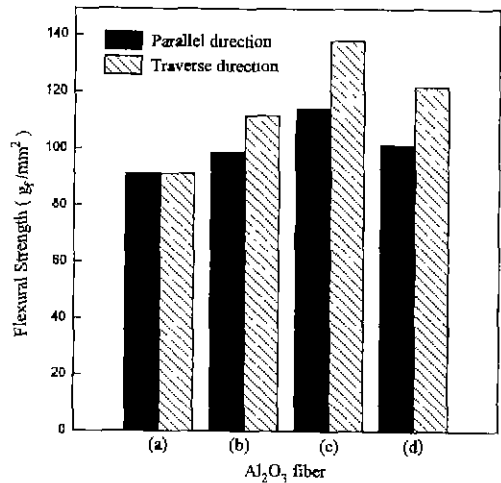


Fig. 9. Flexural strength variation with casting direction (heat-treated for 2 h at 650°C) : (a) fiber free (b) 140 mesh fiber(20 wt%) (c) 60 mesh fiber(20 wt%) (d) 1 mm fiber(20 wt%).

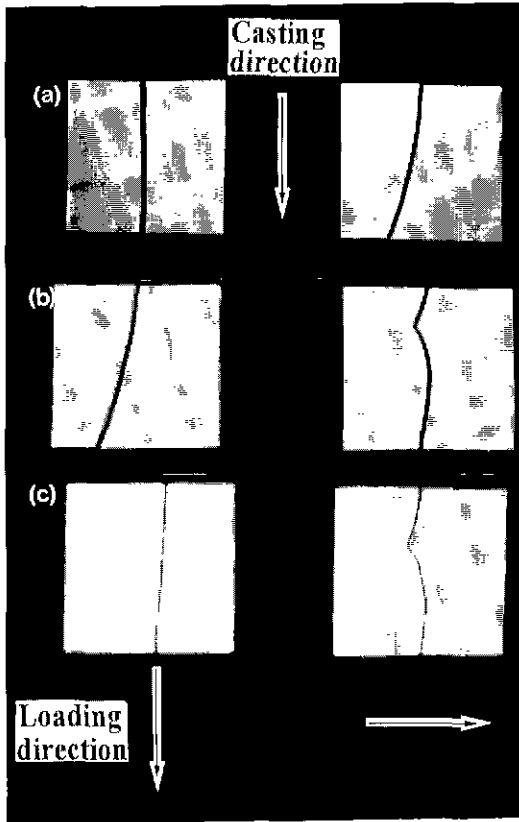


Fig. 10. Photographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -fiber-reinforced composite matrixes showing crack propagation and deflection: (a) 140 mesh fiber (b) 60 mesh fiber (c) 1 mm fiber.

따라서 테이프캐스팅법에 의한 MCFC용 알루미늄 화이버 강화 매트릭스의 최적 제조 조건은 HSA/LSA의 조합비를 5/5로 하고 20 wt%의 60 mesh 화이버를 첨가하는 것임을 알 수 있었다.

### 3.2 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버 강화 매트릭스

#### 3.2.1. 기공률 및 기공크기 분포

알루미늄 화이버 대신 20 wt%의  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버를 첨가하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리한 강화 매트릭스의 기공 분포는 알루미늄 화이버 강화 매트릭스의 기공크기 분포와 별 차이가 없었다. 즉 알루미늄 화이버 첨가시와 마찬가지로  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버 첨가 역시 매트릭스의 평균기공크기에는 큰 영향을 미치지 않지만 화이버가 첨가됨에 따라 공통적으로  $0.2 \mu\text{m}$ 부근의 기공들이 감소하면서 기공률이 감소하였다.  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  화이버 강화 매트릭스의 기공률은 50.6%로 알루미늄 화이버 강화 매트릭스의 54~55%보다 낮지만 MCFC 매트릭스의

Table 3. Comparison of Flexural Strength of Fiber-reinforced Matrixes Heat-treated for 2 h at  $650^\circ\text{C}$

