

Effects of Alloying Elements on the Properties of Fe-Cr Alloys for SOFC Interconnects

Do-Hyeong Kim,[†] Jae Ho Jun, Seung Goo Kim, and Joong Hwan Jun

New Materials and Components Research Center, RIST, Pohang 790-330, Korea

(Received November 1, 2005; Accepted November 19, 2005)

SOFC 분리판용 Fe-Cr 합금의 특성에 미치는 합금성분의 영향

김도형[†] · 전재호 · 김승구 · 전중환

포항산업과학연구원 부품신소재연구센터

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 19일 승인)

ABSTRACT

The oxidation resistance and electrical conductivity of various commercial ferritic stainless steels including STS444 were tested in an air atmosphere at 700°C. Crofer22 developed specially for SOFC interconnect was also examined for the aim of comparing with the test results of STS444. Although STS444 exhibited higher oxidation resistance than Crofer22, the electrical conductivity of the scale formed on Crofer22 was higher, indicating that the resistivity of scale formed on Crofer22 is much lower than that of STS444. To gain a better understanding of the relation between oxidation behavior and electrical conductivity, the oxide scales formed on STS444 and Crofer22 were analyzed in terms of the structure, composition, and phase. Consequently, the influence of alloying elements on electrical conductivity of Fe-Cr alloys was discussed.

Key words : SOFC, Interconnect, Fe-Cr alloy, Oxidation resistance, Area specific resistance

1. 서 론

최근의 SOFC 연구에 있어서 중요한 연구 방향의 하나는 금속 분리판을 적용하는 것이다. 금속 분리판은 세라믹 분리판에 비하여 가공성, 양산성, 내구성 및 전기전도성과 열전도성 등이 우수할 뿐만 아니라 특히 경제성 측면에서 월등히 유리하기 때문에 SOFC의 실용화를 앞당길 수 있는 핵심기술의 하나로 인식되고 있다. 그러나 전세계적으로도 아직까지는 SOFC 분리판용으로서 완벽한 성능을 갖는 합금은 개발되어 있지 못한 상태인데, 이는 금속 분리판이 SOFC 작동환경에서 표면 산화물을 형성하여 전기 저항이 증가하는 문제와 합금 성분에 포함된 Cr계 산화물 가스종들이 휘발하여 전극 특성을 열화시키는 문제를 극복하지 못하고 있기 때문이다.

오늘날 SOFC용 분리판 소재로서 고려되고 있는 합금계는 크게 Cr을 주성분으로 하는 Cr-base 합금, Fe를 주성분으로 하는 Ferritic Fe-Cr 합금, 그리고 Ni을 주성분으로 하는 Ni-base 초합금 등이 있다. 최근에는 이 중에서도 Ferritic Fe-Cr 합금의 적용 가능성에 대한 연구가 활

발하게 진행되고 있는데,¹⁻⁸⁾ 경제성과 가공성 및 열팽창 계수 측면에서 가장 뛰어난 장점을 가지고 있기 때문이다. 지금까지 SOFC용으로 개발된 대표적인 Ferritic Fe-Cr 합금에는 일본의 Hitachi Metals에서 개발한 ZMG232와⁷⁾ 독일의 ThyssenKrupp에서 개발한 Crofer22가⁸⁾ 있다. 이들 합금의 기본적인 성분은 Table 1에 나타난 바와 같은데, 이들 재료의 공통적인 특징은 Cr 성분의 농도가 22 wt%로 동일하고, Mn 성분을 0.5 wt% 정도 함유하고 있으며, La를 미량 함유한다는 사실이다. 두 재료의 ASR(Area Specific Resistance) 특성을 비교해 보면, Crofer22가 ZMG232보다 약간 우수한 전기전도도를 나타내는 것으로 알려져 있다.⁷⁻¹¹⁾ 또한 ZMG232는 고온에서 시간이 증가함에 따라 ASR 값도 크게 증가하는 모습을 보이지만 Crofer22의 경우는 산화분위기에서의 노출시간에 따른 저항증가가 크게 나타나지 않는다는 장점을 보이고 있어 현재까지 개발된 합금 중에서는 Crofer22가 SOFC용으로 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 Crofer22 합금도 SOFC에서 요구되는 장기 내구성(약 40,000시간) 조건은 충족하지 못하는 것으로 평가되고 있어 보다 성능이 우수한 신합금의 개발이 필요한 것으로 인식되고 있다.

본 연구에서는 SOFC 분리판용 신합금 개발의 선행 단계로서 현재 국내에서 생산되고 있는 페라이트계 스테인리스(Fe-Cr 합금 또는 STS4xx 계열 합금) 강판을 중심으

[†]Corresponding author : Do-Hyeong Kim

E-mail : dhkim@rist.re.kr

Tel : +82-54-279-6365 Fax : +82-54-279-6399

Table 1. Typical Chemical Compositions of Crofer22 and ZMG232 Alloys⁷⁻¹¹⁾

wt%	Fe	Cr	C	Mn	Si	Ti	Al	P	S	La	Zr
Crofer22	Bal.	22.0	0.005	0.5		0.08		0.016	0.002	0.06	
ZMG232	Bal.	22.0	0.02	0.5	0.4		0.21			0.04	0.22

Table 2. Chemical Compositions of Ferritic Stainless Steels Used in This Study

STS	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	Al
436L	0.08	0.13	0.22	0.021	0.001	17.83	0.14	1.11	0.244	0.02	0.072
430	0.047	0.28	0.39	0.02	0.004	16.23	0.1	0.21	0	0.02	0.003
430Ti	0.009	0.15	0.29	0.021	0.001	20.04	0.14	0.03	0.411	0.03	0.089
439	0.011	0.15	0.22	0.022	0.001	18.47	0.19	0.04	0.359	0.03	0.048
444	0.006	0.26	0.24	0.02	0.001	18.59	0.21	1.96	0	0.04	0.048
446M	0.008	0.18	0.26	0.022	0.001	26.21	0.21	1.95	0.055	0.46	0.058

로 SOFC 작동 환경에서의 고온산화 특성 및 전기적 특성을 평가하여 분리판 재료로서의 적용 가능성을 알아보고, 또한 합금 원소들이 고온 산화와 전기적 특성에 미치는 영향을 분석함으로써 향후 분리판용 신 재료 개발을 위한 방향 설정에 도움이 되고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 시험편은 POSCO에서 생산하고 있는 6종의 페라이트계 스테인리스 강판들로서 이들의 종류 및 화학성분을 Table 2에 나타내었다. 비교평가를 위한 시험편으로는 독일의 TyssenKrupp에서 개발한 Crofer22 재료를 사용하였으며, 또한 La의 영향을 알아보기 위하여 STS444에 La를 50 Å에서 1017 Å 두께로 변화시키면서 코팅한 Modified-STSS444를 제조하여 사용하였다.

