



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 5, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.5.181>

플라즈마 용사 BSCCO(Bismuth Strontium Calcium Copper Oxide) 초전도 피막의 접합 특성

박정식^a, 조창은^b, 고영봉^c, 박광순^d, 박경채^{a*}

^a경북대학교 금속신소재공학과, ^bLG전선(주) 중앙연구소 산업특수연구그룹

^c한국화학융합시험연구원, ^d동양대학교 보석귀금속학과

Joining Characteristics of Plasma Sprayed BSCCO Superconducting Coatings

Jung-Sik Park^a, Chang-Eun Cho^b, Young-Bong Ko^c, Kwang-Soon Park^d,
Kyeung-Chae Park^{a*}

^aDept. of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

^bLG Cable & System Ltd, R&D Center, Industrial Specialty Research Group, Gunpo 435-831, Korea

^cKorea Testing & Research Institute (KTR), Seoul 150-038, Korea

^dDept. of Jewelry & Metals, Dongyang University, Yeongju 750-711, Korea

(Received October 1, 2013 ; revised October 14, 2013 ; accepted October 18, 2013)

Abstract

We performed plasma spraying for 2001 (Bi:Cu = 2:1), 0212 (Sr:Ca:Cu = 2:1:2) oxide powders. Bi₂Sr₂CaCu₂O_x (2212) superconductor has been prepared by PMP-AT (partial melting process-annealing treatment). The 2212 phase is synthesized between Sr-Ca-Cu oxide coating layer (0212) and Bi-Cu oxide coating layer (2001) by movement of partial melted Bi on 2001 layer and the diffusion reaction (Cu, Sr, Ca) after PMP-AT. There are two different coating layers on joining process. The one is ABAB coating layers and the other is BAAB coating layers by arrangement of 2001 (A), 0212 (B) layers. We performed heat treatment these two different coating layers processes under same PMP-AT conditions. We obtained Bi-2212 superconducting layers at each experimental condition, and the result of MPMS, the critical temperature was showed about 78 K. But the microstructure images and result of EDS as each experimental variable were showed about the qualitatively different Bi-2212 superconducting phases. We also deduced the generation mechanism of Bi-2212 superconducting layer as a result of these experimental data, microstructure images, EDS data and phase diagram.

Keywords : Plasma spray, BSCCO, Bi-2212, Superconductor, PMP-AT(Partial Melt Process-Annealing Treatment)

1. 서 론

산업의 고도화와 대형화로 인해 가혹한 부식환경 및 내열환경 등 복합적인 극한 환경에서도 재료의 높은 내구성과 안전성은 물론 경제성까지도 요구되었다¹⁾. 이에 대체에너지의 개발이나 신소재의 개발에 중점 투자하였으나 장시간의 연구기간과 고비용이라는 사태를 초래하였다. 이러한 제한적 상황에

서 가장 강력한 대안은 표면처리 기술이고, 용사 기술은 타 공정이 가지는 공정 환경의 제한성, 공정 자체가 유발하는 환경오염이 없는 매우 우수한 공정이며 모든 산업분야에 적용 가능한 기반 기술인 동시에 미래 지향적인 핵심기술이다.

플라즈마 용사법은 일반적으로 중심부의 온도가 14,000°C 이상되는 플라즈마 화염을 800 m/s 이상으로 분출시킬 수 있어 세라믹과 같은 고융점 물질에도 적용할 수 있으며, 모재를 비교적 저온으로 유지할 수 있을 뿐만 아니라 크기나 형상에 제약이

*Corresponding author. E-mail : kcpark@knu.ac.kr

없고 피복의 두께 제어가 용이하며 작업도 신속하다. 또한 분위기의 제한이 적고 대기 중에서도 쉽게 산화되지 않는 장점을 가지고 있으며, 모재와의 접합성이 양호하고 고강도의 두꺼운 코팅(50~500 μm)을 넓은 면적의 모재에 단시간에 형성시킬 수 있어 그 용도가 고품질이 요구되는 방향으로 확대되고 있다²⁾. 이러한 플라즈마 용사법은 다양한 소재를 이용함으로써 내식성, 내열성, 내마모성 등에서 우수한 효과를 발휘할 수 있는 가장 경제적인 기술이라고 할 수 있다³⁾. 하지만 내식성, 내열성, 내마모성 용사 피막에 대한 연구는 활발히 이루어진데 비해 초전도 및 전도성 피막과 같은 특수한 용도를 가지는 용사피막에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

