Proceedings of the Korean Superconductivity Society Meeting 2000
(KSS 2000), YongPyung, Kangwondo, Korea, Aug. 16-18, 2000

Formation of the precipitates in the Bi-2223/Ag superconducting tapes by post-heat treatment

Bi-2223 초전도 선재의 후열처리 과정에 의한 석출물의 형성

Sang-Hee Lee, Cheol-Jin Kim, Jun-Ki Chung, Jae-Moo Yoo*, Jae-Woong Ko*

이상희, 김철진, 정준기, 유재무*, 고재웅*

Dept. of Inorganic Materials Eng., Advanced Materials Research Institute, Gyeongsang National University
**Korea Institute of Machinery & Metals*

경상대학교 첨단소재연구소
**한국 기계 연구원*

Abstract
To tap the possibility of exploiting the precipitates as flux-pinning center in the Bi-2223 superconducting system, as-received Bi-2223/Ag tapes with the starting composition of $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.2}Cu_3O_8$ were post-annealed at various temperature, oxygen partial pressure, and annealing time. The 2nd phases in the annealed specimen were analysed with XRD, SEM, TEM, and EDS. The size and the distribution of the precipitates such as $(Ca,Sr)_2(Pb,Bi)O_4$ and $Bi_{0.5}Pb_3Sr_2Ca_2CuO_{12+\delta}$ (3221) in the Bi-2223 matrix was controllable by varying heat-treatment condition without breaking the connectivity of the 2223 grains. The nano-size precipitates within the 2223 grains are conjectured as working as flux-pinning sites, resulting in increased J_c value.

Keywords : Bi-2223, annealing, Precipitates, flux pinning center

1. 서론 (Introduction)

임계전류밀도의 낮은 값과 자기장 내에서 임계전류밀도의 빈약한 거동이 고자장의 자석, 송전선, current lead, 변압기 등 고온 초전도 선재의 에너지 응용에 많은 장애요인으로 작용하고 있다. 이러한 임계전류밀도에 영향을 미치는 요인들은 반복적인 인발 및 압연과정을 통한 texturing, 입자정열, 피복재내 초전도체의 충진률(밀도), Bi-2223상의 부피 분률 및 입자크기, Grain connectivity, flux-pinning center이다[5-11]. 이중에서 초기 분말의 순도 및 열기계적 가공 공정으로 초전도 코어의 입자 배열 및 texturing, 밀도, 크기, connectivity 등을 향상시킬 수 있으나 실용화에 필요한 $10^5A/cm^2$ 이상의 J_c를 얻기 어려우므로 flux-pinning center의 도입이 필요하다. Flux-pinning center로 응용 가능한 경우는 Bi-2223 입자내의 결함, Ion irradiation에 의한 전위와 같은 인위적인 결함, 출발 물질에 첨가한 나노크기의 Sic 및 MgO, 입자크기를 조절한 Bi-2223 입자내의 2차상들이다[10,12-14]. 한편 Bi-2223상은 형성온도 범위가 좁고 장시간 열처리 공정에 의해서 얻어질 수 있으나 상 형성 온도 영역에서 반응이 복잡하고 생성될 수 있는 2차상들이 많으므로 단일상을 얻기란

매우 어려운 일이다[15]. 열처리 과정 중에 존재할 수 있는 2차상들에는 2201, 2212, 3221, Bi-free phases, Ca-free phases, Ca_2PbO_4, CuO등으로 열거할 수 있다. 이들은 Bi-2223상의 형성온도 부근에서 생성하여 2223상의 부피분률을 감소시키고 weak-link로 작용하여 grain connectivity을 저하시켜 임계전류밀도를 감소시킨다[16,17]. Bi-2223상 형성시 관찰되는 2차상 중에서 Bi-free phases은 입자성장속도가 빨라서 대개 ~1㎛이상의 입자크기를 가지므로 flux-pinning center로 응용이 불가능하고 Ca-free phases은 액상이 형성될 대 나타나는 상으로 초전도체 내에서 morphology 및 입자의 분포가 불규칙하여 이 또한 flux-pinning center로 응용이 불가능하다. CuO 및 CaO는 2223상 내에서 균일한 입도 분포를 형성하지 못하고 입계에 존재하여 임계전류밀도를 저하시킨다. 3221 및 Ca_2PbO_4상은 존재온도 영역이 각각 650℃~800℃, 400℃~800℃로 비교적 넓은 온도범위에서 존재하고 입자크기도 alkaline earth cuprate보다 조절이 용이하기 때문에 flux-pinning center로 응용이 가능하리라 판단되어 본 연구에서는 열처리가 완료된 초전도 선재를 열역학적 변수 및 반응 kinetics 변수를 조절하면서 post-annealing 함으로써 flux-pinning center로 작용 가능한 크기의 미세한 석출물을 도입하고자 하였다[10]. 또한 $(Bi,Pb)_3Sr_2Ca_2CuO_\delta$ (3221)상의 열적거동을 확인하여 열처리 조건에 적용하고자 $Bi_{0.5}Pb_3Sr_2Ca_2CuO_\delta$ 조성을 직접 제조하여 DTA 및 XRD 분석을 행하였다.

