

# Bi 계 고온 초전도체의 2차 소결 후 특성

## Characteristics of the High-T<sub>c</sub> Superconductor in the Bi System Prepared by the 2nd. Sintering Process

조 한 대 *	광운대학교 대학원
박 용 필	동신대학교 전기공학과 교수
차 인 수	동신대학교 전기공학과 교수
이 경 섭	동신대학교 전기공학과 교수
이 준 응	광운대학교 전기공학과 교수

Han-Dae Cho	Dept. of Electrical Eng. Grad. School, Kwangwoon Univ.
Yong-Pil Park	Prof., Dept. of Electrical Eng., Dongshin Univ.
In-Su Cha	Prof., Dept. of Electrical Eng., Dongshin Univ.
Kyung-Sub Lee	Prof., Dept. of Electrical Eng., Dongshin Univ.
Joon-Ung Lee	Prof., Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.

### Abstract

Effects of the second sintering process on the superconducting characteristics of the (Bi,Pb)SrCaCuO system have been studied.

It was found that the optimal calcining temperature of mixed powder may be proper to 820 °C and the optimal sintering temperature was determined on 845 °C.

The 2212 phases transitioned the 2223 phases during the sintering process and zero resistance was attained at 108 K for the samples sintered for 264 hr.

The 2223 phases changed into the 2212 phases and nonsuperconducting phases by the second grinding process. And the 2223 phases did not recover easily by the second sintering process.

발이 필수적이며 고온 초전도체를 실용화 하기 위해서는 선재, 테이프 혹은 판상으로 가공한 후에도 2223 상의 점유비가 높은 초전도체로 제조될 수 있어야 한다.

따라서 본 연구에서는 초전도체의 실용화에 필요한 기초 정보를 제공하기 위해서 (Bi,Pb)SrCaCuO system에서 혼합분말의 최적 하소조건을 찾아내고 성형 펠릿(pellet)의 최적 소결 조건을 규명한 후, 1차 소결과정을 거쳐 초전도체를 제조하여 이들 초전도체를 분쇄시간을 변화시켜 제조한 분말의 초전도 특성을 조사하였다.

또한 이들 분말을 펠릿으로 재 성형한 후 2차 소결시간을 변화시켜 시편을 제조하여 그 특성을 보고한다.

### 1. 서 론

1988년에는 H. Maeda 연구팀에 의해 Bi-Sr-Ca-Cu-O 산화물로 부터 임계온도가 약 110 K의 고온상을 포함하는 초전도체를 합성한 이후<sup>1)</sup> Bi계 초전도체에 대해 많은 연구가 이루어졌다.<sup>2-7)</sup>

일반적으로 Bi계 초전도체는 고온상을 나타내는 2223 상과 저온상의 2212 상을 함께 포함하고 있는데<sup>2)</sup> 2223 상의 점유비가 높은 초전도체의 개

### 2. 실험

#### 2-1. 시편 제조

본 실험에서는 Aldrich Chemical Co. (U.S.A.)의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 및 CuO 분말(purity: 4 nine)을 사용 그림 2-1과 같이 고상 반응법

(solid state reaction method)으로 시편을 제조하였다.

먼저, 제조된 시편이  $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{SrCaCu}_{1.8}\text{O}_x$ 의 조성을 갖도록 전자천평으로 몰(mole)비에 따라 칭량한 후 마노유발을 사용하여 혼합, 분쇄하였다. 혼합분말은 820 °C의 하소온도로 24 hr 동안 공기 중에서 하소시켰으며, 하소 분말은 재분쇄 과정을 거쳐 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 지름 12 mm, 두께 3 mm의 원판형 펠릿(pellet)으로 성형하였다. Pellet은 845 °C의 소결온도에서 소결시간을 24~264 hr으로 변화시켜 공기 분위기에서 소결한 후 air quenching하여 시편으로 제조하였다.

