

## 플라즈마 용사에 의한 BSCCO 초전도체 형성을 위한 용사 분말의 제조에 관한 연구

박정식\* · 조창은<sup>a</sup> · 박경채<sup>a</sup>

대구보건대학 안경광학과, <sup>a</sup>경북대학교 금속신소재공학과

### A Study on Manufacture of Spraying Powder for BSCCO Superconductor Formation by Plasma Spray

Jeong Sik Park\*, Chang Eun Cho<sup>a</sup> and Kyung Chae Park<sup>a</sup>

Dept. of Ophthalmic Optics, Daegu Health College, Daegu 702-722, Korea

<sup>a</sup>Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering,

Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received October 6, 2008; Accepted November 17, 2008)

**Abstract** Formation and characteristics of spraying powder for BSCCO High-Tc superconductor prepared by plasma spray coating were investigated. The addition of 3% of binder gives the best flowability of the powder. Ball milling for 30h and 35h gives the best flowability of powder in the case of 2001 and 0212, respectively. The withdraw ratio increases upon binder addition from 12 to 27% in the case of 2001 and from 18 to 31% in the case of 0212 for sieving powder of 30-90  $\mu\text{m}$  in size. The built-up efficiency for 100  $\mu\text{m}$  thickness of spray coating is increased more than 30% by binder addition. The microstructure of the spray coated layers was investigated by XRD and EDS analysis.

**Keywords** : Plasma spray, Superconductor, Spraying powder, BSCCO

## 1. 서 론

1911년 네델란드 물리학자 Kamerlingh Onnes가 액체헬륨을 이용하여 수은을 냉각하는 과정에서 초전도 현상을 발견한 이후, 1987년 새로운 고온 산화물 초전도체의 발견에 이르러 산업적 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1].

특히 Maeda 등[2]이 발견한 Bi계 고온초전도체 (BSCCO High-Tc Superconductor : BSCCO HTS)는  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ 의 일반식으로 표시되며,  $n=1$ 일 때  $T_c$ (임계온도) 20K의  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ (Bi-2201),  $n=2$ 일 때  $T_c$ 가 85K인  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212),  $n=3$ 일 때  $T_c$ 가 110K인  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi-2223)의 세 가지로 크게 구분된다[3].

그러나 이들 산화물 초전도체 제조상의 난점은 재료 자체의 큰 취성으로 인해 가공에 크게 제한을 받아 목적하는 형상을 만드는 것이 용이하지 못하다는 것이다. 산화물은 금속과 같이 연성이나 소성이 거의 없고 기계적 성질이 약해 선재나 코일 형상으로서의 제작이 어렵다. 또한, 화학조성의 불균일성으로 초전도 성능을 저하시키기도 한다[4-5].

따라서 기존의 고온초전도체 제작은 주로 Ag 파이프 안에 산화물을 충전시켜 인발 및 소결하여 제조하는 방법(PIT : powder in tube)이 적용되고 있다[6]. 그러나 이 공정은 인발 및 소결시 초전도 산화물의 손상 및 수축변형으로 인해 초전도 특성이 저하되며 재조 형상에 제한이 크다는 단점이 있다[7].

한편 Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 등 BSCCO계의

\*Corresponding Author : [Tel : +82-53-320-1386; E-mail : pajesi@mail.dhc.ac.kr]

고온산화물 초전도체는 고용점의 Sr-기지 산화물 기판과 Bi-기지 산화물 코팅층 사이에서 확산반응으로 형성된다. 특히 균일한 Bi-2212를 형성하는 최상 조성의 확산커플은 0212기판과 2001 피막층이다[8-9]. 균일한 조성과 강한 (100) 우선방위를 가지는 두꺼운 Bi-2212층이 2001/0212의 이중층에서 형성되며 일반 소결공정보다 짧은 시간에 초전도체를 형성한다[10]. 그러나, 이중층의 형성 과정에서 소결 또는 코팅하는 등 제조 크기 및 형상에 제한이 따르고 있다.

