

## 고체산화물 연료전지용 금속접속자로의 적용을 위한 Fe-16Cr 페라이트 합금의 내산화막 코팅

이용진 · 김상우<sup>\*†</sup> · 김긍호\* · 이종호\* · 안진호

한양대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2002년 12월 4일 접수; 2003년 2월 10일 승인)

## Protective Coatings for Application of Fe-16Cr Ferritic Alloy as an Interconnector in SOFCs

Yong-Jin Lee, Sang-Woo Kim,<sup>\*†</sup> Gyeung-Ho Kim,\* Jong-Ho Lee,\* and Jin-Ho Ahn

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Nano-materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received December 4, 2002; Accepted February 10, 2003)

### 초 록

Fe-Cr 합금의 고체산화물 연료전지용 금속접속자로의 적용 가능성을 알아보기 위하여 페라이트 스틸에 내산화 물질인 Y-Cr계 산화물을 층 코팅하여 산화 특성을 연구하였다.  $\text{YCrO}_3$  층 코팅된 페라이트 스틸은  $800^\circ\text{C}$ 에서 40시간 열처리 후에도 Fe계 산화물은 생성되지 않고, 주상으로  $\text{YCrO}_3$  그리고 소량의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  산화물 등이 생성되었다. Mn-Cr계 산화물은 금속 성분인 Mn이 내부로부터 확산에 의해 산화가 진행됨에 따라 입자가 성장하였다. 모든  $\text{YCrO}_3$  층 코팅된 시편에서의 전기 저항을 나타내는  $\text{Log}(\text{ASR}/\text{T})$  값은  $-4.57 \sim -4.70 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 로 코팅되지 않은 금속의  $\text{Log}(\text{ASR}/\text{T})$ ,  $-3.99 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$  보다 작아지므로 금속접속자로의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

### ABSTRACT

We studied oxidation behaviors of anti-oxidative Y-Cr oxide coated sol on ferritic steel for application of the Fe-Cr alloys as interconnectors of planar-type Solid Oxide Fuel Cells(SOFCs). In coated  $\text{YCrO}_3$  on the ferritic steel, the phases of  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  on the coated surface were detected, but iron base scales were not observed after oxidation at  $800^\circ\text{C}$  for 40 h. The Mn-Cr oxide scales were grown with oxidation by diffusing components in the ferritic steel from inner. The  $\text{Log}(\text{ASR}/\text{T})$  value that expresses electrical resistance of coated  $\text{YCrO}_3$  on the ferritic steel was  $-4.57 \sim -4.70 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ , lower in comparison with the one of the uncoated ferritic steel,  $-3.99 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ . This indicates the applicability of Fe-16Cr alloy as interconnector materials for SOFCs.

**Key words :** Metallic interconnector, SOFC,  $\text{YCrO}_3$  sol, Ferritic steel

### 1. 서 론

고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)는 새로운 전력 발전시스템으로서 연료의 산화 반응에서 화학적 에너지를 전기적인 에너지로 변환할 경우에 거의 이론적인 에너지 효율에 접근할 수 있는 장점을 갖는다.<sup>1,2)</sup> 기존에 고온(~ $1000^\circ\text{C}$ )에서 작동되던 연료 전지가 전해질의 낮은 강소, 전도 특성이 향상된 새로운 전해질의 개발 등의 발전으로 인하여 중저온 평판형 SOFC의 사용 온도가  $800^\circ\text{C}$  이하로 낮춰졌으며, 이런 낮은 작동 온도로 인

하여 저가의 산화 저항 합금을 금속접속자로서 사용하기 위한 연구가 활발히 행하여지고 있다. 페라이트 스틸과 같은 금속을 금속접속자로 사용하면 비용을 기존의 고온 용에 비해 절반 이하로 줄일 수 있다. 그러나 페라이트 스틸을 사용할 경우  $800^\circ\text{C}$ 의 사용 온도에서 산화에 매우 취약하기 때문에 금속접속자로 적용하는데 고온에서 산화를 방지하고 전기전도도를 높이기 위한 내산화막 개발이 최대 관건이 되고 있다.

본 연구의 대상 물질인 페로브스카이트(perovskite)인  $\text{ABO}_3$  형태는 A 또는 B의 자리가 도너(doner) 또는 억셉터(acceptor)의 양이온으로 치환될 경우에 고온에서 높은 전기 전도도를 나타낼 수 있다.  $\text{YCrO}_3$ 은  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 3d 밴드에 있는 홀(holes) 때문에 p-type 전도도를 보인다. 산화 분위기 하에서 더 낮은 원자가 이온이 이트륨이나 크

<sup>\*</sup>Corresponding author : Sang-Woo Kim

E-mail : swkim@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5513 Fax : +82-2-958-5529