시험편들의 고온산화 특성은 30 × 30 × 0.8 mm 크기의 시편을 사용하여 SOFC Cathode 분위기와 유사한 700°C 공기분위기에서 1,000시간 동안 노출시키면서 노출시간에 따른 무게변화를 측정하여 평가하였으며, 스케일의 조직, 성분변화 및 상을 분석하기 위하여 SEM, EDS, GDS, Auger 및 XRD 등을 이용하였다. 시험편들의 전기전도성은 4-point method로 측정하였는데, 각각의 시험편 양면에 1 cm² 크기의 백금전극을 바르고 리드선을 연결한 상태로 700°C의 공기분위기에서 1,000시간 동안 노출시킨 후, 온도를 700°C로 유지한 상태에서 시편의 저항을 측정하여 ASR(Area Specific Resistance) 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 내산화성과 고온전도성과의 관계

Fig. 1은 STS444와 Crofer22 재료를 가지고, 700°C 공기분위기에서 1,000시간 동안 산화시킨 후, 무게증가량 및 ASR 값을 측정한 결과이다. 여기서 주목할 점은 STS444

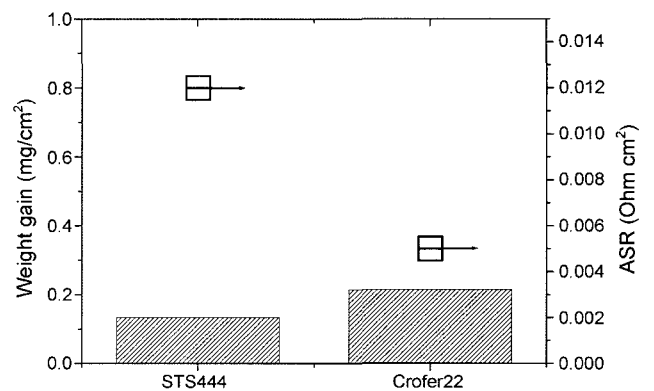


Fig. 1. Weight gain and area specific resistance of STS444 and Crofer22⁹⁾ samples after oxidation test in air atmosphere for 1,000 h at 700°C.

의 무게증가량이 0.134 mg/cm²으로 Crofer22 재료의 0.215 mg/cm²보다 작음에도 불구하고, 고온전도성을 보여주는 ASR 값은 Crofer22가 오히려 작게 나타났다는 것이다. 이러한 현상은 다른 예에서도 발견되는데, 예를 들면, Cr이 27 wt% 함유된 E-Brite 재료와 Crofer22 재료의 비교실험에서도 E-Brite의 내산화성은 800°C에서 3.53 × 10⁻¹⁴ g² cm⁻⁴ s⁻¹로 Crofer22의 7.96 보다 매우 작음에도 불구하고, ASR 값은 500시간 후, Crofer22가 0.009 Ωcm²으로 E-brite의 0.018 Ωcm²보다 더 작게 관찰되었다.¹¹⁾ 이러한 결과는 두 재료를 구성하는 첨가원소들의 종류와 양의 차이에 의해서 표면에 형성되는 산화물의 구조와 형태도 다르기 때문인 것으로 해석된다.

일반적으로 합금 표면에 산화물이 형성되었을 때, ASR (Area Specific Resistance)은 다음과 같은 관계식으로 표현된다.

$$ASR = \rho \cdot x = \rho \cdot \sqrt{(2Kt)} \quad (1)$$

여기서 ρ 는 표면에 형성된 산화물의 resistivity, x 는 산화

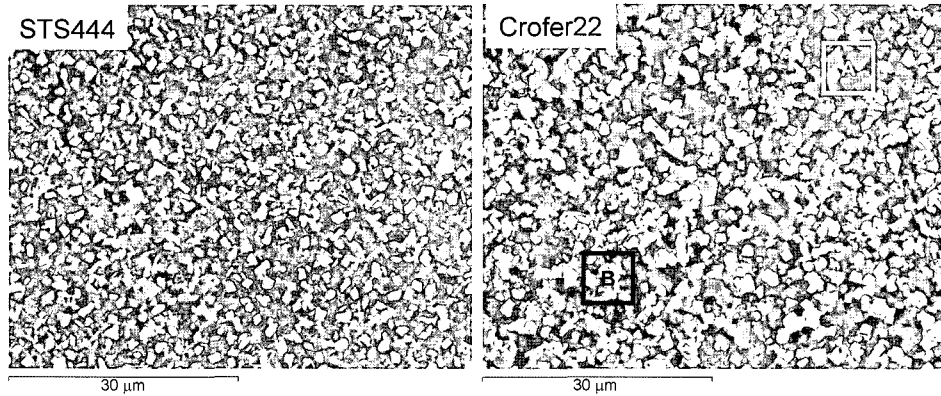


Fig. 2. Surface SEM images of STS444 and Crofer22 samples after oxidation test in air atmosphere for 1,000 h at 700°C.

물의 두께를 의미한다. 그리고 K 는 scaling constant이다. 이 식에서 볼 때, Crofer22의 경우가 산화물의 두께(x)가 더 두꺼우면서도 낮은 ASR 값을 나타내는 이유는 Crofer22 합금의 표면에 형성되는 산화물의 ρ 값이 매우 작음을 의미하는 것으로 해석된다.

3.2. 표면산화물 조직특성 비교

3.2.1. 조직분석 결과

STS444와 Crofer22 재료의 고온전도성에 차이를 주는 원인을 살펴보기 위하여, 이들 재료의 표면에 형성된 산화물의 조직특성을 조사하였다. Fig. 2는 700°C 공기분위기에서 1,000시간 동안 산화시킨 후의 두 재료의 표면 SEM 사진이다. 먼저 STS444의 표면조직을 살펴보면, 표층에 다면체 형상의 산화물이 형성되어 있는데, EDS로 성분을 분석한 결과, 스피넬 구조의 $MnCr_2O_4$ 에 가까운 것을 확인할 수 있었다. 그러나 치밀하게 표층층 전체를 덮고 있지는 못한 것으로 파악되었다. 스케일을 구성하고 있는 하층은 성분 분석결과 Cr 성분을 많이 함유하고 있는 것으로 나타났으며 이에 따라 Corundum 구조의 Cr_2O_3 인 것으로 분석되었다. 또한 STS444의 표면을 잘 관찰해보면 크랙이 군데군데 발견되기도 하는데, 이는 산화물의 성장응력에 기인한 것으로 보이며, 내열응력성 측면에서 부정적인 영향을 줄 것으로 판단된다. 한편 Crofer22의 표면에는 STS444보다 조대한 산화물이 발달되어 있으며, 스피넬 구조로 보이는 다면체 모양의 산화물들이 표층을 전반적으로 덮고 있는 것으로 나타났다.