본 연구에서는 2001/0212 이중층을 이용한 초전도체의 형성을 위해 플라즈마 용사를 이용하여 이중층을 만들고자 하였다. 플라즈마 용사는 분말, 선재 등의 재료를 고온의 플라즈마 열원으로 용융 또는 반응용 상태로 고속 분사하여 소재에 충돌시켜 적층피막을 형성하는 방법이다[11]. 따라서 이들 이중층의 용사피막 형성을 위해서는 2001 및 0212의 조성을 가지는 용사분말의 제작이 우선되어야 한다. Bi계 초전도체 형성을 위해 이중층의 용사피막을 형성하기 위한 용사분말의 제조조건에 따른 분말의 유동도, 회수율, 피막의 적층 효율 등 초전도체의 형성을 위한 용사피막의 제작 특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 사용재료 및 실험방법

2001 및 0212 용사피막의 형성을 위한 복합 용사분말 제작에 사용된 분말의 조성, 입도 등을 표 1에 나타내었다. 2001과 0212 복합분말은 원자비로 각각 Bi:Cu=2:1, Sr:Ca:Cu=2:1:2로 칭량하고, 복합분말의 제조시 성분들의 균일한 분포를 위하여 합금화 과정을 실시하였다.

복합분말의 제조를 위해 적용되는 방법으로는 분사건조법에 의한 피상화 후 소결법, 고온 합금화법, 볼 밀링법 등이 있다. 본 연구에서는 볼 밀링법을 이

**Table 1. Compositions and powder sizes of spray powders for each coating layer**

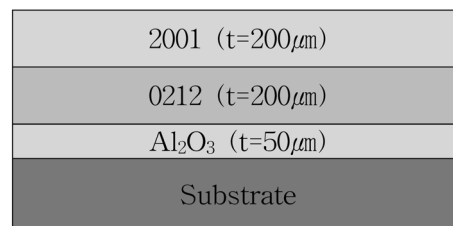
Layers	Materials	Size( $\mu\text{m}$ )	Element ratio(at%)
2001	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10	Bi : Cu = 2 : 1
	CuO	5-15	
0212	SrCO <sub>3</sub>	10-15	Sr : Ca : Cu = 2 : 1 : 2
	CaCO <sub>3</sub>	10-15	
	CuO	5-15	
	CuO	5-15	

**Table 2. Conditions of ball milling**

Milling Receptacle	Stainless Steel (SUS304) φ200 mm × H200 mm (6.3 l)
Milling Media	Stainless Steel Ball (SUS304) φ12.5 mm
Ball : Powder	10 : 1(mass ratio)
Revolution Speed	60 rpm
Atmosphere	Air
Milling Time	10-50 hr
Binder	Polyvinyl Alcohol

**Table 3. Conditions of atmospheric plasma spray**

Spray Gun	METCO9MB
Gas flow (l/min)	Ar 38
Spraying distance (mm)	90
Spray angle (°)	90
Arc Current (A)	500
Arc Voltage (V)	50
Powder feeding rate (g/min)	30
Carrier gas flow rate (l/min)	8
Coating thickness ( $\mu\text{m}$ )	200



**Fig. 1. Schematic diagram of plasma spray coatings.**

용하여 표 2와 같은 조건으로 복합용사분말을 제조하였다. 복합분말 제조에 적당한 시간을 조사하기 위해 5시간마다 분말을 채취하여 ASTM B213-90에 기준한 홀 플로우메타(Hall Flow Meter)를 이용하여 분말의 유동도를 측정하였다.

