

# SOFC Interconnect용 Crofer22와 STS444 합금의 전기전도성 비교연구 Comparative study on electrical conductivity of Crofer22 and STS444 alloys for SOFC interconnects

전재호, 김승구, 김도형, 전중환  
포항산업과학연구원 부품·신소재연구센터

## 1. 서론

본 연구의 목적은 우선 현재 국내에서 상용화된 페라이트계 스테인리스 강판을 중심으로 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 공기분위기에서 고온산화 특성 및 전기적 특성을 측정하여, SOFC 연결재(interconnect) 재료로서의 적용 가능성을 알아보는 것이다. 그리고 두 번째는 현재 SOFC 연결재 재료로서 개발되어 적용중인 Crofer22 재료와의 비교평가를 통해, 전기적 특성에 미치는 합금원소들의 영향을 알아보고, 향후 SOFC 연결재 재료를 위한 합금개발의 방향성 및 추진전략을 얻고자 하는데 있다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 시험편은 우선 POSCO에서 상용화된 STS444 페라이트계 스테인리스 강판을 선택하였으며, 비교평가를 위해 TyssenKrupp에서 개발한 Crofer22 재료를 시험편으로 사용하였다. 이들 시험편들의 고온산화 특성은 SOFC Cathode 분위기를 모사하기 위하여, 700℃ 공기분위기에서 1000시간 동안 노출시켰다. 그리고 고온산화 특성을 평가하기 위하여 노출시간에 따른 무게변화를 측정하였으며, 스케일의 조직, 성분변화 및 상을 분석하기 위하여 SEM, EDS, GDS, Auger 및 XRD 등을 이용하였다. 한편 본 연구에서 사용된 시험편의 전도성은 다음과 같이 측정하였다. 즉 각각의 시험편을 700℃의 공기분위기에서 1000시간 동안 노출한 후, 시편의 저항을 측정하였는데, 시편의 저항은 700℃에서 유지한 상태에서 ASR(Area Specific Resistance) 값을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 내산화성과 고온전도성과의 관계

그림 1은 STS444와 Crofer22 재료를 가지고, 700℃ 공기분위기에서 1000시간 동안 산화시킨 후, 무게증가량 및 ASR 값을 보여주는 결과이다. 여기서 주목해야 할 사실은

STS444의 무게증가량이  $0.134\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로 Crofer22 재료의  $0.215\text{mg}/\text{cm}^2$ 보다 작음에도 불구하고, 고온전도도성을 보여주는 ASR 값은 Crofer22가 오히려 작게 나타났다는 것이다. 즉 Crofer22 재료는 내산화성이 STS444 재료보다 떨어지나, 고온전도도성은 우수한 특성을 보인다. 이러한 결과에 대한 답을 얻기 위해 먼저 금속의 표면에 형성되는 산화물과 전기전도도성과의 관계를 이해할 필요가 있다. 즉 STS444에 형성된 산화물 보다는 Crofer22 재료의 표면에 형성된 산화물의  $\rho$ 값이 매우 작음을 의미한다고 판단할 수 있다. 왜냐하면 고온산화 후에, Crofer22 재료의 무게증가량(산화물의 두께에 비례)이 STS444보다 큼에도 불구하고, 고온전도도성을 보여주는 ASR 값은 Crofer22가 오히려 작게 나타났기 때문이다.

### 3.2 표면산화물 조직특성 비교

그림 2는  $700^\circ\text{C}$  공기분위기에서 1000시간 동안 산화시킨 후, STS444와 Crofer22 시험편의 XRD 분석결과를 보여준다. 분석결과를 살펴보면, Crofer22와 STS444가 거의 동일한 피크 분포를 보여주고 있으며, 검출된 상도 동일할 결과를 얻었다. 즉 표면에 형성된 산화물은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 스피넬 구조의  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 로의 상으로 구성되어 있다고 볼 수 있다.

