

분말의 분쇄 조건이 Ag/Bi-2223 초전도 선재의 상전이와 임계 전류 밀도에 미치는 영향

김원주 · 유재근 · 이희균 · 홍계원

한국원자력연구소, 초전도체 연구실

Influence of Milling Condition on the Phase Formation and Jc of Ag/Bi-2223 Superconducting Tapes

Weon-Ju Kim, Jae-Keun You, Hee-Gyoun Lee and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory

Korea Atomic Energy Research Institute, Yusong, Taejeon 305-353

(1996년 11월 6일 받음, 1997년 1월 11일 최종수정본 받음)

초 록 은 튜브에 장입되기 전의 초기 분말의 입자 크기가 Ag/Bi-2223 초전도 선재의 미세구조와 상전이, 임계 전류 밀도에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 분말의 입자 크기는 하소 분말을 볼밀을 이용하여 0-48 시간 동안 분쇄하여 조절하였다. 열처리 후 최종 초전도 선재의 전기적 성질은 초기 분말의 입자 크기에 의해 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며 분말의 분쇄에 의한 반응성의 증가에 의해 열처리시 2223 상으로의 상전이가 빠르게 일어났고 이차상의 크기와 분율이 감소된 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러나 과도한 분쇄는 분말의 비정질화를 유발하여 2223 상으로의 전이를 방해함으로써 선재의 임계 전류 밀도를 감소시키는 결과를 나타내었다.

Abstract The effects of the particle size of precursor powder on the microstructure and Jc of Ag-sheathed Bi-2223 tapes were investigated. The calcined powder with overall composition of $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_x$ was milled for various times using planetary ball mill. The transport property of the tapes were found to depend strongly on the particle size of the precursor powder. Enhanced reactivity of the milled powder facilitated the formation of 2223 phase and resulted in an increase of Jc. Excessive milling, however, led to the amorphisation of the powder and degraded the electrical property of the tapes.

1. 서 론

Bi 계 초전도 선재가 발견된 이후 높은 임계온도 (Tc)와 임계 전류 밀도 (Jc)를 갖는 선재에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다^{1,2)}. 이러한 고온초전도 산화물 선재는 고자장의 자석, 송전선, 전류 인입선(current lead), 모선(busbar) 및 변압기, 초전도 한류기 등 매우 다양한 응용 분야를 갖고 있다. 그러나 현재까지 보고되고 있는 Ag/Bi-2223계 초전도 선재의 임계 전류 밀도 결과들은 실제 산업체에서의 응용에 요구되는 값에 미치지 못하는 결과를 보여주고 있다. 그러나 단결정 Bi-2223 박막의 경우 3×10^6 A/cm² 정도의 임계 전류 밀도가 보고된 바 있으며³⁾ 선재의 가장자리 또는 은과의 계면에서의 임계 전류 밀도가 선재의 중심부에 비해 2-3배 높은 결과도 보고되고 있다⁴⁻⁶⁾. Grasso 등은⁴⁾ 선재를 가장자리부터 중심부까지 차례로 절단하여 Jc를 측정한 결과 중심부에서는 18,000 A/cm², 가장자리에서는 46,000 A/cm²의 Jc를 나타내었다. 이들은 압연 공정중 선재의 가장자리에 더 많은 압축응