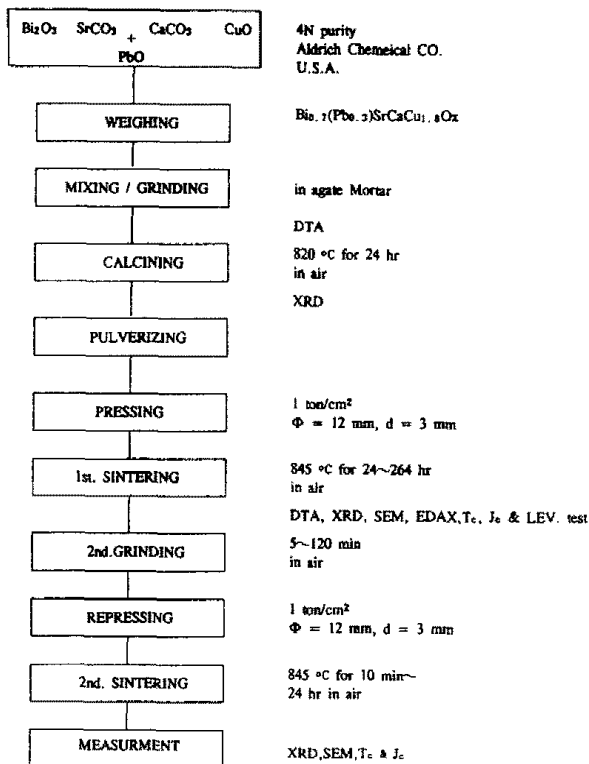


그림 2-1. 시편의 제조 공정도  
Fig. 2-1. Flow chart for sample's preparation

한편, 제조된 시편 중 임계 온도가 100 K 이상이며 고온상의 체적비가 80 % 이상인 시편을 선별하여 2 차 분쇄 시간을 5~120 min 으로 변화시키면서 분쇄하여 분말 시편을 제조하였다.

또한 2 차 분쇄 시간을 20 min으로 고정한 분말 시편을 1 ton/cm<sup>2</sup> 압력을 가하여 지름 12 mm, 두

께 3 mm의 원판형 펠릿으로 재성형한 후 2 차 소결온도 845 °C에서 소결시간을 10 min, 30 min, 1 hr, 6 hr, 12 hr 및 24 hr으로 변화시켜 공기 분위기에서 2 차 소결하여 시편으로 제조하였다.

## 2-2. 측 정

혼합분말의 하소온도를 결정하기 위하여 온도 25~1000 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 관측한 시차 열분석(DTA: HARROP LABORATORIES, DT-716, TA-7000) 곡선과 CuK $\alpha$  타켓을 사용하여  $2\theta = 2^\circ \sim 60^\circ$  범위에서 측정된 X 선 회절(XRD: RIGAKU, RAD-C) 패턴을 비교분석하였으며, 펠릿의 최적 소결 온도를 결정하기 위하여 펠릿을 분쇄한 분말로부터 측정된 DTA 곡선을 분석하였다.

시편의 결정형태, 크기 및 성장양상은 주사 전자 현미경(SEM: JEOL, JSM-35CF)을 사용하여 그 파단면을 2000 배의 배율로 관찰하였으며, 시편 각 부분의 조성은 EDAX(LINK ANALYTICAL, AN10/85S)로 분석하였다.

또한 시편에서 2223 및 2212 상의 생성 전이 및 2223 상의 체적비는 CuK $\alpha$  타켓을 사용,  $2\theta = 3^\circ \sim 60^\circ$  범위에서 측정된 X 선 회절 패턴으로부터 분석하였다.

시편의 임계온도(T<sub>c</sub>; critical temperature)는 시편을 다이아몬드 절단기(diamond cutter)를 사용하여 1×1×10 mm<sup>3</sup>의 막대(bar) 형태로 절단한 후 액체 질소온도(77K)까지 강온시키며 저항률의 변화를 4 단자법으로 관측하였다. 이때 측정 전류는 1 mA로 고정하였고 Voltmeter는 HEWLETT PACKARD 3478 A(U.S.A)를 사용하였으며, T<sub>c</sub>는 전기저항이 완전히 영(zero)이 되는 T<sub>c</sub>(offset)온도로 설정하였다.

