

## Fe-16Cr 페라이트 합금에 증착된 Y-Cr 이중 박막의 800°C 열처리 후의 구조 및 전기적 특성

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

한양대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 나노재료연구센터\*

## Structural and Electrical Properties of the Y-Cr Bilayer Deposited on Fe-16Cr Ferritic Alloy after Heat Treatment at 800°C

Yong-Jin Lee, SangWoo Kim\*<sup>†</sup>, Gyeong-Ho Kim\*, Jong-Ho Lee\* and Jin-Ho Ahn

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University

\*Nano-Materials Research Center, KIST

(2002년 12월 12일 받음, 2003년 1월 13일 최종수정본 받음)

**Abstract** The oxidation behaviors of Y-Cr bilayer deposited on ferritic steel by magnetron-sputtering for application of the Fe-Cr alloys as interconnectors of planar-type solid oxide fuel cells (SOFCs) were studied. After oxidation at 800°C for 40 hours, the major phase of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the minor phase of YCrO<sub>3</sub>, Mn<sub>1.5</sub>Cr<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> and Cr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> were formed in the Y/Cr bilayered samples, while the major phase of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the minor phase of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were formed as the major phase in the Cr/Y bilayered samples. The Log(ASR/T) that expresses electric resistance of the Y/Cr coated specimen with nonconducting Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide showed high value of -2.80 Ωcm<sup>2</sup>K<sup>-1</sup> and that of the Cr/Y coated specimen with conducting Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide appeared to be -4.11 Ωcm<sup>2</sup>K<sup>-1</sup>. The electric resistance of the Y/Cr coated specimen was largely increased due to the formation of high resistance oxide scales. However, the Cr/Y coated specimen did not show any increase in the electric resistance and had the long-term stability of oxidation because there was no formation of the secondary phases with low conductivity.

**Key words** oxidation behavior, ferritic steel, electrical conductivity, Y-Cr Bilayer

### 1. 서 론

고체 산화물 연료 전지(Solid oxide fuel cells, SOFC)는 발전 효율이 높고, 연료 개질기 없이도 다양한 연료의 사용이 가능하며, 전해질을 보충할 필요가 없는 등 많은 장점을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 기존에 고온(~1000°C)에서 작동되던 연료 전지가 전해질의 두께 감소, 전도 특성이 향상된 새로운 전해질의 개발 등의 발전으로 인하여 중저온 평판형 SOFC의 사용 온도가 800°C 이하로 낮춰졌으며, 이런 낮은 작동 온도로 인하여 저가의 산화 저항 합금을 금속접속자로서 사용하기 위한 연구가 활발히 행하여지고 있다.<sup>2)</sup>

페라이트 스틸과 같은 금속을 금속접속자로 사용하면 비용을 기존의 고온용에 비해 절반 이하로 줄일 수 있으나 페라이트 스틸을 사용할 경우 800°C의 사용 온도에서 산화에 매우 취약하기 때문에 금속접속자로 적용하기 위해서는 고온 산화를 방지하고 전기전도도를 높이기 위한 내산화막 개발이 최대 관건이 되고 있다. Fe-Cr강의 산화는 크롬 함량에 따라 다소 차이는 있지만 기본

적으로 산화 초기 단계에는 표면에 흡착된 산소와 반응하여 FeO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 생성하며 성장한다. 이들 산화물 중의 철 산화물의 성장 속도가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장 속도보다 빨라 표면은 철 산화물로 덮이게 되며, 스케일내 산소분압 차이로 인하여 계면으로부터 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO의 다층 산화물을 형성하며 성장하는 과정을 거친다.<sup>3,4)</sup>

연구 대상 물질인 YCrO<sub>3</sub>는 용점이 2290±30°C 높고,<sup>5)</sup> 광범위한 온도에서 높은 전기 전도성을 보여 LaCrO<sub>3</sub>와 함께 연료 전지의 접속자로 연구되어지고 있다.<sup>6,7)</sup> YCrO<sub>3</sub>는 크롬 이온의 3d 밴드에 있는 홀(holes) 때문에 p-type 전도도를 보이며 산화 분위기 하에서 더 낮은 원자가 이온이 이트륨이나 크롬 자리로 치환되면 Cr<sup>3+</sup>에서 Cr<sup>4+</sup>이온으로 전하 보상 전이의 결과를 가지므로 재료의 전기적 전도는 증가하며 연료 전지의 금속접속자로 높은 전기 전도성을 갖는 내산화막으로 사용되어질 수 있다.