Fiber type	Flexural Strength( $\text{gf}/\text{mm}^2$ )	
	Parallel direction	Traverse direction
Fiber free	91.3	91.3
140 mesh $\text{Al}_2\text{O}_3$ fiber	98.9	111.9
60 mesh $\text{Al}_2\text{O}_3$ fiber	114.6	138.1
1 mm $\text{Al}_2\text{O}_3$ fiber	101.7	121.9
$\gamma\text{-LiAlO}_2$ fiber	142.3	156.1

적정 기공률 범위인 50~60% 사이의 값이므로 문제시 되지 않는다고 볼 수 있다.  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버 강화 매트릭스의 기공률이 알루미늄 화이버 강화 매트릭스의 기공률 보다 작은 이유는 사용된 화이버의 평균 직경이 알루미늄 화이버의  $10 \mu\text{m}$ 보다 작은  $4.7 \mu\text{m}$ 일 뿐만 아니라 첨가된 화이버의 양이 중량비로는 동일하나 부피비로는 알루미늄의 경우는 14% 이었으나  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 의 경우는 20%로 증가하였기 때문이다.

#### 3.2.2. 기계적 강도

$\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버 강화 매트릭스의 강도 증진 효과를 알루미늄 화이버 강화 매트릭스와 비교하기 위해 굽힘 강도 측정 실험을 실시하였으며 그 결과는 Table 3과 같다. 강화제로 쓰인 화이버 자체의 강도는 알루미늄이  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 에 비해 높지만 화이버 강화 매트릭스의 강도는 반대로  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버 강화 매트릭스가 알루미늄 화이버 강화 매트릭스에 비해 20~40%정도 높은 강도를 보여주고 있다. 이는 3.1.3 절에서 설명한 바와 같이 화이버 강화 매트릭스의 열처리 과정 중 발생하는 응력의 불균일성 및 매트릭스 내 화이버의 배향성 등의 차에 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 11은 20 wt% 화이버를 첨가한 알루미늄 화이버 (1 mm, 60 mesh, 140 mesh 화이버) 강화 매트릭스와  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버 강화 매트릭스의 green sheet들을  $650^\circ\text{C}$ 에서 열처리 하였을 때 발생하는 sheet의 말림 정도를 비교한 결과이다. 알루미늄 화이버의 밀도가 매트릭스 물질인  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 보다 높고 길이가 작아질수록 매트릭스 내 배향성이 일정하지 않기 때문에 열처리 과정에서 불균일한 응력 발생으로 인하여 매트릭스의 말림 현상이 많이 일어나는 반면에  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버의 경우는 매트릭스와 동일 물질일 뿐만아니라 화이버의 직경이 작고 유연성 또한 뛰어나서 매트릭스의 말림 현상이 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 또한 Table 3의 캐스팅 방향에 따른 강도 값의 차이가 알루미늄 화이버 강화 매트릭스에 비해 훨씬 작기 때문에  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버가 매트



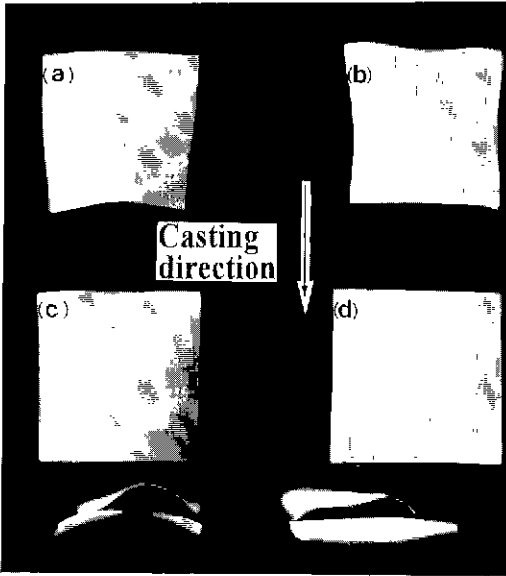


Fig. 11. Matrix warping variation with the fiber type : (a) 140 mesh Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber (b) 60 mesh Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber (c) 1 mm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber (d)  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fiber.