또한 임계 전류밀도(J<sub>c</sub>; critical current density)는 동일한 시편을 자장을 가하지 않은 상태에서 4 단자 법으로 측정하였다.

시편의 완전 반자성을 확인하기 위하여 시편을 액체질소 온도까지 냉각시킨 후 Sm-Co 자석을 이용하여 부상(levitation) 유무를 통해 Meissner 효과를 가시적으로 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 하소 온도 및 소결온도의 결정

(Bi<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>)SrCaCu<sub>1.8</sub>O<sub>x</sub> 혼합분말의 하소온도를 결정하기 위하여 25~1,000 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 관측한 DTA 곡선을 분석하였는데 DTA 곡선으로부터 730 °C 및 855 °C 근처에서 두 개의 흡열 피크를 관찰할 수 있었다. 730 °C 부근에서 나타나는 흡열 피크는 탄소의 분해에 의해 발생한 것으로 사료되며 855 °C 부근의 흡열 피크는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용융에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 용융이 일어나지 않는 855 °C 미만의 온도 범위에서 혼합분말을 하소한 후 하소분말의 XRD 패턴을 조사하여 하소온도에 따른 상의 거동을 관찰하였다.

780 °C에서 하소한 분말은 원시료가 미처 반응하지 않아 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, PbO 및 Cu 등의 회절 피크를 관찰할 수 있었으며 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>와 같은 Ca 화합물이 검출되었다. 800 °C 및 820 °C에서 하소한 분말은 반응을 일으키지 않았던 원시료의 회절 피크는 약화되었으며 2212 상이 주를 이루고 있음을 알 수 있었다. 또한, 850 °C에서 하소한 분말은 피크의 상대강도가 가장 강하며 2223 상 및 2212 상이 혼재되어 성장하였고 다른 하소온도에서 관찰할 수 없었던 2223 상을 관찰할 수 있었으나 2212 상의 형성이 주를 이루고 있었다. 따라서 pellet으로 성형하여 장시간 소결할 때 2212 상의 제거가 어려운 과제로 판단되며 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융 온도를 고려할 때 820 °C가 최적 하소온도로 판단 된다.

펠릿의 최적 소결온도로는 소결과정 중 펠릿을 구성하고있는 조성 원소들의 분해·확산이 용이해지고 2223 상의 생성을 촉진시킬 수 있는 열처리 온도 즉, 부분용융에 의해 펠릿의 이동을 최적화할 수 있는 온도가 요구된다.

따라서 최적 소결온도를 결정하기 위해 먼저 용점의 변화를 시차 열분석으로 확인한 결과, DTA 곡선으로부터 용점이 약 865 °C임을 알 수 있었다.

따라서 pellet의 소결온도를 용점으로 부터 내려가며 공기중에서 24 hr 동안 소결한 결과, 865

~855 °C의 온도 범위에서 소결한 시편들은 소결과정 중 용융되었으며 850~820 °C의 온도 범위에서 소결한 시편은 용융이 일어나지 않았다. 용융되지 않은 시편들을 분쇄하여 시차 열분석한 결과 820, 830 및 840 °C로 소결한 시편은 단일 흡열 피크를 나타내었으나 850 °C에서 소결한 시편만 두 개의 흡열 피크를 나타내었다.

DTA 곡선으로부터 부분 용융(T<sub>pm</sub>)이 발생하는 온도는 843 °C로 확인 되었으며, 본 실험에서는 최적 소결온도로 845 °C를 선택하였다.

