Proceedings of the Korean Superconductivity Society Meeting 1999
(KSS 99), YongPyung, Kangwondo, Korea, Aug. 18-20, 1999

Microstructure Analysis of Cu/Bi2212 High Temperature Superconducting Tapes with Heat-Treatment Atmosphere

열처리 분위기에 따른 동/Bi2212 고온초전도 테입의 미세구조분석

Sang-Chul Han, Tae-Hyun Sung, Young-Hee Han, Jun-Seong Lee, Won-Tak Lee, and Sang-Jun Kim

한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 이원택*, 김상준

103-16 Munji-dong, Yusong-gu, Taejon, Korea,
Power System Laboratroy, Korea Electric Power Research Institute
**San100 Yongdang-dong, Nam-gu, Pusan, Korea,*
Materials Science and Engineering, Pukyong National University

대전광역시 유성구 문지동 103-16, 전력연구원, 전력계통연구실
**부산광역시 남구 용당동 산100, 부경대학교 재료공학과*

Well oriented Bi2212 superconductor thick films were formed successfully on a copper substrate by liquid reaction between a Cu-free precursor and Cu tape method in which Cu-free BSCO powder mixture was printed on copper plate and heat-treated. And we examined the effect of heat-treatment atmosphere for the superconducting properties and microstructure of Bi2212. The composition of Cu-free BSCO powder mixture was Bi_2O_3 : $SrCO_3$: $CaCO_3$ = 1.2~2 : 1 : 1 and the heat-treatment for the superconducting formation reaction was performed in air, oxygen, nitrogen and low oxygen pressure. At heat-treatment temperature, the printing layer partially melt by reacting with CuO of the oxidizing copper plate, and the nonsuperconducting phases present in the melt are typically Bi-free phases and Cu-free phases. Among the nonsuperconducting phases, it is known that the $(Sr,Ca)CuO_3$ phase restrain the formation of the Bi2212 superconducting phase. Because a kind of the nonsuperconducting phases is controled by the oxygen partial pressure, the optimum condition in which the remnants of the second phases don't leave in the fully processed conductor was determined by XRD and the critical temperature(Tc) analysis.

1. 서 론(Introduction)

고온초전도 선재 제조기술은 고온초전도체의 발견 이후 다양한 응용성 때문에 현재 활발히 연구가 진행되고 있고 이미 미국 전력회사에서는 2000년에 초전도 케이블을 설치하겠다고 선언할 정도로 상용화 차원에 접근한 기술이다.

고온초전도 선재가 응용되기 위해서는 유연하면서도 강한 기계적 특성과 미세조직을 배향화하여 큰 전류를 수송할 수 있는 능력이 있어야만 한다. Bi-계 고온초전도체는 Y-계 고온초전도체보다 가공성이 우수하다. 따라서 지금까지 초전

도 선재 제조기술 연구는 Bi-계 고온초전도체를 중심으로 기계적 특성을 향상시키기 위한 피복재 연구와 임계전류밀도를 높이기 위한 제조공정 개발에 집중되었고 그 결과 은 피복을 사용한 PIT(Powder In Tube) 공정이 개발되었다[1]. 현재 가장 많이 사용되고 있는 이 공정은 은 튜브에 초전도 분말을 넣고 열처리 전에 압연과 인발을 통하여 선재나 테이프를 만든 후 열처리를 하는 방법으로서 미세조직의 배향화를 높이기 위해서 열처리 중간에 수 차례의 압연이나 인발 작업이 추가되는 방법이다. 제조된 선재는 실용화에 가장 근접해 있는 고온초전도 케이블에 적용되고 있으나, PIT 법으로 제조된 은 피복 Bi-계 고온초전도 선재는 제조공정이 복잡하고 제조시간이 길어서 대량생산하는데 문제가 있고 피복재로 은을 사용하기 때문에 제작비용이 비싸다는 결정적인 단점을 갖고 있다.

최근에 개발된 동 테이프 고온초전도 선재 제조기술은 금속피복재로 은 대신 동을 사용하여 저비용으로 고온초전도 선재를 제조하는 기술이다. 이 기술의 장점은, 무엇보다도 먼저 획기적인 비용의 절감이 예상되고, 또한 종래 기술인 PIT 법은 고상반응으로 제조하는데 수 십시간이 소요됨에 비하여, 동피복 기술은 액상반응을 이용하여 수분간으로 획기적으로 공정시간을 단축할 수 있는 등 은을 동으로 대체함에 따른 비용절감 뿐만 아니라 공정시간이나 절차 면에서도 획기적으로 개선되는 기술이다.