현재의 내산화 코팅 방법으로는 단일 층으로 이트륨을 증착하거나 합성된 내산화 물질을 코팅한 후에 열처리를 통하여 산화 박막을 얻어내는 방법 등을 들 수 있다.<sup>8,9)</sup> 본 실험에서는 단일 박막의 재료가 보이는 특성과 응용 범위의 한계를 극복하기 위해서, Y-Cr의 이중 박막을 통하여 계면 반응과 각 층들의 구조 변화 및 열처리 공

<sup>†</sup>E-Mail : swkim@kist.re.kr

정에 따른 이중 박막의 물성 변화를 계면의 미세구조의 변화와 연관지어 살펴보았다.<sup>10)</sup> 박막 제조 공정으로는 스퍼터링법을 이용하였다. 박막 증착시 스퍼터링 시스템을 사용하는 이유로는 첫째, 고순도의 박막을 형성할 수 있으며, 둘째, 이중의 물질을 원하는 두께로 연속적인 증착이 가능하며, 셋째로, 상온에서 증착하기 때문에 기판 금속의 산화 확산을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 저가의 페라이트 스틸의 내산화성을 높이기 위하여 금속의 표면에 스퍼터링법으로 이트륨과 크롬을 이중층 형태로 증착하였으며 열처리 과정을 통해  $YCrO_3$ 의 합성을 시도하였으며 제조된 박막의 산화 반응과 특성 및 그에 따른 전기적인 물성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 페라이트 스틸의 특성

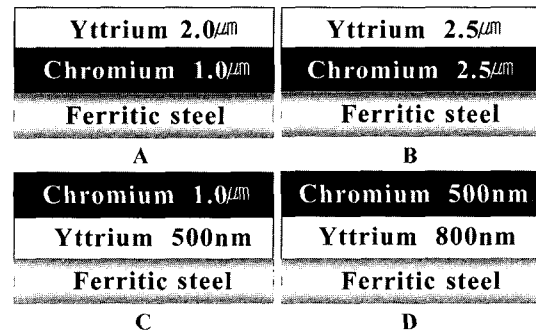
페라이트 스틸에 스퍼터링법으로 Y-Cr 이중 박막을 형성하여 금속접속자에 적용하기 위한 내산화 특성을 연구하였으며 사용한 금속의 특성과 성분을 Table 1에 나타내었다. 증착에 사용되는 금속 시편을 사각 판상의 형태로 절단하고 3 mm 두께,  $11 \times 11 \text{ mm}^2$  넓이로 가공하였다. 가공한 시편은 silicon carbide 연마지(Up to 2000 grit No.)를 사용하여 면을 가공하고  $1 \mu\text{m}$  다이아몬드 페이스트(Diamond paste)를 사용하여 최종적으로 전처리 하였다. 스퍼터링법으로 박막을 증착할 경우 기판의 상태가 큰 영향을 미치기 때문에 코팅 전에 TCE(Trichloroethylene)으로 약 5분간 끓인 후 아세톤, 에탄올, 증류수에 차례로 세척하여 사용하였다.

### 2.2. Y-Cr 이중층 박막의 제조

페라이트 스틸에 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 크롬과 이트륨을 증착하여 이중 박막을 형성하였다. 마그네트론 스퍼터링에 의해 제조되는 크롬 및 이트륨 박막의 제조 조건은 Table 2에 보였다. 전도체의 크롬 타겟

**Table 2.** The sputtering conditions of the bilayered ferritic steel.

	Cr	Y
Base pressure	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$
Working pressure	5 mTorr	3 mTorr
Power	DC 200W	RF 200W
Inlet gas	Ar	Ar
Rotating speed	28 RPM	28 RPM
Target size	4 inch	4 inch
Target-substrate Distance	13 cm	7 cm



**Fig. 1.** The various kinds of the bilayered ferritic steel. The marked thicknesses represent those of layers after 40 h oxidation at 800°C.

과 절연체의 이트륨 타겟은 각각 DC, RF 형태로 증착하였으며, 물질간의 증착 특성이 다르게 나타나므로 증착 방식과 압력 그리고 타겟과 기판과의 거리를 고려하여 각기 다른 챔버에서 증착하여 실험하였다. 페라이트 스틸 위에 상층Y/하층Cr 및 상층Cr/하층Y인 두 가지 구조의 이중층을 제조하였으며, Fig. 1에 스퍼터링법으로 증착한 후에 산화시킨 최종의 이중 박막의 구조를 모식적으로 나타내었다. 시험 시편의 두께는 전체두께와 층간의 비를 다양하게 변화시킨 것으로, 증착된 전체적인 두께 1.5-5  $\mu\text{m}$ 이 되도록 변화를 주었으며 상층과 하층의 두께 비는 대략 2:1, 1:1 및 1:2가 되도록 실험하였다.

### 2.3. 내산화 박막의 특성 분석

생성된 산화막은 X-ray diffractometer (RINT/DMAX 2500, RIGAKU/Japan)를 사용하여 산화막의 상을 분석하였고 형성된 박막의 층진 상태 및 균일성을 확인하고 박막의 두께를 측정하기 위하여 FE-SEM (S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 표면 미세구조 및 단면을 관찰하였다.

금속접속자의 산화 거동에서 생성되는 조성의 거동은 WDS(Wave dispersive spectroscopy;  $\Phi$ -670, PERKIN-ELMER, USA)로 분석을 하였다.