용사피막의 제조는 METCO사(USA)의 9MB 플라즈마 용사 건을 사용하여 표 3의 조건으로 대기 중에서 실시하였다. 이 때 피막의 형성 순서는 그림 1과 같이 기지위에 기지 성분의 확산을 차단하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 수십  $\mu\text{m}$  용사한 후 그 위에 각각 약 200  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 0212, 2001의 순서로 용사피막을 제작하였다. 그리고 형성된 용사피막에 대하여 SEM, EDS 및 XRD 등을 이용하여 분석을 실시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 복합분말 제조 과정에서 바인더를 사용하지 않은 상태에서 제조한 2001 및 0212 복합분말의 유동시간을 조사한 것으로 유동시간이 짧을수록 유동도가 우수하다고 할 수 있다. 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 원료 분말의 기계적 합금화가 진행되어 유동도가 증가됨을 알 수 있다. 2001의 경우 35시간, 0212의 경우 45시간 볼 밀링한 경우 가장 우수한 유동도를 나타냈으며, 그 이상 볼 밀 시간이 증가하여도 유동도의 변화가 없거나 약간 감소함을 알 수 있다.

일반적으로 분말의 유동성은 분말의 형상과 입도에 커다란 영향을 받는다. 분말 형상이 구형일수록 미분이 적을수록 우수한 유동성을 나타낸다. 밀링 시간 30시간과 35시간까지 유동도가 증가한 것은 볼 밀링에 의해 미세한 분말들이 서로 뭉쳐져서 크기가 증가하고 분말의 형상이 구형으로 변화하였기 때문으로 판단된다. 그러나, 그 이후 다시 유동도가 감소

한 것은 구형이 아닌 조대한 분말의 생성과 분말의 입도 분포가 커졌기 때문으로 판단된다.

그림 3은 2001 복합 분말의 제조에 있어서 밀링 시간과 바인더의 첨가량의 변화에 따른 유동도의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 바인더의 첨가에 의해 유동도가 향상됨을 알 수 있으며, 특히 바인더가 3% 첨가되었을 경우 30시간의 볼 밀 시간에 가장 우수한 유동도를 나타냈으며, 밀링시간이 그 이상 증가하거나 바인더의 첨가량이 그 이상 증가할 경우 오히려 유동도가 떨어짐을 알 수 있다. 이와 같이 바인더 첨가량이 2%인 경우에는 복합분말의 형성 속도가 느리고 미분이 많이 존재하며, 4 또는 5%인 경우 바인더의 작용으로 지나치게 조대한 복합분말이 형성되면서 유동도가 감소하는 것으로 판단된다.

그림 4는 0212 복합 분말의 제조에 있어서 밀링 시간과 바인더의 첨가량의 변화에 따른 유동도의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 바인더의 첨가량 및 밀링 시간에 따른 유동도의 변화 경향은 2001 분말

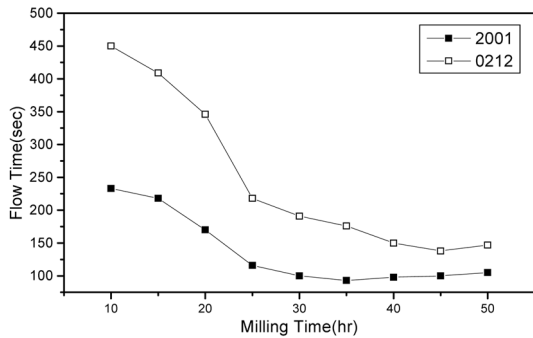


Fig. 2. Flow time variation of ball milled powders with milling time measured by hall flow meter.

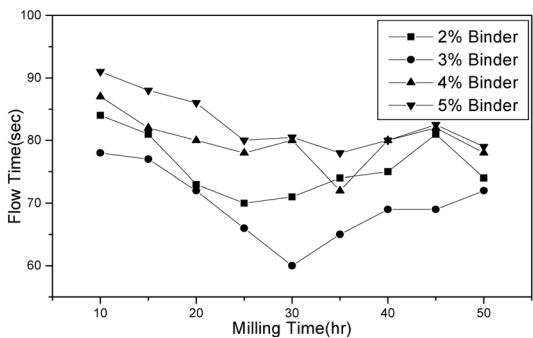


Fig. 3. Flow time variation of ball milled 2001 powders with milling time and binder additions measured by hall flow meter.