Cu를 피복재로 사용하기 위해선 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 즉, Cu 기판 위에 Cu-free Bi-Sr-Ca-O 혼합분말을 입혀서 열처리하여 초전도 후막을 합성하는 방법이다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않았고 시간에 따라 Cu 기판의 계속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하고 있는 상황이 때문에 잘 배향된 초전도 단상 조직을 얻기 위한 조건을 찾기는 쉽지 않다. 따라서 본 논문에서는 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 입히는 Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 혼합분말의 조성을 고정한 상태에서 다양한 열처리 분위기의 실험을 행하여 미세구조 및 임계온도를 측정함으로써 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 열처리조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

크기가 1 cm×1 cm×1 mm인 Cu 기판을 1 ㎛ 알루미나 분말을 사용하여 표면이 경면이 되도록 연마하였다. 원료분말은 Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 분말을 $Bi_{2-x}SrCaO_z$(이하 BSCO)의 조성(x=0.7)이 되도록 측량한 후 planetary mill을 이용하여 분쇄 및 혼합한 다음 건조하여 준비하였다. 분쇄 후 분말의 입자크기는 1 ㎛ 내외이다. 준비된 전구체 분말과 유기물 첨가제를 무게 비로 7 : 3의 비율로 마노 유발에 넣고 봉을 이용하여, 덩어리를 깨는데 필수적인 전단 응력을 가함으로써 적당한 점도와 좋은 혼합상태의 paste를 만들었다. Screen printing은 150 mesh 실크스크린과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 1회 프린팅 하였다. 한번 프린팅 했을 때 후막의 두께는 약 20-25 ㎛정도였다. 이 후막을 870℃, 50초간 다양한 분위기에서 열처리하였다. 가열 및 냉각은 급열 및 급냉하였다. 열처리한 막의 미세구조는 광학현미경을 이용하였으며 cryocooller를 사용하여 임계온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리 분위기가 Bi2212 초전도 형성반응에 끼치는 영향이 아직까지 정확하게 밝혀지지는 않았지만 기존의 연구결과를 종합하여 표로 만들면 그림 1과 같이 정리할 수 있다. 산소압이 높을수록 부분용융온도는 증가하고 부분용융시에 액상과 공존하는 제2상이, 부분용융온도 아래로 서냉할 때 액상과 반응하여 Bi-2212 초전도 상을 형성하는 $(Ca,Sr)_{14}Cu_{24}Ox$ 상으로 알려져 있다[2].

공기 중에서 열처리 할 때 부분용융시에 나타나는 (Ca,Sr)CuOx 상은 서냉시에 분해속도가 느리기 때문에 열처리가 끝난 후에 초전도 선재 내에 잔류하여 초전도 특성을 저하시킨다. 이런 이유로 은 위에 초전도 후막을 형성시킬 때 높은 산소분압 분위기를 이용하지만 구리 기판을 사용하는 본 연구에서는 Cu의 과도한 산화로 인하여 짧은 열처리에도 CuO가 막 표면에 형성되는 문

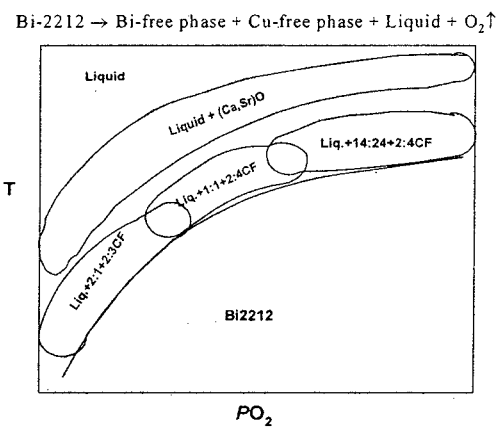

Fig. 1. Partial-melting temperature as a function of oxygen partial pressure.

제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 Cu를 기판으로 사용할 경우 선재의 초전도특성에 가장 큰 영향을 끼치는 전구체 분말의 조성, 열처리온도, 그리고 열처리 분위기 중에서 열처리 분위기의 영향을 실험적으로 확인하고 분석함으로써 모든 조건을 고려한 최적의 열처리 조건을 확립하는 기반을 마련하고자 하였다.