#### 3-2. 소결시간에 따른 특성

그림 3-1은 소결 시간을 24, 72, 120, 168, 216 및 264 hr으로 변화시켜 제조한 시편에 대한 저항-온도 곡선이다. (단, 264 hr 을 초과하여 소결한 시편은 전기로 내에서 용융되어 측정에서 제외하였다.)

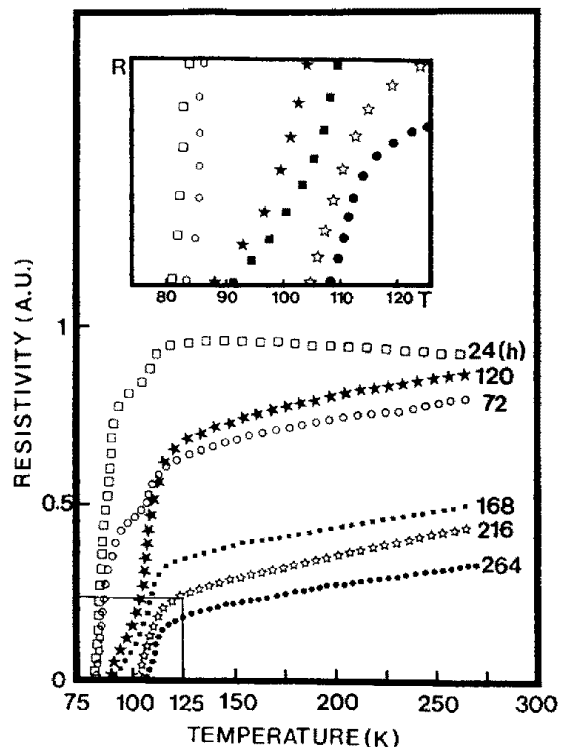


그림 3-1. 845 °C에서 24~264 hr 소결한 시편의 전기 저항

Fig. 3-1. Electrical resistivity for the samples sintered at 845 °C for 24~264 hr

24~264 hr으로 소결시킨 시편 모두 액체 질소 온도 이상에서 저항값이 영(zero)이 되고 있으며, 소결 시간에 비례하여 임계온도 값이 상승하는 특성을 보이고 있다. 또한 상전도 상태에서의 저항률은 소결시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 24 hr 동안 소결시킨 시편은 온도를 하강시킴에 따라 상전도 상태의 저항률이 증가하는 반도체 특성을 보이고 있으며, 110 K 및 80 K 부근에서 2 단계 전이 과정을 거쳐 저항값이 영(zero)이 되고 있다. 이러한 2 단계 전이 현상은 소결시간이 부족하여 2223 상의 성장이 체 이루어지지 않아 시편 내에 2223 및 2212의 혼합상이 혼재함을 뜻하며, 온도 감소에 따른 저항률의 증가를 고려할 때 소결 초기 단계에서는 초전도상 이외에 반도체상이 함께 형성되었음을 나타낸다.

그러나 소결 시간을 72 hr로 증가시키면 이러한 반도체 특성은 사라지고 저항률은 금속 특성을 나타내지만 전이 현상은 2223 및 2212 상의 혼재로 인하여 2 단계 전이 과정을 거쳐 저항이 영(zero)에 이르게 된다. 소결시간을 120 hr 이상으로 증가시킨 시편에서는 1 단계 전이를 거쳐 저항값이 영(Zero)이 되며, 소결 시간이 216 hr 이상인 시편에는 임계온도가 100 K 이상으로 측정되었다. 특히 264 hr 소결한 시편의 임계 온도는 108 K로, 측정 시편 중 가장 높은 값을 나타내었다.

소결 시간을 변화시켜 제조한 시편에서 완전 반자성을 확인하기 위하여 시편을 액체 질소 온도로 냉각시킨 후, Sm-Co 영구자석을 시편 위에 올려놓고 부상(levitation) 유·무를 관측하였는데 소결 시간이 72 hr 이하인 경우에는 부상 현상을 관찰할 수 없었으나 120 hr 이상 소결한 시편에서는 Meissner 효과를 간접적으로 확인할 수 있는 부상을 관찰할 수 있었다.