릭스 내에서 배향성을 갖기 보다 방향성 없이 균일하게 분산되고 있으며 결과적으로 MCFC 매트릭스의 강화제로서 분산성 및 강도 증진 효과 면에서 알루미늄 화이버에 비해 우수한 특성을 갖고 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 화이버 강화 매트릭스의 기계적 강도 실험 결과로부터 본 연구에서 제조한  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버 강화 매트릭스는 화이버를 첨가하지 않은 매트릭스의 강도치(91.3 gf/mm<sup>2</sup>)와 알루미늄 화이버 강화 매트릭스의 강도치(138.1 gf/mm<sup>2</sup>) 보다 훨씬 높은 156.1 gf/mm<sup>2</sup>의 강도치를 갖기 때문에 본 실험의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버가 강도 증진면에서 MCFC 매트릭스 성능 개선을 위한 강화제로 적합함을 알 수 있다.

### 3.3 화이버 강화 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스의 부식저항성

고온에서 부식성이 강한 MCFC 전해질인 용융탄산염에 의하여 첨가된 화이버가 부식하게 되면 매트릭스의 성능이 저하되기 때문에 본 연구에서 제조한 화이버 강화 매트릭스의 부식 저항성을 시험하였다. Fig. 12는 650°C의 용융탄산염에 100시간 동안 함침시킨 화이버 강화  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스에 대한 XRD 분석 결과이다. Fig. 12 (a)와 (b)에서처럼 용융탄산염으로 처리하기 전의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 화이버 강화 매트릭스에 존재하는 결정상은  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>뿐이었으며 알루미늄 화이버 강화  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스의 경우에는 주상인  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼재

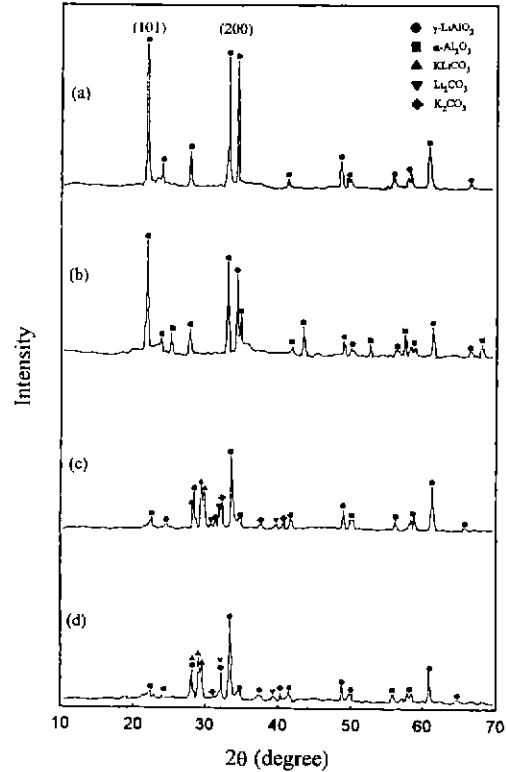


Fig. 12. XRD patterns of fiber-reinforced  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> matrixes : (a)  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fiber (b)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber as prepared (c)  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fiber (d)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber treated with molten carbonates for 100 h at 650°C

