

열처리 온도 및 분위기 변화에 따른 Bi-2223 초전도 선재에서의 특성변화

superconducting properties of Bi-2223 tapes with various heat treatment condition

하동우, 이동훈, 하홍수, 오상수, 김홍대, 양주생, 윤진국, 최정규, 권영길, 류강식
(D. W. Ha, D. H. Lee, H. S. Ha, S. S. Oh, H. D. Kim, J. S. Yang, J. K. Youn, J. K. Choi, Y. K. Kwon, K. S. Ryu)

Abstract

A lot of efforts have been focused on the optimization of PIT parameters for Bi-2223/Ag wire. In this paper, initial annealing of Bi-2223/Ag wire to transform Bi-2212 orthorhombic from Bi-2212 tetragonal precursor was investigated. This initial annealing step at low oxygen partial pressure were to transform Bi-2212 orthorhombic structure and to reduce the formation of second phases at superconducting wire. However Bi-2223 Phases were appeared at higher annealing temperature. Critical currents(J_c) of Bi-2223/Ag tapes were sintered at low oxygen partial pressure were higher than that of the wires sintered at atmosphere condition. In order to investigate the effect of rolling reduction ratio, Bi-2223/Ag HTS tapes were rolled with different reduction ratio. There were no clear difference of J_c and filaments shape with various rolling reduction ratio.

Key Words : Bi-2223/Ag HTS tapes, tetragonal, orthorhombic, reduction ratio, heat-treatment

1. 서 론

PIT 공정에 의한 Bi-2223 초전도 선재 제조에 있어 전조분말은 Bi-2212 상이 주성분으로 구성되어 있다. Bi-2223선재는 열처리에 의해 Bi-2212 초전도상과 Ca_2PbO_4 , CuO , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ 상으로 이루어진 전구체 분말의 고상반응에 의하여 만들어지며 반응과정에서 많은 공극과 불순물상이 존재하는 것이 관찰된다. 따라서 가공된 선재 내부의 초전도 선재를 열처리에 의해 Bi-2223 상으로 반응시킬 때 얼마나 높은 비율의 Bi-2223 상을 얻을

수 있는지, 그리고 결정입계에서의 불순물 상을 줄여 입자간 결합력을 개선하고, 또한 결정립의 배향성을 향상시킴으로 초전도 선에서의 임계전류 I_c 값을 높일 수가 있다[1,2].

Bi-2223상은 열처리시 생성속도가 매우 느리고, 좁은 온도 영역에서만 일어나기 때문에 상 생성이 용이하지 않고, 또한 열처리 공정에서 2차상 즉, 2201, 2212, 3221, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$, Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 , CuO 등이 형성될 수 있으며, 이들은 전류제한 요소로 작용한다고 보고되고 있다.[3,4] 따라서 열처리 과정에서 이러한 2차상들의 생성을 억제하는 것이 임계전류의 특성에 중요한 요인으로 작용한다. 또한 전조분말의 Bi-2212의 결정 구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시킨 다음 가공을 하여 입자배열 및 임계전류 특성을 향상시켰다는 보고가 있다[5].

한국전기연구원
(창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1696
E-mail : dwha@keri.re.kr)

본 연구에서는 Bi-2223상 생성 열처리 이전인 가공 도중에 열처리를 하여 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시켰으며, 이후의 가공 및 소결 열처리를 통하여 초전도 특성의 변화를 관찰하였으며 미세 조직과 임계전류와의 관계를 조사하였다.

2. 실험

조성이 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 인 하소분말을 분말을 은(Ag) 튜브에 충전한 다음 인발하여 육각필라멘트 형상의 단심 선을 제조하였다. 단심 선 55 개를 필라멘트로 하여 은 튜브에 적층 후 다시 인발, 압연하여 선재를 제조하였다. 이때 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시키기 위해 760 ~ 820 °C의 범위에서 열처리를 행하였다. 또한 초전도 선재의 필라멘트의 가공성을 분석하기 위하여 압연율을 달리하면서 가공하였다.

열처리는 대기중 그리고 저산소 분위기의 2가지 분위기로 실시하였으며, 820 ~ 840 °C의 온도 범위에서 소결 열처리를 2 회에 걸쳐 수행하였다. 가공 도중 열처리가 선재의 초전도 특성에 미치는 효과를 비교하기 위하여 열처리 전의 시편을 함께 준비하였다.