력이 가해지고 이차상의 양이 중심부에 비해 더 적기 때문인 것으로 해석하였다. Larbalestier 등은⁵⁾ 은과의 계면에 가까운 쪽에서 2223 상으로의 전이가 더 완전하게 일어나고 2223 입자의 배향성이 우수하여 선재 가장자리의 Jc가 평균값에 비해 5배 이상 높다는 결과를 보고한 바 있다. 또한 Lelovic 등은⁶⁾ 선재를 두께별로 절단하여 Jc를 측정한 결과 계면 쪽으로부터 약 10 μm 두께의 얇은 초전도 층에서 1.1×10^5 A/cm²의 매우 높은 Jc를 나타내었다. 이러한 결과들은 선재의 미세구조를 잘 조절함으로써 현재까지 보고된 것보다 높은 임계 전류 밀도를 갖는 선재를 제조할 수 있음을 의미한다. 선재의 임계 전류 밀도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서는 2223 상의 순도와 입자 배향성(texture), 2223 입자간의 연결성(connectivity), 이차상의 양과 크기 등을 들 수 있는데 이러한 미세구조적인 인자들은 분말에서 열처리, 가공 공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들에 의해 복합적으로 영향받게 된다¹⁾. 특히 공정 초기 단계의 초전도 분말의 조성과 순도 및 화학적 균일성, 분말의 충전 밀도, 입도 및 입도 분포 등은 Bi-2223 선재의 최

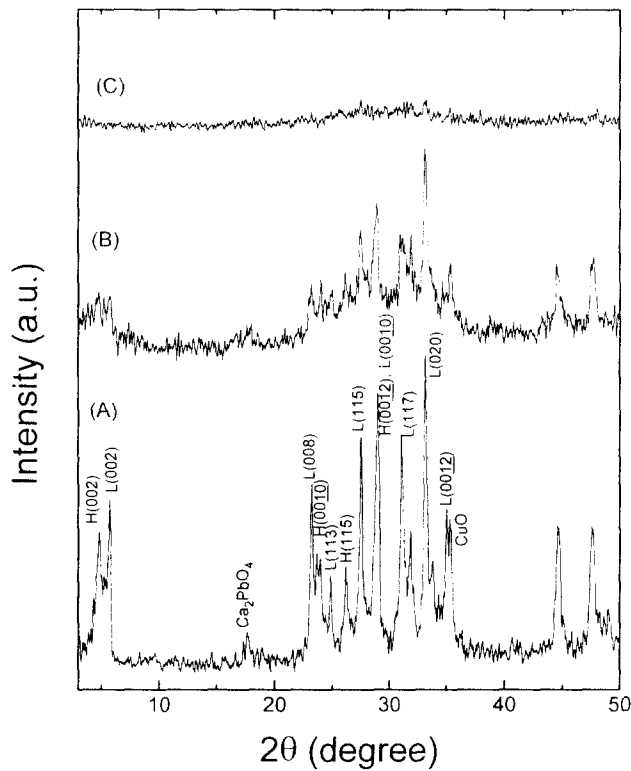


Fig. 1. XRD patterns of as-calcined (A), 16 h (B) and 48 h (C) milled powders.

중 임계 전류 밀도 특성을 좌우하는 결정적인 요소로 알려져 왔다.

본 연구에서는 하소 분말을 볼밀(planetary ball mill)을 이용하여 분쇄하고 분말의 크기 감소가 선재의 초전도상 변화 양상과 미세구조, 전기적 성질에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다. 일반적으로 분말의 크기가 작아지면 열처리 공정시 물질의 확산속도가 증가되고 초가소성 변형에 의해 선재의 물성 향상을 기대할 수 있다¹⁾. 따라서 균일하고도 높은 성형밀도를 지니는 하소 분말을 은 튜브에 충전시키기 위해서는 하소 분말을 미세하게 하여 충전시킬 필요가 있다. 또한 이렇게 함으로써 선재의 전기적 성질에 악영향을 미치는 이차상의 크기를 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 2223 입자의 배향성을 증진시킬 수 있으며 반응성의 향상에 의해 2223상으로의 전이가 빠르게 일어날 수 있을 것으로 예상된다.