되어 있었다. 그러나 100시간 동안 용융 탄산염으로 처리한 후에는 Fig. 12의 (c)와 (d)에서 알 수 있는 바와같이 매트릭스를 이루고 있는  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 주상 이외에 함침된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 화합물인 KLiCO<sub>3</sub> 상이 혼재하고 있는 반면에 주상인  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>의 (101)과 (200)면에 대한 peak 강도가 줄어들고 있다. 이처럼 XRD pattern 상의 주요 peak 강도가 감소하는 점으로 봐서  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 결정의 상전이를 예측할 수도 있으나 JCPDS에 의하면 현재까지는 이들 peak에 해당되는 LiAlO<sub>2</sub> 결정상이 알려져 있지 않다. 반면에 (101)과 (200)면의 peak 강도가 감소한 점을 제외하고는 peak의 위치나 나머지 peak들의 강도 면에서는  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 결정상과 동일하기 때문에 일단 본 연구에서는  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 상으로 분류하였으며 (101)과 (200)면의 감소는 고온의 용융탄산염에 의한 배향성에 기인된다고 할 수 있다. 그러나 Fig. 12(d)의 알루미늄 화이버 강화 매트릭스에서는 부식전에 존재하던  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 부식되어 없어지고  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 상만이 존재하는 것으로 봐

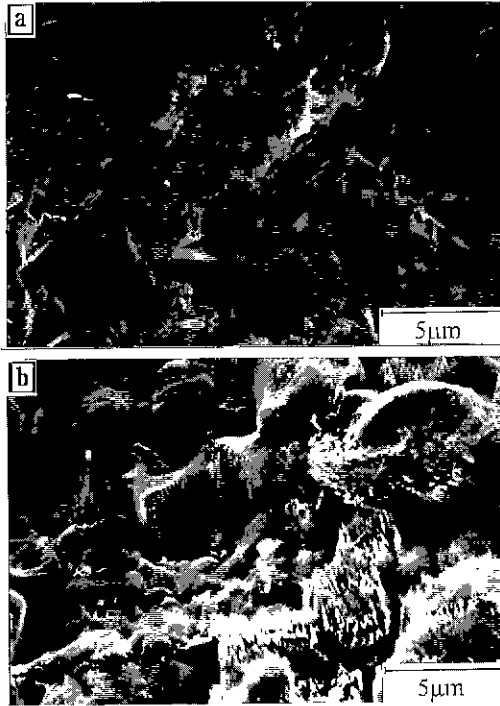
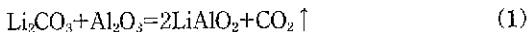


Fig. 13. SEM micrographs of fracture surfaces of fiber-reinforced  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> matrixes treated with molten carbonates for 100 h at 650°C: (a)  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fiber (b)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber.

서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>화이버가 다음식 같이 반응하여  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>로 변화된다고 할 수 있다.



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화이버의 용융탄산염에 의한 부식성은 Fig. 13의 부식 실험 후 화이버 강화 매트릭스의 파단면에 대한 SEM사진에서도 확인될 수 있었다. Fig. 13(a)에서처럼  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>화이버 강화 매트릭스의 경우에는 탄산염이 매트릭스에 함침되어 굳어져 있거나 고상으로 용출되면서 침상 형태로 존재하고 있을 뿐 매트릭스와의 반응에 의한 흔적은 보이지 않고 있다. 그러나 Fig. 13 (b)의 알루미늄 화이버 강화 매트릭스의 경우에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>화이버가 탄산염과 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>화이버의 표면에서 새로운 상( $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>)이 침상의 형태로 생성되고 있음을 관찰할 수 있다.

따라서 본 연구에서 제조한  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>화이버 강화 매트릭스의 강도 및 탄산염에 대한 부식 저항성이 상용 알루미늄 화이버 강화 매트릭스에 비해 우수한 점을 감안할 때 본 실험의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>화이버는 MCFC 매트릭스 성능 개선을 위한 강화제로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

요약화되지

#### 4. 결 론

MCFC 용  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 매트릭스의 성형성 및 강도 증진을 위하여 테이프캐스팅법으로 제조한 화이버 강화 매트릭스의 미세구조 특성 및 강도증진 효과와 용융탄산염에 대한 부식 저항성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1.  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 입자와 화이버를 분산제 Solsperse-9000을 이용하여 톨루엔과 에탄올 혼합 용매에 분산시킨 후 가소제 dibutylphthalate와 결합제 polyvinylbutyral을 첨가하여 제조한 슬러리(점도 5000~6000 cP)를 1.4 mm의 blade 높이와 4 mm/s의 blade 이동 속도로 캐스팅 함으로써 표면에 결합이 없고 두께가 500~600  $\mu\text{m}$ 인 green sheet를 성형할 수 있었다.