2. 실험방법(Experimental)

본 연구에서는 서냉열처리시 석출물의 입도 및 분포를 조절하기 위해서 KIMM에서 powder-in-tub 방법으로 압연 가공되어진 고온 초전도체 61심 Bi-2223선재를 출발물질로 이용하였다. $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.2}Cu_3O_{10}$의 조성으로 가공되어진 초전도 선재를 길이 약 3㎝의 크기로 절단하여 분위기 조절이 가능한 자체 제작된 튜브형 전기로에서 열처리 온도 및 시간, 냉각 속도, 분위기등의 열역학적 변수 및 반응 kinetics 변수를 조절하면서 서냉 열처리를 행하였다. 서냉 열처리시 Po_2=1/13atm (flow meter :10% O_2 + 86% Ar)의 분위기를 사용하였으며 1℃/min으로 서냉온도까지 승온한뒤 4~6시간 유지하고 0.2℃/min으로 냉각하거나 혹은 급냉시켜서 2차상의 석출과 입자크기를 조절하고자 하였다. 또한 서냉 온도와 시간에 따른 $(Bi,Pb)_3Sr_2Ca_2CuO_\delta$ (3221)상이 임계전류밀도에 미치는 영향을 분석하기 위하여 승온속도와 냉각속도를 각각 200℃/h, 0. 2℃/min으로

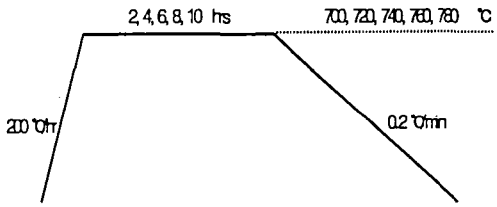

Fig. 1. Heat treatment profiles for the effect of cooling rate after annealing at 700℃ for 4-6 hrs.

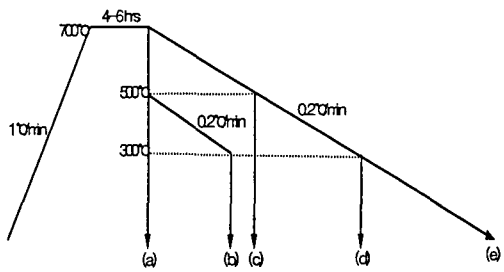

Fig. 2. Heat treatment profiles for the effect of annealing temperature and annealing time with heating rate and cooling rate fixed to 200℃/hr and 0.2℃/min.

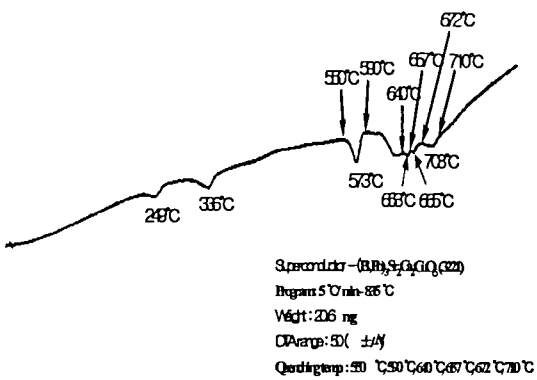

Fig. 3. DTA curve of the powder with the Bi0.5Pb3Sr2Ca2CuOδ composition with heating rate 5℃/min. up to 835℃.

