

플라즈마 스프레이 (LaSr)(CrCo)O₃ 코팅된 STS-430 합금의 고온 산화 거동 및 전기적 특성

이충환 · 임경태 · 백경호*
충남대학교 나노공학부

Oxidation and Electrical Properties of (LaSr)(CrCo)O₃ Coated STS-430 Steel by Plasma Spraying

Chung-Hwan Lee, Kyeong-Tae Lim and Kyeong-Ho Baik*

Department of Nanomaterials Engineering, Chungnam National University 220 Gung-dong,
Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

(Received March 13, 2009; Revised April 1, 2009; Accepted April 10, 2009)

Abstract Fe-Cr steels are the most promising candidate for interconnect in solid oxide fuel cells. In this study, an effective, dense and well adherent (LaSr)(CrCo)O₃ [LSCC] coating layer was produced onto 430 stainless steel (STS-430) by atmospheric plasma spraying and the oxidation behavior as well as electrical properties of the LSCC coated STS-430 were investigated. A significant oxidation of pristine STS-430 occurred at 800°C in air environment, leading to the formation of Cr₂O₃ and FeCr₂O₄ scale layer up to ~7 μm after 1200h, and consequently increased an area specific resistance of 330 mΩ·cm². Although the plasma sprayed LSCC coating contained the characteristic pore network, the coated samples presented apparent advantages in reducing oxidation growth of STS-430, resulting a decrease in oxide scale thickness of ~1 μm at 800°C after 1200h. The area specific resistance of the LSCC coated STS-430 was much reduced to ~7 mΩ·cm² after exposure at 800°C for 1200h, compared to that of the pristine STS-403.

Keywords : Metallic interconnect, Protective coating, Plasma spraying, Oxidation, Area specific resistance

1. 서 론

고체 산화물 이온 전도체를 전해질로 사용하는 고체산화물연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)는 높은 발전효율을 나타내며 환경 친화적인 차세대 전력공급 장치로써 주목받고 있다. SOFC는 이온전도체인 전해질(electrolyte)을 중심으로 연료극인 anode와 공기극인 cathode로 이루어져 있으며, 두 전극의 외벽을 접속자(interconnect)가 둘러싼 형태로 하나의 unit cell을 이룬다. 접속자(interconnect)는 단전지의 지지체로써 각 단위 전지에서 발생된 전류를 연결시키고 공기극과 연료극에 흐르는 공기 및 연료가스의 혼입을 방지하는 중요한 역할을 한다. 이러한 접속자

는 높은 전기전도도, 다른 구성품들과의 유사한 열팽창계수, 고온에서의 우수한 기계적 강도를 가져야 하며, 고온 산화 및 환원 분위기에서 안정하여야 한다 [1, 2]. Perovskite LaCrO₃계 세라믹은 상기 요구특성을 만족하여 1000°C 이상에서 접속자용 재료로 많이 사용되어 왔으나, 높은 제조 비용과 가공의 어려움으로 대면적 전지의 제작에는 제약이 있다[1]. 최근 효과적인 전해질의 두께 감소와 낮은 온도에서 뛰어난 특성을 나타내는 대체 구성 재료의 개발을 이룸으로써 SOFC의 작동온도를 800°C 이하로 낮추는 것이 가능해졌다. 이에 따라 고가의 기존 세라믹 재료 대신 높은 전기전도성과 열전도성을 가지며 기계적 강도가 우수하며 가공성과 경제성을 갖춘 저가의 Fe-

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-5640; E-mail : khbaik@cnu.ac.kr]

Cr계 금속접속자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-8].

