

BSCCO계 초전도체에서 서냉 열처리에 의한 2차상 석출

이상희 · 김철진 · 유재무*

경상대학교 첨단소재연구소, *한국기계연구원
(2000년 10월 10일 접수)

The Precipitation of Second Phases by Annealing Heat Treatment in the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ Superconductor System

Lee-Sang Hee, Cheol-Jin Kim and Jae-Moo Yoo*

Advanced Materials Research Institute, Gyeongsang National Univ., Jinju, 600-701, Korea

*Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

(Received October 10, 2000)

초 록

Bi-2223 초전도체계에서 석출물을 flux-pinning center로 이용할 수 있는지 가능성을 타진하기 위하여 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 조성을 가진 Bi-2223/Ag 선재를 반응온도, 산소분압, 시간 등을 변화시키면서 열처리를 행하였다. 열처리후 석출물들은 XRD, SEM, TEM, EDS로 분석하였다. Bi-2223 보상내의 $(\text{Ca,Sr})_2(\text{Pb,Bi})\text{O}_4$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{12+\delta}$ (3221)와 같은 2차상들의 크기와 분포는 2223입자들의 연결성을 파괴하지 않고 열처리 조건에 의해서 조절할 수 있었다. 서냉 열처리가 된 시편은 임계전류밀도(J_c)값이 증가하였는데, 이는 2223 입자내 나노미터 크기로 형성된 석출물들이 flux-pinning sites로 작용한 것으로 추정된다.

ABSTRACT

To tap the possibility of exploiting the precipitates as flux-pinning center in the Bi-2223 superconducting system, Bi-2223/Ag tapes with the starting composition of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ were post-annealed at various temperature, oxygen partial pressure, and annealing time. The second phases in the post-annealed specimen were analysed with XRD, SEM, TEM, and EDS. The size and the distribution of the precipitates such as $(\text{Ca,Sr})_2(\text{Pb,Bi})\text{O}_4$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{12+\delta}$ (3221) in the Bi-2223 matrix were controllable by varying heat-treatment condition without breaking the connectivity of the 2223 grains. The nano-size precipitates within the 2223 grains are considered as working as flux-pinning sites, which is related to the increased J_c value.

Key words : Bi-2223, Annealing, precipitates, Flux pinning center

1. 서 론

Bi계 초전도체의 임계전류밀도(Critical Current Density, J_c)는 고자장의 자석, 송전선, current lead, 변압기 등 고온 초전도 선재의 에너지 실용화에 장애요인으로 작용하고 있다. 이러한 임계전류밀도에 영향을 미치는 요인들은 반복적인 인발 및 압연과정을 통한 texturing, 입자정렬, 피복재내 초전도체의 충전률, Bi-2223 상의 부피 분율 및 입자크기, 입자 연결성, flux-pinning center의 유무 등 여러 가지이다.³⁻⁹⁾ 이 중에서 초기 분말의 순도 및 열 기계적 가공 공정으로 초전도 코어의 입자배열 및 texturing, 밀도, 입자크기, 연결성 등을 향상시킬 수 있으나 실용화에 필요한 10^5 A/cm² 이상의 J_c 를 얻기 위해서는 flux-pinning center의 도입이 필요하다.

Flux-pinning center로 이용이 가능한 기구로서는 Bi-2223 입자내의 결함, 이온조사에 의한 전위와 같은 인위적인 결

함, 출발물질에 첨가한 나노크기의 SiC 및 MgO, 입자크기를 조절한 Bi-2223 입자내의 2차상들이다.^{8,10-13)} 한편 Bi-2223상은 형성온도 범위가 좁고 장시간 열처리 공정에 의해서 얻어질 수 있으나 상 형성온도 영역에서 반응이 복잡하고 생성될 수 있는 2차상들이 많음으로 단일상을 얻기란 매우 어렵다.¹⁴⁾

