



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월11일

(11) 등록번호 10-1361284

(24) 등록일자 2014년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 33/02 (2006.01) B22F 3/00 (2006.01)

C22C 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7020850

(22) 출원일자(국제) 2007년02월23일

심사청구일자 2012년02월01일

(85) 번역문제출일자 2008년08월26일

(65) 공개번호 10-2008-0106204

(43) 공개일자 2008년12월04일

(86) 국제출원번호 PCT/AT2007/000092

(87) 국제공개번호 WO 2007/095658

국제공개일자 2007년08월30일

(30) 우선권주장

GM 143/2006 2006년02월27일 오스트리아(AT)

(56) 선행기술조사문헌

US06737186 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

폴란제 에스이

오스트리아, 아-6600 로이테, 메탈베르크
폴란제-슈트라쎄 71

(72) 발명자

글라츠, 볼프강

오스트리아, 아-6600 로이테, 트랜케베크 10

쿤스헤르트, 게오르크

오스트리아, 아-6671 바이센바흐, 리덴 25

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

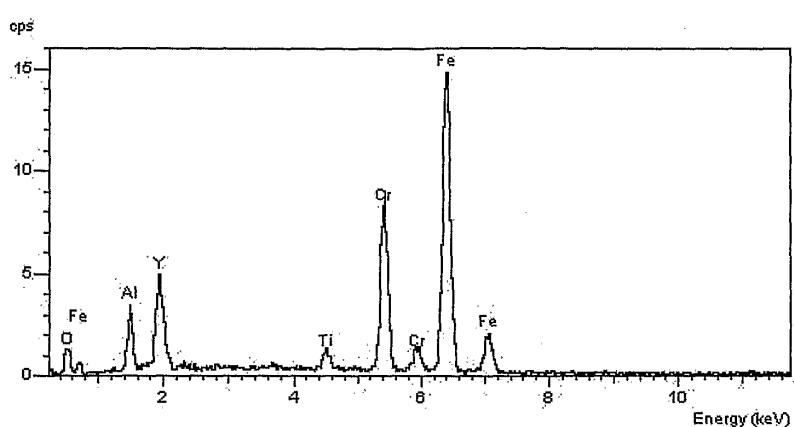
김태원

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이한우

(54) 발명의 명칭 **다공체****(57) 요 약**

본 발명은, Y, Sc 또는 희토류 금속으로부터의 하나 이상의 금속의 적어도 하나의 산화 화합물과 Ti, Al 또는 Cr의 군의 하나 이상의 금속의 적어도 하나의 또 다른 산화 화합물로 이루어진 0.01 내지 2 중량%의 혼합 산화물과 철 합금으로 제조되며, 40 내지 70%의 밀도를 갖는 다공체에 관한 것이다. 다공체는 900°C의 적용 온도에서 열화를 나타내지 않으며, 훨씬 높은 내식성의 특징을 추가로 갖고, 고온 연료 전지의 적용 분야에 지지 기재로서 특히 적합하다.

대 표 도 - 도2

(72) 발명자
초블, 게브하르트
오스트리아, 아-6677 샤프탈트, 프리켄 6아

차호, 라인홀트
오스트리아, 아-6600 로이테, 플로리안가쎄 20

특허청구의 범위

청구항 1

이론 밀도의 40 내지 70%의 밀도와 개공 구조를 가지며, 50 중량% 초과의 Fe를 함유한 Fe계 합금의 소결 입자를 포함하는, 다공체에 있어서,

상기 합금은,

- 15 내지 35 중량%의 Cr과,
- Ti, Zr, Hf, Mn, Y, Sc, 및 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터의 0.01 내지 2 중량%의 최소한 하나의 원소와,
- 선택적으로, Mo 및 Al로 이루어진 군으로부터의 최대 10 중량%의 최소한 하나의 원소와,
- 선택적으로, Ni, W, Nb 및 Ta로 이루어진 군으로부터의 최대 5 중량%의 최소한 하나의 원소와,
- 0.1 내지 1 중량%의 O와,
- 잔여물 Fe 및 불순물로 이루어지며;

Y, Sc 및 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터의 최소한 하나의 금속과 Cr, Ti, Al 및 Mn으로 이루어진 군으로부터의 최소한 하나의 금속은 혼합 산화물을 형성하고;