롬 자리로 치환되면  $\text{Cr}^{3+}$ 에서  $\text{Cr}^{4+}$  이온으로 전하 보상 전이의 결과를 가지므로 재료의 전기적 전도도는 증가한다. 따라서  $\text{YCrO}_3$ 는 연료 전지의 금속접속자로 높은 전기 전도성을 갖는 내산화막으로 사용되어 진다. 내산화 물질인  $\text{YCrO}_3$ 는 융점이  $2290 \pm 30^\circ\text{C}$ 이고,<sup>3)</sup> 광범위한 온도에서 높은 전기 전도성을 보여  $\text{LaCrO}_3$ 와 함께 연료 전지의 접속자로 연구되어지고 있다.<sup>4,5)</sup> 하지만 대부분의 연구가 금속에 직접 코팅한 금속접속자에 관한 연구보다는  $\text{YCrO}_3$ 의 분말 합성에 관한 연구가 활발한 상태이다.

일반적인  $\text{YCrO}_3$  분말은 산소 분위기에서  $1600^\circ\text{C}$  이상에서 고상 반응에 의해서 형성되나 금속의 산화가 문제가 되므로 저온에서 합성할 수 있는 용융염(molten-salt) 합성 기술을 사용하여 제조하였다. 합성된 줄의 코팅 방법으로는 접착성이 좋고 적은 양으로 코팅이 가능한 스픈 코팅법을 사용하였다. 이러한 코팅 법은 낮은 비용, 쉬운 적용, 합금 제조와 관련된 여러 문제점들을 해결할 수 있는 장점을 갖는다.<sup>6)</sup>

따라서 본 연구에서는 저가의 페라이티크 스틸의 내산화성을 높이기 위하여 금속의 표면에 줄 코팅법으로 Y-Cr 계 내산화 박막을 형성하여 내산화 특성 및 전기적 특성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편의 준비

본 연구에서는 페라이티크 스틸에 내산화성 물질의 줄 코팅을 통하여 금속접속자 내산화막으로서의 특성을 연구하였으며 사용한 금속의 특성과 성분을 Table 1에 나타내었다. 산화 실험을 위한 시편은 사각 판상의 형태로 절단하고 3 mm 두께,  $11 \times 11$  mm의 넓이를 갖는다. Silicon carbide papers(up to grit No. 2000)를 사용하여 면을 연마하고 그 후에 1 마이크로 다이아몬드 페이스트(diamond paste)를 사용하여 전처리하였다. 줄 코팅시 기판의 상태가 코팅성에 큰 영향을 미치기 때문에 코팅 전에 TCE

Table 1. Properties of Ferritic Steel

Ferritic stainless steel (430)		
Density	g/cm <sup>3</sup>	7.8
Elastic Modulus	GPa	200
Mean coefficient of thermal expansion	/°C×10 <sup>6</sup>	11.4
Electric conductivity	S/m	$13.9 \times 10^6$
Thermal conductivity	W/(m · K)	20.2
Main composition		Fe : 83.940 at% Cr : 15.503 at% Mn : 0.191 at% Si : 0.367 at%

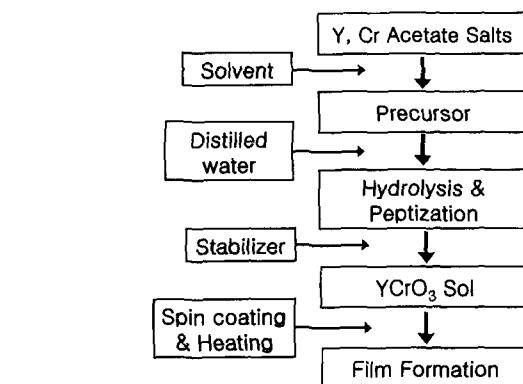


Fig. 1. Procedure of preparation of a sol and sol coating on the interconnector.

(Trichloroethylene)으로 약 5분간 끓인 후 아세톤, 에탄올, 증류수에 차례로 세척하여 사용하였다.

### 2.2. 줄 코팅에 의한 박막의 제조

본 연구의 전체적인 줄 코팅 실험의 공정도는 Fig. 1과 같다.  $\text{YCrO}_3$  줄 합성을 위한 용매 선정은 금속염의 가수분해 속도나 용해도를 고려하여 결정하였다. 아세트산 염을 출발 물질로  $\text{YCrO}_3$  합성시 크롬 줄은  $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cr} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ (chromium(II) acetate monohydrate dimer, Aldrich Co. USA)를 methoxyethanol에 첨가하여 실온에서 10분 교반하여 완전 용해시키고, 이트륨 줄은  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} \cdot \text{xH}_2\text{O}$ (yttrium acetate hydrate Aldrich Co. USA)를 methoxyethanol에 첨가하여  $110^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지된 oil bath에서 반응조 플라스코에 넣고 2시간 교반하여 용해시킨다. 용해된 각각의 단일 성분의 줄 전구체를  $\text{YCrO}_3$  조성이 되도록 실온에서 혼합 및 교반하여 혼합 용액을 얻었다. 혼합 용액에 증류수를 0.01 M을 첨가하여 가수 분해하고 안정제로 diethanolamine을 첨가하여 완전히 용해된 줄을 제조하였으며 전체적인 줄 합성 조건을 Table 2에 나타내었다.