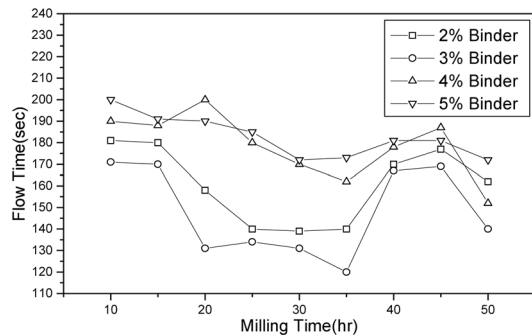


Fig. 4. Flow time variation of ball milled 0212 powders with milling time and binder additions measured by hall flow meter.

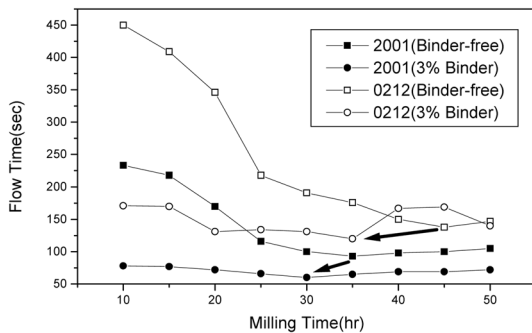


Fig. 5. The optimum milling time of ball milled powders with binder additions.

의 경우와 유사한 경향을 나타냈으나, 2001 분말의 제조에 비하면 그 효과가 작은 것으로 나타났다.

그림 5는 2001 및 0212 분말에 대해서 바인더를 첨가하지 않은 경우와 가장 우수한 유동도를 나타낸 바인더 3% 첨가한 경우의 밀링 시간에 따른 유동도의 변화를 나타낸 것으로 가장 우수한 유동도를 나타내는 조건이 바인더 3%를 첨가하였을 때 2001의 경우 35시간에서 30시간으로, 0212의 경우 45시간에서 35시간으로 감소시킬 수 있었다. 따라서 2001 및 0212 복합분말의 제조에서 적절한 바인더의 첨가를 통해 밀링 시간 및 유동도를 향상시킬 수 있었다.

그림 6은 바인더를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우에 대하여 가장 우수한 유동도를 나타내는 조건의 분말에 대하여 용사하기 전 지나치게 조대하거나 미세한 분말을 제거하기 위해 일반적으로 용사에 가장 적절한 30-90 μm의 입도를 가지는 분말을 분급한 경우 회수율을 나타낸 것이다. 바인더를 첨가하기 전 회수율이 0212의 경우 약 12%, 2001의 경우 약 18%였으나 바인더를 각각 3%씩 첨가한 경우 회수율

이 0212의 경우 27%, 2001의 경우 31%까지 증가하였다. 이와 같이 적절한 바인더의 첨가는 밀링 시 미분의 량뿐만 아니라 조대한 분말의 생성을 줄임으로써 최종적으로 용사에 사용할 분말의 회수율 향상에도 효과가 있는 것으로 나타났다.

그림 7은 그림 6의 분말 중 3%의 바인더가 첨가된 30-90 μm 입도의 분말을 이용하여 용사한 경우 용사피막의 두께 100 μm로 만들기 위한 적층 횟수를 나타낸 것으로 2001, 0212 모두 바인더를 첨가하지 않은 경우 보다 3% 첨가하여 제작한 용사분말의 경우 적층 효율을 약 30% 정도 향상시킬 수 있었다. 이와 같이 바인더를 첨가하지 않은 복합분말의 경우 용사 과정에서 쉽게 미분으로 될 수 있으나, 적절한 바인더의 첨가는 복합분말의 결합력을 높여 용사 과정에서 그대로 형상을 유지하면서 적층효율이 향상되는 것으로 판단된다.