코팅된 시편의 고온 저항(Resistivity)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

**Table 1.** The properties of Fe-16Cr alloy.

Ferritic stainless steel (430F)		
Density	$\text{g/cm}^3$	7.8
Elastic Modulus	GPa	200
Mean coefficient of thermal expansion	$^{\circ}\text{C} \times 10^6$	11.4
Electric conductivity	S/m	$13.9 \times 10^6$
Thermal conductivity	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	20.2
Melting point	$^{\circ}\text{C}$	1425-1510
Tensile strength	MPa	585-860
Main composition		Fe based alloy Cr : 16-18 at% Mn : 1.25 at% Si : 1 at% Mo : 0.6 at%

DMM을 사용하여 시편 양단의 전극에 전류를 인가하여 측정된 I-V 곡선으로부터 구하였다.

이층 박막의 전기적인 특성은 면저항 (Area specific resistance, ASR)으로 표현하며, 식 (1)에 나타내었다. 산화층의 두께와 전도도를 나타내는 면저항 변수는 산화층의 전기적인 특성을 평가하는데 사용된다. 그 이유는 산화층의 전도도 계산은 두께의 정확한 측정이 요구되어질 뿐만 아니라 산업적으로도 넓게 적용되기 때문이다. 일반적으로 다음의 가정이 요구된다. 합금 기판의 저항은 합금의 표면에 생성된 산화층의 전도도와 비교해서 무시할 수 있다.

측정된 면저항은 산화층의 전도도와 합금과 전극간의 표면 전도도를 모두 포함하나 언급한 것처럼 금속의 전기 전도도는 무시할 정도로 크므로 산화막의 전기적인 특성만을 평가할 수 있다.

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

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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열처리 후의 박막 구조 및 페라이트 스틸의 조성 변화

Fig. 2는 800°C에서 2시간 동안 열처리한 이층 박막 A, B, C 및 D의 미세 구조를 나타낸 SEM 사진이다. 이트륨이 이층 박막의 상층에 증착된 경우 입자가 미세하게 나타나고, 크롬이 이층 박막의 상층에 증착된 경우

에 입자의 크기가 대략 200~300 nm인 것을 확인할 수 있다. 표면의 전체적인 형상을 보면 치밀한 막을 갖는다. Fig. 3은 고온에서의 이층 박막의 변화를 관찰하기 위하여 열처리 시간을 40시간으로 유지한 후 시편의 표면 상태를 관찰한 결과이다. Y/Cr 이층 박막 A 및 B는 800°C에서 2시간 열처리후 매우 미세한 입경을 가진 미세구조를 보이지만 열처리 시간이 40시간으로 증가하면 막 입자의 크기가 성장하였으며 특히 이층 박막 B는 이상입성장이 일어났다. Cr/Y 이층 박막인 C 및 D는 시간에 따라 입경이 약간 성장함을 보이나 이상입성장은 관찰할 수 없었다.

Fig. 4에서는 이런 계면 반응을 확인하기 위하여 40시간 열처리한 이층 박막 B의 단면 SEM 사진을 나타내었다. 두 층의 산화 반응으로 생성한 Y 및 Cr 산화층의 두께는 각각 2.5  $\mu$ m이었다.

Fig. 5는 Cr/Y 구조인 이층 박막 D를 800°C에서 40시간 산화시킨 후의 단면 사진을 나타내었는데,  $Y_2O_3$ 과  $Cr_2O_3$ 의 계면은 가는 선 형태로 이층 박막의 계면임을 확인할 수 있다. 산화후 생성한 이트륨 및 크롬 산화층의 두께는 각각 0.5 및 0.8  $\mu$ m이었다. Fig. 6은 800°C에서 40시간 산화시킨 Fig. 5에서 기판부의 페라이트 스틸을 EPMA 성분 분석한 결과이다. 산화후 철과 크롬의 성분 함량은 각각 82.4 at% 및 16.8 at%로 순수한 페라이트 스틸이 갖는 조성을 그대로 유지한 반면, 망간은 산화전 순수 조성이 1.25 at%를 차지하지만 산화후 페라이트 스틸 내에 거의 존재하지 않음을 볼 수 있다. 산화후 망간이 기판인 페라이트 스틸 내에 존재하지 않는 것은 금속 구성 성분 중의 확산 계수가  $D_{Mn} > D_{Cr}$ 로 Mn의 빠른 확산으로 인하여 산화피막 내에 존재하는 것