초전도 선재의 임계전류는 77K, $1\mu\text{V}/\text{Cm}$ 전압 기준으로 4단자 법으로 측정하였다. Bi-2212 전조 분말 및 열처리 후 Bi-2223 초전도체의 조성 분석을 위해 XRD를 사용하였으며 또한 초전도 필라멘트에 2차상이 존재하지도 조사하였다. 또한 임계전류 특성과 단면형상과의 관계를 알아보기 위하여 SEM 및 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리에 의한 Bi-2212 상의 변화를 조사하기 위하여 가공도중 760°C, 저산소 분위기에서 열처리를 한 후 이때의 변화를 XRD로 분석하여 그림 1에 나타내었다. 열처리 전의 시료에서는 Ca_2PbO_4 상의 피크($2\theta=17.7^\circ$, CP로 표시)이 나타난 것을 볼 수 있었으며, 열처리 후에는 이 피크의 강도가 거의 사라졌음을 확인할 수가 있었다. 또한 Bi-2212의 orthorhombic 구조와 관련이 있는 25° , 29° , 35° 부근의 피크의 강도가 상대적으로 증가하였음을 나타내고 있다. 즉 tetragonal 구조에서는 이들 피크가 다른 피크들과의 비교에서 큰 차이가 없지만 orthorhombic 구조에서는 이들 피크의 강도가 다른 피크에 비해 상대적으로 크게 나타나게 된다. 그림 1의 결과는 Bi-2212의 결정구조가

tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 나타내고 있다. 또한 Ca_2PbO_4 피크의 감소 외에 다른 제2상 피크의 감소도 진행되었음을 알 수가 있었다.

또한 Bi-2212의 결정구조를 변화시키기 위한 열처리의 온도를 변화시키면서 조직의 변화를 분석하였다. 즉 760°C로부터 820°C 사이에서의 온도 변화에 따른 XRD 패턴의 변화를 그림 2에서 보이고 있다. 45° 부근의 피크는 XRD 시료 홀더로 사용한 Si 단결정의 피크였다. 790°C에서 열처리 한 시료의 경우, Bi-2212의 orthorhombic 결정에서 나타나는 피크가 더욱 크게 증가함을 알 수 있었다. 하지만 그림 1에서처럼 760°C에서의 열처리에서는 Bi-2223 피크가 나타나지 않았으나 790°C의 열처리 온도에서는 Bi-2223 피크(↓)가 나타나기 시작하여 온도가 높아질수록 강도가 증가하였다. PIT 공정의 열처리과정에서 Bi-2212가 주상인 전구체 분말이 Bi-2223 초전도상으로 변하면서 많은 불순물 상들이 생성되는 것을 고려할 때, 열처리 동안 Bi-2223 상의 생성은 계속 이어지는 가공과정 동안 어떠한 영향을 미칠 것인지에 대해 조사할 필요가 있었다.

그림 3은 Bi-2212 orthorhombic 처리를 한 선재의 소결 열처리 후의 임계전류 특성을 나타내고 있다. 열처리동안 분위기는 저산소 분위와 대기 중 - 2 가지로 조절하였다. 또한 선재를 압연할 때 압연율을 10, 60, 80%로 달리하였을 때의 결과도 함께 나타내었다. 공기중에 비해 저산소 분위기에서

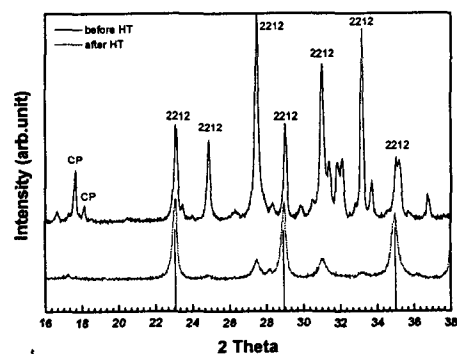


그림 1. 가공도중 열처리한 초전도 선에서의 Bi-2212 결정구조 분석을 위한 XRD 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of precursor powder before and after annealed.