한편 소결 시간을 변화시켜 제조한 시편의 파단면을 SEM을 통해 2,000 배의 배율로 관측한 결과 소결시간이 짧았던 24, 72 hr 소결한 시편에서는 입자의 성장이 미약하게 관찰되나 소결 시간이 증가함에 따라 성장이 진행되어 입자의 크기가

커지고 있었다.

또한 소결 초기에는 등근 형태로 관찰되던 입자들이 소결이 진행됨에 따라 얇은 판상으로 전환되어 성장한 것을 알 수 있었다.

SEM 사진에서 관찰되는 판상의 결정 부분은 Bi, Sr, Ca 및 Cu 의 원소가 모두 검출되는 복합 영역으로 구성되어 있었으며, 등근 모양의 결정은 Ca 과 Cu의 비율이 고온상의 이론적인 2223 조성보다 높게 관찰됨을 알 수 있었다.

판상의 결정들이 2223 상 형성에 주된 기여를 하고 있으므로 소결 시간이 증가됨에 2223 상의 생성반응이 활발하게 진행된 것으로 판단할 수 있었다.

이러한 결정 성장의 양상은 소결시간에 비례하여 임계온도 값이 증가하는 특성과 일치된 경향을 보이고 있으며, SEM 사진의 소견으로는 264 hr 소결한 시편의 결정성장이 가장 우수한 것으로 판단된다.

또한, 시편을 분쇄한 분말로 부터 XRD 패턴을 측정, 분석한 결과 소결초기 단계에는 2223 상의 피크를 소량 관찰할 수 있었으나 2212 상이 주된 생성상으로 관찰되었으며 소결이 진행됨에 따라 2212 상의 회절피크는 약화되고 상대적으로 2223 상의 회절 피크가 점차 강해지고 있음을 알 수 있었다.

한편, 제조된 시편 중 미세구조, 2223 상의 체적비 및 임계온도 특성이 가장 우수하게 평가되는 264 hr 동안 소결시킨 시편의 임계 전류 밀도를 측정된 결과, 약 13.3 A/cm<sup>2</sup>의 측정치를 얻을 수 있었는데 SEM 사진에서 관찰되었던 것과 같이 결정 성장이 이방성을 띄게 됨에 따라 결정들 사이의 결합력이 저하되어 전류 통로(current path)가 협소해진 것이 낮은 전류밀도의 원인으로 사료된다.

### 3-3. 분쇄 시간에 따른 분말의 초전도성

1 차 소결한 시편을 분쇄 시간을 변화시켜 분쇄하여 제조한 분말을 XRD 패턴을 통해 분석한 결과 분쇄 시간이 5 min인 시편에서는 2223 상의

회절피크가 주종을 이루고 있었으며, 분쇄 시간을 증가시킴에 따라 2223 상을 나타내는 피크의 상대강도는 약해지는 반면 2212 상과  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  상의 회절 피크가 강해지고 있음을 알 수 있었다. 특히 40 min 이상 분쇄한 시편에서는 2223 상의 회절피크는 급격히 감소하고 2212 상과  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  상의 회절피크는 증가하였다. 또한 회절각 전반에 걸쳐 피크의 강도가 약해진 것을 관찰할 수 있었는데, 분쇄시간이 과다한 경우 초전도상 자체가 파괴되어 비 초전도상으로 전환된 것으로 생각된다.