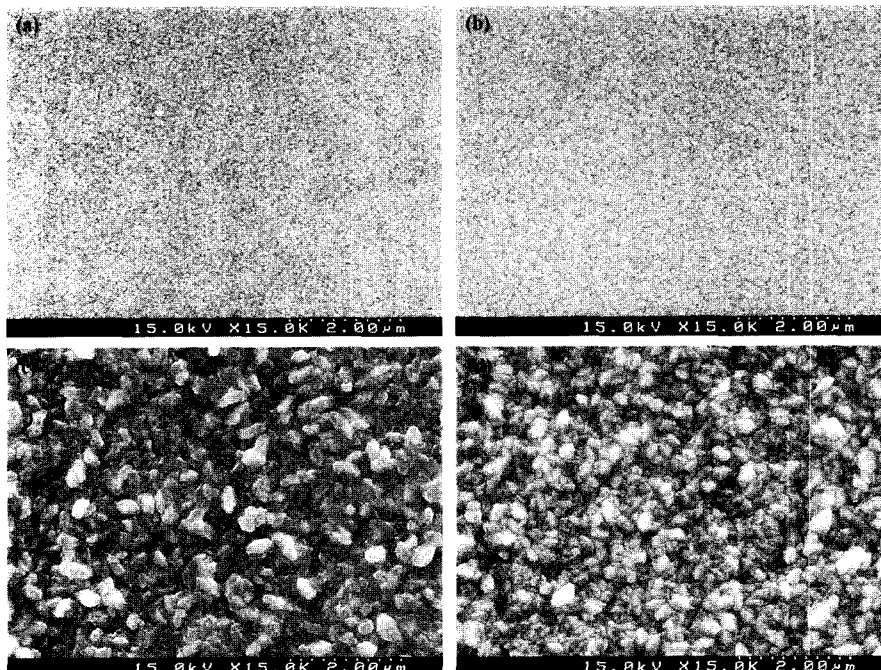


Fig. 2. SEM image of the bilayered ferritic steel after heat treatment at 800°C for 2 h in oxidative atmosphere; (a) A (b) B (c) C (d) D.

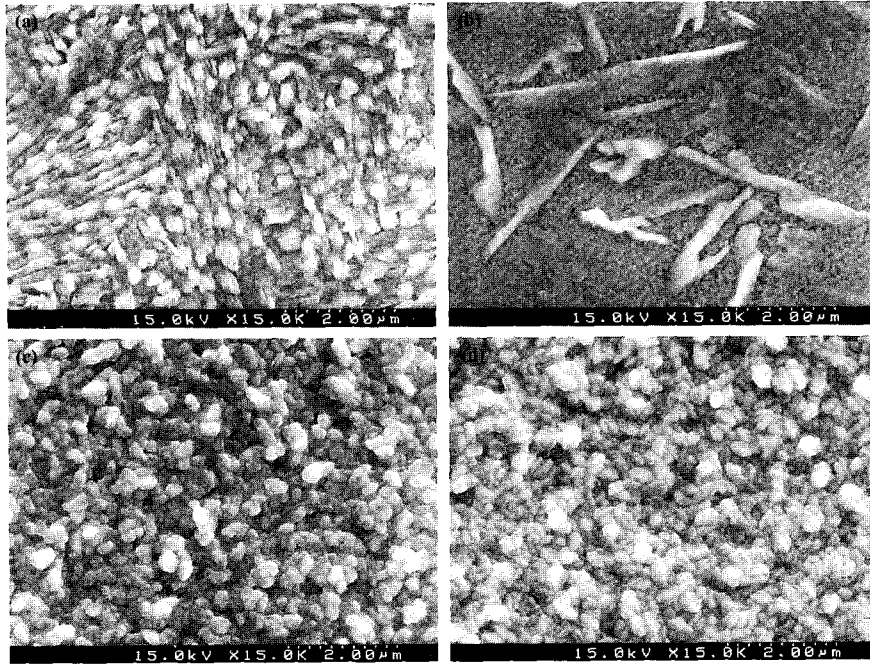


Fig. 3. SEM image of the bilayered ferritic steel after heat treatment at 800°C for 40 h in oxidative atmosphere; (a) A (b) B (c) C (d) D.

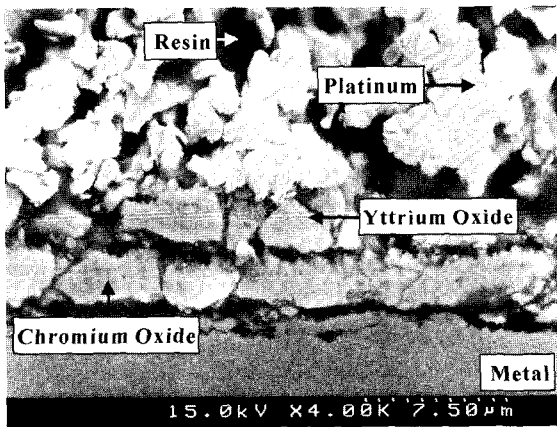


Fig. 4. Micrographs of the cross-sections of the bilayered ferritic steel, B after 40 h oxidation at 800°C.