3.2.2. 상분석 결과

Fig. 3은 700°C 공기분위기에서 1,000시간 동안 산화시킨 후의 STS444와 Crofer22 시험편의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Crofer22와 STS444는 거의 동일한 피크 분포를 보여주고 있으며, 검출된 상도 거의 동일한 것으로 나타났는데 즉 표면에 형성된 산화물은 Cr_2O_3 와 스피넬 구조의 $(Mn, Cr)_3O_4$ 상으로 구성되어 있었다. 일반적으로 Mn을 포함한 Fe-Cr 합금의 산화

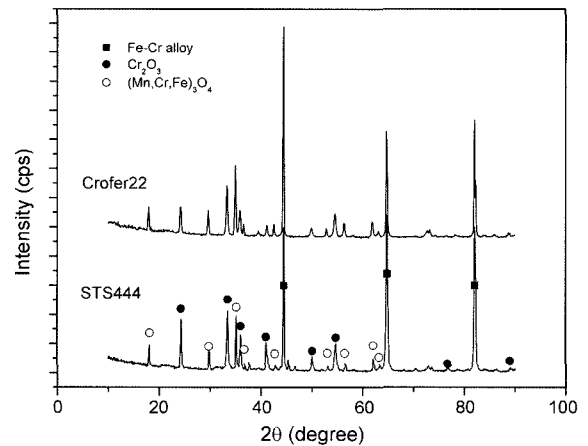


Fig. 3. XRD analysis for STS444 and Crofer22 samples after oxidation test in air atmosphere for 1,000 h at 700°C.

거동에서는 Cr_2O_3 의 위쪽에 $(Mn, Cr)_3O_4$ 의 스피넬 층이 형성되는 것으로 알려져 있다.¹²⁻¹⁵ 이러한 산화물의 구성은 Cr_2O_3 안에서 Mn^{2+} 이온의 확산속도가 Cr^{3+} 이온의 경우보다 훨씬 빠르기 때문인 것으로 해석되고 있는데,¹⁶ 즉 Mn이 합금 내부에서 이미 형성된 스케일을 통한 확산이 빠르기 때문에 주 산화물인 Cr_2O_3 산화물 상단에 $MnCr_2O_4$ 스피넬이 형성되는 것으로 설명되고 있다. 또 다른 연구결과에서는¹¹ 공기분위기의 고온산화 거동에서 Crofer22 재료는 초기에 Cr_2O_3 에 해당하는 피크가 주로 관찰되고, 스피넬 상인 $(Mn, Cr)_3O_4$ 의 피크는 약하게 나타나지만, 시간이 지나면서 스피넬 상에 해당하는 피크가 뚜렷하게 표층에 나타나는 것으로 보고 되어 앞서의 해석을 뒷받침하고 있다.

한편 Fig. 4는 XRD 결과를 바탕으로 계산된 Fe-Cr 합금 표면의 Mn-Cr 스피넬 상의 $d(111)$ 값을 순수한 $MnCr_2O_4$ 스피넬 상의 d 값과 비교하여 나타낸 것이다. 이 때 x 축의 시편의 배열 순서는 전기전도도가 낮은 것부터 높아지는 순서로 배열하였다. 순수한 $MnCr_2O_4$ 는 격자상수가 8.333 Å를 가지는 Cubic구조이며, $d(111)$ 값은 4.81106 Å이다.¹⁷ 하

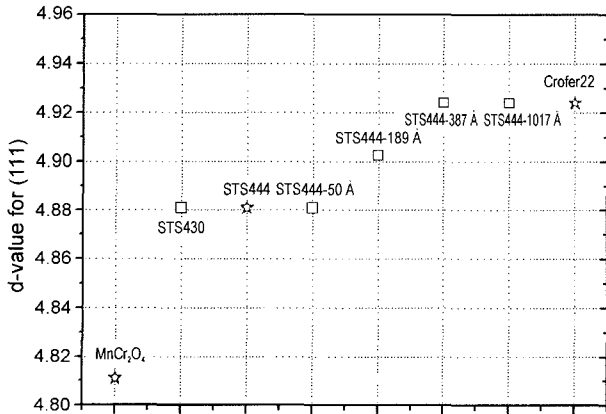


Fig. 4. D-value for(111) of $MnCr_2O_4$ and various samples after oxidation test in air atmosphere for 1,000 h at $700^\circ C$.

지만 STS430 및 STS444의 표면에 형성된 산화물에 해당하는 d(111)값은 4.881 Å로 약간 증가하였으며, Crofer22 재료에 해당하는 d(111)값은 4.925 Å로 더욱 크다. 이러한 결과는 STS444 및 Crofer22 재료의 표면에 형성된 산화물이 정확하게 $MnCr_2O_4$ 화합물 구조가 아니며, 또한 STS444 재료와 Crofer22 재료 사이에도 표면에 형성된 스피넬의 구조가 서로 다를 수 있음을 의미하는 것이다. 또한 Fig. 4에는 STS444 표면에 La를 얇게 코팅한 시편들의 d값을 함께 나타내었는데 La 코팅층의 두께가 50 Å에서 1017 Å로 증가함에 따라, 표면 산화물층의 d(111)값이 점점 커져 Crofer22의 d값과 동일해 지는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 Fe-Cr 합금의 표면에 형성되는 산화물이 순수한 $MnCr_2O_4$ 는 아니며(Mn, Cr, Fe, La)₃O₄와 같은 modified spinel 구조를 갖고 있을 가능성을 시사해 주는 것이며, 또한 이러한 modified 구조가 전기전도성의 향상에 매우 중요한 역할을 함을 의미하는 것이다.