2. 실험 방법

선재의 최종조성이 $Bi_{1.5}Pb_{0.4}Sr_{0.4}Ca_{0.2}Cu_{3.6}O_x$ 가 되도록 Bi_2O_3 , PbO , $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO 등의 산화물 분말을 칭량 후 혼합하였다. 분말의 혼합은 에탄올을 매질로 하여 ZrO_2 볼로 24시간 동안 행하였다. 혼합된 분말을 건조 후 $700^\circ C$ 에서 12시간, $800^\circ C$ 에서 8시간, $855^\circ C$ 에서 8시간 동안 3단계 하소를 행하였으며 이 때 각 하소 공정 후 1시간 동안 분쇄기를 사용하여 혼합 및 분쇄를 실시하였다. 이렇게 얻어진 하소 분말을 볼밀을 이용하여 0-48시간 동

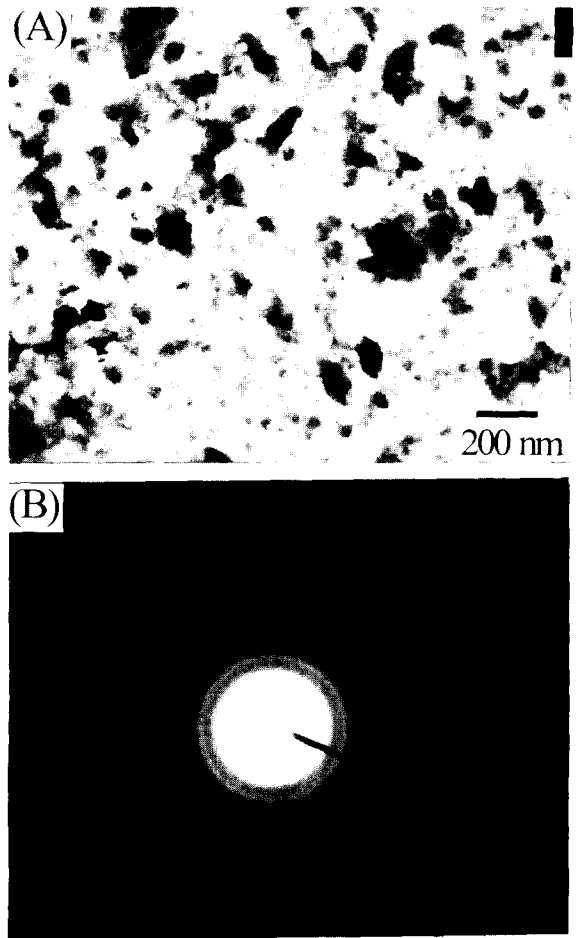


Fig. 2. TEM micrograph (A) and diffraction pattern (B) of 48 h milled powder.

안 분쇄를 행하였다. 분쇄는 에탄올을 매질로 하고 직경 2mm의 ZrO_2 볼을 사용하였다. 분쇄 전후의 결정상의 변화를 X-선 회절 분석으로 관찰하였으며 입자 크기의 변화를 입도 분석기 및 주사 전자 현미경 또는 투과 전자 현미경으로 관찰하였다. 또 분쇄후 분말은 $738^\circ C$, 6 torr 의 산소 분위기 하에서 탈기(degassing) 처리를 행함으로써 탄소 오염을 최소화하였다.

얻어진 분말을 외경 6.4mm 내경 4.2mm 인 은 튜브에 장입하여 인발 및 압연을 행하였다. 은 튜브는 초전도 core의 불균일한 계면 (sausaging effect)을 방지하고자 대략 10% 내의 감소 범위에서 선재의 직경이 1mm가 될 때까지 인발하였다. 압연은 인발 시와 동일하게 감소율을 대략 두께 10% 범위 내에서 행하였다. 이렇게 제조된 최종 선재의 두께는 180 μm , 넓이는 2mm였다. 이 선재를 5cm의 길이로 절단한 후 $840^\circ C$ 공기 중에서 50시간 동안 열처리를 실시하였고 전기적 특성은 4단자법 (standard four point probe)에 의해 측정하였다. 또한 열처리 후의 선재의 초전도상의 변화를 XRD 를 통해 관찰하였으며 2223 상의 분율을 다음 식에 의해 계산하였다²⁾.