고온 초전도체로써 Maeda 등⁴⁾이 Bi계 초전도체를 발견하였는데, Bi계 초전도체는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ 의 일반식으로 표시될 수 있다. $n=1$ 일 때 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ (2201)의 임계온도(T_c)는 20 K이고, $n=2$ 일 때 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (2212)의 T_c 가 85 K이고, $n=3$ 일 때 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223)의 T_c 가 110 K인 세 가지 상으로 크게 구분된다. 이들 중 Bi-2212상(약 78 K)은 Bi-2223상(약 110 K)에 비해 임계온도가 낮은 반면 임계전류밀도가 높게 나타나는 것으로 보고 되어 있다⁴⁾.

그러나 기존 Bi계 초전도체의 문제점은 Bi계 초전도체 물질의 대부분이 산화물이므로 제조 공정상 목적하는 형상으로 만들기 용이하지 못하다는 것이다. 또한 산화물 초전도 물질은 다성분계이므로 화학 조성의 불균일성이나 산소의 결손으로 인해 초전도 성능이 저하되는 문제점도 있다^{5,6)}. 기존의 고온 초전도 제조에 주로 활용된 방법은 Ag 파이프 안에 산화물을 충전시켜 인발 및 소결을 통해 제조하는 분말충진법이다⁷⁾. 하지만 이 분말충진법은 인발 및 소결 시 초전도 산화물이 손상되고 또 수축 변형으로 인해 초전도 특성이 매우 저하되는 단점이 있다⁸⁾. 이러한 단점을 보완하기 위해 복합 산화물 분말을 박막 형태로 제조하는 방법이 시도되고 있다⁹⁾. 하지만 PVD, CVD를 이용한 박막 증착법은 피막형성 속도가 느리기에 산업 적용이 어렵다.

본 논문에서는 Bi계 초전도체를 플라즈마 용사를 통해 제조하고자 한다. 더 나아가 이렇게 제조된 초전도 피막을 부분용융-폴림열처리(PMP-AT : Partial Melt Process-Annealing Treatment)를 통해 접합 후 접합부의 미세조직 및 조성분석, 초전도 특성을 관찰하고, 0212용사코팅층과 2001용사코팅층의 적층 순서를 달리하여 초전도상의 생성 메커니즘을 검토하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 사용 재료

모재는 탄소강을 사용하였다. 모재 표면의 산화 피막을 제거하고 용사 피막과의 접착력을 향상시키기 위해 블라스팅 처리하였고, 탈지처리와 이물질 제거를 위해 아세톤과 알코올로 초음파 세척하였다. 또 모재 표면의 산화물 확산을 방지하고, 부분용융-폴림열처리 시 건전한 Bi계 초전도상인 Bi-2212상 형성을 위해 얇은 Al_2O_3 층을 용사하였다.

2.2 복합분말 제조

2001, 0212 복합분말에 사용된 원료분말은 표 1에 나타내었다. 약칭으로 2001분말로 만든 용사피막을 A로 표기하며, 0212분말로 만든 용사피막을 B로 표기하였다. 각각의 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 분말은 분말 전문 제조회사인 Aldrich(USA) 제품을 사용하였고, 모든 원료 분말의 순도는 99.9% 이상이다. 이때 SrCO_3 , CaCO_3 내의 탄소를 제거하기 위해 850°C에서 12시간 하소하였다. 복합분말을 제조하기 위해 고체상태의 균일한 입자를 제조할 수 있는 볼 밀링법으로 제조하였다.

2.3 용사피막의 제조

용사피막의 제조는 Metco사(USA)의 9MB 플라즈마 용사 건을 사용하여 표 2의 용사조건으로 대기 중에서 실시하였고, Al_2O_3 피막, A(2001분말로 만든 용사피막), B(0212분말로 만든 용사피막) 모두 같

Table 1. Spray powders data for each layer

Layers	Materials	Size (μm)	Element ratio
2001(A)	Bi_2O_3 CuO	5-7 5-15	Bi:Cu = 2:1
0212(B)	SrCO_3 CaCO_3 CuO	10-15 10-15 5-15	Sr:Ca:Cu = 2:1:2

Table 2. Conditions of atmospheric plasma spray

Spray gun	METCO 9MB
Gas(Ar) flow (l/min)	38
Spray distance (mm)	90
Spray angle ($^\circ$)	90
Arc current (A)	500
Arc voltage (V)	50
Powder feed rate (g/min)	30
Carrier gas flow rate (l/min)	8
Coating thickness (μm)	200

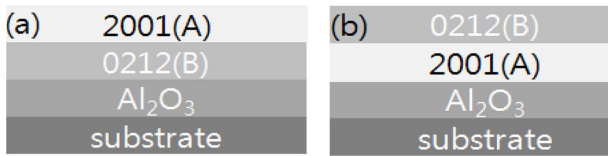


Fig. 1. Schematic diagram of two type coatings layers by plasma spray; (a) AB/Al₂O₃/substrate (b) BA/Al₂O₃/substrate.