열처리 과정 중에 존재할 수 있는 2차상들에는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201),¹⁶⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212),^{15,22,29)} $(\text{Bi,Pb})_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_8$ (3221)¹⁷⁾ 또는 $(\text{Sr,Ca})_3(\text{Bi,Pb})_3\text{CuO}_x$ (531),^{3,18)} Bi-free phases,²⁰⁾ Ca-free phases,²¹⁾ Ca_2PbO_4 ,^{23,26,28)} CuO ^{19,27)} 등을 열거할 수 있다. 이들은 Bi-2223상의 형성온도 부근에서 생성하여 2223상의 부피분율을 감소시키고 weak-link로 작용하여 입자 연결성을 저하시켜 임계전류밀도를 감소시킨다.^{15,17)}

Bi-2223상 형성시 관찰되는 2차상 중에서 Bi-free phases는 초전도상의 형성온도 영역에서 입자성장속도가 빨라서

대개 ~1 μm 이상의 입자크기를 가지므로 flux-pinning center로 응용이 불가능하고 Ca-free phases은 액상이 형성될 때 나타나는 상으로 초전도체 내에서 입자형상 및 입자의 분포가 불규칙하여 이 또한 flux pinning center로 응용이 불가능하다. CuO 및 CaO는 2223상 내에서 균일한 입도 분포를 형성하지 못하고 입계에 존재하여 입계전류밀도를 저하시킨다. 3221 및 Ca₂PbO₄상은 존재온도 영역이 각각 650°C~800°C, 400°C~800°C로 비교적 넓은 온도범위에서 존재하고 입자크기도 alkaline earth cuprate 보다 조절이 용이하기 때문에 flux-pinning center로 응용이 가능하리라 판단되어 본 연구에서는 열처리가 완료된 초전도 선재를 서냉 열처리하여 flux-pinning center로 작용 가능한 크기의 미세한 석출물을 도입하고자 하였다.^{3,8)} 또한 Pb-rich phase인 3221상의 열적거동을 확인하여 열처리 조건에 적용하고자 Bi_{0.5}Pb₃Sr₂Ca₂CuO_{12+δ} 조성을 합성하여 DTA 및 XRD 분석을 행하였다.

2. 실험 방법

Bi-2223/Ag 선재에서 Flux-pinning center로서 응용 가능하리라 판단되는 비초전도 물질인 3221상의 열적거동을 확인하고 서냉 열처리에 적용하고자 순도 99.9%의 PbO, Bi₂O₃, CuO, 99.95%의 CaCO₃, 99%의 SrCO₃를 출발물질로 Bi_{0.5}Pb₃Sr₂Ca₂CuO₈ 조성을 제조하여 열중량/시차 열분석기(Rigaku, Thermoflux)를 이용하여 분석한 뒤 각 흡열피크의 on-set point 전후에서 액체질소를 이용하여 급냉시험을 하고 XRD(Rigaku D/Max 3C) 분석을 하여 각 흡열피크가 어떠한 반응에 의한 것인가를 알고자 하였다.

급냉시험에서 밝혀진 3221상의 존재영역에서 서냉 열처리시 석출물의 입도 및 분포를 조절하기 위해서 한국기계연구원(KIMM)에서 powder-in-tube 방법으로 압연 가공되어진 고온 초전도체 61심 Bi-2223선재를 이용하였다.

출발조성이 Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O₁₀으로 가공되어진 초전도 선재를 길이 약 3 cm의 크기로 절단하여 분위기 조절이 가능한 튜브형 전기로에서 열처리 온도 및 시간, 냉각속도, 분위기 등의 열역학적 변수 및 반응 kinetics 변수를 조절하면서 서냉 열처리를 행하였다. 서냉 열처리시 산소분압(Po₂)은 O₂와 Ar을 혼합하여 1/13 atm으로 환원분위기를 사용하였다.

서냉온도와 시간에 따른 3221상이 임계전류밀도에 미치는 영향을 분석하기 위하여 승온속도와 냉각속도를 각각 200°C/h, 0.2°C/min으로 고정시키고 700°C~780°C에서 2, 4, 6, 8, 10시간 동안 유지시키면서 열처리하였다(Fig. 1). 또한 Bi-2223 장선 제조시 열처리 연속공정으로 서냉 열처리를 할 경우를 모사하기 위하여 838°C까지 상승시킨 뒤 서냉시켰을 때의 석출물들의 변화를 분석하였다.