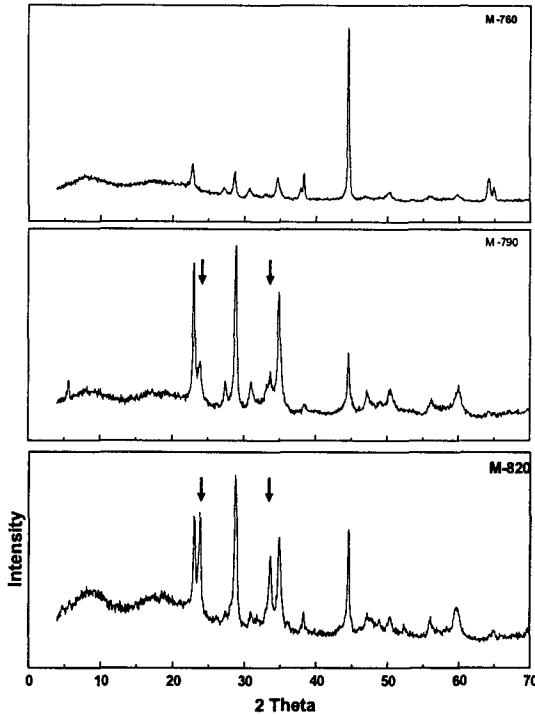


그림 2. 가공도중 열처리 온도에 따른 초전도 선에서의 XRD 패턴.
 Fig. 2. X-ray diffraction pattern of precursor powder after annealed at various temperature.

의 임계전류밀도(Je)는 매우 낮았다. 알려진 것처럼 저 산소 분위기는 Bi-2223 생성 반응을 촉진시키고 Bi-2223 상이 안정한 영역이 더욱 공기중에 비해 넓다는 것을 나타내는 것이었다. 물론 공기중에서의 열처리 온도 및 시간에 대해 적절한 조건을 찾을 필요는 있었다. 반면에 압연율에 따른 Je의 변화는 그다지 크게 나타나지 않았다. 공기중 또는 저산소 분위기 모두에서 비슷한 경향을 나타내었으며 저산소 분위기의 경우 압연율 증가에 따라 Je 값이 약간 증가하는 것으로 나타났으나 그다지 큰 차이는 보이지 않았다. 압연율과 관련하여 30% 이하로 작은 경우 필라멘트의 균일한 가공에 의해 더 높은 임계전류를 갖는다는 의견과[6] 압연율을 80% 정도로 높여 가공을 하면 초전도 결정립의 배향성이 우수하여 더 높은 임계전류를 갖는다는 보고가 있었다[7]. 본 실험에서는 압연율을 달리 하였을 때 임계전류 특성에 미치는 영향은 그다지 크지 않은 결과를 나타내었다. 따라서 기계

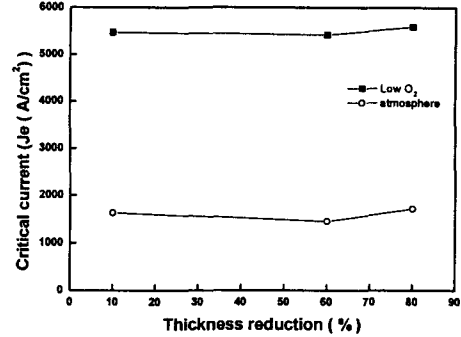


그림 3. Bi-2223/Ag 테이프의 임계전류 특성.
 Fig. 3. Critical Current properties of Bi-2223/Ag tapes.

적인 가공 조건보다는 열처리 조건이 초전도의 특성 향상에 더욱 중요하다는 것을 유추할 수 있었다.

그림 4에서는 공기 및 저산소 분위기에서 열처리한 테이프의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 두 도체의 Je 값은 크게 차이가 났지만 XRD 패턴의 차이는 그다지 크게 나타나지 않았다. 그림에서 주 피크보다는 백그라운드 부근의 강도가 낮은 피크에 주목할 필요가 있었다. Bi-2223 생성 반응에서 잔존하던 제2상 및 불순물이 XRD 패턴에서는 그다지 뚜렷하게 나타나지 않았으나 결정 입계에 잔류하여 전류의 흐름을 방해하는 것이 특성을 감소시키는 주원인으로 생각되었다. 따라서 불순물을 거의 남기지 않고 Bi-2223 상으로 반응시킬 수 있는 열처리 공정의 확립이 중요하다고 판단하였다.