Fe-Cr 금속접속자는 600°C 이상의 고온에서 쉽게 산화되어 Cr_2O_3 를 비롯한 다양한 산화물을 형성하며, 낮은 전기전도도의 산화물의 형성과 계면 접촉저항의 증가는 금속접속자의 전기전도도를 크게 감소시킨다[3]. 특히 Cr_2O_3 는 고온에서 산소 또는 수증기와 반응하여 CrO_3 또는 $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})$ 형태로 휘발되어 공기극내에 Cr_2O_3 를 석출시키고, 결국 공기극의 성능을 크게 저하시킨다[4,5]. 금속접속자의 상기 문제점들을 극복하기 위하여 고온에서 보다 안정한 특성을 갖는 대체 합금을 개발하거나[3], 산화를 방지하고 전기전도도를 향상시키기 위한 내산화 코팅에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[6-8].

플라즈마 스프레이 공정은 고상의 분말을 고온/고속의 플라즈마 제트 내에 투입하여 짧은 시간 내에 용융시킴과 동시에 적층표면으로 분사하여 코팅층을 형성하는 기술이다[9-12]. 특히, 플라즈마 제트를 사용하면 최고 15,000°C 이상의 매우 높은 열원 때문에 용융점이 높은 세라믹 재료의 코팅이 가능하다. 이러한 플라즈마 스프레이 공정은 대면적 코팅이 가능하고, 코팅층 두께 조절이 용이하며, 코팅소재와 모재간의 강한 접합력을 형성하며, 공정조건의 변화를 통하여 비교적 치밀한 미세조직을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 플라즈마 스프레이 코팅을 이용하여 $(\text{LaSr})(\text{CrCo})\text{O}_3$ 계 전도성 세라믹을 Fe-Cr계 합금의 표면에 코팅을 행하였으며, 코팅된 금속접속자를 800°C의 고온에 장시간 노출시켜 산화거동을 조사하였다. 본 연구에서 내산화 코팅소재로 선정된 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$ 는 분말소결체를 이용한 본 연구자의 선행연구에서 높은 전기전도도, Fe-Cr 합금과 비슷한 열팽창계수 ($11-12 \times 10^{-6}/\text{K}$)를 가지며, 동시에 이웃하는 전극소재와 고온 반응을 일으키지 않았다. 특히, Co를 소량 도핑함으로써 소결성과 전기전도도의 향상을 얻을 수 있었다. 최종적으로 전도성 세라믹이 코팅된 Fe-Cr 합금의 면저항을 측정하였으며, 산화피막과 전기전도도간의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

플라즈마 스프레이용 과립분말은 $\text{La}_2\text{O}_3(99.9\%)$, $\text{SrCO}_3(99.5\%)$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(99.0\%)$ 및 $\text{Co}_3\text{O}_4(99.9\%)$ 의 원

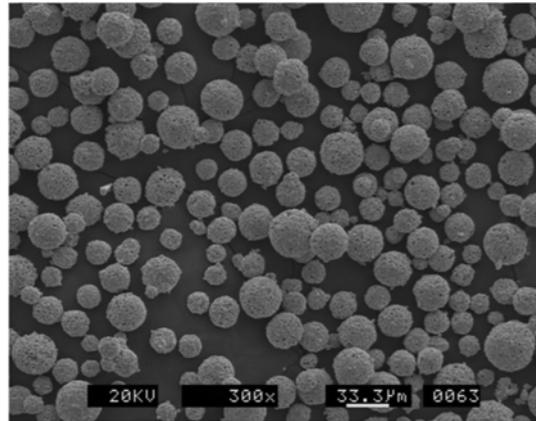


Fig. 1. Morphology of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$ granule powders manufactured by spray drying.

료분말을 사용하여 분무건조공정으로 제조하였다. 먼저 각각의 원료 분말을 조성에 맞도록 칭량하고 증류수와 혼합하여 습식 볼밀을 행하였다. 제조된 혼합 슬러리는 고속으로 회전하는 atomizer 디스크에 의하여 마이크로 크기의 액적으로 분사되며, 150-200°C의 가스에 의해 용매를 제거함으로써 과립분말을 형성한다. 제조된 과립분말은 플라즈마 제트로 이동되는 동안 형상을 유지할 수 있는 강도를 가져야 하므로 1400°C의 온도에서 열처리하였다. 그림 1은 본 연구에서 제조된 LSCC 과립분말의 형상을 나타낸 것이다. 분무건조된 LSCC 과립분말은 매우 치밀한 구상 형태를 가졌으며, 약 20-50 μm 의 입도분포를 나타내었다.