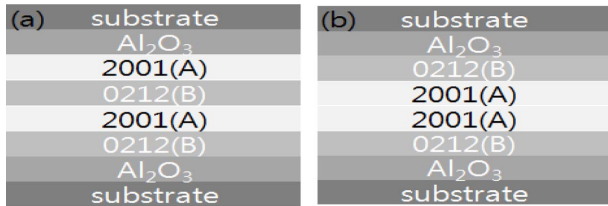


Fig. 2. Laminating plasma coating layers: (a) substrate/Al₂O₃/ABAB/Al₂O₃/substrate and (b) substrate/Al₂O₃/BAAB/Al₂O₃/substrate.

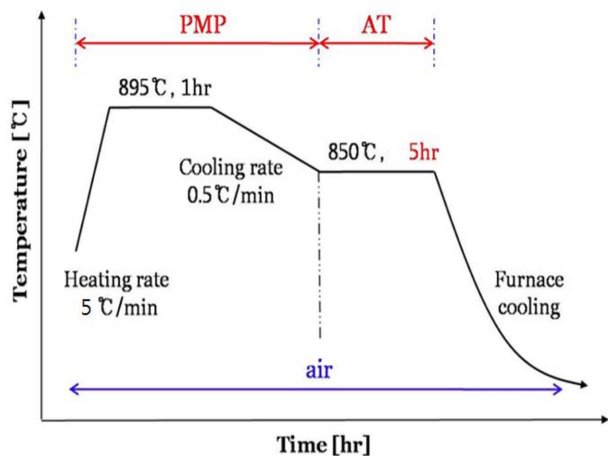


Fig. 3. Heat treatment schedule (PMP and AT).

은 조건을 적용하였다. 그림 1의 (a)는 AB/Al₂O₃/substrate 순으로 용사피막을 제조하였고, (b)는 BA/Al₂O₃/substrate 순으로 용사피막을 제조하였다.

2.4 열처리를 통한 용사피막의 접합 방법

플라즈마 용사 피막을 제작한 후 적층 조건에 따른 초전도층 특성 파악을 위해 그림 2의 (a)는 그림 1의 (a)와 (b)를 적층한 모식도이고, (b)는 그림 1의 (a)와 (a)를 적층한 모식도이다.

그림 3은 적층 후 확산 접합을 위한 부분용융-풀림열처리 조건을 나타내었다. 부분용융-풀림열처리의 목적은 A와 B간의 용융, 확산반응을 통해 Bi-2212 초전도 상을 형성하고, 초전도 피막 상호간의 접합을 이루기 위함이다. 부분용융열처리와 풀림열처리는 모두 대기 분위기에서 진행하였다.

2.5 조직관찰, 성분분석, 초전도 특성평가 방법

용사피막의 미세조직 관찰은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, 접합부의 단면 용사 피막의 성분분포를 확인하기 위해 에너지 분산 분광기(EDS)로 면분석을 행하였다. 복합용사 피막의 상분성을 위해 X-선회절분석기(XRD)를 이용했으며, Bi-2212 초전도 피막의 초전도 특성은 자성측정장치(MPMS: Magnetic Property Measurement System)를 이용하여 조사하였다. 단, 자기장을 인가하지 않고 ZFC (Zero Field Cooling : 0 Oe) 조건하에서 모멘트를 측정하고 임계온도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 복합 용사피막의 접합

그림 4는 substrate/Al₂O₃/ABAB/Al₂O₃/substrate 시편에서 부분용융-풀림열처리 후 ABAB로 적층된 부분의 단면 미세조직을 나타내었다. 크게 나누어 모재와 Al₂O₃가 혼재된 Fe, Al층, Bi가 다른 성분비해 많이 포함된 Bi-rich층, Cu가 다른 성분비해 많이 포함된 Cu-rich층, Bi-rich층과 Cu-rich층 사이의 Bi-2212층으로 구성되어 있었다. Cu-rich층의 두께는 약 200-300 μm로 다른 층에 비해 가장 두껍게 나타나고, Bi-rich층의 두께는 약 100 μm이며, 이 두 층 사이에 발달한 Bi-2212층의 두께 역시 약 100 μm이었다.