소결 입자의 표면의 1 내지 95%가 상기 혼합 산화물에 의해 덮여지는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 2

제1항에 있어서,

혼합 산화물 함량은 0.01 내지 2 중량%인 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 3

제1항에 있어서,

다공체는 Y, Sc, 희토류 금속, Ti 및 Al로 이루어진 군의 금속의 0.01 내지 1.5 중량%의 하나 이상의 산화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 4

제1항에 있어서,

다공체는 900°C/10시간에서 1% 미만의 부피 수축을 갖는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 5

제1항에 있어서,

합금은 0.01 내지 2 중량%의 Y-Ti, Y-Al 및 Y-Al-Ti 중 최소한 하나의 혼합 산화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 6

제1항에 있어서,

합금은 18 내지 28 중량%의 Cr을 함유하는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 7

제1항에 있어서,

합금은 0.5 내지 5 중량%의 Mo를 함유하는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 8

제1항에 있어서,

합금은 0.1 내지 1 중량%의 Ti를 함유하는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 9

제1항에 있어서,

합금은 0.01 내지 1.5 중량%의 Y_2O_3 를 함유하는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 10

제1항에 있어서,

평균 세공 크기는 5 내지 $100 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 11

제1항에 있어서,

평균 입자 크기는 20 내지 $70 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 12

제1항에 있어서,

소결체 넥 직경은 $1/5 \times$ 입경을 초과하는 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 13

제1항에 있어서,

다공체는 지지 기재인 것을 특징으로 하는 다공체.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 다공체를 제조하는 방법에 있어서,

최소한 다음의 단계들, 즉:

- 원소 분말 또는 사전합금 분말을 사용하여 분말 혼합물을 제조하는 단계와,
- 분말 혼합물을 기계적으로 합금시키는 단계와,
- 부피 함량이 소결체의 세공 부피에 대응되는 결합제와 분말 혼합물을 혼합시키는 단계와,
- 보호 가스 하에서 온도 1250°C 내지 1470°C 에서 소결시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공체 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 다공체를 포함하는 SOFC 시스템.

청구항 16

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 이론 밀도(theoretical density)의 40% 내지 70%의 밀도와 주로 개공 구조(open-pored structure)를 가지며, Fe계 합금의 소결 입자를 포함하는 다공체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이러한 다공체는 고온 연료 전지(고체 산화물 연료 전지(solid oxide fuel cells); SOFC)의 지지 기재(substrate)로서 사용된다. 이러한 다공체는 약 650 내지 900°C의 온도에서 작동되는데, 왜냐하면 단지 이러한 온도에서만 효율적인 에너지 발생에 대한 열역학적 조건이 형성되기 때문이다. 평면형 SOFC 시스템의 경우에, 음극, 고체 전해질 및 양극으로 이루어진 개별 전기 화학 전지들이 적층되어 스택을 형성하며, 금속 구성부재, 즉 상호 접속체(interconnect), 양극판(bipolar plate) 또는 접전체(current collector)에 의해 연결된다. 이러한 금속 구성부재는 비성질(specific property)을 가져야 한다. 따라서, 열팽창은 전지 재료의 열팽창과 아주 잘 부합되어야 한다. 또한, 금속 구성부재는 양극 가스 및 음극 가스에 의한 부식에 높은 내성을 가져야 한다. 형성된 부식 생성물은 우수한 전자 전도도를 가져야 한다. 상호 접속체가 양극 및 음극에 접촉하기 때문에, 상호 접속체는 2개의 가스 공간을 분리시키는 추가 기능을 가지며, 따라서 완전히 기밀되어야 한다.