고정시키고 700℃~780℃에서 2, 4, 6, 8, 10h 동안

유지시키면서 열처리하였다. 그리고 Fig.3과 같이 3221상의 열적거동을 알고자 순도 99.9%의 PbO, Bi_2O_3, CuO, 99.95%의 $CaCO_3$, 99%의 $SrCO_3$를 출발물질로 하여 $Bi_{0.5}Pb_3Sr_2Ca_2CuO_8$ 조성을 제조하여 DTA 분석을 한 뒤 각 흡열피크의 onset point 전후에서 액체질소를 이용하여 급냉시험을 하고 XRD 분석을 하였다. 위와 같은 조건으로 서냉열처리된 시편들은 성분 분석 및 미세 조직 관찰을 위해서 XRD, SEM, EDS, TEM등으로 분석하였고 임계전류(I_c)는 연속적인 전류-전압의 측정이 가능한 Keithley 181 nanovoltmeter, Lakeshore 601 control unit, Lakeshore 602 Superconducting Magnet Power Supply를 이용하여 표준 4단자법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰(Results and Discussion)

3.1 3221상의 열적 거동

Fig. 3에서 저온 부분(249℃, 336℃)에서 2개의 흡열피크와 573℃, 653℃, 665℃, 703℃에서 각각 흡열피크가 나타났다. 흡열피크가 어떠한 반응에 의해서 나타나는지 알아보기 위해 반응 시작온도와 반응이 끝나는 온도(550℃, 590℃, 640℃, 657℃ 672℃, 710℃)인 onset point를 기준으로 급냉시험을 하고 XRD를 이용하여 상분석을 하였다(Fig. 4). 550℃에서 $CuBi_2O_4$, 590℃ 에서 Ca_2PbO_4 및 $Pb_3Bi_2O_6$, 640℃에서 $Pb_5Bi_8O_{17}$, 672℃에서 3221, 710℃에서 $SrPbO_3$상이 각각 새롭게 생성된 상으로 분석되었다[1-4]. 본 실험에서 석출물의 크기를 조절할 수 있는 것으로 추정되는 3221상(2θ=17.8 °, 31.2 °, 31.4 °, 36.2 °, 37.8 °)은 672℃에서 급냉하였을 때 생성되기 시작하고 710℃에서 주상으로 피크 강도값이 크게 증가하였다. 반면에 Ca_2PbO_4상(2θ=17.6 °, 18.2 °, 30.6 °, 31.5 °)은 590℃에서 생성되었다가 온도가 올라갈수록 회절피크 강도값이 감소하였다. 또한 출발물질의 회절강도들은 온도가 올라갈수록 점차적으로 작아지다가 710℃에서는 background 수준까지 낮아졌다. 또한 $CuBi_2O_4$(2θ=20.8 °, 28 °, 32.6 °), $Pb_3Bi_2O_6$ (2θ=28.6 °, 31.6 °, 48.6 °), $Pb_5Bi_8O_{17}$(2θ=27.7 °, 32.7 °, 44.9 °) 과 같은 상들은 각각 그 존재영역이 ~672℃, 590℃~672℃,

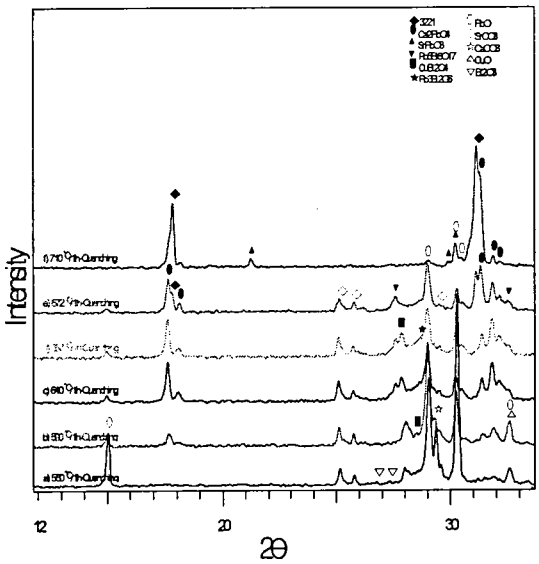

Fig. 4 XRD patterns of quenched specimen after heat treatment at a) 550℃, b) 590℃, c) 640℃, d) 657℃, e) 672℃, f) 710℃.