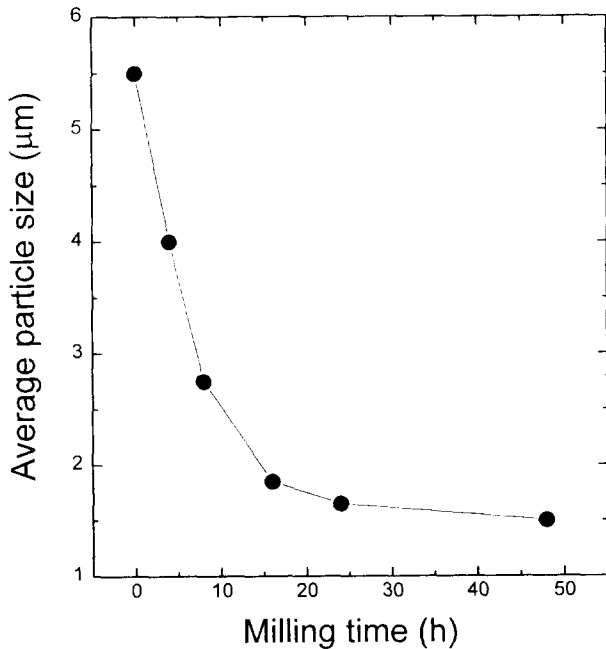


Fig 3. Average particle size of BSCCO powder as a function of milling time.

Volume fraction of 2223 (%)

$$= \frac{I_{110010}}{I_{1008} + I_{110010}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I_{1008} 은 2212 상의 (008) 면에 대한 X-선 회절 강도, I_{110010} 은 2223 상의 (0010) 면에 대한 X-선 회절 강도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

분말 특성

하소후 분말의 주된 결정상은 Fig. 1(A)에서 보는 바와 같이 2212 상이 주상이었고 약간의 2223 상과 Cu_2PbO_4 및 CuO 등이 이차상으로 존재하는 평균 입자 크기가 약 5.5 μm 인 분말이었다. 분쇄 시간이 증가됨에 따라 결정상들의 변화가 나타나는데 {001} 면에 해당되는 결정방위들이 다른 면에 비해 빠르게 X-선 회절 강도가 감소함을 알 수 있다. 이는 Bi 계의 결정구조상의 특징에 기인하는 것으로 Bi-O 층과 다른 Bi-O 층간의 결합이 약한 van der Waals 결합으로 이루어져 있어 {001} 면을 따라 쉽게 파괴가 일어나기 때문이다¹⁹. 분쇄 시간이 48시간까지 증가되면 대부분의 상들이 비정질화함을 Fig. 1(C)로부터 알 수 있다. Fig. 2는 48시간 동안 분쇄한 분말을 투과 전자 현미경으로 관찰한 미세구조와 회절 패턴을 나타낸 것이다. 분쇄 후의 분말은 100nm 이하의 미세한 입자들이 응집되어 있는 모양을 보이고 있으며 Fig. 2(B)의 회절 패턴으로부터 대부분 비정질상인 것으로 여겨지나 환 모양의 회절선이 나타나는 것으로 보아 극히 미세한 결정질 입자가 잔존하고 있음을 알 수 있다.