표면 가공된 금속 위에 균일한 줄 코팅을 위하여 스픈 코팅법을 사용하였다. 금속을 스픈코팅기(WS-400-8npp-Lite, Lourell, USA)에 고정시키고 회전 속도를 변화시키

Table 2. Condition of Synthesized Sol

	Solvent	Complexing agent	Ratio
Sol A	2-Methoxyethanol	Diethanolamine (0.06 M)	Y:Cr, 1:1
Sol B	2-Methoxyethanol	Diethanolamine (0.06 M)	Y:Cr, 1:2
Sol C	2-Methoxyethanol	Diethanolamine (0.06 M)	Y:Cr, 2:1
Sol D	2-Methoxyethanol	Diethanolamine (0.25 M)	Y:Cr, 1:1

며 졸 코팅을 시행하였다. 스판 코팅으로 졸을 코팅하는 경위에 졸의 상태와 코팅되는 기판의 상태, 회전 속도 등이 고려되는데, 본 연구 결과는 1000 rpm 이하의 낮은 회전에서는 막이 균일하지 않음이 관찰되었으며 최종적으로 3500 rpm에서 40초간 코팅을 하였다. 합성된  $\text{YCrO}_3$  졸은 0.2  $\mu\text{m}$  크기의 여과자로 1차 여과 후에 코팅하였다. 또한 막의 건조를 항상시키기 위하여 할로겐 램프를 사용하여 60°C에서 5분간 건조하였다.

졸 코팅된 박막의 두께를 증가시키기 위하여 코팅과 건조를 반복하며 5회 실시하여 최종의 박막을 얻었다. 또한 800°C의 중온형 고체산화물 연료전지 작동 온도에서의 안정성을 확인하기 위하여 2시간, 10시간 및 40시간으로 대기 중에서 열처리 조건을 달리하여 실험하였다.

### 2.3. 내산화 박막의 특성 분석

합성된 박막의 충진 상태 및 균일성을 확인하기 위하여 FE-SEM(s-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 표면 미세구조를 관찰하였다. 생성된 산화막은 박막 X-ray Diffractometer(RINT/DMAZ 2500, RIGAKU/Japan)를 사용하여 산화막 표면의 상을 분석하였다. 또한 금속접속자의 산화거동에서 생성되는 조성의 거동은 WDS(Wave Dispersive Spectroscopy; Φ-670, PERKIN-ELMER, USA)으로 분석을 하였다.

보박의 전기 전도도를 측정하는 방법은 막을 전도성 기판 위에 코팅하여 박막의 상부에 다시 전극을 입힌 뒤 직접 저항을 측정하는 방법과 네 개의 단자에 전압과 전류를 걸어 같은 전류에서 전압 강하를 측정하여 저항으로 환산하는 4단자법(4-point probe method)이 주로 사용되는데, 본 실험에서는 코팅된 시편의 고온 저항(resistance)은 상기의 두 시편을 SOFC의 사용 온도인 800°C에서 2, 10 및 40시간 산화하고 측정 온도인 800°C를 유지한 상태에서 Kiethley사 224 Current source와 Kiethley사 197 Microvolt DMM을 사용하여 시편 양단의 전극에 전류를 인가하여 측정한 I-V 곡선으로부터 구하였다.

전기적 특성은 아래 식(1)의 면저항(Area Specific Resistance, ASR)으로 나타내었다. 산화층의 두께와 전도도를 나타내는 면저항 변수는 산화층의 전기적인 특성을 평가하는데 사용된다. 그 이유는 산화층의 전도도 계산은 두께의 정확한 측정이 요구되어질 뿐만 아니라 산업적으로도 쉽게 적용되기 때문이다. 일반적으로 다음의 가정이 요구된다. 합금 기판의 저항은 합금의 표면에 열적으로 생성된 산화층의 전도도와 비교해서 무시할 수 있다. 산업에서 흔히 사용되어지는 저항 결과로부터 계산된 합금 기판의 ASR은 900°C에서  $1.41 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ 이다. 측정된 면저항은 산화층의 전도도와 합금과 전극 간의 표면 전도도를 모두 포함하나 금속의 전기 전도도는 무시할 정도로 크므로 산화막의 전기적인 특성만을 평가할 수 있다.