표 3은 각 용사복합피막층의 에너지 분산 분광기 성분분석 결과를 나타내었다. Al, Fe가 혼재된 층을 제외한 3개 층은 BSCCO 고온 산화물 초전도체를 구성하는 Bi, Sr, Ca, Cu로 구성되어 있으며, 각 층의 정성적인 비율은 조금씩 다르게 나타났지만 그림 4에서 보듯이 저배율에서도 포착될 정도로 층



Fig. 4. The cross-section SEM image of the ABAB coating layers out of substrate/Al₂O₃/ABAB/Al₂O₃/substrate plasma coating specimen after PMP-AT (5 hr) in air.

Table 3. EDS mapping for a, b, c, d coating layers of Fig. 4

Element	a coating layer		b coating layer		c coating layer		d coating layer	
	at%	ratio	at%	ratio	at%	ratio	at%	ratio
Bi	5.47	2-3	9.73	2	22.66	8	-	-
Sr	3.53	2	8.56	2	12.45	4	-	-
Ca	1.25	1	3.80	1	2.23	1	-	-
Cu	24.39	5-7	10.28	2	5.29	2	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	7.43	-
Fe	-	-	-	-	-	-	34.49	-
O	65.36	-	67.63	-	57.37	-	58.08	-

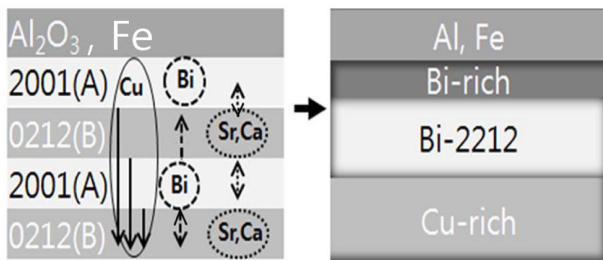


Fig. 5. Schematic diagram of superconductor Bi-2212 phase's generation mechanism of ABAB coating layers by PMP-AT (5 hr) in air.

간의 나뉘미 비교적 뚜렷하게 나타났다.

Cu-rich층과 Bi-rich층은 모두 초전도상이 아니며, 실제로 얻을 수 있는 초전도 층은 Bi-2212층이 전부이다. Bi-2212층의 미세조직은 다른 두 층에 비해 기공의 비율이 낮고 미세조직이 치밀하게 나타났다.

그림 5는 substrate/Al₂O₃/ABAB/Al₂O₃/substrate 시편에서 부분용융-풀림열처리 후 ABAB로 적층된 내부의 성분들이 어떻게 이동하며, 어떤 형태로 초전도상을 만들어 내는가를 간략히 도식화한 모식도이다.

부분용융열처리 온도인 895°C에서는 2001층에서 Bi₂O₃가 용융상태가 된다. 용융상태의 Bi₂O₃는 다공질 용사층 사이로 스며들고 0212층과 반응하여 초전도 Bi-2212상을 만들게 된다. 또한 CuO는 이들 성분 중에서 확산속도가 빠른 편에 속하는데 부분용융열처리 과정에서 빠르게 스며들어 풀림열처리인 850°C에서 상당히 넓은 영역을 차지하는 Cu-rich 영역을 이룬다. 또한 2001과 0212의 계면에서 Sr, Ca, Cu 성분의 확산이 일어나 Bi-2212상이 형성될 것으로 사료된다. 이는 부분용융열처리 공정을 통해 대략적으로 나뉘어진 Bi-rich, Cu-rich, Bi-2212 층은 풀림 열처리를 거치면서 더 확실히 나뉘어 정렬된 것으로 추정된다.

그림 6은 substrate/Al₂O₃/BAAB/Al₂O₃/substrate 시

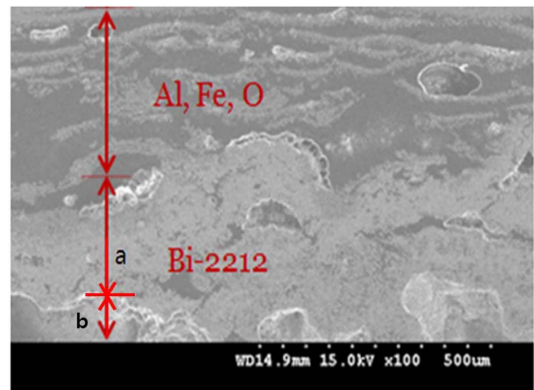


Fig. 6. The cross-section SEM image of the BAAB coating layers out of substrate/Al₂O₃/BAAB/Al₂O₃/substrate plasma coating specimen after PMP-AT (5 hr) in air.