금속접속자로는 상용 Fe-Cr계 합금인 430 스테인레스 합금(STS-430)을 사용하였으며, 코팅층의 접착력을 증가시키기 위하여 금속접속자의 표면을 sand blasting 하였다. LSCC 코팅은 상기 제조된 과립분말을 이용하여 대기 플라즈마 스프레이 시스템(SG-100 gun, Praxair, USA)에서 행하였으며, 이때 플라즈마 제트의 출력은 36 kW, 노즐과 모재간의 거리는 120 mm 그리고 분말공급량은 약 12-15 g/min 이었다. 금속접속자의 내산화 실험과 면저항을 측정하기 위하여 기판의 양쪽 면에 모두 코팅을 실시하였으며, 코팅층의 두께는 약 100 μm 가 되도록 하였다.

금속접속자의 고온 산화거동을 조사하기 위하여, LSCC 코팅된 STS-430(LSCC/STS-430)과 코팅되지 않은 STS-430을 800°C에서 24-1200시간 동안 대기

분위기에 노출하였다. 금속접속자의 산화거동은 고온 노출시간에 따른 산화피막의 두께를 측정하여 조사하였으며, 산화피막의 두께는 주사전자현미경을 이용하여 단면 미세조직관찰을 통하여 최소 100부위를 측정하여 평균을 내었다. 금속접속자의 전기적 특성은 미리 산화된 시험편의 면저항(Area Specific Resistance, ASR)을 측정하여 평가하였다. 먼저 시험편의 양면에 Pt paste를 얇게 도포한 후 Pt선이 연결된 Pt mesh를 하중을 주어 시험편 표면에 최대한 고르게 접촉시켰다. 시험편을 800°C에서 30분 유지시켜 안정시킨 후 양면에 전류를 흘려주어 전압을 측정하였으며, 이로부터 저항을 계산하였다. 이때 계산된 저항은 양쪽 산화피막에 대한 값이므로, 최종 금속접속자의 면저항은 계산된 저항의 1/2를 단면적으로 나누어 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 스프레이 LSCC 코팅층의 미세조직

그림 2(a)는 두께 1 mm의 STS-430 기판에 형성된 LSCC 코팅층의 단면 미세조직을 나타낸 것이다. 전반적으로 LSCC 코팅층은 비교적 균일한 두께와 양호한 결합력을 가지며 STS-430 기판에 코팅되어 있었으며, 800°C에서 장시간 노출 후에도 코팅층의 균열이나 박리는 관찰되지 않았다. 플라즈마 스프레이 코팅은 고온의 플라즈마 제트에 의해 용융된 액적의 개별 적층에 의하여 형성되며, 일반적으로 다양한 형태의 미세결합을 포함하고 있다[9]. 그림 2(b)는 LSCC 코팅층의 자세한 단면 미세조직이며, 비교적 치밀한 코팅층이 형성되어 있음을 보여준다. LSCC 코팅층은 완전 용융된 액적들과 소량의 불완전 용융된 액적의 혼합 적층으로 이루어진 층상 미세구조를 나타내었다. LSCC 코팅층 내부에 수 마이크로미터 크기의 기공들이 국부적으로 소량 존재하였으며, 특히 이들 기공들은 불완전 용융 액적들의 적층 또는 적층 액적의 제한된 액상유동에 의해 생성되어진다. 플라즈마 스프레이 공정변수의 최적화를 통하여 이들 마크로 기공의 형성을 최소화 하였으며, 최종적으로 약 1% 이하의 마크로 기공도를 갖는 LSCC 코팅층을 형성하였다(그림 2(b)). 플라즈마 제트 내에서 완전 용융된 액적은 기판과의 충돌 시 퍼짐성이 우수하여 두께가 얇은 splat을 형성하며, 적층과 동시에 기판으로 열