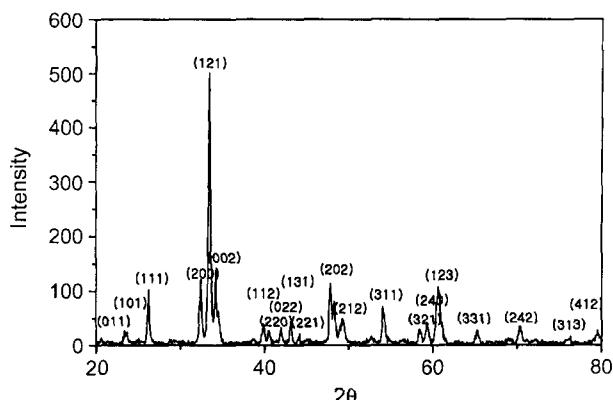


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of synthesized  $\text{YCrO}_3$  powder heat-treated at 800°C for 2 h in air atmosphere.

$$ASR = \frac{L_0}{\sigma} = R * A [\Omega * \text{cm}^2] \quad (1)$$

여기서  $\sigma$ 는 전도도,  $L_0$ 는 측정 단자간의 거리,  $R$ 은 전기 저항이고  $A$ 는 단면적을 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 졸의 합성

Fig. 2는 졸의 합성 후의 생성된 상을 확인하기 위하여 용매를 증발시켜서 얻어낸 입자를 800°C에서 열처리한 분말의 XRD 분석이고 합성된 분말의 상 분석 결과는  $\text{YCrO}_3$ 의 산화물만이 존재한다. Table 2에서는 졸 합성시 이트륨 : 크롬의 합성비를 2:1 몰로 사용한 졸 C의 경우에 이트륨의 입자들이 완전히 용해되지 않고 용액 안에 존재하는 것이 확인되며 내산화막의 제조를 위한 스판 코팅이 불가능하였다.

열처리 온도를 변화시켜 코팅된 시편의 표면을 SEM으로 분석한 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 800°C에서 2시간 열처리한 시편의 표면은 SEM 관찰 결과 미세구조가 치밀할 뿐만 아니라 육안 관찰 결과에서도 광택을 띠고 있고 있어 내산화막이 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도가 1000°C인 경우에는 고온의 산화로 인해 800°C 열처리한 미세구조에서는 볼 수 없었던 입자들의 성장을 확인할 수 있다. 이러한 열처리 결과를 통하여 산화 저항성을 지닌 치밀한 막의 내산화막을 제조하기 위한 박막의 최종 열처리 온도는 중온형 고체산화물 연료전지의 작동 온도인 800°C로 결정하였다.

Fig. 4는 페라이티 스틸 위에 졸 A와 B가 코팅된 시편의 열처리 후의 XRD를 결과를 나타내었다. 순수한 페라이티 스틸의 고온 산화 반응을 보면  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 생성물이 주된 상으로 나타난다.<sup>7)</sup> 하지만  $\text{YCrO}_3$  졸 코팅에 의해 나타나는 상은  $\text{YCrO}_3$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 그리고 페라이티 스

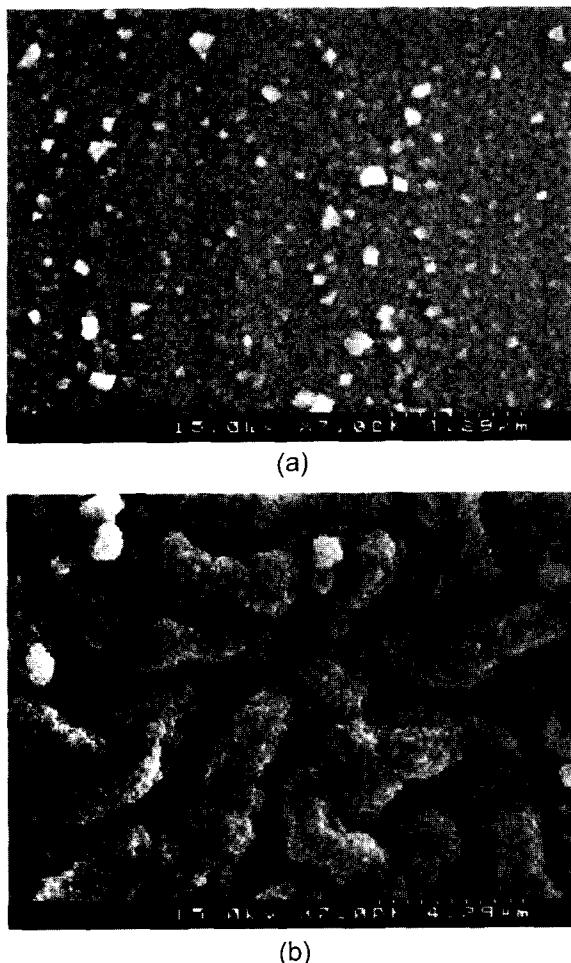


Fig. 3. SEM morphology of specimens coated sol D after heat treatment. (a) 800°C, 2 h and (b) 1000°C, 2 h.