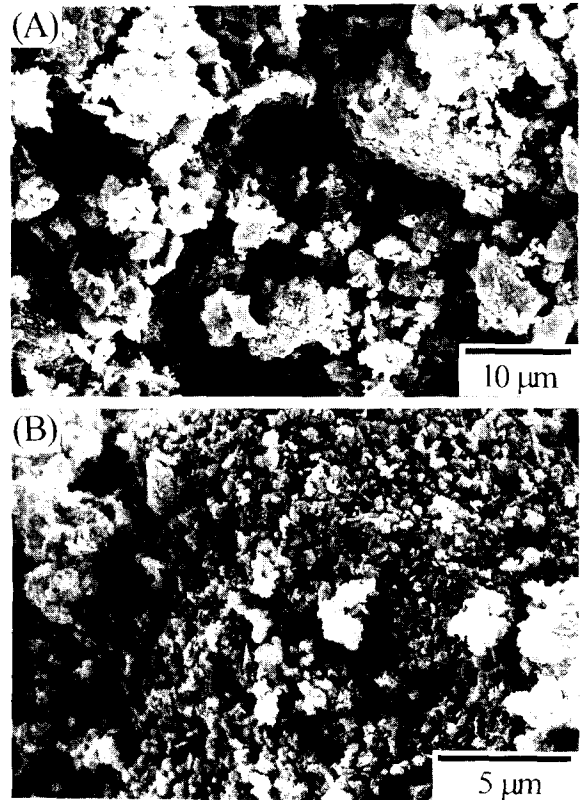


Fig. 4. SEM micrographs of as-calcined (A) and 24 h (B) milled powders.

Fig. 3은 분쇄시간에 따른 하소 분말의 입자 크기 변화를 나타낸 것으로 16시간 분쇄했을 경우 입자 크기가 5.5 μm 에서 1.8 μm 으로 크게 감소하였으며 이보다 분쇄 시간을 증가시켰을 경우 입자 크기는 큰 변화를 보이지 않았다. Fig. 4는 하소 후의 분말과 24시간 분쇄한 분말의 미세구조를 나타낸 것이다. 하소 후의 분말은 입자의 크기가 1~10 μm 로서 넓은 입도 분포를 보이고 있으나 분쇄한 후의 분말은 큰 입자들이 대부분 분쇄되어 1 μm 내외의 응집된 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있다.

일반적으로 유기 용매를 통한 분쇄는 탄소의 오염 증가를 가져와 고온상으로의 상전이를 방해하여 선재의 전기적 특성에 악영향을 준다²⁰. Seibt 등은²¹ Auger electron spectroscopy 분석을 통해 탄소가 2223 입자의 임계에 편석되어 선재의 임계 전류 밀도를 크게 감소시킨다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 탄소의 오염을 최소화하기 위해 감압하의 산소 분위기에서 하소 및 분쇄 후의 분말에 대해 탈기 처리를 행하였는데 그 결과 분쇄 시간에 관계없이 탄소의 양을 200 ppm 내외로 조절할 수 있었다.

선재 특성

분쇄후의 분말을 탈기 처리하고 은 튜브에 채워 최종 두께가 180 μm 인 선재를 제조하였다. Fig. 5는 열처리 전후의 선재의 미세구조를 나타낸 것이다. 하소후 분쇄를 행하지 않은 분말로 선재를 제조한 경우 열처리 전 (Fig. 5(A))에