[0003] 상호 접속체 구성부재에 의한 양극측 및 음극측 상에서의 접촉이 우수해질수록, 평면형 SOFC 시스템의 경우에 적렬 접촉에 의해 특히 현저하게 되는 옴저항이 낮아진다. 상호 접속체 구성부재의 우수해짐과 관련된 접촉 문제에 대처하기 위해서, 세라믹의 인가 외에 일반적으로 페로브스키틱 접점(perovskitic contact)이 슬립되는 신규한 평면형 SOFC 설계가 제시되었으며, 최근에는 MSC(metal supported cell: 금속 지지 전지)도 또한 제시되었다. 이때, 예를 들어, 압축된 재료를 포함하는 종래의 상호 접속체 구성부재 내에 다공체가 지지 기재로서 놓이거나 용접되며, 일반적으로 양극층에서 시작하여, 전지 재료가 예컨대 고속 화염 분사, 플라즈마 분사 및 슬러리 분사와 같은 코팅 공정에 의해서 다공체에 직접 인가된다. 이러한 방식으로 전극과 상호 접속체 구성부재의 직접적인 연결이 이루어져서, 미크론 스케일의 매우 균일한 접촉과 전극으로의 매우 균일한 가스 공급이 달성되도록 하며, 이러한 전극으로의 매우 균일한 가스 공급 기능은 흔히 종래의 평면형 SOFC에서 복잡한 공정에 의해 조밀한 상호 접속체 구성부재의 표면 내로 밀링된 미세한 가스 채널에 의하여 행해진다. 또한, 전지 재료는 다공성 지지 기재가 사용되는 경우에 상당히 얇게 제조될 수 있는데, 왜냐하면 전지 재료는 자체 지지(self-supporting) 구성부재가 아니기 때문이다. 이는 재료가 절약되도록 할 뿐만 아니라, 열역학적 이유로 인해, SOFC 시스템의 작동 온도를 저하시킬 수 있도록 한다.

[0004] 이러한 우수한 가스 공급 및 접촉에 의한 후자에 언급한 이점은 마찬가지로 지지 기재의 고다공도에 기인할 수 있는 직접적인 단점을 발생시킨다. 고다공도로 인해, SOFC 전용 가스(SOFC-specific gas)와 접촉하는 지지 기재의 표면적은 아주 크다. 이는 부식의 증가를 초래할 수 있다. 또한, 큰 표면적은 소결 공정을 위한 큰 구동력을 의미하며, 그 결과 작업 중에 다공성 지지판의 수축이 발생될 수 있다. 표면적은 일정한 밀도에서의 세공 직경의 감소 또는 다공도의 증가와 함께 증가된다.

[0005] MSC 및 ASC(anode supported cell: 양극 지지 전지) SOFC 시스템에 사용하기 위해서, 다공성 금속 지지 재료와 함께 종래의 상호 접속체 구성부재를 사용하는 것이 바람직한데, 왜냐하면 이들은 저렴하면서도 세라믹 지지 재료에 비해 더욱 큰 연성을 가지며, 또한 보다 높은 전자 전도도를 갖기 때문이다. 종래의 상호 접속체와 비교시, 이러한 다공체 사용은 가스가 다공체를 통해 공급될 수 있고, 전지 재료에 대한 접촉이 현저하게 향상되어, 작업 시간 중에 보다 균일하게 되고 일정한 레벨로 유지되는 이점을 갖는다.

[0006] 예를 들어 유럽 특허 공보 EP 1 455 404호, 국제 공개 특허 공보 WO 02/101859 A2호, 독일 특허 공보 DE 101 61 538호 및 유럽 특허 공보 EP 1 318 560호에 개시된 부직물 및 편직물과 같은, SOFC 적용 분야에 대해 상용화된 다공성 제품 또는 본 출원인에 의해 개발된 다공성 제품은, SOFC 시스템에 통상적인 사용 조건하에서, 즉 부식성 분위기의 약 650 내지 900°C의 온도에서 세라믹 전지 재료에 부합되는 열팽창률과 만족스러운 내식성을 갖는다. 하지만, 미세 금속 와이어/섬유로 이루어진 다공성 지지 기재는 균일한 침습 영역(attack area)을 제공하지 못하며, 이와 동시에 사용 조건 하에서 기계적 안정성이 충분히 높지 않기 때문에, 이러한 다공성 지지 기재에 전지 재료 또는 다른 세라믹 보호층을 인가시키는 것은 전술한 코팅 공정에 의해 충분히 높은 품질을 가지고서 달성될 수 없는 것으로 밝혀졌다.