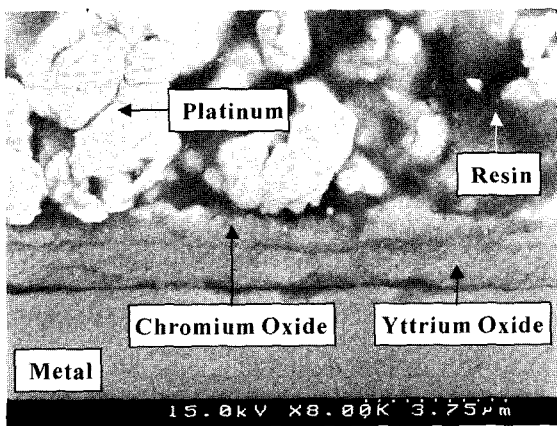
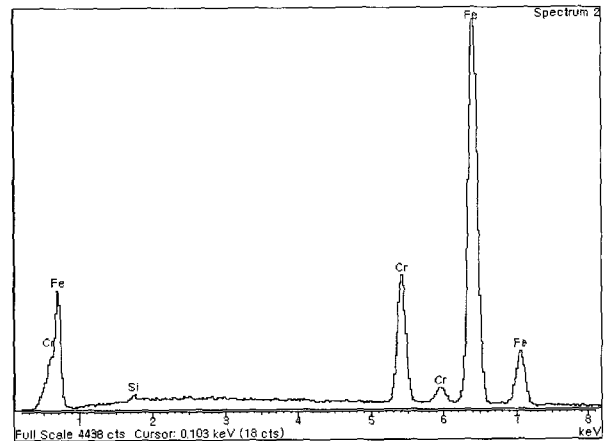


Fig. 5. Micrographs of the cross-sections of the bilayered ferritic steel, D after 40 h oxidation at 800°C.



Base Ferritic Steel		
Element	Weight %	Atomic %
Fe	83.69	82.39
Cr	15.91	16.82
Y	0	0
Mn	0	0
Si	0.41	0.79

Fig. 6. EPMA analysis of the base metal part in the bilayered ferritic steel, D after 40 h oxidation at 800°C.

로 판단된다.<sup>11)</sup> 페라이트 스틸에 1 at%를 차지하는 규소의 경우에는 산화후 0.79 at%가 금속에 존재하는 것을 확인하였으며 그 밖의 규소는 확산을 통하여 이층 박막에 존재할 것으로 판단된다. 금속내부에 존재하는 미량성분의 산화에 의한 계면부로의 확산은 금속 기판 위에 증착한 박막간의 계면 반응에도 영향을 미칠 것으로 예상

된다. 계면에서 상호 확산 반응은, 두 고상간의 계면 강도 및 안정성을 설명하는데 중요한 근거로, 서로 다른 두 고상의 계면 형성을 위한 단순한 결합을 의미하거나, 고온 열처리에 의한 새로운 산화물 층의 형성을 의미할 수 있다.

3.2. 이층 박막의 산화 반응

Fig. 7은 상층 이트륨과 하층 크롬을 증착한 이층 박막 B의 XRD 결과를 나타낸다. 이트륨과 산소의 이성 분계에서는  $Y_2O_3$ 상이 가장 안정한 상으로 나타나므로,<sup>12)</sup> 이트륨 산화물인  $Y_2O_3$ 가 주상으로 존재하게 된다. 고온에서 하부층인 크롬의 휘발에 의한 활발한 확산으로 상층의 이트륨과 반응하여  $YCrO_3$ 가 나타나며, 그 외에 페라이트 스틸에 존재하는 미량의 원소들이 빠른 확산 속도를 가지고  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ ,  $Cr_2SiO_4$  그리고 미량의 미지상을 형성한다. 페라이트 스틸의 산화 반응에서 내산화 특성을 저해하는 가장 큰 요인으로는 내부에서의 외부로의  $Fe_3O_4$  산화로 알려지는데, XRD 결과에서 보듯이 내산화막에 표면 박리의 치명적인 영향을 주는 철 계열의 산화는 일어나지 않음을 알 수 있다.<sup>13)</sup> Y/Cr 이층 박막은 산화 반응에 의해서 내산화성의  $YCrO_3$  피막을 형성하여 내산화 피막의 박리를 일으키는 철의 산화는 막을 수 있었으나, 페라이트 스틸의 미량 원소인 망간 및 규소의 확산에 의한 산화물의 생성은 억제할 수 없었다. 이들 미량원소에 의한 고저항 산화물의 생성은 고온에서의 금속접속자의 전기적 특성에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Fig. 8은 Y/Cr 이층 박막 B의 열처리 후의 단면 사진과 고온 산화를 통한 계면에서의 물질 이동을 관찰한 EPMA line profile을 나타낸다. 성분 분포는 스퍼터링으로 증착한 이트륨과 크롬 그리고 금속이 갖는 철과 망간의 4가지 원소에 대하여 관찰하였다. 스퍼터링 증착된 크롬은 주로 크롬층과 계면을 통한 상호 확산에 의해 계면층에 높은 분포를 하고 있고 이트륨은 이크롬층과 크롬층의 중심부에 분포를 보이고 있다. 금속의 주 성분인 철은 기관금속에만 존재하며 망간은 미량이라서 검출이 어렵지만 금속내부로부터 확산하여 주로 이층 박막에 분포하고 있음을 볼 수 있다. 고상반응에서 거의 관찰되지

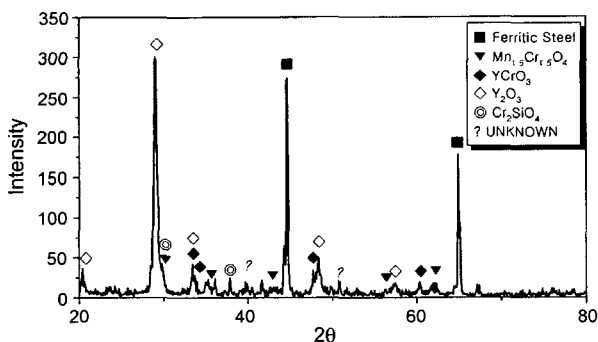


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the bilayered ferritic steel, B after heat treatment at 800°C 40 h in oxidative atmosphere.