3.2.3. 성분분석 결과

Fig. 5는 고온산화 실험 후의 STS444와 Crofer22 시험편을 표면에서 깊이방향으로 성분변화를 분석한 GDS(Glow Discharge Spectrometer) 결과이다. 여기서 산소성분을 제외한 다른 금속의 성분변화는 원자농도(at%)를 의미한다. GDS 성분분석 결과를 살펴보면, 두 재료의 표면에 형성된 스케일의 성분변화에 몇 가지 차이점을 발견할 수 있다. 먼저 Cr과 Mn 성분의 변화로서 STS444 재료의 경우에는 표층에 Mn 성분에 해당하는 피크가, 안쪽에 Cr 농도의 피크가 관찰되지만, Crofer22 재료의 경우에는 Cr 농도의 변화에서 두개의 뚜렷한 피크가 구분되어 나타나고 있다. 이러한 결과는 Crofer22의 경우에는 Mn의 함량(0.5 wt%)이 많기 때문에 충분히 두꺼운 (Mn, Cr)₃O₄ 층이 바깥쪽에 형성되어 안쪽의 Cr₂O₃ 산화물층과 구분이 뚜렷하게 나뉘어져 있는 반면 STS444의 경우는 Mn 함량(0.24%)이 적어서 충분히 두꺼운 스피넬층이 형성되지 못하였기 때문인 것으

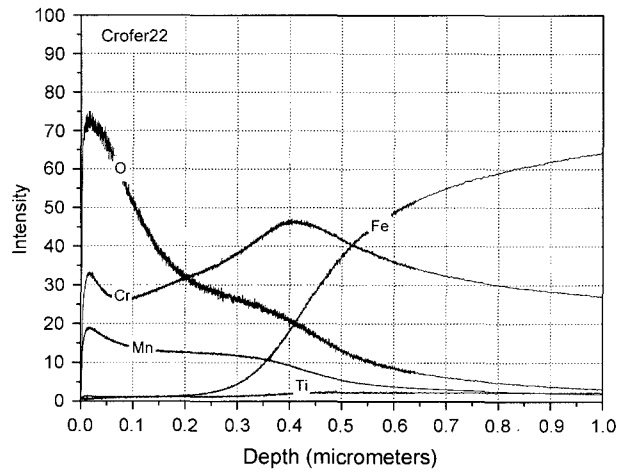
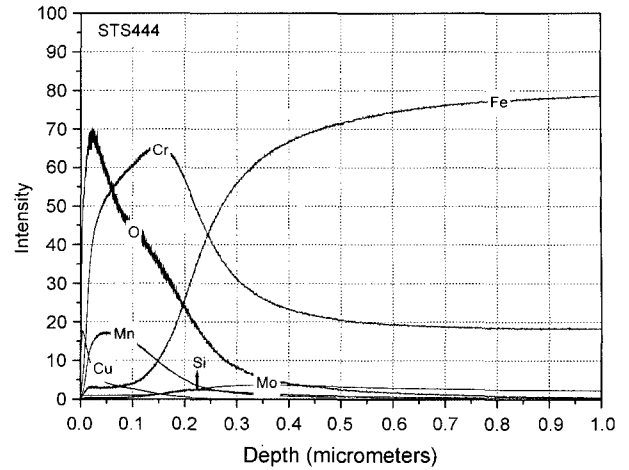


Fig. 5. GDS depth profiles for STS444 and Crofer22 after oxidation test in air atmosphere for 1,000 h at $700^\circ C$.

로 해석된다. 두 번째는 STS444 재료의 표층에는 Cu 성분이 강하게 관찰되고 있다는 사실이다. 그러나 표층에 존재하는 Cu 산화물이 이 재료의 고온전도도에 어떠한 영향을 미쳤는지에 대해서는 아직 밝혀진 바가 없어 별도의 연구가 필요할 것으로 생각된다. 세 번째는 Ti와 Si의 분포로서 Crofer22 합금 안에 포함되어 있는 0.08 wt%의 Ti 성분은 스케일을 통해 확산되어 들어온 산소이온과 반응하여 기지금속 안쪽에서 TiO₂ 같은 내부 산화물을 형성하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러나 그 피크가 내부에 넓게 분포되어 있는 것으로 보아 표면의 산화거동에는 크게 관여를 하지 않은 것으로 판단된다. 반면에, STS444 합금 안에 있는 0.26 wt%의 Si 성분의 경우는 그 피크의 위치로 보아, Cr₂O₃ 산화물 안쪽에 내부 산화물을 만든 것으로 보이는데, 이러한 절연성 산화물 층의 존재는 고온전도성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다.⁹⁾

한편 Crofer22 합금 안에 미량(0.06 wt%) 원소로 첨가된 La은 GDS 분석에서는 나타나지 않았으나 Auger 분석결과, Mn과 함께 표층에 농축되어 검출되었다. Crofer22 합

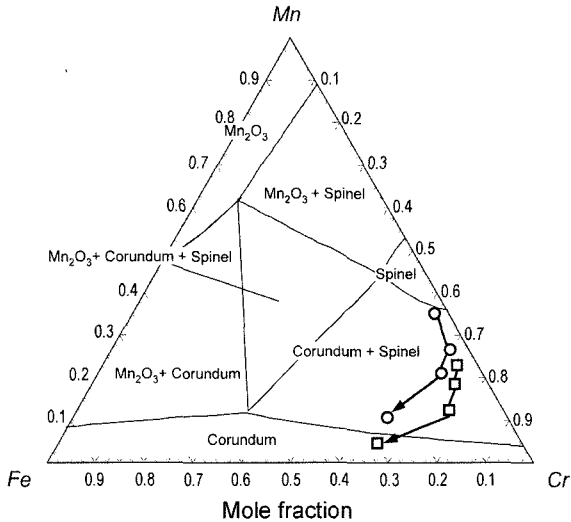


Fig. 6. Phase diagrams of Fe-Cr-Mn alloys in air atmosphere at 700°C.

금은 보통 Fe-Cr-Mn(Ti, La)이라는 이름으로 사용되기도 하는데, Cr의 증발을 최소화하며, 열팽창계수를 낮추고, 열적 안정성을 높이기 위하여 미량의 La를 첨가하였다고 한다.⁸⁾

Fig. 6은 FactSage¹⁸⁾ Software와 Database를 이용하여, 700°C의 공기분위기에서 Fe-Cr-Mn계의 phase diagram을 나타낸 것으로서 어떠한 산화물들이 형성될 수 있는지를 보여주고 있다. 그리고 Fig. 5에서 분석된 GDS 데이터를 바탕으로, Crofer22(○)와 STS444(□)의 표면산화물의 화학조성 변화를 표시하였는데, 각 위치는 Crofer22 재료의 경우 깊이방향으로 0.1 μm씩, STS444 재료의 경우 0.05 μm씩 일정 깊이에 위치하는 부위에 해당한다. Fig. 6을 살펴보면, 우선 Fe-Cr-Mn계의 경우 비교적 넓은 조성범위서 MnCr₂O₄에 해당하는 스피넬 상이 형성될 수 있음을 알 수 있다. 그리고 Mn이 합금 내에 필요이상으로 많으면 Mn₂O₃ 산화물이 형성될 수 있음을 보여주고 있으며, Mn이 적은 경우에는 Corundum(Cr₂O₃+Fe₂O₃) 상이 안정함을 알 수 있다. 그리고 이 그림을 통해 알 수 있는 또 다른 사실은 Crofer22 합금과 STS444 합금의 표면에 형성된 산화물 조성의 변화양태가 다르다는 것이다. 즉 Crofer22 재료는 표면에서부터 Spinel→Spinel+Corundum→Corundum으로 천천히 이동해 가는데 반하여, STS444 재료의 경우에는 Spinel+Corundum→Corundum으로 쉽게 이동해 나가고 있다. 이러한 차이를 보이는 이유는 두 합금 안에 포함된 Mn과 Cr의 농도가 다르기 때문인 것으로 해석된다. Crofer22의 경우는 Mn의 농도가 0.5 wt%로 많기 때문에 충분히 두꺼운 스피넬 층을 형성할 수 있는 반면, STS444의 경우는 Mn 농도가 낮기 때문에 두꺼운 스피넬 층을 형성하지 못하고 쉽게 Corundum 상이 안정한 영역으로 이동해 가는 것으로 해석된다.