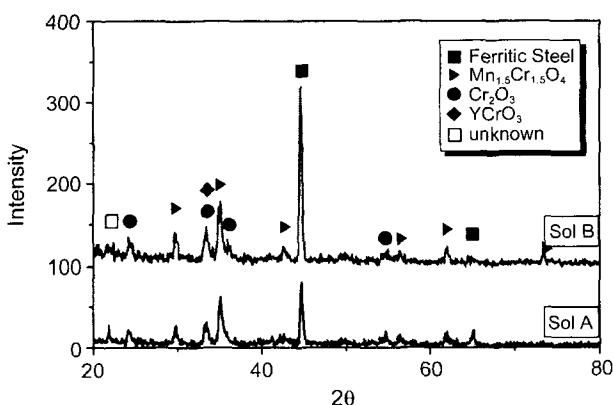


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of coated specimen. Sol A and B heat-treated at 800°C 2 h in air atmosphere.

틸에 포함된 미량의 Mn의 확산에 의해  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$  상이 생성되었으며 미지상도 확인되었다. 내산화막 코팅을 통하여 순수 금속의 열처리시 나타나는 철의 산화막은 나타나지 않음을 알 수 있다. Mn-Cr계 산화물이 산화 피막

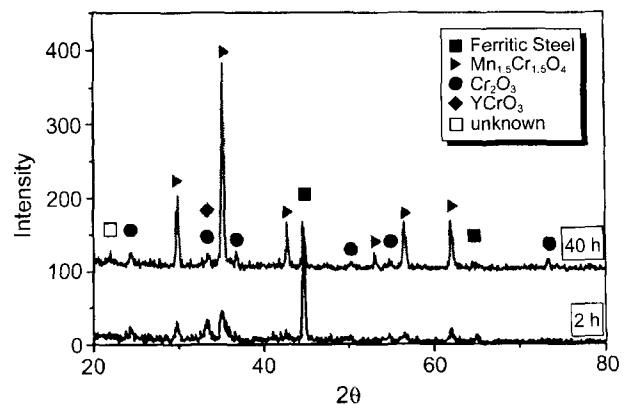


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of coated specimen. Sol D heat-treated at 800°C 2 h and 40 h in air atmosphere.

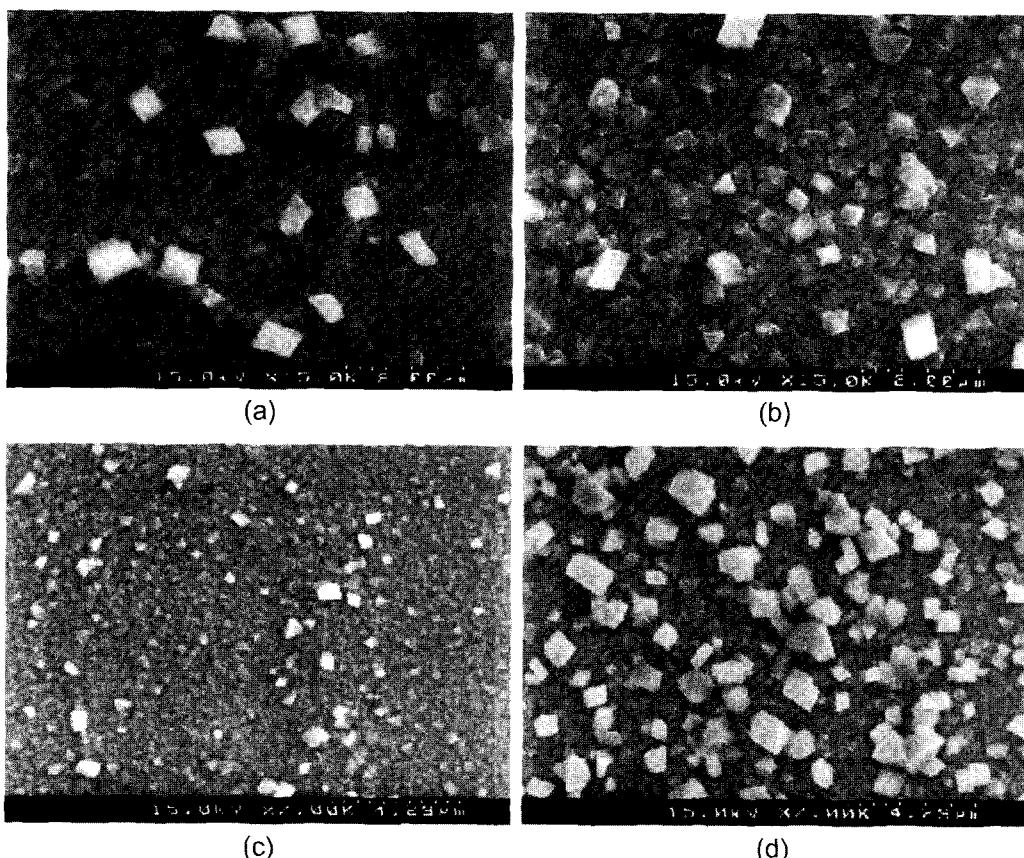
의 표층부에 존재하는 것은 콜 코팅으로 생성된 크롬산화막 중에서  $Mn^{2+}$  이온의 확산 계수가  $Cr^{3+}$  확산계수보다 크기 때문에 Mn이 산화 피막을 통해 표층으로 확산하여감에 따라 표층부에 농축된다. 따라서 Fig. 4의 XRD 결과에서 보는 바와 같이 산화피막 중의 Cr과 확산된 Mn이 고온에서 반응하여 표층부에  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ 를 형성함을 알 수 있다.<sup>8)</sup> 또한 콜 합성시의 출발 물질의 물비 변화가 생성물의 XRD 결과에서는 크게 영향이 없음을 알 수 있다.