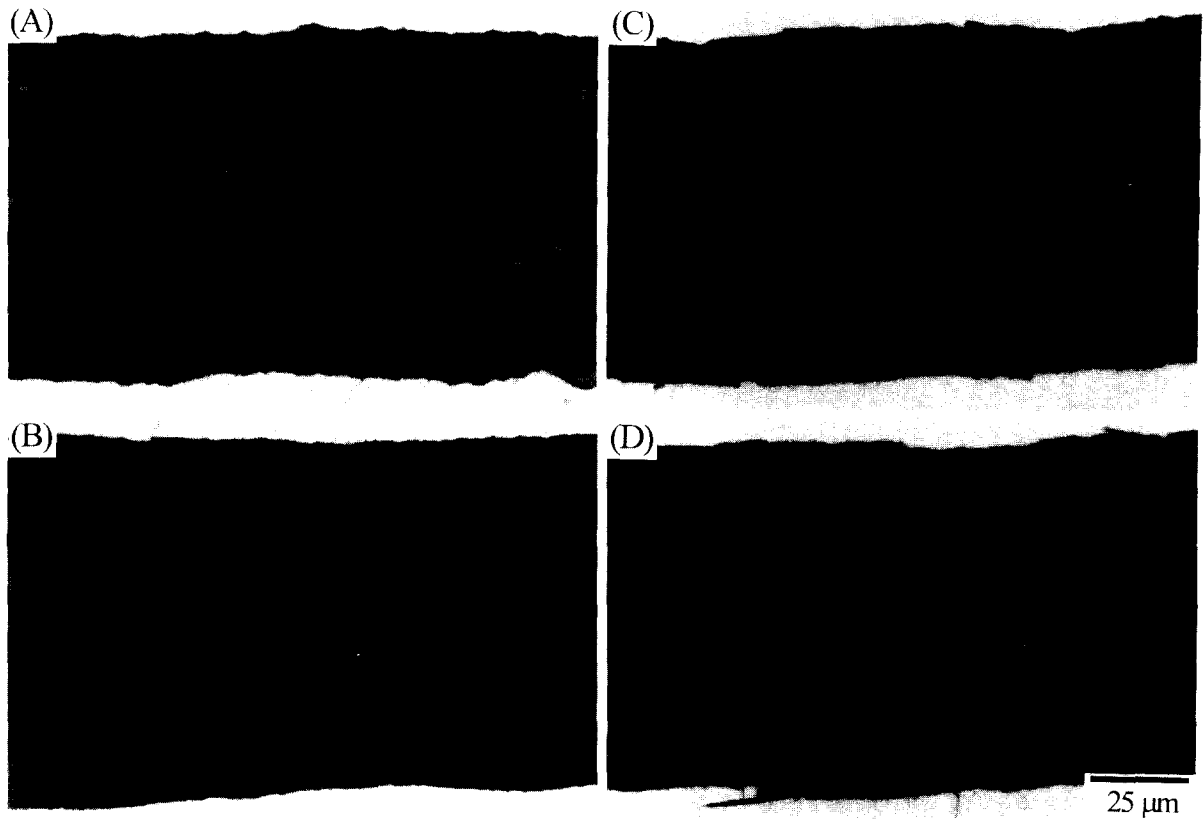


Fig. 5. Microstructures of Ag/Bi-2223 tapes before ((A), (B)) and after ((C), (D)) heat treatment at 840°C for 50 h; (A) and (C) : as-calcined, (B) and (D) : milled for 16 h.

는 10-20 μ m, 열처리 후 (Fig. 5(C))에는 20-30 μ m의 크기를 갖는 이차상들이 존재한다. 반면 16시간 동안 분쇄를 행한 경우에는 이차상들의 크기가 1-2 μ m 정도로 매우 균일하게 분포되어 있으며 열처리 후에도 이차상의 크기가 모두 10 μ m 이하로 균일하게 분포되어 있는 미세구조를 보인다. 일반적으로 이러한 이차상은 열처리 온도에서 액상을 형성함으로써 2223 상으로의 상전이를 촉진시키는 것으로 알려져 있는데 입자 크기가 큰 이차상의 존재는 물질이동에 필요한 확산거리를 증가시키는 결과를 가져오고 액상 형성이 용이하게 이루어지지 못함으로써 상전이를 방해한다. 또한 이차상 주변에서 2223 상의 배향을 방해하여 2223 입자간의 연결성을 떨어뜨림으로서 전기적 성질에 악영향을 미칠 것으로 여겨진다¹¹⁾. 또한 이차상의 불균일한 존재는 조성의 국부적인 불균일을 초래하여 고온상으로의 전이가 열역학적으로 불가능한 영역이 국부적으로 형성될 수 있다. 뿐만 아니라 Sato 등은¹²⁾ 이차상의 크기가 미세할 경우 선재의 기계적 가공 공정중 형성될 수 있는 균열을 억제할 수 있고 2223 상의 입성장을 증진시키며 입제간에 결합이 잘 이루어질 수 있을 것으로 예상하였다. Fig. 6은 선재를 840°C에서 50시간 동안 열처리한 후의 Jc결과와 이를 1 GPa의 압력으로 일축가압한 후 840°C에서 50시간 동안 다시 열처리한 후의 Jc결과를 나타낸 것이다. 분쇄 시간이 증가될수록, 즉 분말이 미세해질수록 높은 Jc를 나타내는데 분