편에서 부분용융-풀림열처리 후 BAAB로 적층된 부분의 단면 미세조직을 나타내었다.

ABAB 적층 후 열처리 시편에서도 Fe와 Al이 혼재된 층이 동일하게 나타났다. ABAB 적층 후 열처리 시편의 Fe, Al 혼재 층은 비교적 치밀하였지만, BAAB 적층 후 열처리 시편의 Al, Fe, O의 복합 산화물 층은 두께가 전체적으로 두껍지만 혼재층의 형태가 수 μm 정도의 얇은 복층 형태로 이루어진 것을 알 수 있었다. 이는 부분용융-풀림열처리를 통해 모재와 Bi-2212층 사이에 틈이 발생했다는 것을 알 수 있다.

또한 Bi-2212층 두께는 약 200 μm로 BAAB 적층한 시편이 ABAB 적층한 시편보다 두 배 이상이었다.

표 4는 Bi-2212층의 에너지 분산 분광기 성분분석 결과를 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 a층은 BSCCO 고온 산화물 초전도체를 구성하는 Bi, Sr, Ca, Cu로 되어 있고, b층은 Cu 성분이 없고 Bi가 다량 함유된 초전도성이 없는 층으로 되어 있다.

그림 7은 substrate/Al₂O₃/BAAB/Al₂O₃/substrate 시편에서 부분용융-풀림열처리 후 BAAB로 적층된

Table 4. EDS mapping for a, b coating layer of Fig. 6

Element	Bi		Sr		Ca		Cu	
	at%	ratio	at%	ratio	at%	ratio	at%	ratio
a coating layer	8.35	2-3	5.11	2	2.41	1	6.45	2
b coating layer	9.87	5	6.39	3	1.78	1	-	-

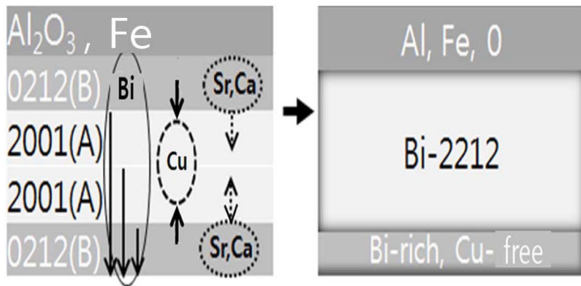


Fig. 7. Schematic diagram of superconductor Bi-based 2212 phase's generation mechanism of BAAB coating layers by PMP-AT (5 hr) in air.

내부의 성분들이 어떻게 이동하며, 어떤 형태로 초전도상을 만들어 내는가를 간략히 도식화한 모식도이다.

부분용융열처리 온도인 895°C에서는 ABAB로 적층된 시편과 마찬가지로 Bi₂O₃가 용융상태가 된다. 하지만 중앙에 2001층이 겹쳐 있기 때문에 Bi₂O₃가 용융됨에 따라 상부 모재의 하층에 의해 0212층이 내려앉게 된다. 따라서 용사층 전반에 걸쳐 Sr, Ca, Cu 성분의 확산과 더불어 반응이 일어나 두꺼운 초전도 Bi-2212층이 생성된다. 하지만 부분용융열처리 의해 Bi가 용융될 때 미처 빠져나가지 못한 공기들이 Bi-2212층 생성 이후에도 용사층 내부에 남아 풀림열처리 이후에도 Bi-2212층 아래 위로 기공이 존재하게 된다. 따라서 Bi-2212층 하단에 Bi 함량이 많은 영역을 존재하고, 용사층 전체가 하부로 내려앉았기에 Bi-2212층 윗부분은 수십 마이크로 정도의 틈이 발생한 것으로 추정된다.

3.4 초전도 특성

그림 8은 Bi-2212층의 자기특성을 측정하고자 Bi-2212층이 두겹게 형성된 BAAB 적층 시편으로 부분 용융-풀림열처리 후 측정한 그래프이다.