As-received sample을 838°C에서 24시간동안 유지시키고

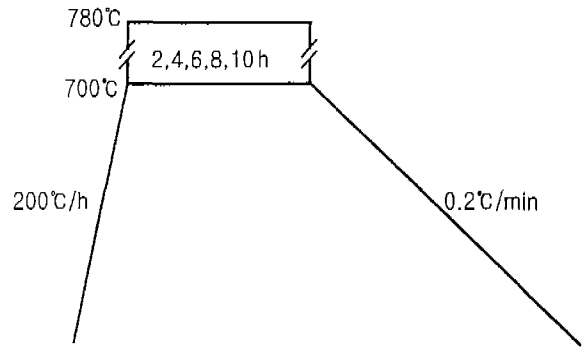


Fig. 1. Heat treatment profiles for applied annealing time at the various temperature with heating rate and cooling rate fixed to 200°C/h and 0.2°C/min.

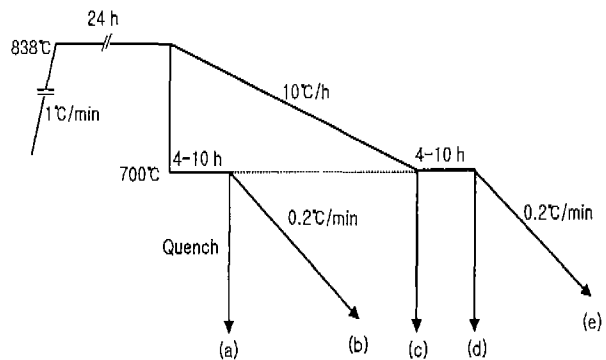


Fig. 2. Heat treatment profiles for annealing and quenching to temperature less than 700°C after heat treatment for 24 hrs at 838°C like fabrication temperature of the Bi-2223/Ag tapes.

700°C까지 급냉하거나 10°C/h으로 냉각시킨 후 0.2°C/min의 냉각 속도로 서냉 및 급냉시켜 생성된 상과 미세조직을 분석하였다(Fig. 2).

서냉 열처리된 시편들은 성분분석 및 미세조직 관찰을 위해서 XRD(Rigaku D/Max 3C), SEM(Akasi SX-40A, JEOL JSM-6400), EDS(Oxford ISIS), TEM(JEOL JEM-2010) 등으로 분석하였고 임계전류(I_c)는 연속적인전류-전압의 측정이 가능한 Keithley 181 nanovoltmeter, Lakeshore 601 control unit, Lakeshore 602 Superconducting Magnet Power Supply를 이용하여 표준 4단자법으로 측정하였다.²⁵⁾

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 3221상의 열적 거동

3221의 조성으로 혼합한 출발물질을 시차 열분석기(DTA, Rigaku, Thermoflux)를 이용하여 DTA range 50 μm, 승온속도 5°C/min으로 835°C까지 측정하였다(Fig. 3).

저온부(249°C, 336°C)에서 2개의 흡열피크와 573°C, 653°C, 665°C, 703°C에서 각각 흡열피크가 나타났다. 저온부위의 흡열피크는 결정수 및 흡착수의 휘발에 의해 나타나

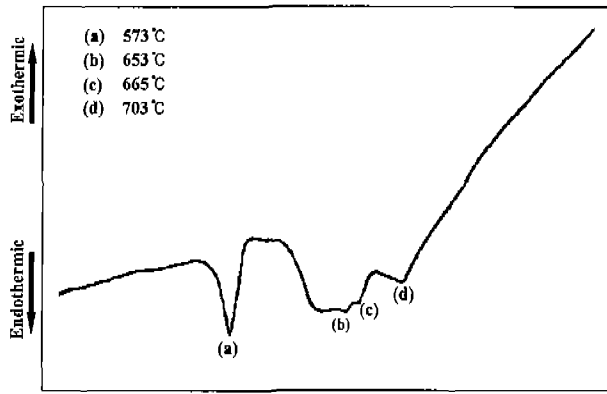


Fig. 3. DTA curve of the powder with the $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{12+\delta}$ composition with heating rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 835°C .