그림 2의 (a)-(d)는 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 870℃에서 50초간 각각 질소, $12N_2+O_2$, 공기, 그리고 산소분위기에서 열처리한 시편의 표면 미세조직이다. 질소분위기에서는 액상과 제2상으로 구성되어있고 $12N_2+O_2$ 분위기에서는 공기 중 고온에서 나타나는 것으로 알려진 금색의 제 2상과 소량의 다른 2상 그리고 Bi2212상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 공기중에서는 금색의 제 2상은 관찰되지 않고 소량의 2상과 대부분의 Bi2212상으로 구성되어 있다. 산소분위기에서는 아주 미량의 제 2상이 존재하고 거의 대부분은 Bi2212상으로 구성되어 있다. 그림 3은 그림 2중에서 (b), (c), 그리고 (d)의 미세구조를 갖는 시편의 온도-저항 그래프이다. 그림 2(a)의 온도-저항 그래프는 액상이 응고된 반도체적인 성질을 나타냈다.

이 같은 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다.

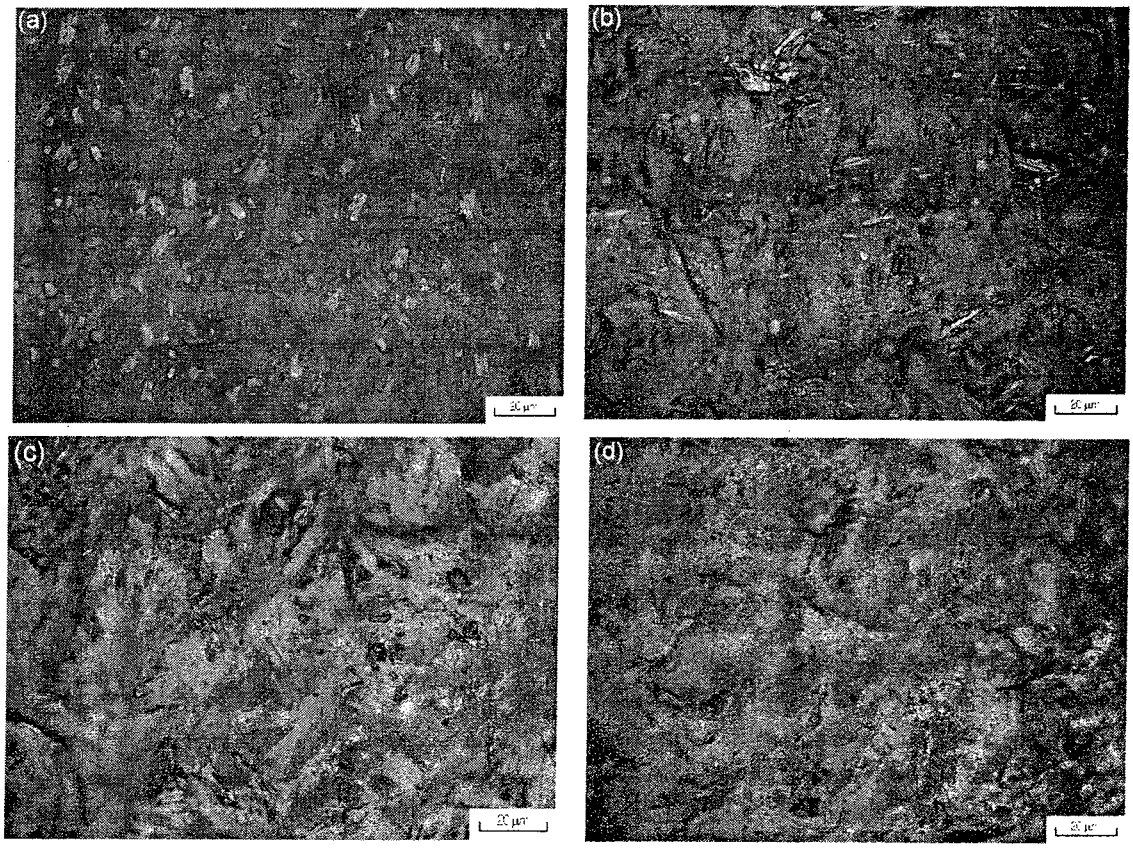

Fig. 2. Optical image for the surface of $Cu/Bi_{1.3}SrCaO_x$ mixture powder heat-treated at 870℃ for 50 sec in (a) N_2, (b) $12N_2+O_2$, (c) air, and (d) O_2, respectively.

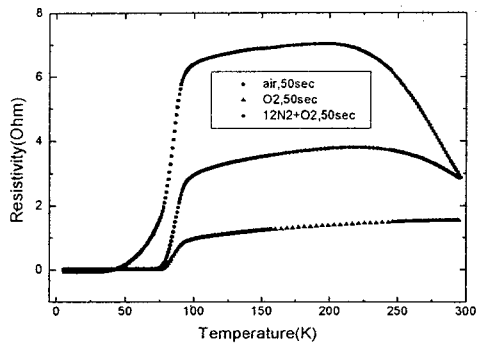

Fig. 3. Electric resistance vs Temperature graph of $Cu/Bi_{1.3}SrCaO_x$ mixture powder heat-treated at 870℃ for 50 sec in $12N_2+O_2$(■), air(●), and O_2(▲), respectively.