Fig. 5에서는 안정제인 diethanolamine의 양을 변화시켜 콜을 합성하여 코팅하고 열처리 조건을 2시간, 40시간으로 나누어서 분석한 XRD 결과이다. Fig. 4의 결과와 비교해서 안정제의 양 변화를 준 콜 A, B와 콜 D와의 생성물 차이는 발견되지 않으므로 안정제의 양이 막 생성물의 변수로 크게 작용하지 못함을 볼 수 있다. 하지만 40시간 열처리한 시편의 XRD 결과, 금속 표면에 코팅한 피막의 Cr과 표면으로 확산된 금속 성분인 Mn이 고온에서 활발한 반응으로  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ 가 주생성물로 성장하는 것으로 보아 산화가 점진적으로 진행됨을 알 수 있다.

일반적으로 Fe-Cr 합금에서 크롬의 선택적인 산화에 의하여 표면에 안정한  $Cr_2O_3$ 층이 생기기 위한 임계 크롬의 양은 20 w% 정도인 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 임계 Cr의 농도에 미치지 못할 경우에 표면에 생성되는 산화물은 Cr 산화물에 비해 성장 속도가 빠른 Fe 산화물이 주로 생성되며, 크롬의 농도에 따라서 Fe 산화물의 성장 형태가 달라진다. Fe-16Cr 페라이티크 스틸에서 상층에 콜 코팅에 의해 크롬의 함량이 더해져서 크롬 함량이 높아지면 철의 산화 반응은 발생하지 않으며 이 결과는 본 실험의 XRD 분석을 통하여 확인할 수 있다.

### 3.2. 산화막의 미세구조 변화

콜 코팅된 막의 표면 미세 구조를 Fig. 6에 나타내었으며 SEM 사진 결과 모두가 치밀한 막을 갖는다. 미세 구조



**Fig. 6.** SEM images of sol coated ferritic steel heat-treated at 800°C 2 h in air atmosphere. (a) Sol A, (b) Sol B, (c) Sol D, and (d) Sol D heat-treated at 800°C for 40 h.

결과를 보면 흰색의 큰 입자가 존재하는 것을 볼 수 있는 있으며 이는  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ 의 산화물이다. Mn-Cr계 산화물이 나타나는 것은 기판 금속 내에서의 원자 확산 계수가  $D_{Mn} > D_{Cr}$ 인 것에 기인한다.<sup>8)</sup> 800°C에서 2시간 열처리한 콜 A, B 및 D는 내산화막 위에 1 μm 이하의  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$  산화물이 존재하는 것을 볼 수 있다. Mn-Cr계 산화물의 크기에 는 차차가 있지만 Fig. 6에서 보여지는 분포를 보면 비슷한 양을 갖는 것을 확인할 수 있다. 그러나 산화층 D의 40시간 열처리한 Fig. 6(d)의 결과는 장시간의 산화 반응으로 인하여  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$  산화물의 성장이 많이 일어났음을 보여준다. 이는 Fig. 5의 40시간 열처리한 XRD 결과와 일치하는 것으로, 열처리 시간이 길어짐에 따라  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ 이 크게 성장하는 것으로부터 금속 내에 있던 Mn<sup>c</sup> 고온 확산함을 알 수 있다.

콜 D 시편에 대하여 표면부에 석출된 Mn-Cr계 산화물의 WDS 정성 및 정량 분석한 결과를 각각 Fig. 7과 Table 3에 비교하였다. 정량 및 정성 분석을 통한 분석 결과를 보면 크롬과 망간만이 존재하고 있고 같은 몰비으로 존재하므로 XRD상 분석 결과에서와 같이 석출상이  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ 임을 알 수 있다.

### 3.3. 콜 코팅한 내산화막의 전기 저항

내산화막 코팅된 시편의 산화층에 대한 전기적 특성을 이해하기 위하여 Log ASR/T vs 1000/T의 그래프로서 나타내었다. Fig. 8에 코팅되지 않은 순수한 페라이트 스틸의 전기 저항을 500~800°C 범위에서 측정하였다. 연료 전지의 사용 온도인 800°C에서의 전기적 저항 값을 표현하는 Log ASR/T는  $\sim 3.989 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 이다. 콜 코팅된 A, B 및 D 내산화막의 Log ASR/T 값이 순수한 페라이트 스틸에 비해 작아지는 것을 Fig. 9를 통하여 볼 수 있다. 콜 코팅된 종류에 따라 전기 저항 값이 다르게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 XRD 결과를 통하여 확인할 수 있다. 저 저항 성분인 페라이트 스틸과 고저항 산화물인  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$  와의 상대적인 XRD 피크비(페라이트 스틸/ $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ )를 비교한 결과는 콜 A가 1.3, 콜 B는 2.8 그리고 콜 D는 3.2를 각각 나타낸다. 콜 D가 가장 전도성이 큰 금속의 피크비가 크게 나타나므로 Fig. 8의 전기저항 측정 결과 전기저항이 가장 낮게 나타남을 볼 수 있다. 콜 B의 저항치가 상대적으로 큰 것은 콜 합성시 콜 B 용액의 농도가 콜 A 및 D에 비하여 높아서 코팅 막의 두께가 증가할 것으로 예상되어져서 2시간 열처리한 시편의 전기