는 것으로 출발물질의 반응생성과는 관계가 없으므로 Fig. 3에서는 450°C 이상의 온도에서 나타나는 DTA 곡선을 보여주고 있다. 각 흡열피크가 어떠한 반응에 의한 것인지 알아보기 위해서 반응 시작온도와 반응이 끝나는 온도인 onset 온도 전후(550°C , 590°C , 640°C , 657°C , 672°C , 710°C)에서 급냉시험을 한 후 2차상을 분석하기 위해 XRD 분석을 하였다.

Fig. 4는 급냉실험을 한 시편의 XRD 분석결과로서, $550^\circ\text{C} \sim 590^\circ\text{C}$ 온도구간에서는 Ca_2PbO_4 및 $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ (Fig. 4a), $640^\circ\text{C} \sim 657^\circ\text{C}$ 에서는 $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ (Fig. 4b), $657^\circ\text{C} \sim 672^\circ\text{C}$ 에서는 3221(Fig. 4c), 그리고 $672^\circ\text{C} \sim 710^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서는 SrPbO_3 (Fig. 4d)상이 나타남이 보여진다.^{1-2,21)}

550°C 에서 급냉실험한 시편의 경우 나타나는 CuBi_2O_4 상은 500°C 부근의 온도영역에서 생성되는 상으로 알려져 있으나²¹⁾ 20시간 이하의 짧은 열처리시간에서는 상을 얻기 어려우며 DTA 측정에서도 그 온도부근에서는 흡열피크를 발견할 수 없었다. Y. T. Huang *et al.*²¹⁾ 또한 500°C 에서 20시간동안 열처리했을 때 CuBi_2O_4 상을 얻었지만 그들의 DTA 측정에서도 흡열피크를 얻지 못하였다.

본 실험에서 석출물의 크기를 조절할 수 있는 것으로 추정되는 3221($2\theta=17.8^\circ$, 31.2° , 31.4° , 36.2° , 37.8°)상은 665°C 에서 생성되기 시작하고 710°C 에서 주상으로 피크 강도값이 크게 증가하였다. 반면에 Ca_2PbO_4 상($2\theta=17.6^\circ$, 18.2° , 30.6° , 31.5°)은 573°C 에서 부터 생성되었다가 온도가 올라갈수록 피크 강도값이 감소하였다. 또한 출발물질의 피크들은 온도가 올라갈수록 강도가 점차적으로 작아지다가 710°C 에서는 피크 강도가 background 수준까지 낮아져서 XRD 패턴에서는 관찰할 수 없었다.

CuBi_2O_4 ($2\theta=20.8^\circ$, 28° , 32.6°)상은 500°C 에서 생성되기 시작하여 653°C 에서 일부 분해가 일어나고 665°C 에서 대부분 분해되어 XRD 결과에서는 피크를 관찰할 수 없었다. $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ ($2\theta=28.6^\circ$, 31.6° , 48.6°)와 $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ ($2\theta=27.7^\circ$,

32.7° , 44.9°)는 각각 573°C , 653°C 에서 생성하여 665°C 에서 분해되는 상으로 나타났다. 또한 SrPbO_3 상($2\theta=21.2^\circ$, 29.9° , 30.3° , 43.1° , 44.3° , 53.4°)은 703°C 부터 생성되기 시작하였다.

710°C 에서 급냉한 시편에서는 약한 강도값을 보이는 PbO 상을 제외한 모든 출발물질과 CuBi_2O_4 , $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$, $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ 상들은 소멸되고 Ca_2PbO_4 , 3221, SrPbO_3 상들이 관찰되었다. 비교적 넓은 온도범위에서 존재하는 상으로 알려져 있는 Ca_2PbO_4 상²⁶⁾과 3221상¹⁷⁾은 각각 573°C , 665°C 에서 생성하기 시작하고 온도가 증가할수록 Ca_2PbO_4 의 피크강도값은 감소하고 3221상의 피크 강도값은 증가하였다(Table 1).