[0007] 독일 특허 공보 DE 103 25 862호는 13%의 최대 크롬 함량을 갖는 금속 지지 기재를 개시하고 있다. 문헌[베르너 샤트(Werner Schatt), "분말 앤드 소결체 및 복합 재료(Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe)", 제3판, 1988, 371 페이지]에서는, 다공체의 제조에 대해서 1100 내지 1250°C의 소결 온

도가 개시되어 있다. SOFC 시스템의 사용 온도는 Fe-Cr 재료의 일반적인 소결 온도까지 이르기 때문에, 압축된 소결 금속 분말로 제조되는 상용 다공성 지지 기재는 후소결(after-sintering)되기 쉬워, 장시간의 사용 시간에 걸쳐 이론 밀도의 70% 미만의 밀도를 갖는 다공성 재료를 얻을 수 없다. 바람직하지 않은 후소결은 특히 SOFC 시스템의 열사이클 작동 모드(thermocyclic mode of operation)의 결과로 증착 전지 재료에 비가역적인 손상을 초래한다. 국제 공개 특허 공보 WO 01/49440호로부터 공지된 바와 같이, 세공의 형성을 위해 무기 또는 유기 물질을 첨가하더라도, 전술한 사용 조건 하에서 Fe-Cr 합금의 후소결을 완전히 방지할 수 없는데, 왜냐하면 후소결은 표면 소결 메커니즘 및 부피 소결 메커니즘 둘 다에 기인하기 때문이다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 목적은, Fe-Cr 합금을 포함하고, 900°C에 이르는 사용 온도에서 후소결되려는 경향이 없으며, 세라믹 층 및 서넷(cermet) 층이 쉽게 증착될 수 있고, 높은 내식성과 만족스러운 기계적 강도를 갖는 다공체를 제공하는 데 있다.

[0009] 이러한 목적은 특히 청구범위의 독립항에 의해 달성된다.

[0010] 다공체는 이론 밀도의 40 내지 70%의 밀도를 가지며, 주로 개공 구조(open-pored structure)를 갖고, 서로 우수하게 소결되는 분말 입자로 이루어진다. 본 발명의 목적에 대해서, "우수하게 소결된다(well sintered)"는 것은 $1/5 \times$ 입경(grain diameter)을 초과하는 $1/3 \times$ 입경을 초과하는 직경을 갖는 소결체 네ck(neck)이 개별 입자들 사이에 형성됨을 의미한다. 합금은, 15 내지 35 중량%의 Cr과, Ti, Zr, Hf, Mn, Y, Sc, 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.01 내지 2 중량%의 하나 이상의 원소와, 0 내지 10 중량%의 Mo 및/또는 Al과, Ni, W, Nb, Ta로 이루어진 군으로부터의 0 내지 5 중량%의 하나 이상의 금속과, 0.1 내지 1 중량%의 O와, 잔여물 Fe 및 강재에 전형적인 불순물로 형성된다. 각각의 합금 원소에 대한 하한치 및 상한치의 이유가 아래의 표 1에 기재되어 있다.

원소	하한치 (중량%)	하한치 이유	상한치 (중량%)	상한치 이유
Cr	15	불만족스러운 내식성, 혼합 산화물 형성에 대한 불충분한 효과	35	과도하게 높은 비용, 시그마상(sigma phase) 형성으로 인한 취화
Mn	0.01	과도한 입자 경계 성장	2	산화물의 산소에 대한 매우 강한 친화도로 인한 내식성의 저하,
Zr, Hf, Ti, Y, Sc, 희토류 금속	0.01	불충분한 내식성, 혼합 산화물 형성에 대한 불충분한 효과, 소결의 불충분한 억제	2	Ti의 경우에 시그마상 형성으로 인한 취화
Mo	0		10	높은 비용, 시그마상 형성으로 인한 취화, 열약한 가공성
Al	0		10	매트릭스의 취화, 열약한 가공성
Ni	0		5	내식성의 저하, 상전이 발생으로 인한 열팽창의 증가
W	0		5	취화, 내식성의 저하
Nb	0		5	취화, 높은 비용
Ta	0		5	취화, 높은 비용
O	0.1	혼합 산화물의 불충분한 형성	1	내식성의 저하, 내부 산화

[0012] 표 1

[0013] 합금은 명목상으로는 하등의 탄소를 함유하지 않지만, 제조 방법의 결과로서 약 50 내지 1000 $\mu\text{g/g}$ 의 탄소 함량이 얻어진다. 또한, Y, Sc, 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 금속과 Cr, Ti, Al, Mn으로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 금속은 혼합 산화물을 형성한다. 바람직한 혼합 산화물 함량은 0.01 내지 2 중량%이다. 다공체는 또한 Y, Sc, 희토류 금속, Ti, Al로 이루어진 군으로부터의 0.01 내지 1.5 중량%의

하나 이상의 금속 산화물을 함유할 수 있다.