3.3. 합금성분의 영향에 대한 고찰

지금까지 STS444와 Crofer22 재료의 고온산화성과 고온전도성을 비교한 결과, SOFC용 분리판 재료로 적용중인 Fe-Cr계 합금의 특성은 Cr의 농도를 포함한 다른 성분의 첨가량에 따라 크게 다를 수 있음을 알았다. 서론에서 설명하였듯이, Fe-Cr계 합금은 가공성, 경제성, 열전도성 및 고온강도 측면에서 다른 재료들에 비하여 우수한 장점을 갖고 있다. 그러나 SOFC의 분리판으로 사용되기 위하여서는 이 외에도 고온에서의 높은 전기전도도와 적당한 열팽창계수 그리고 우수한 내산화성 등의 요구특성을 만족시켜야 한다. 특히 Cr을 함유한 재료에서는 SOFC 작동 환경에서 휘발성의 Cr(VI) 가스 종들에 의한 전지의 성능 감소를 방지하기 위한 방안이 마련되어야만 한다. 이러한 측면에서 기존에 상업화된 페라이트계 스테인리스 강판은 SOFC 분리판으로서의 요구특성을 100% 만족시키지는 못할 것으로 보인다. 그러나 기존 재료들의 특성을 평가함으로써 합금 성분의 영향을 파악할 수 있고, 나아가 표면재질 및 새로운 합금개발을 위한 방향을 유추할 수 있다고 생각된다.

3.3.1. Ti의 영향

Fig. 7은 STS444를 포함하여 6종의 페라이트계 스테인리스 강판을 가지고, 700°C 공기분위기에서 1,000시간 동안 산화시킨 후, 각 시험편의 ASR 값을 측정된 결과를 나타낸 것이다. STS439, STS436L 및 STS430의 합금원소들의 성분을 비교해 보면 Ti의 첨가량이 각각 0.359 wt%, 0.244 wt%, 0%로 감소함에 따라 ASR 값은 감소하는 경향을 보이고 있어 Ti의 첨가가 고온전도성을 증가시키는 데에는 별 효과가 없는 것으로 판단된다.

앞서 언급하였듯이, Crofer22 합금 안에 포함되어 있는 미량의 Ti 성분은 기지금속 안쪽에서 TiO₂ 같은 내부 산

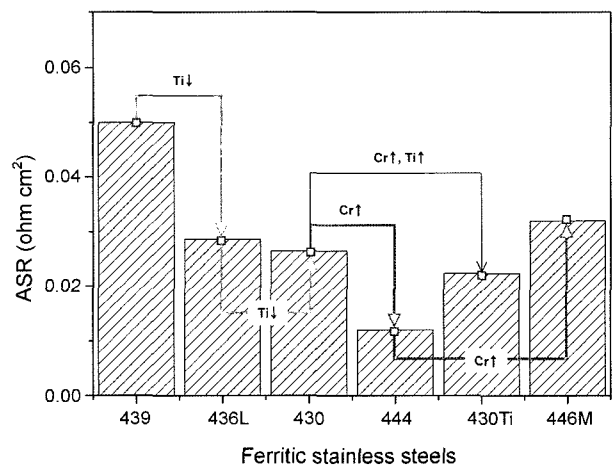


Fig. 7. Area specific resistance of various ferritic stainless steels after oxidation test in air atmosphere for 1,000 h at 700°C.

화물을 형성하는 것으로 알려져 있는데,⁹⁾ 이러한 Ti의 첨가가 Fe-Cr 합금의 전기적 특성에 어떠한 영향을 주는지에 대해서는 자세하게 보고된 바는 없다. 일반적으로 Ti와 Nb같은 금속은 안정한 질화물이나 탄화물을 형성하기 때문에, 입계에서 Cr계 탄화물이나 질화물의 석출을 방지하기 위하여 첨가하는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 그러나 Crofer22 합금의 경우에는 합금 안에 Ti이 필요 이상으로 많이 포함되면 내산화성도 떨어지고, 고온전도성도 나빠지기 때문에,^{2,10)} Ti의 첨가량을 0.08 wt%로 매우 작게 관리하는 것으로 유추할 수 있다.

3.3.2. Cr의 영향

금속 분리판은 고온에서 가동되는 SOFC 산화분위계에서 표면에 산화물을 형성하기 때문에, 금속 분리판의 전기전도성은 표면에 형성되는 스케일의 전기적 특성과 관련이 깊다. 금속 분리판이 높은 전기전도도를 가지려면, 식(1)에서 나타내는 바와 같이, 산화물의 저항이 작으면 동시에 표면에 형성되는 산화물의 두께가 작고, 조직이 치밀하며 안정적이어야 한다. 우선 산화물의 성장속도 측면에서 낮은 속도상수(K)를 보이는 대표적인 산화물들에는 Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 등이 있다. 그러나 Al_2O_3 와 SiO_2 산화물은 Cr_2O_3 산화물 보다 전기저항이 매우 높기 때문에,⁵⁾ 대부분의 SOFC용 금속 분리판 소재로는 기본적으로 Cr_2O_3 -former 합금을 사용한다. 현재 SOFC 분리판 용으로 개발되어 있는 Ferritic Fe-Cr 합금에서 Cr의 농도는 보통 20~26 wt%의 범위 내에 있다. 이러한 이유는 가동 온도 및 합금성분에 따라 다소 다르겠지만, 내산화성이 충분한 Cr_2O_3 를 표면에 연속적이며 안정적으로 형성시키기 위해서는 Cr 농도가 약 20 wt% 이상이 되어야 하며,²⁰⁾ 인성과 열팽창계수를 고려하여 Cr 농도를 약 26 wt% 이하로 조절하는 것으로 보고되고 있다.¹⁾