그림 3-2는 2223 상 및 2212 상의 체적비를 상대 평가하여 나타낸 것으로 분쇄시간이 5 min인 시편은 89 %의 2223 상을 함유하고 있으나 분쇄 시간이 증가함에 따라 2223 상의 체적비는 감소

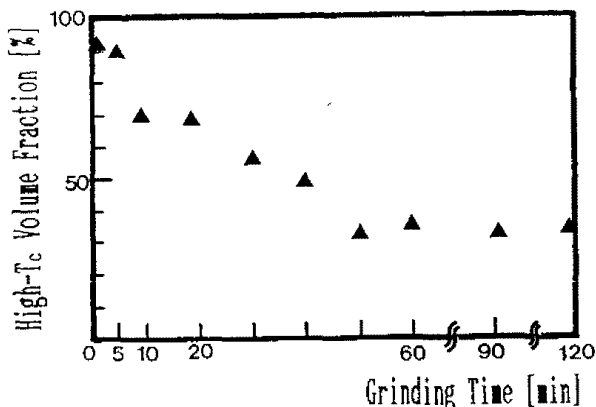


그림 3-2. 분쇄한 분말에서 고온상의 체적비  
Fig. 3-2. High- $T_c$  volume fraction of grinded samples

하며 40 min 이상 분쇄한 시편에서는 2212 상이 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 즉, 분쇄 시간의 증가에 비례하여 2223 상은 파괴되고 2212 상과  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  상의 상대강도가 증가하며 분쇄 시간을 40 min 이상으로 증가시키면 초전도상은 비 초전도상으로 전환됨을 알 수 있다.

또한 미세조직을 관찰한 결과 분쇄 시간이 5 min인 시편에서는 bulk 시편에 비해 결정의 크기는 감소하였으나 결정형태는 2223 상을 나타내는 판상을 그대로 유지하고 있었으며 평균입자의 크

기는 10  $\mu\text{m}$ 를 나타내었다.

분쇄 시간이 증가함에 따라 고온상의 결정들은 판상 형태가 파괴되어 등근형태의 입자로 전이하며 입자의 크기도 급격히 감소하였는데, 이는 XRD 패턴 분석에서와 같이 분쇄 시간의 증가에 따른 2223 상의 소멸과 일치하는 것으로 특히 40 min 이상 분쇄한 분말은 하소 분말에서 관측되는 평균입자의 크기 1.5  $\mu\text{m}$  보다 작은 0.15  $\mu\text{m}$ 을 나타내고 있었다.

### 3-4. 2 차 소결 후 특성

선재, tape 및 sheet 형태의 초전도체를 개발하기 위해서는 분말을 재성형한 후 2 차 소결 과정을 거쳐야 하는데, 초전도성을 상실하지 않는 분쇄 시간으로는 하소한 분말과 입자 크기가 가장 비슷한 분말의 분쇄시간인 20 min를 설정한 후 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 pellet으로 재성형한 후 소결시간을 10 min, 30 min, 1 hr, 6 hr, 12 hr 및 24 hr으로 변화시킨 시편을 제조, 그 특성을 조사하였다.

그림 3-3은 소결 시간에 따른 XRD pattern으로 소결시간에 의존하지 않고 전 시편이 2212 상을 주종으로 성장하였음을 알 수 있으며 SEM 사진을 통해 미세조직을 관찰한 결과 결정립의 형태나 크기에도 큰 변화가 없이 2223 상을 나타내는 판상 결정의 성장이 이루어지지 않고 있음을 알 수 있었다.

이는 분쇄 시 한번 파괴된 2223 상은 2 차 열처리에 의해 2223 상으로 다시 성장하기 어려움을 나타내고 있다.

또한 임계온도를 측정된 결과, 액체질소 온도에서는 저항값이 영(zero)을 나타내지 않았으며 전류밀도의 측정도 거의 불가능하여 실용화를 하기 위해서는 적합한 시편으로 판단되지 않는다.

따라서 분쇄 과정을 거친 시편을 2 차 소결하는 방법 보다는 1 차 소결에 의해 시제품을 제작할 수 있는 공정의 개발이 필요하다고 판단된다.