않는 800°C에서  $YCrO_3$ 가 생성된 것은 크롬의 강한 휘발 특성으로 인해 상층으로의 활발한 확산이 일어나 상층부의 이트륨과의 반응이 일어났기 때문이라 판단된다.

Fig. 9에서의 Cr/Y 이층 박막 D의 XRD 상 분석 결과 각각의 크롬층 및 이트륨층의 산화에 의한  $Cr_2O_3$  및  $Y_2O_3$  피크만이 관찰된다. 그 중  $Cr_2O_3$ 은 [110] 방향으로의 피크만이 크게 나타나고 그 이외의 피크는 나타나지 않아 상층의  $Cr_2O_3$  박막이 [110] 우선 방위를 갖고 성장함을 볼 수 있다. 이층 박막 D에서는  $YCrO_3$ 가 생

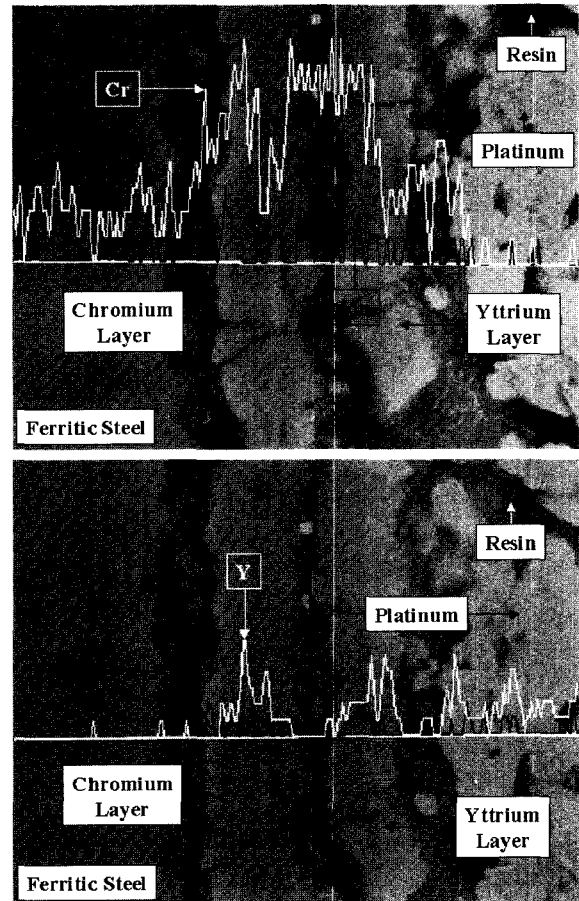


Fig. 8. EPMA line profile of interfacial section for quantitative analysis of the bilayered ferritic steel, B after 40 h oxidation at 800°C.

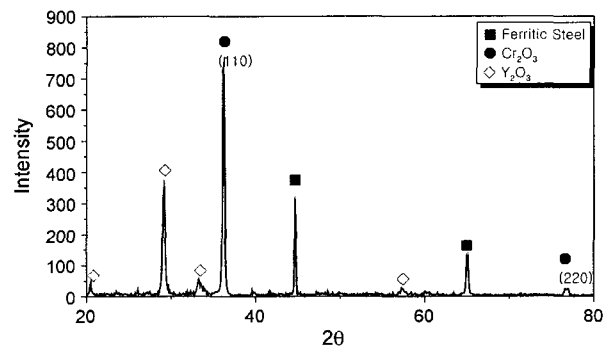


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the bilayered ferritic steel, D after heat treatment at 800°C 40 h in oxidative atmosphere.