640℃~672℃인 것으로 분석되었다. $SrPbO_3$상(2θ=21.2 °, 29.9 °, 30.3 °, 43.1 °, 44.3 °, 53.4 °)은 710℃부터 나타났다. 가 장 많은 변화를 보이는 710℃에서 급냉한 시편에서는 약한 강도값을 보이는 PbO상을 제외한 모든 출발물질과 $CuBi_2O_4$, $Pb_3Bi_2O_6$, $Pb_5Bi_8O_{17}$상들은 소멸되고 Ca_2PbO_4, 3221, $SrPbO_3$상들이 관찰되었다. 특히 넓은 온도범위에서 관찰할 수 있는 Ca_2PbO_4상과 3221상은 각각 590℃, 672℃에서 생성하기 시작하고 온도가 증가할수록 Ca_2PbO_4의 피크 강도값은 감소하고 3221상의 피크 강도값은 증가하였다.

3.2 서냉열처리한 시편의 2차상

As-received 시편의 XRD 분석 결과 2223상이 주상으로 대부분이었고 일부 2212상이 관찰되었다. I_c 및 J_c값은 각각 12A, 15000A/cm² 이상이었다.
이러한 시편을 이용하여 Fig. 1, Fig. 2와 같이 여러가지 서냉 조건에서 열처리한 시편의 임계전류밀도 측정값을 Table. 1과 Table. 2에 나타내었다. Table. 1에서는 700℃에서 6h 서냉시킨 뒤 500℃와 300℃에서 급냉시킨 (b)에서의 임계전류(Ic) 및 임계전류밀도(Jc)값이 12.6A, 16393A/㎠ 으로 가장 높았으며 Table. 2와 같은 서냉조건에서는 780℃에

Table. 1. I_c and J_c values of annealed sample with th heat treatment schedules as in Fig. 1.

Annealing Profile	I_c(A)	J_c(A/cm^2)
(a) Quenching	11.3	14702
(b) 0.2℃/min-300℃-Quenching	12.6	16393
(c) 0.2℃/min-500℃-Quenching	11.4	14832
(d) 0.2℃/min-300℃-Quenching	10.8	14051
(e) 0.2℃/min	8.9	11579

Table 2. I_c and J_c values of annealed sample with the fixed heating and cooling rate as in Fig.2.

Temp. (℃)	Time (h)	Ic(A), Ec=1μV/cm	Jc (A/cm^2)
780	2	8.7	11319
	4	13.7	17814
	6	10.8	14051
	8	15.6	20296
	10	17.4	22638
760	2	11.4	14832
	4	10.8	14051
	6	8.1	10538
	8	10.8	14051
	10	8.4	10928
740	2	13.2	17174
	4	5.2	6765
	6	4.9	6375
	8	11.9	15482
	10	6.3	8196
720	2	13.8	17954
	4	10.0	13010
	6	7.9	10278
	8	8.9	11579
	10	9.4	12230
700	2	10.2	13270
	4	7.6	9888
	6	7.8	10148
	8	9.7	12620
	10	11.8	15352

서 비교적 높은 Jc값이

측정되었고 이하의 온도에서는 서냉 시간이 2h 일 때 비교적 높은 J_c 값이 측정되었다. Fig. 5는 Fig. 1의 서냉 조건으로 열처리한 시편의 XRD 분석 결과이다. 700℃, Po_2=1/13 atm에서 6시간 서냉시킨 뒤 700℃ 이하의 온도에서 냉각속도를 변화시키면서 열처리한 경우 주 피크인 2223상의 XRD 피크 강도변화와 더불어 2차상의 변화를 관찰할 수 있었다. Fig. 5에서 서냉 열처리 조건이 a)에서 e)로 갈수록 2223상의 피크 강도가 증가하고 또한 3221상과 Ca_2PbO_4상을 비롯한 석출물들이 형성됨을 볼 수 있다. Fig. 6에서는 승온속

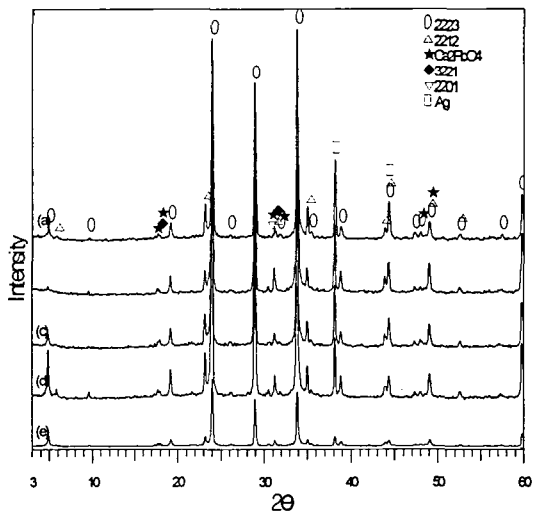

Fig. 5. XRD patterns of the 61 filament tapes annealed at 700℃ for 6hrs with cooling rate shown in Fig.1.