Cr 농도의 변화에 따른 ASR 값의 변화를 살펴보기 위하여서는, 다른 원소들의 첨가량은 비슷하지만 Cr 농도가 차이가 나는 STS430과 STS444 그리고 STS446M 재료를 비교해 볼 필요가 있다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이, Cr의 함량이 16.29 wt%(430)에서 18.59 wt%(444)로 증가함에 따라 ASR 값은 크게 감소하는 것을 알 수가 있다. 그러나 Cr의 첨가량이 26.21 wt%로 가장 큰 STS446M 재료에서는 다시 ASR 값이 증가하였다. 내산화성 측면에서 STS446M이 가장 우수한 특성을 보였기 때문에 가장 우수한 전기전도성을 보일 것이라고 예상하였지만, 결과는 반대였다. 이러한 결과에 대해서는 자세한 분석이 필요할 것으로 보이지만, Fe-Cr 합금이 최적의 고온전도도 특성을 가지기 위해서는 적절한 Cr 농도를 가져야 함을 시사하고 있는 것이다. 실제로 SOFC 분리판 재료로 개발된 ZMG232 및 Crofer22 재료의 경우, Cr의 농도가 22 wt%로 동일한 것을 보면, 최적의 Cr 농도는 약 22 wt% 내외일 것으로 짐작된다. 물론 22 wt%라는 Cr의 농도는 고온

전도성 뿐 아니라, 내산화성, 열팽창계수, 기계적 성질 등의 특성을 함께 고려한 수치로서 제 3의 성분들의 효과를 적당하게 조합한 결과라고 판단된다.

3.3.3. Mn의 영향

SOFC 분리판 재료로 사용되는 Fe-Cr-Mn 합금에서 Mn 성분의 역할은 분명하다. 조직특성에서도 관찰되었듯이, 표면에 치밀한 스피넬상의 산화물을 만들어 고온전도성의 증가와 동시에 Cr 증발을 방지하는 기능이다.

앞에서 언급되었듯이, Cr_2O_3 -former 합금이 가지는 치명적인 문제점의 하나는 SOFC 가동 환경에서 휘발성의 Cr계 가스 종들을 만든다는 것이다.²⁰⁻²²⁾ 이들 Cr계 가스 종들은 공기극에서 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 로 환원하면서 전해질과의 계면에 석출하게 되는데, 이러한 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 는 SOFC 가동에 필요한 산소의 환원을 가로막는다. 즉 전지의 정상적인 전기화학반응을 방해하여 전지의 성능을 감소시키는 요인으로 작용하는 것이다. 더 나아가서 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 는 LSM 같은 공기극 재료와 반응하여 $(\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_{1.5-8}$ 같은 산화물을 형성하여, 공기극 재료인 perovskite 고유의 전기화학적 특성에 악 영향을 준다. 따라서 Cr_2O_3 -former 합금을 분리판으로 사용하는 경우, SOFC 가동 중에 발생하는 휘발성의 Cr계 가스 종들을 방지할 수 있는 방향으로의 합금 개발이 필수적이라고 할 수 있다. Cr계 가스 종들의 증발량은 합금 표면에 형성되는 산화물의 종류에 따라서 상당한 차이가 있는 것으로 알려져 있다. SOFC 분리판 재료로 사용되는 Fe-Cr-Mn 합금은 최외층에 Cr_2O_3 산화물이 자리를 잡는 것이 아니고, 스피넬 구조의 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 가 형성되어 Cr계 가스 종들의 증발을 억제하는 효과를 얻는 것으로 보고되어 있다.¹²⁻¹⁵⁾ 실제로 700°C에서 수증기의 분압이 0.05인 공기분위계에서 증발량을 계산한 결과는, Cr_2O_3 에서는 약 $11 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 이지만 MnCr_2O_4 에서는 약 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 로, Cr계 가스 종들의 증발 억제효과가 50 배 이상 이루어진다고 보고 되었다.²³⁾

Fe-Cr-Mn 합금에서 Mn 성분의 두 번째 역할은 고온전도성을 증가시킨다는 것이다. 그러나 표면에 형성된 MnCr_2O_4 가 전도성을 증가시킨다는 것에 대해서는 이론의 여지가 있다. 보고된 문헌 자료에 의하면,^{12,24,25)} Cr_2O_3 와 MnCr_2O_4 간의 전기전도도(Scm^{-1}) 값에는 큰 차이가 없으며, 오히려 MnCr_2O_4 의 전기전도도 값이 Cr_2O_3 의 값보다 작은 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 700°C에서 Cr_2O_3 의 전기전도도는 약 $0.002\sim 0.003 \text{ Scm}^{-1}$ 이지만, MnCr_2O_4 의 전기전도도 값은 약 0.004 Scm^{-1} 이다. 그러나 $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ 스피넬의 전기전도도는 Mn/Cr의 비에 따라 800°C에서 4×10^{-3} 에서 0.4 Scm^{-1} 까지 변하는 것으로 알려져 있다.²⁶⁾ 또한 700°C에서 측정된 결과, $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 전도도가 약 0.03 Scm^{-1} 으로 MnCr_2O_4 에 비하여 1 order 이상 크다고 보고된 바 있으며,¹²⁾ Fe가 포함된 $\text{MnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 의 전기전도도를 측정한 실험에서는 x가 증가할수록 700°C에서 약 1 Scm^{-1}

까지 증가한다고 보고하고 있다.¹³⁾ 이러한 결과들을 종합해 볼 때 SOFC 분리판용으로 개발된 Fe-Cr-Mn 합금인 Crofer22나 ZMG232 재료가 높은 전기전도도를 보이는 이유는 표면에 $MnCr_2O_4$ 화합물 구조의 스피넬이 아니고, 높은 전기전도도 특성을 가지는 $Mn_xCr_{3-x}O_4$ 및 $MnCr_{2-x}Fe_xO_4$ 등이 형성되었을 가능성이 높은 것으로 판단된다.

3.3.4. La의 영향

SOFC 분리판 재료로 사용되는 Fe-Cr 합금에서 La의 역할은 두 가지 측면에서 살펴볼 필요가 있다. 하나는 La이 직접, 또는 간접적으로 합금의 전기전도성에 관여할 수 있다는 측면이고 다른 하나는 La이 표면에 형성되는 다른 산화물의 산화거동에 효과적으로 참여하여, 성장속도를 줄여서 합금의 전기전도성을 증가시킨다는 것이다.