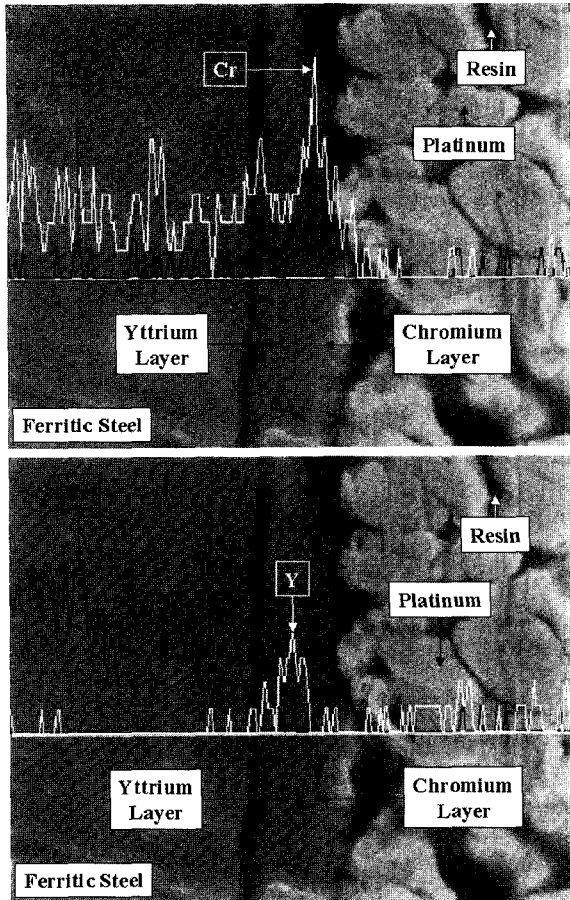


Fig. 10. EPMA line profile of interfacial section for quantitative analysis of the bilayered ferritic steel, D after 40 h oxidation at 800°C.

성되지 않는데 이는 고온에서의 크롬의 높은 휘발성 때문에 상층의 크롬이 표면 방향으로 확산하기 때문에 하부의 이트륨과 반응이 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다. Fig. 10의 EPMA 결과는 Fig. 8과는 달리 이중 박막 D내에서 이트륨의 성분 분포가 이트륨층인 하층에만 분포되어 있어 상층으로의 이트륨 확산이 거의 이루어지지 않음을 알 수 있다. 또한 금속 내부에 존재하는 망간과 규소는 이트륨층 때문에 상층으로의 확산이 어렵게 되어 상층부의 크롬과의 반응이 일어나지 않았기 때문에 시편 B에는 달리 이차상이 생성되지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 스퍼터링 증착된 내산화막의 전기 저항

스퍼터링 증착된 이중 박막의 전기적인 특성을 Log(ASR/T) vs (1000/T)의 그래프로 나타내었다. Fig. 11은 코팅되지 않은 순수한 페라이트 스틸의 전기 저항을 Log(ASR/T) vs (1000/T)의 그래프로 나타낸 것이다. 연료 전지의 사용 온도인 800°C에서 2시간 열처리한 페라이트 스틸의 전기 저항을 500°C~800°C 범위에서 측정 한 결과, Log(ASR/T)는  $-3.99 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 이었다.

Fig. 12는 크롬과 이트륨의 이중 박막이 증착된 페라

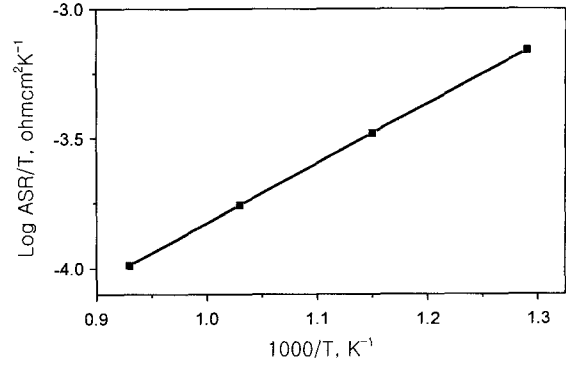


Fig. 11. Electrical resistance of the uncoated ferritic steel after 2 h oxidation at 800°C.

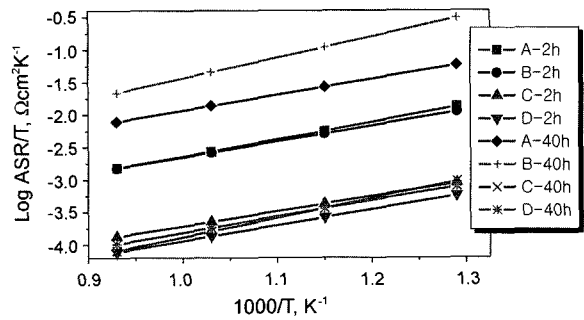


Fig. 12. Electrical resistance of the bilayered ferritic steel after oxidation at 800°C.

이틱 스틸 A, B, C 및 D의 전기 저항을 나타내는 Log(ASR/T) 그래프이다. 페라이트 스틸 위에 Y/Cr 이중 박막을 가진 A 및 B는 800°C 2시간 열처리한 결과를 보면 Log(ASR/T)는 코팅하지 않은 금속의 저항에도 크게 미치지 못하는  $-2.80 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 의 값을 나타내었다. 이 같이 높은 Log(ASR/T) 값을 갖는 것은 Fig. 7의 XRD 결과에서 보인 바와 같이 주상으로 존재하는  $2.5 \mu\text{m}$ 의 두꺼운  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 층과  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ 와  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ 의 고저항 산화물이 형성되어 피막의 전기적인 특성을 저하시킨 것으로 생각되어진다.