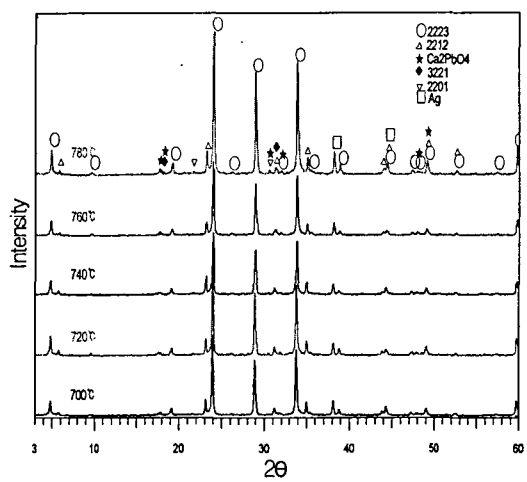

Fig. 6. XRD patterns of the 61 filament tapes annealed for 10hrs in P_{O2}=1/13 atm at a) 700℃, b) 720℃, c) 740℃, d) 760℃ and e) 780℃ as Fig. 2.

도와 냉각속도를 각각 200℃/h와 0.2℃/min으로 고정시키고 서냉시간이 10h 일 때 서냉온도에 따른 XRD 분석 결과를 보이고 있는데 이 또한 Fig 3.에서와 비슷한 결과를 보이고 있다. 이는 2차상들이 서냉 열처리를 통해 3221상 및 Ca_2PbO_4상과 같은 2차상들이 석출되지만 Bi-2223 초전도 선재에서 주상에 비하여 부피 분률이 작고 그 크기 또한 미세하기 때문으로 판단된다.

W.L.Wang et al.[15]에 따르면 780℃에서 서냉철처리를 행한 결과, 3221의 생성량에 따라서 임계전류밀도가 감소하였다고 보고하였다. 그러나 W.L.Wang et al.의 연구에서는 2223 초전도체 입자의 ab-plane에 평균입경이 약 5μm의 크기로 존재하고 효율적인 flux pinning centers로 작용할 수 있는 <10nm의 크기를 훨씬 초과하고 있어서 오히려 입계의 연결성만을 저하시키는 결과를 초래하고 있다. 그러나 Fig.7에서 볼 수 있듯이 서냉열처리에 따라서 10nm이하의 석출물을 생성시킬 수가 있었으며 일부의 시편에서는 서냉열처리후 I_c값이 증가하였다. 그러나 시편에 따라서는 시편 전체가 균일한 석출물의 분포을 가지지 못하였고 석출물의 크기 및 형태도 Fig.7(c)에서와 같이 단결정형태의 200-300nm크기의 입자들도 발견이 되었다. 균일하지 못한 석출물의 분포와 국부적으로 200-300nm크기의 입자들이 형성된 것은 서냉열처리 이전에 모상의 조성의 균일하지 않은 것으로 추정된다.

4. 결론 (Conclusions)

서냉열처리에 의하여 nano-size의 석출물을 형성시켜 Jc의 증대를 도모하였다. 석출물의 크기와 분포는 서냉 열처리 온도와 시간, 그리고 냉각속도에 따라 차이를 보였으며 10nm이하의 석출물을 형성시킬수 있었다. 그러나 석출물의 분포는 시편 전체에 균일하지 않았으며 시편의 일부에서는 200nm이상의 Bi-Cu-O 화합물이 단결정 형태로 성장함을 관찰할 수 있었다. 이는 서냉 열처리 이전에 모상의 조성이 국부적으로 불균일함에 기인하는 것으로 추정이 되나 이러한 출발조정의 불균일을 제거하고 짧은 시간 열처리를 행하면 flux pinning center로 작용할 수 있는 10nm이하의 석출물을 형성시켜 Jc의 증대에 기여하리라 사료된다.

참고문헌

[1] R. Arpe, H. Muller-Buschbaum, Z. Anorg. Allgem. Chem. V426[1], pp1-6 (1976)

[2] M. Arjomand, D.J. Mcahin, J.C.S. Dalton Trans. [11] p1061 (1975)

[3] J.A. Parrell, D.C. Larbalestier, R.D. Parrella, M. Teplitsky, Appl. Phys. Lett 69 (1996) 2915

[4] S.X. Dou . Supercond. Sci & Tech 4 (1991) 203-206p

[5] T. Chiba, Y.-L. Wang, R.L. Sabatini, Qiang Li, L.-J.