[0014] 본 발명에 필수적인 혼합 산화물은 바람직하게는 기계적으로 합금된 분말과 1250°C 내지 1470°C의 소결 온도를 사용할 때 형성된다. 지금까지 밝혀진 바에 따르면, 이러한 혼합 산화물의 형성시에 소결성이 현저히 저하되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 피셔법(Fisher method)에 의해 측정시 5 내지 50 μm 의 전형적인 평균 입자 크기를 갖는 비교적 미세한 분말을 사용하여, $0.98 \times T_s$ [T_s 는 고상선 온도(solidus temperature)]에 이르는 상동 온도(homologous temperature)에서 다공성 구조체를 형성시킬 수 있다. 소결시의 부피 수축은 5% 미만이다. 이러한 다공성 구조체는 소결 온도보다 상당히 낮은 사용 온도에서 사실상 수축이 없다. 900°C/10시간에서, 수축은 신뢰도 있게 1% 미만이다.

[0015] 또한, 소결 입자의 표면의 1 내지 95%가 혼합 산화물에 의해 덮여지는 경우에, 혼합 산화물의 효과가 특히 뚜렷한 것으로 밝혀졌다. 혼합 산화물은 분산 입자로서, 또는 입자 표면을 덮는 층으로서 형성될 수 있다. 다공체는 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%의 Y-Ti, Y-Al 및/또는 Y-Al-Ti 혼합 산화물을 함유한다. 또한, 합금이 0.01 내지 1.5 중량%의 Y_2O_3 , 0.5 내지 5 중량%의 Mo, 및 0.1 내지 1 중량%의 Ti를 함유하는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 바람직한 실시 형태에서, 세공 크기는 10 내지 30 μm 이다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 합금은 음극 가스 및 양극 가스에 의한 부식에 대해 훨씬 높은 내성을 갖는 특징을 갖는다.

[0017] 원소 분말 또는 사전합금 분말(prealloyed powder)의 분말 혼합물이 다공체의 제조에 사용된다. 분말 혼합물은 바람직하게는 기계적으로 합금된다. 기계적 합금은 고에너지 밀(high-energy mill), 바람직하게는 어트리터(attritor)에서 수행된다. 전형적인 밀링 타임은 10 내지 30시간의 범위이다. 분말 혼합물은 후속하여 유기 결합제와 혼합되며, 이때 결합제의 부피 함량은 대략 소결체의 세공 부피에 대응된다. 소결은 보호 가스 하에서 1250°C 내지 1470°C에서 수행된다.

[0018] 다공체는 200 μm 내지 20 mm , 바람직하게는 500 내지 3000 μm 의 두께를 갖는다. 기하학적으로 복잡한 구조체도 또한 사용될 수 있다.

[0019] 보호층과 활성 세라믹 또는 서랫형 층은 상용 와이어 부직물 및 편직물에 비해 아주 양호하게 다공체 상에 증착된다. 따라서, 다공체는 SOFC 시스템의 지지 기재로서 사용하기에 특히 적합하다. 이하에서는 실시예들에 의해서 본 발명을 설명한다.

실시 예

실시예 1

[0024] 다공체에 기초하여 26 중량%의 Cr, 0.5 중량%의 Y_2O_3 , 2 중량%의 Mo, 0.3 중량%의 Mn, 0.3 중량%의 Ti 및 0.03 중량%의 Al의 조성을 갖는 분말 혼합물을 텁블 혼합기(tumble mixer)에서 균질화시킨 다음에, 12시간 동안 어트리터 내에서 보호 가스 하에서 기계적으로 합금시켰다. 이러한 방식으로 얻어진 분말을 걸러서, 36 μm 미만의 입자 부분을 제공하였다. 유기 결합제의 첨가 후에, $500 \times 300 \times 0.65 \text{ mm}$ 의 치수를 갖는 그린 바디(green body)를 제조하였다. 결합제의 부피 함량은 대략 다공체의 원하는 다공도에 대응된다. 수소 하에서 1450°C에서 소결을 행하였으며, 소결시 측정한 측방향 수축은 1% 미만이었다. 소결체는 4.2 g/cm^3 의 밀도와 10 μm 의 평균 세공 크기를 가졌다. 표면 분석 및 용적(bulk) 분석의 비교에서 볼 수 있는 바와 같이(도 2, 도 3), Al-Ti-Y 함유 혼합 산화물이 입자 표면에서 검출되었다. 소결 입자의 표면적의 약 5%가 혼합 산화물에 의해 덮여졌다.