3.2. 서냉 열처리한 시편의 2차상

As-received sample은 XRD상으로는 약간의 2212상이 관찰될 뿐 거의 2223상으로 구성되어 있었고 I_c 값은 12 A 이상, J_c 값은 $15000 \text{ A}/\text{cm}^2$ 이상이였다. 이 시편을 이용하여 여러 조건에서 서냉 열처리를 행하여 2차상석출을 인위적으로 시키고 서냉 열처리가 미세구조 및 전류밀도에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 특히 전류밀도를 증가시키기 위해서는 이미 형성된 2223상의 조직 배향성이나 입자사이의 연결성을 파괴하지 않고 2223상의 분해가 일어나지 않는 범위에서 2223 입자내에 flux-pinning center로 작용이 가능할 만큼 10 nm 이하의 크기로 2차상을 석출시킬 필요가 있다. 따라서 석출물의 핵생성 후 입자성장을 억제하여 석출물의 입자크기를 가능한 한 작고 또 이들 입자들이 입체나 표면에 존재하기보다는 입자내에 균일하게 분포하도록 열처리를 행하였고 미세구조와 존재하는 상들은 SEM, EDS, TEM, XRD 등으로 분석하였다.

Fig. 5는 승온속도와 냉각속도를 각각 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 와 $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 고정시키고 700°C , 720°C , 740°C , 760°C , 780°C 의 열처리온도에서 유지시간이 10시간일 때(Fig. 1) XRD 분석결과이다.

본 실험에서는 주상으로 나타나는 2223 상보다는 flux-pinning center로 작용 가능한 크기의 미세한 석출물이 주 관심대상이고 그러한 석출물들은 XRD 피크 강도값이 매우 작기 때문에 정확한 분석을 위해서 XRD 분석 프로그램(Bruker. AXS. INC. DIFFRACplus EVA 5.01)을 이용하여 잔여 피크를 중심으로 확대하여 분석하고자 하였다.

Flux-pinning sites로 활용 가능한 $(\text{Pb}, \text{Bi})_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_8$ (3221)과 Ca_2PbO_4 상은 $2\theta=17^\circ \sim 18^\circ$, $30^\circ \sim 32^\circ$ 에서 그 변화양상을 확인할 수 있고 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201)상은 $2\theta=21.5^\circ$, 28° , 30.2° , 46.3° , 48.1° 에서 발견할 수 있다. 서냉온도가 높을수록 석출물들의 피크강도는 전반적으로 증가하였고 780°C 에서 10시간 서냉시킨 Fig. 5e)에서 가장 높은 강도값을 보이고 있다.