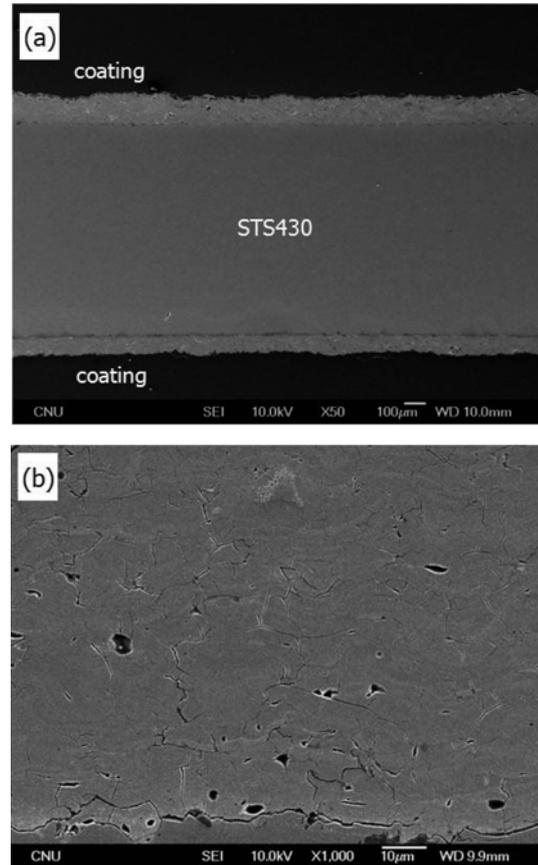


Fig. 2. Cross-section microstructures of plasma sprayed LSCC coating onto STS-430.

을 급속히 전달하여 응고된다. 계속 적층되는 액적들의 급속한 냉각 및 그에 따른 응고수축은 splat 간의 액상유동을 제한하며, 결국 splat 계면에 미세 기공층을 형성하게 된다[10, 11]. 그림 2(b)의 LSCC 코팅층은 소량의 마이크로 기공 외에도 splat 계면 기공층과 미세 균열을 포함하고 있다. 이와 같은 미세결합들은 일반적으로 서로 연결되어 기공 네트워크를 형성하는 것으로 알려져 있으며[12], 고온 산화분위기에 노출 시 가스 이동의 채널 역할을 할 것으로 사료된다. 코팅층의 전기전도도를 DC 4-probe 법으로 측정하였으며, 플라즈마 스프레이 LSCC 코팅층은 800°C에서 약 14 S/cm의 비교적 높은 전기전도도를 가졌다.