2. 화이버 첨가량이 증가할수록(~30 wt%) 매트릭스의 기공율은 60%에서 44%정도로 감소하였으나 입자 크기가 50  $\mu\text{m}$  정도인  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분체(LSA-50)의 첨가비를 증가시킴으로써 기공율을 MCFC 매트릭스에서 요구되는 50~60%까지 증가시킬 수 있었다. 또한 매트릭스의 기공율은 첨가한 화이버의 길이에는 무관한 반면에 입자의 조합비와 화이버 첨가량이 기공율에 영향을 미치는 주요 인자임을 알 수 있었다.

3. 매트릭스 내에서 화이버는 캐스팅 방향으로 일축성을 갖고 배열되었으며, 화이버의 장경비가 줄어들수록 이러한 경향이 감소되었고 화이버 배향성이 줄어들수록 매트릭스의 강도 증진 효과가 우수하였다.

4. 알루미늄 화이버의 첨가량이 20 wt%이고 길이가 250  $\mu\text{m}$  이하인(60 mesh 화이버) 화이버를 사용하였을 때 매트릭스 내에서의 분산성 및 강도 증진효과가 가장 우수하였다.

5. 본 연구에서 제조한 250  $\mu\text{m}$ 이하 길이의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>화이버를 20 wt% 첨가하여 650°C에서 열처리한 강화 매트릭스의 평균 기공 크기와 기공율은 각각 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 와 50%정도였으며 알루미늄 화이버 강화 매트릭스보다 20~40%정도 높은 강도(156 gf/mm<sup>2</sup>)를 갖는 강화 매트릭스를 제조할 수 있었다.

6. 알루미늄 화이버 강화 매트릭스는 용융탄산염인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 반응하여  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>가 생성되면서 부식되는데 반하여 본 연구에서 제조한  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>화이버 강화 매트릭스는 전혀 부식되지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 한국전력공사 기술연구원의 선도기술개발(G7 : KRC-선도 II) 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## REFERENCES

1. H. C. Maru, L. Paetsch and A. Pigcaud, "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. L. M. Paetsch, J. D. Doyon and M. Farooque, "Review of Carbonate Fuel Cell Matrix and Electrolyte Development," pp. 89-99 in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, Vol. 93-3, Edited by D. Shores and H. Maru, The Electrochemical Society Inc. (1994).
4. C. L. Bushnell, "Electrolyte Matrix for Molten Carbonate Fuel Cells," U. S. Pat No. 4,322,382, Mar, 30 (1982).
5. K. Suzuki, T. Kakihara, Y. Yamamasu and T. Sasa, "Advanced Fabrication Process of LiAlO<sub>2</sub> Fiber and Its Application to Porous Matrix for Molten Carbonate Fuel Cell," pp. 297 in Mat. Res. Soc. Sympo. Proc Vol. 371, Material Research Society. (1995).
6. H. C. Maru, et. al., "Review of Carbonate Fuel Cell Matrix and Electrolyte," ; pp. 121 in Proc. of 2nd Sym. on Molten Carbonate Fuel Cell Technology Society, Vol. 90-16, (1990).
7. E. P. Hyatt, "Making Thin. Flat Ceramics-A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4) 637-38 (1986).
8. R. E. Mistler, "Tape Casting : The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronic Industry," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(6) 1022-26 (1990).
9. S. H. Hyun, J. H. Lee and S. A. Hong, "Preparation of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> Short Fibers by the Sol-Gel Method," *J Korean Ceram Soc.*, **33**(10) 1079-88 (1996).
10. 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).
11. D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, P 87, Marcel Dckker Inc., (1982).
12. M. Wu and G. L. Messing, "Fabrication of Oriented Sic-Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites by Tape Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10) 2586-92 (1994).