Fig. 8은 FactSage Software를 이용하여 그린, 700°C 산화분위기에서 Fe-Cr-La의 phase diagram이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Fe-Cr 합금 안에 La이 포함되면 산

화분위기에서 $LaCrO_3$ 가 형성될 것으로 예측되는데, 이러한 $LaCrO_3$ 산화물은 Cr_2O_3 산화물에 비해서는 전기전도도가 매우 높기 때문에 전기전도성의 향상에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 앞서의 Fig. 3에 나타난 바와 같이 La이 포함된 Crofer22 재료에서는 La과 관련된 산화물이 검출되지는 않았다. 이는 La의 첨가량이 0.06 wt%로 매우 낮았기 때문인 것으로 보인다. 또한 La이 표면에 50 Å에서 1017 Å 두께로 코팅된 STS444를 가지고 산화실험을 한 후 XRD로 분석한 결과에서도, La이 매우 적은 경우에는 $LaCrO_3$ 상이 검출되지 않았으며, La의 두께가 387 Å 이상에서 $LaCrO_3$ 상이 검출되기 시작하였다. 따라서 이러한 결과들을 비교해 보면 부분적으로 La이 $LaCrO_3$ 형태의 산화물을 형성하여 전기전도도를 높이는 쪽으로 기여할 수는 있으나, 그 가능성이 크지는 않을 것으로 판단된다. 한편 다른 연구결과에서는 미량의 La_2O_3 나 Y_2O_3 가 첨가되면, Cr_2O_3 산화물의 전도 메커니즘을 변경하기 때문에 전기전도성이 증대된다고 보고하고 있다.^{19,24)} 예를 들면, 700°C에서 Cr_2O_3 의 전기전도도는 약 $0.002\sim 0.003\text{ Scm}^{-1}$ 이지만, 1 wt%의 La_2O_3 가 첨가되면 전기전도도 값은 약 0.015 Scm^{-1} 로 크게 증가하는 것으로 보고 되었다.²⁷⁾

Crofer22에 포함된 La의 또 다른 중요한 역할은 Fe-Cr-Mn 합금의 산화거동을 제어할 수 있다는 것이다. 일반적으로 La 같은 OAE(Oxygen Active Element) 원소를 첨가함으로써 표면에 형성되는 스케일의 성장속도를 제어하여 내산화성을 증가시키는 연구가 많이 보고 되었다.²⁸⁻³⁰⁾ 특히 열응력 하에서 OAE 원소들이 표면에 형성되는 산화피막의 접착력을 증대시키는 유용한 효과를 가지고 온다고 알려져 있다. 실제로 Zhu 등은 SOFC 분리판 재료로 사용되는 Fe-Cr 합금에 La, Ce, Y, Zr, Hf 같은 OAE 금속을 미량 첨가하게 되면, 재료의 ASR 값이 감소한다고 발표하였는데,^{2,19)} 이유는 이들 원소들이 고온의 산화분위기에서 표면에 형성되는 산화물의 접착력을 증대시킬 뿐 아니라, 스케일의 성장속도를 줄이기 때문이라고 보고하였다.

4. 결 론

STS444를 포함하여 국내에서 생산되는 6종의 페라이트계 스테인리스 강판과 SOFC 분리판용 합금으로 개발된 Crofer22 재료를 비교 평가한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 고온산화 실험 후, Crofer22 재료의 무게증가량이 STS444보다 큼에도 불구하고, 고온전도성을 나타내는 ASR 값은 오히려 작게 나타났는데, 이는 Crofer22 재료의 표면에 형성된 산화물의 ρ 값이 더 작기 때문인 것으로 해석되었다.

2. 고온산화 실험 후, STS444와 Crofer22 재료의 표면

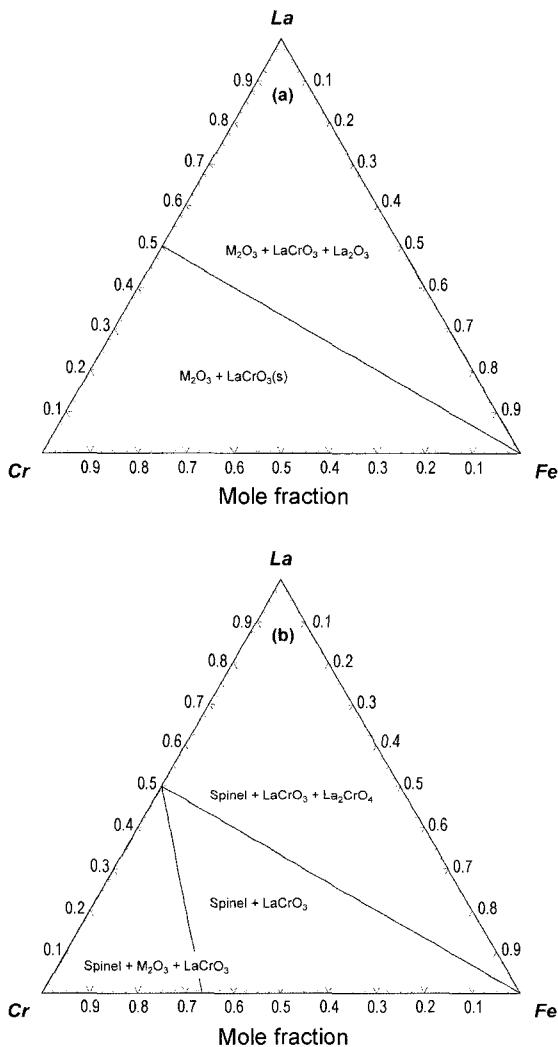


Fig. 8. Phase diagrams of Fe-Cr-La alloys at 700°C; (a) $P_{O_2} = 0.21$ (b) $P_{O_2} = 10^{-20}$.

에 형성된 산화물은 기본적으로 하층의 Cr_2O_3 와 상층의 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 스피넬 상으로 구성된 것은 동일하나 스케일의 조직, 성분 및 분포 등은 상이한 것으로 나타났는데, 이러한 차이는 주로 합금 성분 중의 Mn의 함량과 미량 첨가원소의 차이에서 기인하는 것으로 분석되었다.

3. Fe-Cr 합금에서 Cr의 농도가 증가함에 따라 고온전도성은 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 Cr의 농도가 과도하게 높을 때에는 전도성이 오히려 감소하는 결과를 보였다.

4. Fe-Cr 합금에서 Ti의 첨가량이 증가함에 따라 고온전도성은 낮아지는 것으로 나타났다. 이에 따라 상용 SOFC 분리관용 합금에 Ti 성분을 첨가하는 이유는 전기전도성의 향상보다는 입계 산화물이나 질화물의 석출 방지 등의 다른 이유 때문인 것으로 추정되었다.