실시예 2

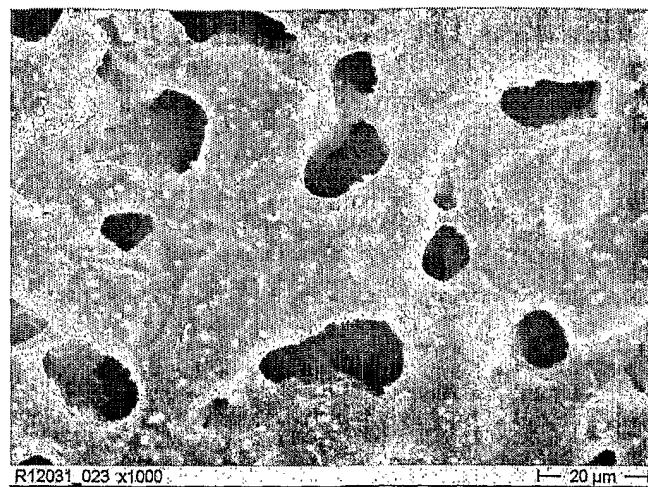
[0026] 다공체에 기초하여 18 중량%의 Cr, 0.5 중량%의 La_2O_3 , 3 중량%의 Nb, 0.3 중량%의 Mn, 0.3 중량%의 Zr 및 0.03 중량%의 Al의 조성을 갖는 분말 혼합물을 텁블 혼합기에서 균질화시킨 다음에, 15시간 동안 어트리터 내에서 보호 가스 하에서 기계적으로 합금시켰다. 100 μm 미만의 입자 부분을 걸러낸 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재한 대로 추가 가공을 수행하였다. 소결체는 4.4 g/cm^3 의 밀도와 30 μm 의 평균 세공 크기를 가졌다. Al-Zr-La 함유 혼합 산화물이 입자 표면에서 검출되었다. 소결 입자의 표면적의 약 7%가 혼합 산화물에 의해 덮여졌다.

도면의 간단한 설명

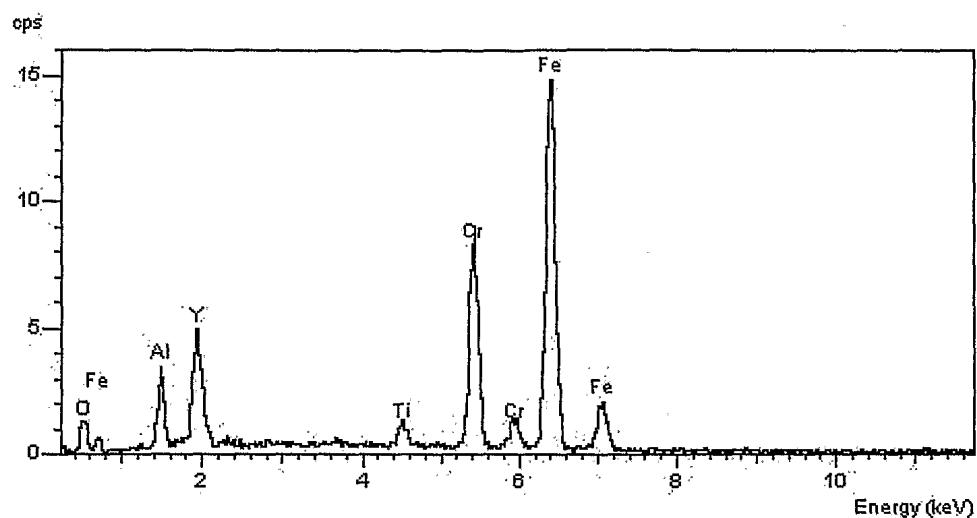
- [0020] 도 1은 다공체의 입자 표면 상의 혼합 산화물 입자를 도시한 도면이다.
- [0021] 도 2는 혼합 산화물 입자의 전형적인 EDX 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- [0022] 도 3은 다공체의 금속 표면의 전형적인 EDX 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도면

도면1



도면2



도면3