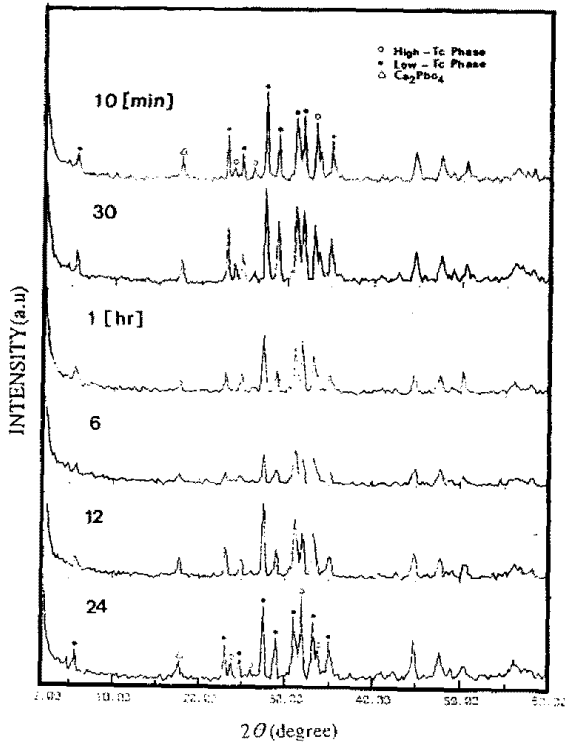


그림 3-3. 845 °C에서 10 min~24 hr 동안 2차 소결한 시편의 XRD 패턴  
 Fig. 3-3. XRD patterns of the samples after 2nd sintering at 845 °C for 10 min~24 hr

#### 4. 결 론

(Bi,Pb)SrCaCuO system에서 1 차 소결, 2 차 분쇄 및 2 차 소결 과정을 거친 시편을 제조하여 그 특성을 조사한 결과

1. 하소 및 소결온도는 각각 820 °C 및 845 °C가 적절하다고 판단된다.
2. 소결이 진행되는 동안 2212 상은 얇은 판상의 2223 상으로 전이하였으며 264 hr 소결한 시편에서 임계 온도 값은 108 K로 가장 높게 측정되었다.
3. 2 차 분쇄에 의해 2223 상은 2212 상과 비초전도 상으로 전이하며 평균 입자의 크기가 하소 분말의 입자보다 작은 경우 초전도성은 파괴되었다.
4. 2 차 소결 과정을 거친 시편은 2212 상이 주종을 이루고 있어 비 초전도 상은 2212 상으로 재 형성되었으나 2223 상으로의 재 형성은 어려운 과제로 판단된다.

#### REFERENCES

1. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano "A New High-T<sub>c</sub> Oxide Superconductivity without a Rare Earth Element", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, pp. L209-L210 (1988)
2. J. M. Tarascon, Y. L. H. Greene, B. G. Bagley, P. Barboux, D. M. Hwang, G. W. Hull, W. R. McKinnon and M. Giroud, "Origin of the 110K superconducting transition in the BiSrCaCuO system", Phys. Rev. B, Vol. 38, No. 4, pp. 2504-2508 (1988)
3. M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii, and H. Mazaki, "High-T<sub>c</sub> Phase promoted and stabilized in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", Jpn. J. Appl. phys., vol. 27, No. 6, pp. L1041-1043 (1988)
4. U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High-T<sub>c</sub> Phase of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. phys., vol. 27, No. 8, pp. L1476-1479 (1988)
5. N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno and Y. Oguri, "Reaction Mechanism of Forming the High-T<sub>c</sub> Superconductor", Jpn. J. Appl. phys., vol. 27, No. 10, pp. L1852-1855 (1988)
6. T. Kanai, T. Kamo and S. P. Matsuda, "Degradation by Mechanical Grinding and Recovery by Annealing in the Superconducting Phases of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", Jap. J. Appl. Phys., 29, pp. L412-415 (1990)
7. Park Young-Pil, Hwang Gyo-Young and Lee Joon-Ung, "Superconducting Phenomena of the (Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>.6O<sub>y</sub> System", KIEEME,