자기모멘트는 물질의 자성의 세기를 나타내는데 물질이 임계온도에 도달해 초전도 특성을 띠게 될 경우 완전반자성체가 되고 급격하게 하강되는 현상이 일어난다. 자성측정장치를 이용해 용사복합피막인 Bi-2212층의 자기모멘트를 측정된 결과 초전도 Bi-2212상의 임계온도인 약 78 K 부근에서 급격히 하강하는 그래프가 나타났다.

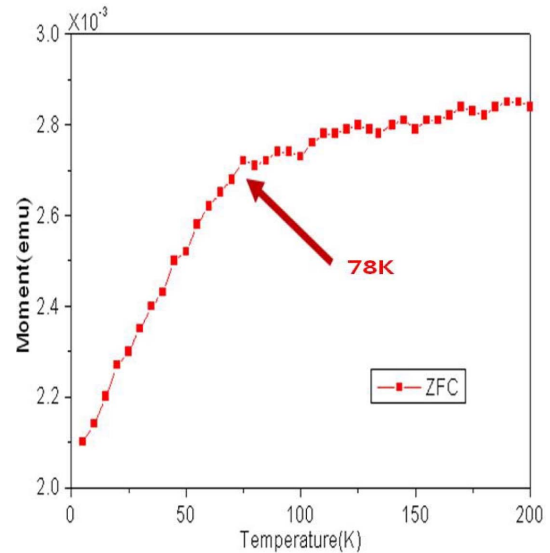


Fig. 8. The ZFC magnetic moment of BAAB coating layers by MPMS.

4. 결 론

본 연구에서는 불 밀링 제조된 2001 및 0212의 복합 용사 분말을 모재에 0212/2001/Al₂O₃층과 2001/0212/Al₂O₃층 두가지 형태로 플라즈마 용사하였다. 이를 이용해 2001(A)과 0212(B) 피막을 ABAB, BAAB로 적층한 후 부분용융-풀림열처리를 통해 접합하고 초전도 피막을 제조하였다. 이리하여 용사 피막의 미세조직 특성, 초전도 특성, 초전도상의 생성 메커니즘을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bi:Cu = 2:1(A), Sr:Ca:Cu = 2:1:2(B)의 복합용사 분말을 플라즈마 용사하여 만들어낸 시편을 각각 ABAB, BAAB로 적층한 후 부분용융-풀림열처리 한 결과, 서로 다른 형태의 층상 조직이 생성되었지만, 두 경우 모두 Bi-2212 초전도 상이 형성되었다.

2. ABAB, BAAB로 적층한 후 부분용융-풀림열처리 한 결과, ABAB 적층한 경우 Bi-2212층의 두께는 약 100 μm였고, BAAB 적층한 경우는 Bi-2212층이 약 200 μm였다.

3. 용사피막의 접합부 미세조직, 성분분석 결과를 종합하여 검토해 본 결과, 초전도 Bi-2212층의 생성 메커니즘은 부분용융열처리로 통해 2001층에서

Bi_2O_3 는 용융상태가 되고, 용융상태의 Bi_2O_3 는 다공질 용사층 사이로 스며들고 풀립열처리를 거치면서 더 광범위하게 확산된 것으로 사료된다.

4. 자성측정장치를 이용해 초전도 특성을 측정한 결과, Bi-2212상의 임계온도인 78 K 부근에서 자기모멘트가 급격히 하강하였다. 이를 통하여 초전도상이 생성됨을 확인할 수 있었다.

References

1. M.-S. Han, M.-S. Kim, S.-K. Jang, S.-J. Kim, J. Korean Inst. Surf. Eng., 45 (2012) 264.
2. I.-H. Oh, H.-S. Kim, S.-S. Kim, J. Korean Inst. Surf. Eng., 27 (1994) 134.
3. S. Safai, H. Herman, Treatise on Mater. Sci. Tec., 20 (1981) 183.
4. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. Appl. Phys., 27 (1988) 209.
5. Merchant, J. S. Luo, S. N. Maroni, G. N. Riley W. L. Carter, Appl. Supercond., 2 (1994) 217.
6. M. Mansori, P. Satre, M. Roubin, G. Vacquier, P. Strobel, A. Sebaoun, Physica C, 235-230 (1994) 331.
7. Y. Yamada, B. Oberst, R. Fliger, Supercond. Sci. Technol., 4 (1991) 165.
8. J. Joo, J. P. Singh, T. Warzynski, A. Grow, R. B. Poeppel, Appl. Supercond., 2 (1994) 401.
9. E. Georgiopoulou, A. Tsetsekou, J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 2779.