그림 8은 지금까지의 연구 결과로부터 유동성, 회수율 그리고 적층효율이 우수한 것으로 판단되는 3% 바인더 첨가, 밀링시간은 2001의 경우 30시간, 0212는 35시간 그리고 30-90 μm 입도를 가지는 용사분말을 이용하여 표 3과 같은 조건으로 용사한 용사피

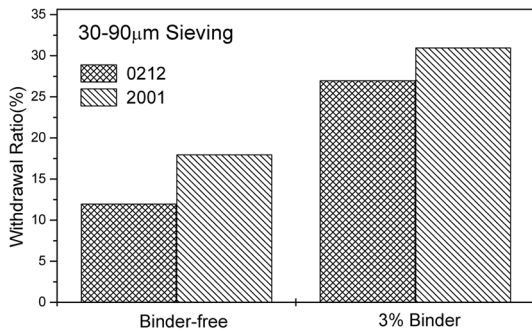


Fig. 6. Withdrawal ratio variation with binder free and 3% binder addition powders.

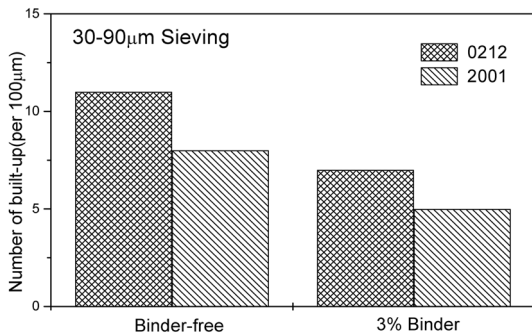
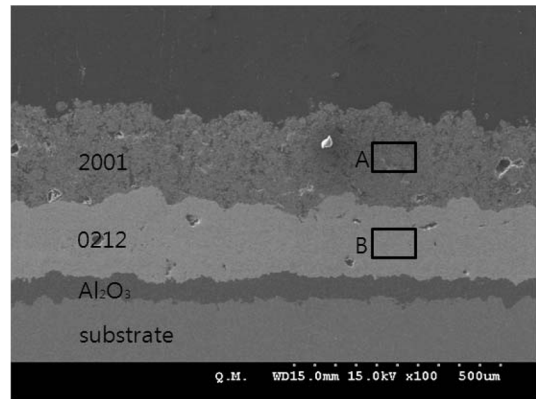


Fig. 7. Number of built-up with binder additions at plasma spray.



Element	A		B	
	at%	ratio	at%	ratio
Bi	33.46	2	-	0
Sr	0.00	0	11.68	2
Ca	0.00	0	4.68	1
Cu	17.94	1	11.30	2
O	48.60	-	72.34	-

Fig. 8. Cross section SEM image and EDS composition analysis of plasma spray coatings.

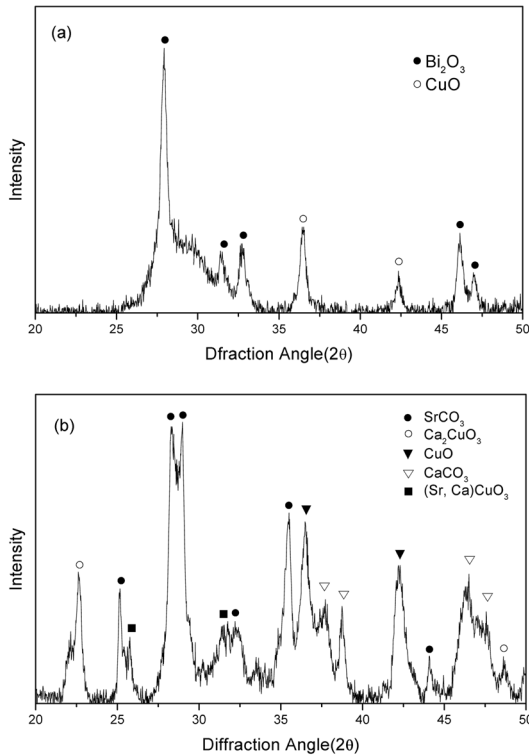


Fig. 9. XRD patterns of plasma sprayed coatings. (a) 2001 coating and (b) 0212 coating.