5. Fe-Cr 합금에서 Mn 성분의 역할은 표면에 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 스피넬상의 보호층을 형성하여 고온전도성을 향상시키고 Cr계 가스 종들의 증발을 억제하는 것으로 분석되었다. 치밀한 보호층의 형성을 위하여서는 충분히 많은 양의 Mn을 첨가할 필요가 있는 것으로 분석되었으며 동시에 미량 합금원소 등의 제어를 통하여 단순한 MnCr_2O_4 구조가 아닌 보다 고온전도성이 우수한 스피넬 상의 형성을 유도할 필요가 있는 것으로 분석되었다.

6. Fe-Cr 합금에서 미량 첨가원소인 La의 역할은 합금 표면에 형성되는 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 나 Cr_2O_3 산화물의 산화거동에 참여하여, 성장속도를 줄이고 접착력을 증대시켜서 합금의 전기전도성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 분석되었다.

REFERENCES

1. K. Hung, P. Y. Hou, and J. B. Goodenough, "Characterization of Iron-Based Alloy Interconnects for Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **129** 237-50 (2000).
2. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. & Eng.*, **A348** 227-43 (2003).
3. H. Tu and U. Stimming, "Advances, Aging Mechanisms and Lifetime in Solid-Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **127** 284-93 (2004).
4. K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, "Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives," *J. Power Sources*, **140** 280-96 (2005).
5. D.-H. Kim, J. H. Jun, S. G. Kim, and J. H. Jun, "Separator Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Ceramist*, **7** [6] 76-81 (2004).
6. F. Tietz, "Materials Selection for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Forum*, **426-432** 4465-70 (2003).
7. T. Uehara, T. Ohno, and A. Toji, "Development of Fe-Cr Alloy for SOFC Separator," 5th European SOFC Forum, Switzerland, **1** 281-88 (2002).
8. H. Ralf, H. Winfried, and Q. W. Josef, "Crofer 22 APU : New Material for Fuel Cells," *ThyssenKrupp Techforum*, **20** (2003).
9. Z. G. Yang, M. Walker, G. Xia, P. Singh, and J. Stevenson, "Advanced Alloy Interconnect Development," *Presented at SECA-CTP Program Review*, Albany, NY, 2003.
10. J. P. Albellan, F. Tietz, V. Shemet, A. Gil, T. Ladwein, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Long Term Oxidation Behavior and Compatibility with Contact Materials of Newly Developed Ferritic Interconnect Steel," 5th European SOFC Forum, Switzerland, vol. 1, 248-56 (2002).
11. Z. Yang, J. S. Hardy, M. S. Walker, G. Xia, S. P. Simmer, and J. W. Stevenson, "Structure and Conductivity of Thermally Grown Scales on Ferritic Fe-Cr-Mn Steel for SOFC Interconnect Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **151** [11] A1825-31 (2004).
12. X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, and L. C. D. Jonghe, "Protective Coating on Stainless Steel Interconnect for SOFCs : Oxidation Kinetics and Electrical Properties," *Solid State Ionics*, **176** 425-33 (2005).
13. N. Sakai, T. Horita, Y. P. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, M. E. Brito, H. Yokokawa, and T. Maruyama, "Structure and Transport Property of Manganese-Chromium-Iron Oxide as a Main Compound in Oxide Scales of Alloy Interconnects for SOFCs," *Solid State Ionics*, **176** 681-86 (2005).
14. H. Kurokawa, K. Kawamura, and T. Maruyama, "Oxidation Behavior of Fe-16Cr Alloy Interconnect for SOFC Under Hydrogen Potential Gradient," *Solid State Ionics*, **168** 13-21 (2004).
15. K. Fujita, T. Hashimoto, K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, and T. Sakurai, "Relationship between Electrochemical Properties of SOFC Cathode and Composition of Oxide Layer Formed on Metallic Interconnects," *J. Power Sources*, **131** 270-77 (2004).
16. M. G. C. Cox, B. McEnaney, and V. D. Scott, "Chemical Diffusion Model for Partitioning of Transition Elements in Oxide Scales on Alloys," *Philos. Mag.*, **26** 839-51 (1972).
17. A. V. Chichagov, Z. V. Shilova, and A. L. Lopatin, "Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals," *Kristallografiya*, **35** [3] 610-16 (1990).
18. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton, and S. Petersen, "FactSage Thermochemical Software and Databases," *Calphad*, **26** [2] 189-228 (2002).
19. ThyssenKrupp, Patent, "Ferritic Stainless Steel and Use there of in the Manufacture for High Temperature Resistant Products," WO 03/027343 A1.
20. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "Opportunity of Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells : A Status on Contact Resistance," *Mater. Res. Bull.*, **38** 957-72 (2003).
21. A. Webber and E. I. Tiffée, "Materials and Concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications," *J. Power Sources*, **127** 273-83 (2004).
22. J. Urbanek, M. Miller, H. Schmitz, and K. Hilpert, "Reduction of the Chromium Vaporization from the Metallic Interconnect by Perovskite Coatings," *Proc. 2nd European SOFC Forum*, **2** 503-12 (1996).

23. J. Dunning, *et al.*, "Metallic Materials Development for SOFC Application," Presented at SECA-CTP Program Review, Boston, MA, 2004.
24. H. Nagai, "Oxidation of Ni-Cr and Fe-Cr Alloys," *Mater. Sci. Forum*, **43** 75-130 (1989).
25. D. P. Karin and A. T. Aldred, "Localized Level Hopping Transport in La(Sr)CrO₃," *Phys. Review B*, **20** [6] 2255-63 (1979).
26. Z. Lu, J. Zhu, and R. Careim, "Compatibility of MnCr₂O₄-Based Spinel with Cathode Materials at Elevated Temperatures," ASM Materials Solutions Conference, Columbus, OH, 2004.
27. W. A. Meulenberg, S. Uhlenbruck, E. Wessel, H. P. Buchkremer, and D. Stover, "Oxidation Behaviour of Ferrous Alloys Used as Interconnecting Material in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Sci.*, **38** 507-14 (2003).
28. E. Lang, "The Role of Active Elements in the Oxidation Behavior of High Temperature Metals and Alloys," Elsevier Applied Science, London, 1989.
29. A. M. Hunts, "French Research on the Effect of Reactive Elements on the Oxidation Behavior," *Mater. Sci. Forum*, Switzerland, **43** 131-205 (1989).
30. P. Choquet, C. Indrigo, and R. Mevrel, "Microstructure of Oxide Scales Formed on Cyclically Oxidized M-Cr-Al-Y Coatings," *Mater. Sci. Eng.*, **88** 97-101 (1987).