40시간 열처리한 Y/Cr 이중 박막의 Log(ASR/T)는 더 높은 값을 나타내는데, 이것은 지속적인 산화에 의해 저전도성 산화물이 성장된다는 것을 의미하는 것이다. 반면에 Cr/Y의 이중 박막을 가진 페라이트 스틸은 Y/Cr 이중 박막을 가진 페라이트 스틸보다 Log(ASR/T) 값이 낮은  $-4.11 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 를 나타내었다. Cr/Y 이중 박막은  $\text{Y}_2\text{O}_3$  산화층이 존재하지만 내부의 망간 및 규소 확산에 의한 저전도성 산화층이 형성되지 않았을 뿐만 아니라 주상으로 전도성의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 형성되어 Y/Cr 이중 박막보다 낮은 Log(ASR/T) 값을 갖는 것으로 판단된다. 이는 박막을 구성하는 성분의 전기 비저항을 통하여 확인할 수 있다. 순수  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 비저항이  $7.8 \times 10^1 \Omega \cdot \text{m}$ (1023 K)이며  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 는  $5.4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ (1000 K)이므로<sup>14)</sup>  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 에 비하여  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 주된 박막층으로 하는 이중 박막의 저항은

높게 나타나게 된다.

Cr/Y 이층 박막은 40시간 열처리 후에도 전기 저항이 거의 변화하지 않는 것은 장시간의 산화에도 고저항을 갖는 이차상이 거의 형성되지 않음에 기인한 것으로 판단되며, 결과적으로 고온 산화에 대한 장기안정성을 갖음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

SOFC의 금속접속자로서의 적용가능성을 확인하기 위하여 Y-Cr 이층 박막을 증착한 Fe-16Cr 페라이트 합금에 대하여 산화 특성과 전기적 특성과의 상관 관계를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

스퍼터링법으로 제조된 Y/Cr 이층 박막은  $Y_2O_3$ 를 주상으로  $YCrO_3$ ,  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ ,  $Cr_2SiO_4$  및 미량의 미지상이 생성되었다. 산화된 Y/Cr 이층 박막의 전기 저항인  $\text{Log}(ASR/T)$ 는 코팅되지 않은 순수 페라이트 스틸 금속의  $-3.99 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 보다 높은  $-2.80 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 을 나타내었다. 이는 주상으로 존재하는  $2.5 \mu\text{m}$   $Y_2O_3$ 층과 미량의  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$  및  $Cr_2SiO_4$ 의 고저항 물질이 형성되어 시편의 전기적인 특성을 저하시킨 것으로 생각되어진다. 또 다른 형태인 Cr/Y 이층 박막은  $800^\circ\text{C}$ 에서 40시간 산화 후 전도성의  $Cr_2O_3$ 이 주상으로 형성되고 저전도성 물질로는 Mn 및 Si 계 산화물은 생성하지 않고  $Y_2O_3$  산화물만이 형성되어  $-4.11 \Omega\text{cm}^2\text{K}^{-1}$ 의 낮은 값을 나타내었다. 따라서 Y/Cr 이층 박막은 Mn-Cr 및 Cr-Si계의 고저항 산화물의 생성으로 인하여 산화 시간이 증가함에 따라 전기 저항이 크게 증가하나 Cr/Y 이층 박막은 전기 저항이 거의 변화하지 않고 유지되어 장기안정성을 가짐을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. U. Anselmi-Tamburini et al., Solid State Ionics, **110**, 35 (1998).
2. Keqin Huang, Peggy Y. Hou and John B. Goodenough, Solid State Ionics, **129**, 237 (2000).
3. O. Kubasechewski and B. E. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, Butterworth and Co, Ltd., (1962).
4. K. Hauffe, Oxidation of Metals, Plenum Press. (1965).
5. W. J. Weber, J. L. Bates, C. W. Griffin, and L. C. Olsen, "Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Divalent-Metal-Doped  $YCrO_3$ " pp. 235 in Defect Properties and Processing of High-Technology Nonmetallic Materials. Edited by Y. Chen, E. D. Kingery, and R. J. Stokes. Materials Research Society, Pittsburgh, PA. (1986).
6. T. R. Armstrong, F. W. Stevenson, D. E. McCready, S. W. Paulik and P. E. Raney, Solid State Ionics., **92**, 213 (1996).
7. C. F. Carini, H. U. Anderson, D. M. Sparlin and M. M. Nasrallah, Solid State Ionics, **49**, 233 (1991).
8. F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cuffe, C. Issartel and S. Perrier, Materials Characterization, **5503**, 1 (2002).
9. M. Kagawa, Y. Kato and Y. Syono, Journal of Aerosol Science, Journal of Aerosol Science, **28**, 475 (1997).
10. Mark A. Hollanders, Barend J. Thijssse and Eric J. Mittemeijer, Phys. Rev. B, **42**, 5481 (1990).
11. M. G. E. Cox, B. McEnaney and V. D. Scott, Phil. Mag. **26**, 839 (1972).
12. Jill Chastair, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Co. (1992).
13. 김상우, 이병호, 김궁호, 한국세라믹학회지, **37**, 894 (2000).
14. V. Samsonov, The oxide handbook, Second edition, IFI/Plenum, New York-Washington-London, (1981).