그림 3은 고온산화 실험 후, 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. 우선 Cr 성분의 변화이다. STS444 재료의 경우에는 표층에 Mn성분에 해당하는 피크가, 안쪽에 Cr농도의 피크가 관찰되지만, Crofer22 재료의 경우에는 Cr농도의 변화에서 두개의 뚜렷한 피크가 구분되어 나타나고 있다. 이는 Crofer22의 경우에는 바깥쪽에  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 와 안쪽에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물 층간에 구분이 뚜렷하게 나뉘어져 있다고 해석할 수 있다. 두 번째는 STS444 재료의 표층에는 Cu성분이 강하게 관찰되고 있다는 사실이다. 표층에 존재하는 Cu산화물이 이 재료의 고온전도도에 어떠한 영향을 미쳤는지에 대해서는 별도로 검토할 필요가 있으나, Cu 성분은 고온산화에서 스케일의 떨어짐 현상을 가속시키는 것으로 알려져 있다. 한편 STS444의 성분분석 결과를 보면, Mo 성분은 고온산화거동에 크게 참여하지 않았음을 알 수 있다. 그리고 Fe성분의 농도를 비교해 보면 STS444의 경우가 Crofer22보다 훨씬 많은 Fe성분이 표층에 검출되고 있다. 이는 합금 안에 Cr 농도가 충분하지 않기 때문에 표면에서 연속적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물만을 형성하기 보다는, 같은 Corundum구조의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 일부 포함될 수 있음을 의미한다. Crofer22 합금 안에 포함되어 있는 0.08wt.%의 Ti성분은 표면의 산화거동에는 크게 관여를 하지 않은 것으로 보인다. 다만, Ti은 스케일을 통해 확산되어 들어온 산소이온에 의해, 기지금속 안쪽에서  $\text{TiO}_2$ 같은 내부 산화물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 하지

만, STS444 합금 안에 있는 0.26wt.%의 Si성분도 피크의 변화로 보아,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물 안쪽에 내부 산화물을 만든 것으로 보이는데, 이는 고온전도성에 나쁜 영향을 준다. 마지막으로 Crofer22 합금 안에 희토류 금속의 하나로 0.06wt.% 첨가된 La은 Auger 분석결과, Mn과 함께 표층에 농축되어 검출되었다. Crofer22 합금은 보통 Fe-Cr-Mn(Ti,La)이라는 이름으로 사용되기도 하는데, Cr의 증발을 최소화하며, 열팽창 계수를 낮추고, 열적 안정성을 높이기 위하여 0.08wt.%의 La을 포함하였다고 한다.[1] 요약하면 Crofer22 합금은, 미량의 Ti와 La과 함께 Mn을 적절히 첨가함으로써, 표층에 Cr의 증발을 방지하는 스피넬 구조의 보호층을 효과적으로 형성하고, 동시에 우수한 전기전도성을 유지할 수 있도록 설계되었다고 말할 수 있다.

### 3.3 합금성분의 영향 고찰

지금까지 STS444와 Crofer22 재료의 고온산화성과 고온전도성을 비교한 결과, SOFC용 연결재의 재료로 적용중인 Fe-Cr계 합금의 특성은 Cr의 농도를 포함한 다른 성분의 첨가량에 따라 크게 다를 수 있음을 알았다. 기본적으로 기존에 상업화된 페라이트계 스테인리스 강판은 SOFC 연결재의 요구특성을 100% 만족시키지는 못할 것으로 보인다. 그러나 기존 재료들의 특성을 평가함으로써 합금 성분의 영향을 유추할 수 있고, 더 나아가 표면개질 및 새로운 합금개발을 위한 아이디어를 얻을 수 있다고 사료된다. 따라서 본 논문에서는 SOFC 연결재의 전기전도도 특성에 영향을 미치는 Mn과 La 성분에 대하여 중점적으로 고찰하고자 하였다.

합금성분의 SOFC 연결재 재료로 사용되는 Fe-Cr-Mn 합금에서 Mn성분의 역할은 분명하다. 조직특성에서도 관찰되었듯이, Mn은 크게 두 가지 기능을 가지고 있다. 즉 표면에 스피넬의 산화물을 만들어서 고온전도성을 증가시키고, 동시에 Cr증발을 방지하는 기능이다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -former 합금이 가지는 고질적인 문제점은 SOFC 가동 환경에서 휘발성의 Cr계 가스를 만든다는 것이다.[2] 따라서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -former 합금을 금속연결재로 사용하는 경우, SOFC 가동 중에 발생하는 휘발성의 Cr계 가스종들을 방지할 수 있도록 합금이 개발되어 왔다고 말할 수 있다. SOFC 연결재 재료로 사용되는 Fe-Cr-Mn 합금은 최외층에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물이 자리를 잡는 것이 아니고,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 같은 스피넬 구조의  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 가 형성되어 Cr계 가스종들의 증발을 방지한다고 설명하고 있다. 실제로  $700^\circ\text{C}$ 에서 수증기(0.05atm)가 포함된 공기분위기에서 증발량을 계산한 결과,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 에서는 약  $11\text{mgcm}^{-2}\text{hr}^{-1}$ 이지만  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 에서  $0.2\text{mgcm}^{-2}\text{hr}^{-1}$ 로, Cr계 가스종들의 증발 억제효과가 5배 이상 이루어진다고 발표하고 있다.[3] Fe-Cr-Mn 합금에서 Mn성분의 두 번째 역할은 고온전도성을 증가시킨다는 것이다. 그러나 표면에 형성된  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 가 전도성을 증가시킨다는 것에 대해서는 이론의 여지가 있다. 사실  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 간의 전기전도도 값에는 큰 차이가 없으며, 오히려  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 의 전기전도도 값이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 값보다 작다.[4-6] 그러나  $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$  스피넬의 전기전도도는 Mn/Cr의 비에 따라  $800^\circ\text{C}$