3.2. 고온 산화 거동

그림 3은 800°C에서 480시간 대기 노출된 STS-

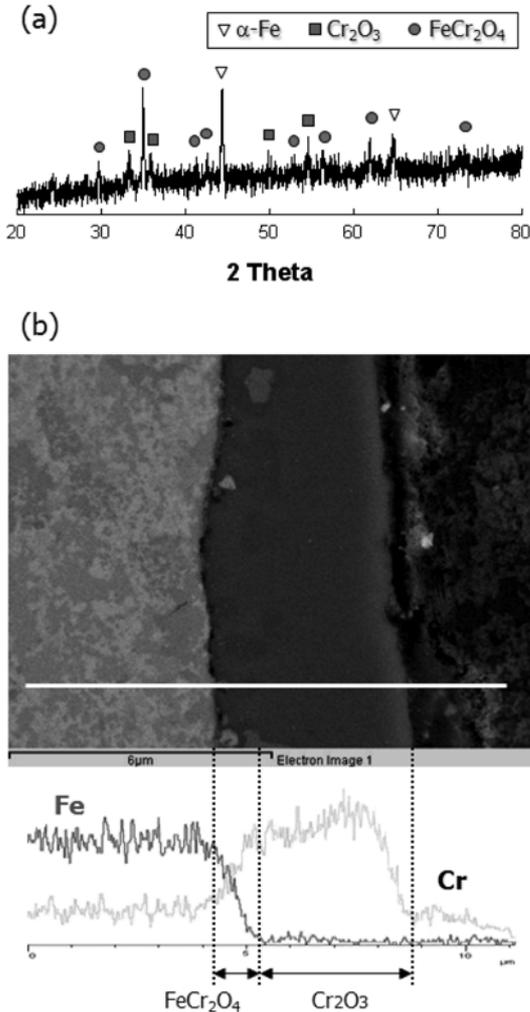


Fig. 3. Oxide scale layer of STS-430 after oxidation at 800°C for 480h: (a) XRD trace and (b) SEM microstructure and EDS line analysis.

430의 표면 X-ray 회절 결과와 단면 미세조직이다. STS-430은 고온 노출 후에 모재인 페라이트 이외에 표면 산화로 인하여 Cr₂O₃와 FeCr₂O₄계 산화물이 생성되었음을 확인 할 수 있다. 이러한 산화물들은, 그림 3(b)의 단면 미세조직에서 보듯이, STS-430의 표면에 비교적 치밀하게 연속적인 층으로 형성되어 있었으며, 구성 원소의 차이로 2개의 층으로 이루어져 있다. EDS 원소분석에 의하면, 모재에 인접한 산화 스케일 층은 Fe와 Cr이 혼재된 복합산화물을 형성하고 있으며, 표면 스케일 층은 순수한 Cr계 산화물로 이루어져 있다. 산화 스케일 층의 EDS 원소분

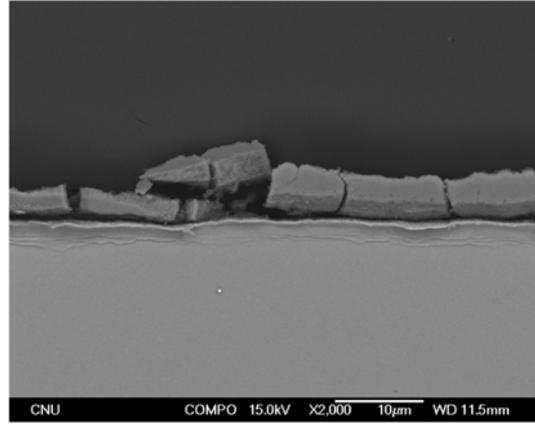


Fig. 4. Cracking and spallation of oxide scale layer in STS-430 after oxidation at 800°C for 1200h.

석은 XRD 회절결과와 일치하며, 이로부터 고온 노출 초기에 Cr₂O₃의 치밀한 산화물이 형성되고, 시간이 지날수록 Cr₂O₃층 인접한 모재에서의 Cr 고갈로 인하여 FeCr₂O₄의 산화물이 형성되는 것으로 사료된다. 치밀한 Cr₂O₃ 산화층은 일정시간까지 STS-430의 표면 산화반응을 억제하는 역할을 하지만, 산화층의 두께가 증가하면, 그림 4에서 보듯이, 모재와의 열팽창계수의 차이로 인하여 표면 균열의 생성과 모재로부터의 박리가 발생하였다. 실제 STS-430은 약 120시간 노출됨에 따라 산화층의 부분적인 박리가 관찰되었으며, 1200시간 노출 후에는 산화층과 모재의 계면분리가 심하게 발생하였다.

그림 5는 STS-430과 LSCC/STS-430의 800°C 대기 노출에 따른 산화층의 두께 변화를 나타낸 것이

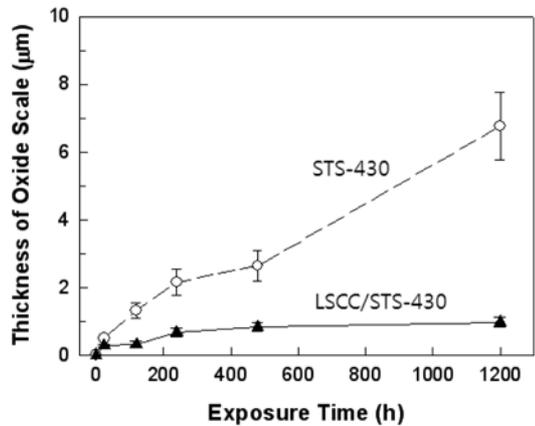


Fig. 5. Growth kinetics of oxide scale layer of pristine STS-430 and LSCC/STS-430 at 800°C in air.