쇄를 24시간 이상 과다하게 행할 경우 Jc값이 다시 감소함을 알 수 있다. 이와 같이 과다한 분쇄를 행할 경우 Jc가 오히려 감소하는 결과는 Fig. 1에서 나타난 바 있듯이 분쇄 시간이 길 경우 야기되는 분말의 비정질화에 의한 것으로 해석할 수 있다. Kanai 등의¹³⁾ 보고에 따르면 분말의 분쇄 과정에서 분말에 너무 많은 응력이 가해질 경우 고온상으로의 전이가 억제되며 실제로 본 연구에서도 분쇄 시간이 너무 길 경우 2212 상이 비교적 많이 잔존함을 확인하였다. 초전도 분말의 비정질화에 의한 선재 특성의 저하는 초기 분말에서 뿐만 아니라 선재의 기계적 가공 공정 중에도 나타날 수 있는 것으로 보고된 바 있는데 Hu 등은¹⁴⁾ 선재의 압연시 너무 많은 변형이 가해질 경우 선재 특성이 저하된다고 하였다. 일반적으로 선재의 열처리 전에 주요상으로 존재하는 2212 상의 배향성은 열처리 후의 2223 상의 배향성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 압연 공정중의 과도한 변형은 2212 상의 파괴와 비정질화를 유발하여 2223 상으로의 전이를 방해할 뿐만 아니라 2223 입자의 배향에도 악영향을 미치게 된다¹⁵⁾. Fig. 7은 840°C에서 50 시간 동안 열처리한 선재에서 2223 상의 분율을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 2223 상의 분율은 식 (1)을 통해 계산하였다. 16시간까지 분쇄한 분말의 경우에는 2223 상의 분율이 증가하는 경향을 보이지만 이보다 분쇄 시간이 길 경우에는 분쇄를 하지 않은 분말로 제조한 선재

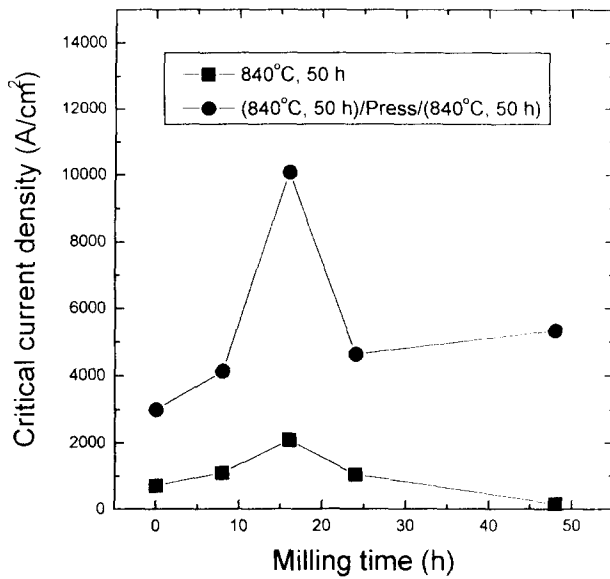


Fig. 6. Critical current density of Ag/Bi-2223 tapes as a function of milling time.