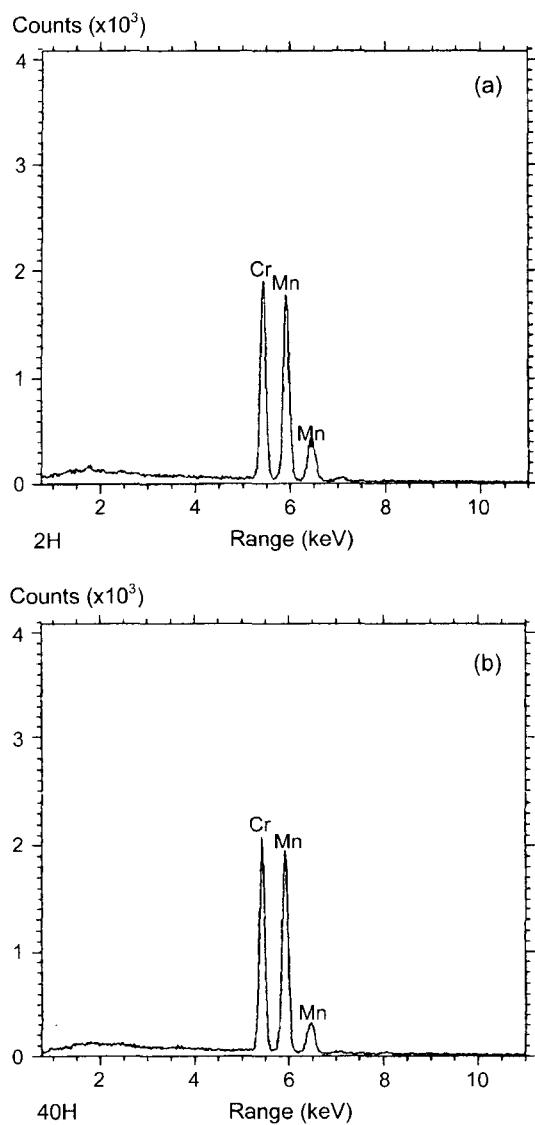


Fig. 7. WDS analysis for the scales of sol D coated ferritic steel heat-treated at 800°C for (a) 2 h and (b) 40 h.

Table 3. Quantitative Analysis of Sol D Coated Ferritic Steel Heat-treated at 800°C with Different Keeping Time

Element	Sol D - 2 h	Sol D - 40 h
Cr (at%)	48.536	50.121
Mn (at%)	51.464	49.879

저항이 상대적으로 증가하였기 때문인 것으로 생각되어 진다. 콜 A 및 D는 농도가 거의 같기 때문에 두 시편의 저항의 차이는 막두께에 의한 영향보다는 피막에 생성된 상의 차이로 설명된다.

따라서  $\text{YCrO}_3$  콜 코팅으로 인하여 내산화막이 생성됨을 알 수 있으며, 콜 D로부터 제조된 40시간 산화된 시편의 전기 저항은 2시간 열처리한 시편보다는 증가하지

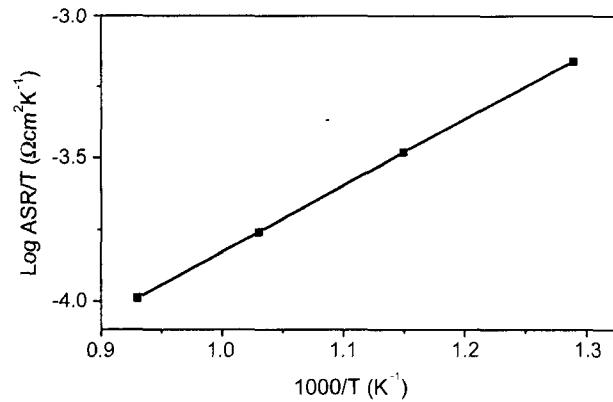


Fig. 8. Electrical resistance of the uncoated ferritic steel.