다. STS-430은 노출시간의 증가와 함께 산화층의 두께는 증가하였으며, 480시간 까지는(노출시간)^{1/2}에 비례하는 parabolic 두께 증가율을 나타내다가 그 이후에는 노출시간에 직선적으로 비례하는 두께 증가율을 나타내었다. 이는 생성된 산화층의 두께가 증가함에 따라 산화층의 수직방향으로 미세균열이 생성됨으로써 모재의 산화반응이 더욱 가속되기 때문으로 사료된다. STS-430은 1200시간 노출 후에 약 6-7 μm 이상의 매우 두꺼운 산화층을 형성하였다. 내산화 전도성 세라믹이 코팅된 LSCC/STS-430은 STS-430과 비교하여 매우 얇은 두께의 산화층을 형성하였으며, 1200시간 노출 후에도 산화층의 두께는 약 1 μm 정도에 불과하였다. LSCC/STS-430에서의 산화층의 두께 증가속도는 대표적인 parabolic 거동을 나타내었으며, 이는 산화층의 성장이 합금원소의 모재 표면으로의 확산에 의해 진행되고 있음을 의미한다[13]. 플라즈마 스프레이 LSCC 코팅층은 그림 2(b)에서와 같이 비교적 치밀한 미세구조로 이루어져 있지만, splat 계면 기공층과 미세균열을 내재하고 있으며 이들 결함들은 서로 연결되어 산소의 이동경로를 제공하는 것으로 사료된다. 그림 6는 800°C에서 1200시간 대기 노출된 LSCC/STS-430의 단면 미세

조직이며, 장시간 고온 노출에도 불구하고 코팅층은 모재와 견고히 부착되어 있다. STS-430 모재와 LSCC 코팅층 사이에 약 1 μm 두께의 산화 스케팅층이 치밀하게 형성되어 있으며, 그림 6의 line-EDS 결과는 산화층이 Cr 원소로만 이루어진 Cr₂O₃임을 보여준다. 비록 LSCC 코팅이 STS-430의 고온 산화를 완전하게 억제할 수는 없었지만, 금속접속자 산화층의 두께와 시간에 따른 그 증가율을 크게 감소시켰다. 특히, LSCC/STS-430은 고온에서 장시간 노출 후에도 산화 스케일 내에 전기저항이 매우 큰 FeCr₂O₄의 생성을 억제함으로써 전기전도도의 큰 감소를 초래하지 않을 것으로 사료된다.

3.3. 전기적 특성

800°C 대기분위기에서 산화된 시험편을 이용하여 동일온도에서 면저항(ASR)을 측정하였다. 그림 7은 800°C 대기분위기에서 측정한 STS-430과 LSCC/STS-430의 면저항을 노출시간에 따라 나타낸 것이다. STS-430은 산화되지 않은 상태에서 약 1 mΩ·cm²의 낮은 면저항을 나타내었으나, 노출시간의 증가와(즉, 표면 산화층의 두께의 증가) 함께 면저항은 크게 증가하였다. STS-430의 노출시간에 따른 면저항의 증가거동은 산화층의 증가거동과 비슷한 경향을 나타내었으며, 480시간 까지는 parabolic 거동을 따르다가 그 이후에는 선형적으로 증가하는 거동을 보이고 있다. 이는 산화층의 두께가 금속접속자의 면저항에 가