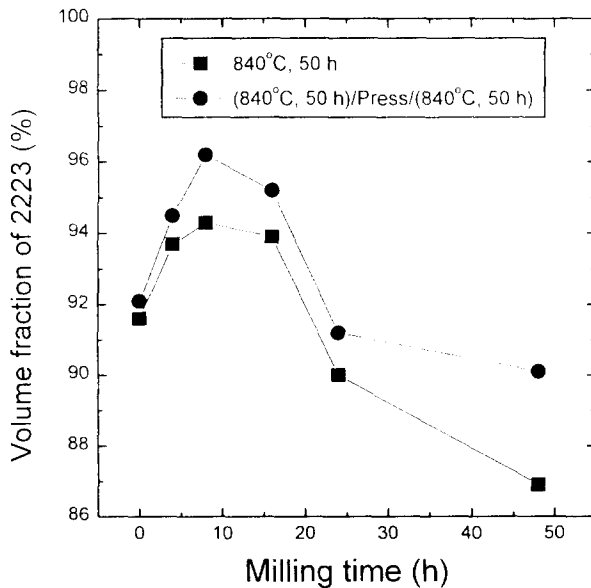


Fig. 7. Volume fraction of 2223 phase in Ag/Bi-2223 tapes as a function of milling time.

보다 오히려 많은 양의 2212 상이 존재한다. 따라서 분쇄 과정에서 입자 크기를 최소화하는 동시에 입자에 과도한 응력이 가해지지 않도록 공정상의 적절한 제어가 필요함을 알 수 있다.

4. 결 론

Bi 계 초전도 선재의 제조에 있어서 하소후의 분말의 미세화에 의해 전기적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 하소 분말의 분쇄는 선재의 미세구조에서 이차상의 크기를 감소시키고 분포를 균일하게 함으로써 고온상으로의 상전이를

촉진시키며 조대한 이차상 주변에서 입자 배향이 방해받는 현상을 최소화할 수 있다. 그러나 과도한 분쇄는 상전이를 오히려 방해하여 선재의 전기적 특성에 악영향을 미치므로 분쇄 공정의 적절한 제어가 필요하다. 하소만 행한 분말로 제조한 선재의 경우 840°C에서 50시간 동안 2회 열처리하였을 때의 J_c 가 3,000 A/cm²에서 16시간 동안 분쇄하였을 때 10,000 A/cm²($I_c = 7A$)로 증가하였으나 24시간 분쇄한 경우에는 약 4,500 A/cm²로 J_c 값이 다시 감소하였다. 본 연구에서 얻어진 선재의 J_c 는 다른 연구자들이 보고한 J_c 에 비해 비교적 낮은 값을 나타내었는데 이는 선재의 최종특성이 분말의 입도 뿐만 아니라 매우 많은 변수들에 의해 복합적으로 영향받기 때문이다. 따라서 분말의 입도 이외에도 초기 분말에 존재하는 상들의 종류 및 분율, 기계적 가공 공정, 열처리 공정 등에 대한 적절한 제어가 필요할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. S.X. Dou and H.K. Liu, Supercond. Sci. Technol., **6**, 297 (1993).
2. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L209 (1988).
3. Y. Hakuraku and Z. Mori, J. Appl. Phys., **73**, 309 (1993).
4. G. Grasso, B. Hensel, A. Jeremie and R. Fl kiger, Physica C, **241**, 45 (1995)
5. D.C. Larbalestier, X.Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A. Umezawa, G.N. Riley, Jr. and W. L. Carter, Physica C, **221**, 299 (1994).
6. M. Lelovic, P. Krishnaraj, N.G. Eror and U. Balachandran, Physica C, **242**, 246 (1995).
7. K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Ueyama, N. Shibuta, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata and T. Mitsui, IEEE Trans. Magn., **27**, 1231 (1991).
8. N. Wu, T. Wei, S. Hou and S. Wong, J. Mater. Res., **5**, 2056 (1990).
9. T. Kanai, T. Kamo and S.-P. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L412 (1990).
10. A. Jeremie, R. Fl kiger and E. W. Seibt, IEEE Trans. Magn., **30**, 1883 (1994).
11. E.W. Seibt, A. Jeremie and R. Fl kiger, Thin Solid Films, **228**, 196 (1993).
12. Q.Li, K. Brodersen, H.A. Hjuler and T. Freltoft, Physica C, **217**, 360 (1993).
13. Q.Y. Hu, H.K. Liu and S.X. Dou, Applied Supercond., **4**, 17 (1996).