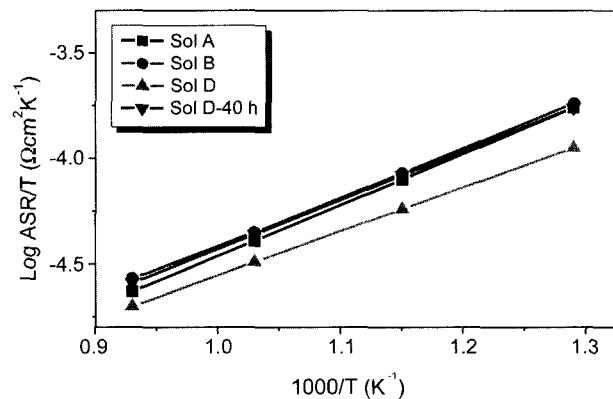


Fig. 9. Electrical resistance of the sol coated ferritic steel.

만 장시간의 고온 열처리에도 내산화 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

결론적으로 800°C 초기의 ASR 값은 대략  $0.03 \Omega\text{cm}^2$  범위에서 나타나며, 열처리 시간이 늘어나면 저항이 커져서 측정 면적에 저항을 곱한 ASR 값은  $0.04 \Omega\text{cm}^2$  대역으로 움직인다. 이 값을 Log ASR/T 스케일로 변환한 값을 보면 순수한 페라이티크 스틸 시편이 갖는  $-3.99 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$  값이  $-4.57 \sim -4.70 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$  범위로 변화됨을 나타난다. 이것으로  $\text{YCrO}_3$  콜 코팅한 페라이티크 스틸의 고온에서 내산화 특성이 증가되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 800°C 작동 온도에서 연료 셀의 양극면과 음극면에 위치하여 공기 중에 작동하는 SOFC 금속접속자인 Fe-16Cr 합금에 내산화 박막을 제조하기 위하여  $\text{YCrO}_3$  콜을 합성하여 금속에 스펀 코팅하였으며, 미세 구조 변화를 관찰하여 박막의 전기적 특성 변화와의 상관 관계를 관찰하였다.

$\text{YCrO}_3$  콜 코팅된 페라이티크 스틸에서 산화 저항성이 없는 Fe계 산화물 나타나지 않고, 내산화 물질인  $\text{YCrO}_3$ 가

나타난다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 상도 확인되는데,  $\text{Mn-Cr}$  산화물이 크게 나타나는 것은 금속을 구성하는 원소 중에서 원자 확산 계수가  $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Cr}}$ 인 것에 기인한 것으로 판단되며 고저항 산화물인  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ 로 인해서 층의 종류에 따른 전기 저항의 차이를 가져옴을 예상할 수 있다. 결론적으로  $800^{\circ}\text{C}$  40시간 열처리 후에도 층 코팅된 Fe-16Cr 합금에서 Fe계 산화물이 생성되지 않음으로서 합성된  $\text{YCrO}_3$  괴막이 효과적인 내산화막으로 적용함을 알 수 있었다.

도는  $\text{YCrO}_3$  층 코팅된 시편의 전기 저항  $\log \text{ASR}/T$ 는  $-4.57 \sim -4.70 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$  사이를 나타내며, 코팅되지 않은 금속의 전기 저항 값인  $-3.99 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$  보다 낮은 값을 가지며 장시간의 고온 산화에서도 저항이 크게 증가 하지 않고 유지되어 내산화 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

## REFERENCES

1. N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam (1995).
2. R. Lemons, "Fuel Cells for Transportation," *J. Power Sources*, **29** 251-64 (1990).
3. W. J. Weber, J. L. Bates, C. W. Griffin, and L. C. Olsen,

"Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Divalent-metal-doped  $\text{YCrO}_3$ ," pp. 235-42 in *Defect Properties and Processing of High-Technology Nonmetallic Materials*. Ed. by Y. Chen, E. D. Kingery, and R. J. Stokes. Materials. Materials Research Society. Pittsburgh. PA. (1986).

4. T. R. Armstrong, F. W. Stevenson, D. E. McCready, S. W. Paulik, and P. E. Raney, "The Effect of Reducing Environments on the Stability of Acceptor Substituted Yttrium Chromite," *Solid State Ionics*, **92** 213-23 (1996).
5. C. F. Carini, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and M. M. Nasrallah, "Electrical Conductivity, Seebeck Coefficient and Defect Chemistry of Ca-doped  $\text{YCrO}_3$ ," *Solid State Ionics*, **49** 233-43 (1991).
6. S. Seal, S. K. Bose, and S. K. Roy, "Improvement in the Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steels by Superficially Applied Cerium Oxide Coatings," *Oxidation Metals*, **41** 139-78 (1994).
7. S. W. Kim, B. H. Lee, and G. H. Kim, "Oxidation Behaviors of Metallic Interconnectors for Solid Oxide Fuel Cells," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37** [9] 894-99 (2000).
8. T. Bryleski, M. Nanko, T. Maruyama, and K. Przybylski, "Application of Fe-16Cr Ferritic Alloy to Interconnector for a Solid Oxide Fuel Cell," *Solid State Ionics*, **143** 131-50 (2001).
9. N. Birks and G. H. Meier : *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London. (1983).