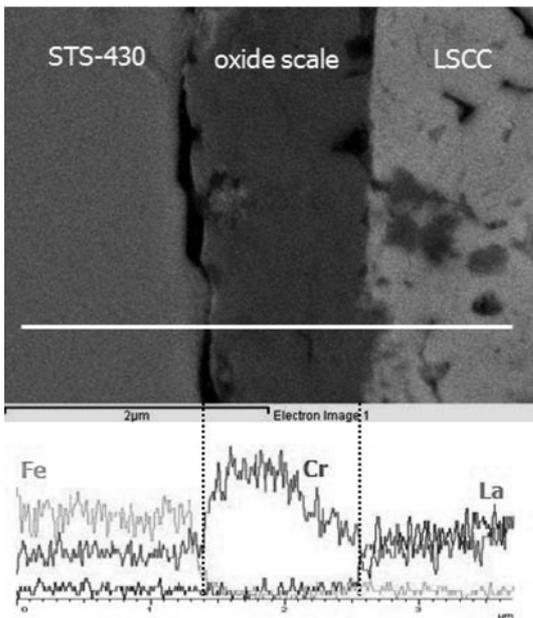


Fig. 6. SEM microstructure and EDS line analysis of oxide scale layer in LSCC/STS-430 after oxidation at 800°C for 1200h.

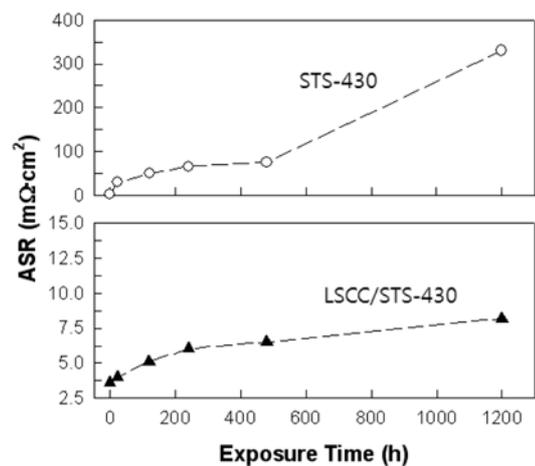


Fig. 7. Area specific resistance (ASR) of pristine STS-430 and LSCC/STS-430 as a function of exposure time at 800°C.

장 지배적인 인자임을 의미한다. STS-430은 1200시간의 산화 분위기 노출 후 약 $330 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ 이상의 매우 높은 면저항을 나타내었다. LSCC 코팅한 STS-430은 코팅된 상태에서 STS-430보다 다소 높은 약 $3.5 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ 의 면저항을 나타내었으며, 이는 STS-430보다 전기저항이 높은 LSCC 코팅층의 영향이다. 노출시간이 증가함에 따라 LSCC/STS-430 역시 면저항이 증가하였으며, 면저항 증가거동은 parabolic 경향을 나타내었다. LSCC/STS-430은 1200시간 노출 후에 약 $8.2 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ 의 면저항을 가졌으며, 이는 STS-430과 비교하여 1/30 정도로 매우 낮은 값이다.