그림 5에서는 압연율을 달리하여 가공한 테이프의 단면을 보이고 있다. 사진은 도체 단면에서 중심 부분을 나타내고 있다. 압연율이 높을수록 테이프의 폭은 증가하였으나, 초전도 필라멘트의 형상은 그다지 큰 차이는 보이지 않았다. 10% 압연율로 가공한 선재에서의 필라멘트가 가장 균일한 형태를 보였으나 큰 차이는 없었다. 이러한 결과는 물러의 상태, 압연 속도 등의 조건에 어느 정도 주의를 하면서 압연 가공을 한다면 압연율에 따른 필라멘트의 가공에는 큰 차이를 가져오지는 않을 것으로 여겨지며, 이러한 변수가 큰 영향을 미치지 않는다는 점은 아직도 Bi-2223 테이프에서의 열처리에 따른 반응, 공정 분야에서 아직도 개선의 여지는 많다는 것을 암시하는 것이기도 하였다.

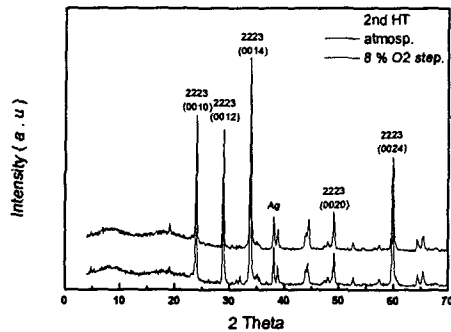


그림 4. 열처리 분위기에 따른 초전도 선에서의 XRD 패턴.

Fig. 4. X-ray pattern of After heat treatment by atmosphere & low oxygen partial pressure.

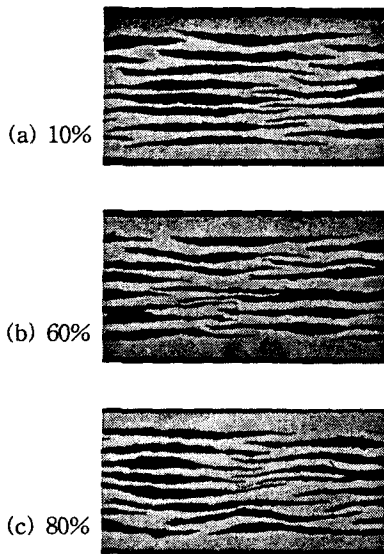


그림 5. Bi-2223/Ag 테이프의 압연율에 따른 초전도 선 단면에서의 필라멘트의 형상.

Fig. 5. Cross-section of difference drawing 1.2mm, 1.0mm after rolling Bi-2223/Ag HTS tapes.

4. 결론

가공 도중에 저산소 분위기, 760℃에서 열처리를 하여 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 확인하였다. 이

때 열처리 온도가 높을수록 Bi-2223 상도 함께 생성됨을 분석하였다. 또한 Ca_2PbO_4 피크의 감소 외에 다른 제2상 피크의 감소도 진행되었다.

압연율이 Je 값에 미치는 영향은 그다지 크지 않았으며, 공기중보다는 저산소 분위기에서의 열처리에서 더 높은 Je 값을 얻을 수 있었다.

감사의 글

“본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

참고 문헌

- [1] W. G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 291, 1-7 (1997).
- [2] J. Horvat, Y. C. Guo, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 300, 43-48 (1998).
- [3] Hua Deng, Peiwen Hua, Wenquan Wang, Cheng Dong, Hong Chen, Fei Wu, Xiaohua Wang, Yiru Zhou, Guansen Yuan Physica C 339, 181-194 (2000).
- [4] Y. C. Guo, J. Horvat, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 300, 38-42 (1998).
- [5] Rupich et al., United States Patent, US 6295716 B1 (2001)
- [6] Z. Han, P. Skov-Hansen and T. Freltoft, Supercond. Sci & Technol, 10(1997)371
- [7] Li et al. United States Patent, US 6247224 B1 (2001)