막의 단면을 나타낸 것이다. 용사피막의 두께는 각각 약 200 μm 정도로 균일하고 치밀하게 잘 용사된 것으로 나타났다. 한편 각각의 용사층에 대한 EDS 분석 결과로부터 당초 목표로 한 조성에서 크게 벗어나지 않는 피막이 형성되었음을 알 수 있다.

그림 9는 용사피막 제작에 있어서 2001층과 0212 용사피막의 표면에 대한 XRD 분석 결과이다. (a)는 2001 용사피막에 대한 결과로 당초 분말 제조과정에서 사용된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CuO가 그대로 존재함을 알 수 있으며, (b)는 0212 피막에 대한 분석 결과로 분말 제조에서 사용된 산화물 이외에 Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, (Sr,Ca)CuO<sub>3</sub>와 같은 화합물이 용사피막 형성과정에서 생성됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

플라즈마 용사법을 이용한 Bi계 고온초전도 제작을

위한 2001과, 0212 용사 분말의 제조 및 그 특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 볼 밀링 시간과 바인더 첨가량에 따른 분말의 유동도 측정 결과 3% 바인더 첨가 시 가장 좋은 유동도를 가지며 2001의 경우 30시간, 0212의 경우 35시간을 볼 밀링한 경우 가장 우수한 유동도를 나타냈다.

2. 30-90 μm의 입도를 가지는 분말을 분급한 경우 회수율이 바인더 첨가 전후에 각각 0212의 경우 약 12%에서 27%로, 2001의 경우 18%에서 31%로 증가하였다.

3. 3%의 바인더가 첨가된 30-90 μm 입도의 분말을 이용하여 두께 100 μm의 용사피막을 위한 적층 효율을 2001, 0212 모두 바인더 첨가전보다 30% 정도 향상시킬 수 있었다.

4. 용사피막의 제조 후 단면 미세조직 및 EDS 분석을 통하여 양호한 이중층의 용사피막을 얻었음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] S. O. Kasap: Principles of Electronic Materials and Devices, (2002).
- [2] H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: Jpn. Appl. Phys., **27** (1988) 209.
- [3] C. Manfredotti, M. Truccato, P. Volpe, P. Benzi, N. Rizzo, S. Sanguinetti, and D. Allasia: Physica C, **303** (1998) 94.
- [4] N. Merchant, J.S. Luo S.N. Maroni, G.N. Riley, and W. L. Carter: Appl. Supercond., **2** (1994) 217.
- [5] M. Mansori, P. Satre, M. Roubin, G. Vacquier, P. Strobel, and A. Sebaoun: Physica C, **235** (1994) 331.
- [6] Y. Yamada, B. Obst, and R. Flukiger: Supercond. Sci. Technol., **4** (1991) 165.
- [7] J. Joo, J. P. Singh, T. Warzynski, A. Grow, and R.B. Poepfel: Appl. Supercond., **2** (1994) 401.
- [8] K. Tachakawa, T. Watanabe, T. Inoue, and K. Shirasu: Jpn. Appl. Phys., **30** (1991) 639.
- [9] K. Tachakawa, T. Inoue K. Zama, and Y. Hikichi: Supercond. & Technol., **5** (1992) 386.
- [10] Y. Yamada, F. Yamashita, K. Wada, and K. Tachikawa: J. Japan Inst. Metals, **61** (1997) 836.
- [11] T. Bernecki: Thermal Spray Technology. ASM Intern., (1992) 186.