본 실험은 구리 기판의 산화로 CuO를 공급받고 전구체 분말로서 Bi_2O_3, $CaCO_3$, 그리고 $SrCO_3$를 사용하며 열처리 분위기(산소분압)를 달리하여 수행되는 실험이다. 따라서 열처리 시간에 따른 상군의 변화를 파악한 다음 열처리 분위기의 영향을 분석하는 것이 순서라고 할 수 있다. 870℃에서의 상태도가 알려져 있지 않기 때문에 860℃, 공기 중에서 Bi_2O_3-(SrO+CaO)/2-CuO 계의 상태도[3]로부터 열처리 시간에 따른 상군의 변화를 유추해보면 다음과 같다. 혼합 전구체 분말($Bi_xSr_1Ca_1O_x$) 내의 Bi 양이 2~1.3 인 경우 CuO의 양이 적을 때에는 Cu-free 상 + (Sr,Ca)O + 액상이었다가 CuO의 양이 증가하면 Bi-free 상과 Bi2212 상이 나타났다가 CuO 양이 더욱 증가하면 CuO + Bi2223 + 액상이 공존하는 상태에 도달하게 된다. 그러나 Bi2223 상은 형성속도가 매우 느리기 때문에 본 실험과 같이 열처리 시간이 짧은 경우에는 CuO + Bi2212 + 액상이 공존하는 준 안정상태를 유지하게된다.

Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 사용하여 870℃, 공기중에서 50초간 열처리한 그림 2(c)의 미세조직도 앞에서 설명한 과정을 거쳐서 형성되었을 것이다. 본 실험에서, 열처리 초기에는 분위기와 상관없이 구리기판의 산화로 형성된 CuO의 양이 적기 때문에 전구체분말과 소량의 CuO가 반응하여 액상과 Cu-free 상으로 구성된 부분용융상태를 이룬다. 질소 분위기를 제외하고는 부분용융상태에서 시간이 지남에 따라 CuO의 계속적인 공급으로 Cu-free상 이외에 Bi-free상이 형성되기 시작하고 최종적으로 액상과 제 2상이 반응하여 Bi2212상을 형성하게된다. Bi2212상이 형성되는 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다.

Bi-free상+Cu-free상+액상+O_2 → Bi2212

반응식에서 알 수 있듯이 Bi2212상이 형성되기 위해선 산소가 필요하다. 따라서 질소 분위기에선 그림 2(a)에서 보듯이 Bi2212 초전도상이 형성될 수 없고 저산소압($12N_2+O_2$)에서는 불충분한 산소로 인하여 100% Bi2212로 변태되지 못하고 많은 제 2상들이 잔류하게된다. 공기중에서는 저산소압 보다는 잔류하는 제 2상이 많이 줄었지만 역시 제 2상이 잔류하고 있고 산소분위기에서는 대부분이 Bi2212상으로 변태되었다. 미세구조적인 면뿐만 아니라 임계온도(T_c)측정 결과도 이러한 설명을 뒷받침한다. 그림 3에서 보듯이 저산소압과 공기중에서 열처리한 후막은 잔류하는 제 2상 때문에 220 K이상에선 반도체적인 성질을 나타내고 있으며 저산소압의 경우에는 임계온도 근처에서 저항이 완만하게 감소하는 것으로 보아 상당량의 잔류액상도 있다는 것을 알 수 있다. 산소분위기에서 열처리한 후막은 제 2상이나 잔류액상의 흔적이 거의 없고 임계온도는 77 K였다.

4. 결 론

Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 870℃에서 50초간 각각 질소, $12N_2+O_2$, 공기, 그리고 산소분위기에서 열처리한 시편의 표면 미세조직과 임계온도를 관찰·분석함으로써 산소분압이 Bi2212 초전도상을 형성하는데 결정적인 영향을 끼친다는 사실을 확인하였다. 870℃에서는 산소분위기가 가장 좋은 임계온도(77 K) 특성을 나타내었다.

참고문헌

[1] J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 1254.

[2] W. Zhang and E. E. Hellstrom, Physica C, 218 (1993) 141.

[3] P. Majewski, *Supercond. Sci. Technol.*, **10** (1997) 453.