에서  $4 \times 10^{-3}$ 에서  $0.4 \text{Scm}^{-1}$ 까지 변하는 것으로 알려져 있다.[7] 또한 Fe가 포함된  $\text{MnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 의 전기전도도를 측정한 결과 x가 증가할수록  $700^\circ\text{C}$ 에서 약  $1 \text{Scm}^{-1}$ 까지 증가한다고 발표하고 있다.[4] 결론적으로 SOFC 연결재로 개발된 Fe-Cr-Mn 합금인 Crofer22가 높은 전기전도도를 보이는 이유는 표면에  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  화합물 구조의 스피넬이 아니고, 높은 전기전도도 특성을 가지는  $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$  및  $\text{MnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  등이 기여한다고 말할 수 있다.

SOFC 연결재 재료로 사용되는 Fe-Cr 합금에서 La의 역할은 두 가지 측면에서 살펴볼 필요가 있다. 하나는 La이 직접, 또는 간접적으로 합금의 전기전도성에 관여할 수 있다는 측면이다. 다른 하나는 표면에 형성되는 다른 산화물의 산화거동에 효과적으로 참여하여, 성장속도를 줄여서 합금의 전기전도성을 증가시킨다는 것이다. 산화분위기에 Fe-Cr 합금 안에 La이 포함되면  $\text{LaCrO}_3$ 가 형성될 것으로 예측된다.  $\text{LaCrO}_3$  산화물은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물에 비해서는 전기전도도가 매우 높기 때문에 매우 긍정적이라고 판단된다.[4-6] 그러나 La이 포함된 Crofer22 재료에서는 La과 관련된 산화물이 검출되지는 않았다. 이는 La의 첨가량이 0.06wt.%로 매우 작기 때문으로 보인다. 물론 부분적으로 La이  $\text{LaCrO}_3$  형태의 산화물을 형성하여 전기전도도를 높이는 쪽으로 기여할 수는 있으나, 크지는 않을 것으로 사료된다. 한편 다른 연구결과에서는 미량의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 나  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가되면,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물의 전도 메커니즘을 변경하기 때문에 전기전도성이 증대된다고 보고하고 있다.[2,5,8] 예를 들면,  $700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도는 약  $0.002 \sim 0.003 \text{Scm}^{-1}$ 이지만, 1wt.%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가되면 전기전도도 값은 약  $0.015 \text{Scm}^{-1}$ 로 크게 증가한다.[8] Crofer22에 포함된 La의 또 다른 중요한 역할은 La이 Fe-Cr-Mn 합금의 산화거동을 제어할 수 있다는 것이다. 일반적으로 La 같은 OAE(Oxygen Active Element) 원소를 첨가함으로써 표면에 형성되는 스케일의 성장속도를 제어하여 내산화성을 증가시킨다는 수많은 연구가 진행되어 왔다.[9] 특히 열응력 하에서 OAE 원소들이 표면에 형성되는 산화피막의 접착력을 증대시키는 유용한 효과를 가지고 온다고 알려져 있다. 실제로 Zhu 등은 SOFC 연결재 재료로 사용되는 Fe-Cr 합금에 La, Ce, Y, Zr, Hf 같은 OAE 금속을 미량 첨가하게 되면, 재료의 ASR 값이 감소한다고 발표하였는데,[2,10] 이유는 이들 원소들이 고온의 산화 분위기에서 표면에 형성되는 산화물의 접착력을 증대시킬 뿐 아니라, 스케일의 성장속도를 줄이기 때문이라고 보고하고 있다. 왜냐하면 재료의 ASR 값은 표면에 형성된 스케일의 두께(x)에 직접 비례하기 때문이다.

#### 4. 결론

1) 고온산화 실험 후, Crofer22 재료의 무게증가량이 STS444보다 큼에도 불구하고, 고온전도도성을 보여주는 ASR(Area Specific Resistance) 값은 Crofer22가 오히려 작게 나타났는데, 이는 Crofer22 재료의 표면에 형성된 산화물의 p값이 매우 작음을 의미

한다.

2) 고온산화 실험 후, STS444와 Crofer22 재료의 표면에 형성된 산화물은 기본적으로 하층의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 상층의  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  스피넬 상으로 구성된 것은 동일하나, 스케일의 조직, 성분 및 상 등에 있어서 서로 상이하다. 이는 두 재료의 합금성분에 차이가 있기 때문에 발생한다.