STS-430에서의 노출시간 증가에 따른 면저항의 큰 증가는 산화층의 두께 증가 이외에도 생성 산화물의 종류에도 그 영향이 있다. 즉, 산화층 내에 전기적 절연체인 FeCr_2O_4 의 생성으로 말미암아 면저항의 큰 증가를 가져온다. 반면에 LSCC/STS-430은 1200시간 노출 후에도 생성된 산화층이 Cr_2O_3 만으로 이루어져 있었으며, Cr_2O_3 는 고온에서 약 $0.002\text{-}0.003 \text{ S/cm}$ 의 전기전도도를 가진다. 플라즈마 LSCC 코팅은 STS-430의 산화속도를 감소시킬 뿐만 아니라 전기전도도에 약 영향을 주는 FeCr_2O_4 의 생성을 억제하여 내산화성을 향상시킨다. PVD 또는 slurry coating 등 타 코팅법에 의한 내산화 코팅 결과가 보고되고 있으며, 대부분의 연구결과들은 800°C 에서 약 1000시간 산화 후 약 $10\text{-}20 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ 의 면저항을 보여주고 있다[6-8]. 그러므로 본 연구의 플라즈마 스프레이 LSCC 코팅이 Fe-Cr 합금의 고온 내산화성 및 전기적 특성을 향상시키는데 매우 효과적임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 고체산화물연료전지용 Fe-Cr 금속 접속자의 내산화성을 향상시키기 위하여 Fe-Cr 합금 표면에 고온 전도성이 우수한 LSCC 세라믹을 플라즈마 스프레이 코팅하여 고온에서의 산화거동과 전기적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 플라즈마 스프레이 코팅은 최적화된 공정조건에서 STS-430 모재와 접착력이 우수하고 비교적 치밀한 LSCC 코팅층을 형성하였다. LSCC 코팅층은 1% 이하의 낮은 마크로 기공도를 가졌으며, 800°C 에서 약 14 S/cm 의 전기전도도를 나타내었다. LSCC 코팅층의 미세조직은 개개 액적의 적층 및 급속응고에 의

한 splat-quenched 층상조직을 나타내었으며, 미세한 splat 계면 기공층과 미세균열을 포함하고 있었다.

2) STS-430은 고온 대기 산화에 의해 Cr_2O_3 와 FeCr_2O_4 가 혼재된 두꺼운 산화 스케일 층을 형성하였다. FeCr_2O_4 는 절연체로서 이의 생성은 금속접속자의 전기저항을 크게 증가시켰다. LSCC 코팅에 의해 금속 모재인 STS-430의 산화층 성장속도를 크게 감소시킬 수 있었으며, 산화 생성물은 Cr_2O_3 만으로 구성되었다.

3) 대기 노출시간에 따른 산화층 두께의 증가와 면저항의 증가는 동일한 거동을 나타내었으며, 이는 산화층의 두께가 면저항을 결정하는 지배인자임을 확인하였다. LSCC 코팅에 의해 STS-430의 면저항 증가속도는 크게 감소하였으며, 800°C 에서 1200시간 노출 후의 LSCC/STS-430의 면저항은 STS-430의 것보다 약 1/30인 $8.2 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ 를 나타내었다.

참고문헌

- [1] W. Z. Zhu and S. C. Deevi: Mater. Sci. Eng. A, **A348** (2003) 227.
- [2] J. M. Ralph, A. C. Schoeler, and M. Krumpelt: J. Mater. Sci., **36** (2001) 1161.
- [3] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton and J. W. Srevenson: J. Electrochem. Soc., **150** (2003) A1188.
- [4] K. Fujita, K. Ogasawara, Y. Matsuzaki and T. Sakurai: J. Power Sour., **131** (2004) 261.
- [5] M. Stanislawski, J. Froitzheim, L. Niewolak, J. W. Quadackers, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser: J. Power Sour., **164** (2007) 578.
- [6] P. Gannon, M. Deiberta, P. Whitea, R. Smitha, H. Chena, W. Priyanthaa, J. Lucasa and V. Gorokhovskiyb: Int. J. Hyd. Ener., **33** (2008) 3991.
- [7] Z. Yang, G. Xia and J. W. Srevenson: Electrochem. Solid-State Lett., **8** (2005) A168.
- [8] J. Choi, J. Lee, D. Park, B. Hahn and W. Yoon: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1926.
- [9] L. Pawlowski: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons (1995).
- [10] S. Jiansirisomboon, K. J. D. MacKenzie, S. G. Roberts and P. S. Grant: J. Euro. Ceram. Soc., **23** (2003) 196.
- [11] K. H. Baik, P. S. Grant and B. Cantor: Acta Mater., **52** (2004) 199.
- [12] P. Bengtsson and T. Johannesson, J. Therm. Spray Tech. **4** (1995) 245.
- [13] H. Kurokawa, K. Kawamura and T. Maruyama: Solid State Ionics, **168** (2004) 13.