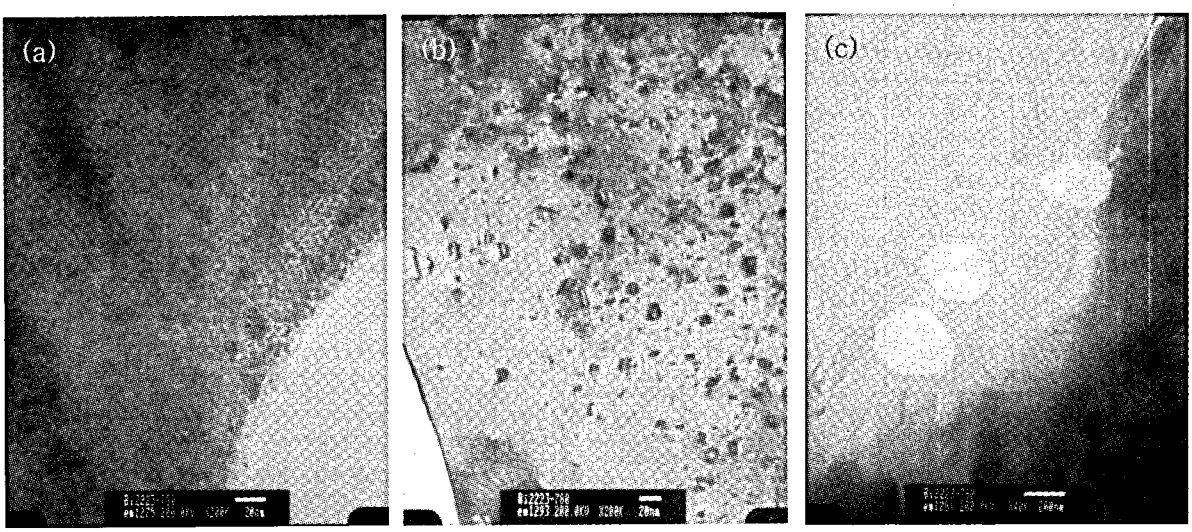

Fig.7 TEM image of the annealed specimen at 780℃ for 2hrs. The size of the precipitates were less than 10nm in (a) and (b), but large precipitates were also found as in (c).

Wu, M. Suenaga, P. Haldar, K. Noto, Physica C 308 (1998) 40-54.
[6] Peter Majewskit, Steffen Elschner, Bernhard Hettich, Christeph Lang, Stefanie Kaesche, Fritz Aldinger, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 514-517.
[7] J.A. Parrell an Y. Feng, S.E. Dorris, D.C. Larbalestier, J. Mater. Res., Vol. 11. No. 3, Mar 1996.
[8] Y.K. Huang, B. ten Haken, H.H.J. ten Kate, Physica C 309 (1998) 197-202.
[9] T. Muroga, J. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, M. Okada Physica C 309-224.
[10] J.A. Parrell, D.C. Larbalestier, G.N. Riley, Jr., Q. Li, W.L. Carter, R.D. Parrella, M. Teplitsky, J. Mater. Res., Vol. 12, No. 11, Nov 1997.
[11] S.X. Dou, X.L. Wang, Y.C. Guo, Q.Y. Hu, P. Mikheenko, J. Horvat, M. Ionescu, H.K. Liu Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) A52-A67.
[12] M.K. Hasan, B.A. Albiss, I.M. Obaidat, S.J. Park, J.S. Kouvel. Physic C 336 (2000) 75-79.
[13] T.Haugan, W. Wong-Ng, L.P. Cook, H.J. Brown, L. Swartzendruber, D.T. Shaw Physica C 335 (2000) 129-133.
[14] Z.Q. Yang, X.D. Su, G.W. Qiao, Y.C. Guo, S.X. Dou, F.R. de Boer, Physica C 325 (1999) 136-142.
[15] H. Faqir, H. Chiba, O. Monnereau, G. Vacquier, m. Kikuchi, Y. Syono, Journal of solid state chemistry 139, 1-9 (1998).
[16] W.G. Wang, J. Horvat, J.N. Li, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C 297 (1998) 1-9.
[17] W.G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C 291 (1997) 1-7.