3) Crofer22 합금에서 Mn성분의 역할은 크게 두 가지 기능을 가지고 있다. 즉 표면에 스피넬의  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  보호층을 형성하여 Cr계 가스종들의 증발을 억제하고, 동시에 고온전도성이 우수한 스피넬 구조의 산화물을 만드는 것이다.

4) Crofer22 합금에서 La의 역할은 두 가지 측면에서 살펴볼 필요가 있다. 하나는 미량의 La이 합금 표면에 형성된  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 나  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 전기전도성을 증가시킨다는 것이다. 그러나 이보다 중요한 역할이라고 판단되는 것은, 미량의 La이 표면에 형성되는 다른 산화물의 산화거동에 효과적으로 참여하여, 성장속도를 줄이고 접착력을 증대시켜서 합금의 전기전도성을 증가시킨다는 것이다.

#### 참고문헌

- (1) H.Ralf, H.Winfried, Q.W.Josef, *ThyssenKrupp Techforum*, 20 (2003)
- (2) W.Z.Zhu, S.C.Deevi, *Mater. Research Bulletin*, 38, 957 (2003)
- (3) J.Dunning et al, Presented at SECA-CTP Program Review, Boston, MA (2004)
- (4) X.Chen, P.Y.Hou, C.P.Jacobson, S.J.Visco, L.C.D.Jonghe, *Solid State Ionics*, 176, 425 (2005)
- (5) H. Nagai, *Mater. Sci. Forum*, 43, 75 (1989)
- (6) D.P.Karin and A.T.Aldred, *Physical Review B*, 20(6), 2255 (1979)
- (7) Z.Lu, J.Zhu, and R.Careim, ASM Materials Solutions Conference, Columbus, OH (2004)
- (8) W.A.Meulenberg, S.Uhlenbruck, E.Wessel, H.P.Buchkremer, D.Stover, *J. Mater. Sci.*, 38, 507 (2003)
- (9) E.Lang, *The Role of Active Elements in the Oxidation Behavior of High Temperature Metals and Alloys*, Elsevier Applied Science, London (1989)
- (10) W.Z.Zhu, S.C.Deevi, *Mater. Sci. & Eng.*, A348, 227 (2003)

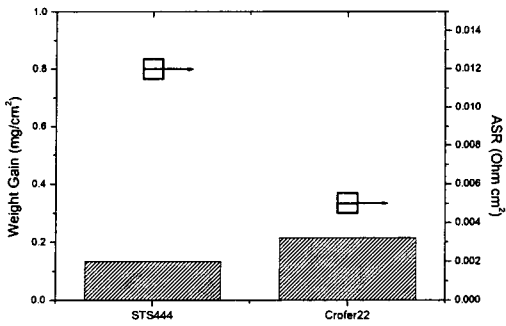


Fig.1 Weight gain and area specific resistance of STS444 and Crofer22 samples after oxidation test in air atmosphere for 1000hrs at 700 °C.

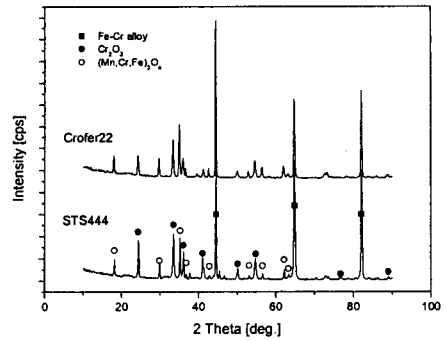


Fig.2 XRD analysis for STS444 and Crofer22 samples after oxidation test in air atmosphere for 1000hrs at 700 °C.

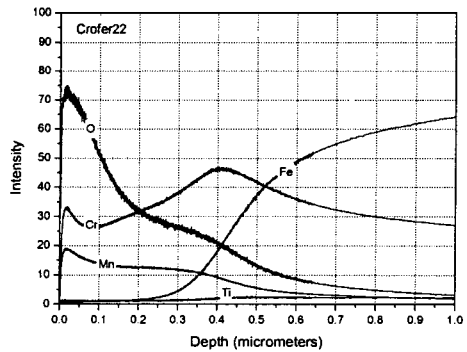
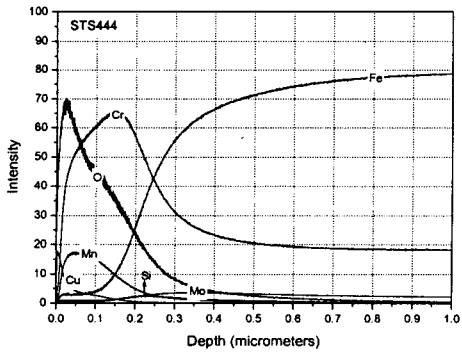


Fig.3 GDS depth profiles for STS444 and Crofer22 after oxidation test in air atmosphere for 1000hrs at 700 °C.