Fig. 6은 Bi-2223/Ag 선제 제조온도인 838°C 까지 승온시킨 뒤 24시간동안 열처리한 후 연속하여 700°C 에서 서냉시

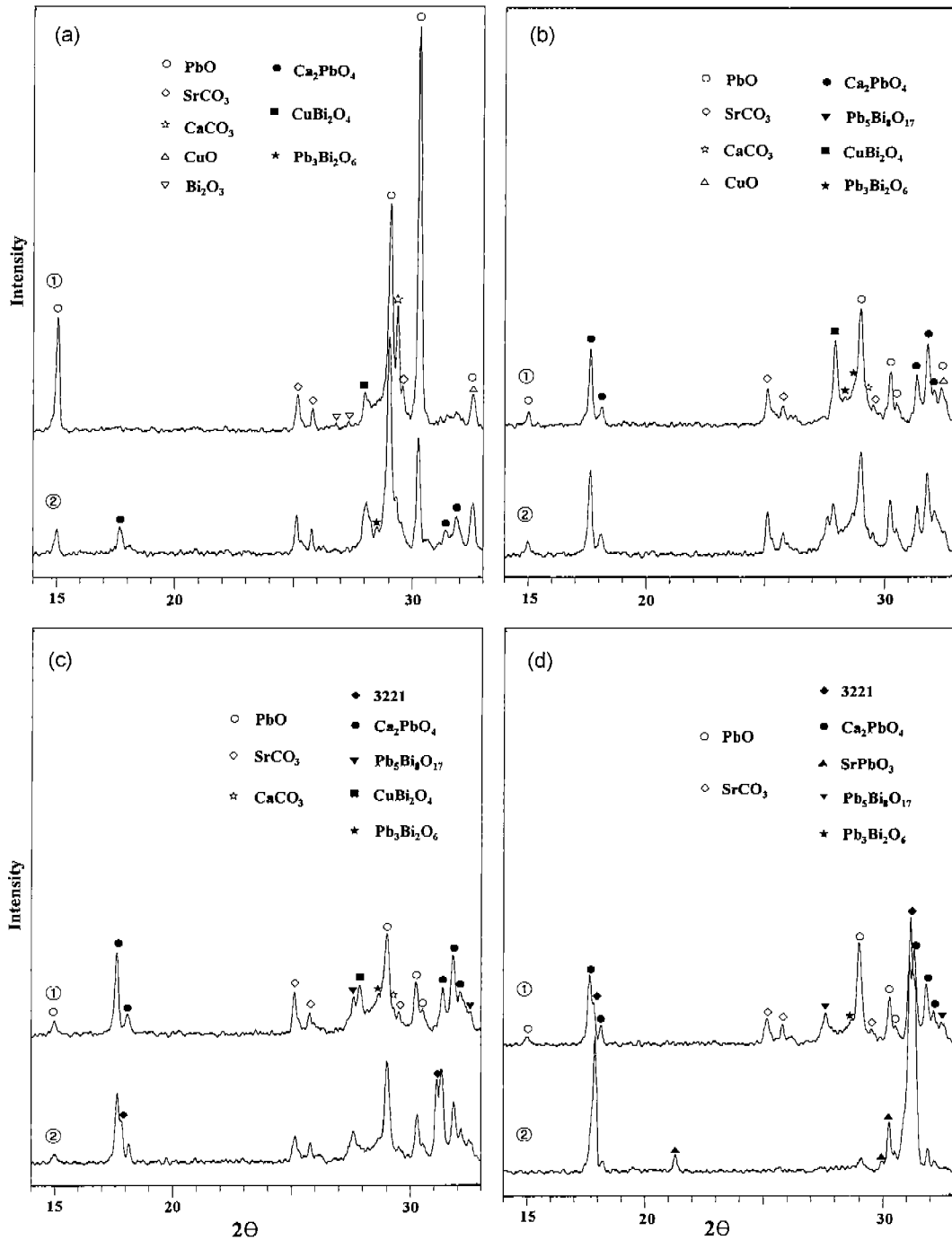


Fig. 4. XRD patterns of quenched specimens after heat treatment for 1hr at the onset temperature around about each endothermic peaks, (a) 573°C : ① 550°C, ② 590°C, (b) 653°C : ① 640°C, ② 657°C, (c) 665°C : ① 657°C, ② 672°C, (d) 703°C : ① 672°C, ② 710°C.

키고 냉각속도를 변화시키면서 열처리한 경우의 XRD 분석 결과이다. Fig. 2의 a)과 같이 열처리한 시편의 경우 2θ= 17°~18°에서 3221 상보다 Ca₂PbO₄상의 피크강도가 더 높게 나타나지만 b), c), d)로 갈수록 3221상의 피크강도가 더욱 크게 나타났으며 e)에서는 거의 같은 강도를 보였다. 2201상 또한 서냉 열처리가 Fig. 6의 a)에서 e)로 갈수록

피크의 강도가 낮아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 1과 Fig. 2와 같은 후 열처리 과정에서 나타나는 석출물의 분포는 Fig. 5와 Fig. 6에서 알 수 있듯이 미세한 강도의 변화는 관찰할 수 있으나 전혀 새로운 석출물이 생성되거나 3221, Ca₂PbO₄ 그리고 2201과 같은 이미 생성된 석출물이 소멸되지는 않았다. XRD 분석으로는 모든 후 열

Table 1. X-ray Intensity Variation of the Various 2nd Phases in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System after Quenching Below and Beyond the Onset Temperature in Fig. 3

	550°C	590°C	640°C	657°C	672°C	710°C
3221					●	○ ↑
Ca ₂ PbO ₄		●	○ ↑	○	○ →	○ →
Pb ₃ BiO ₆		●	○	○	○ →	
Pb ₅ Bi ₈ O ₁₇				○	○ →	
CuBi ₂ O ₄	●	○ →				
SrPbO ₃						●

● New phase ↑ large increase → Increase
 ○ Existing ↓ large decrease ← Decrease

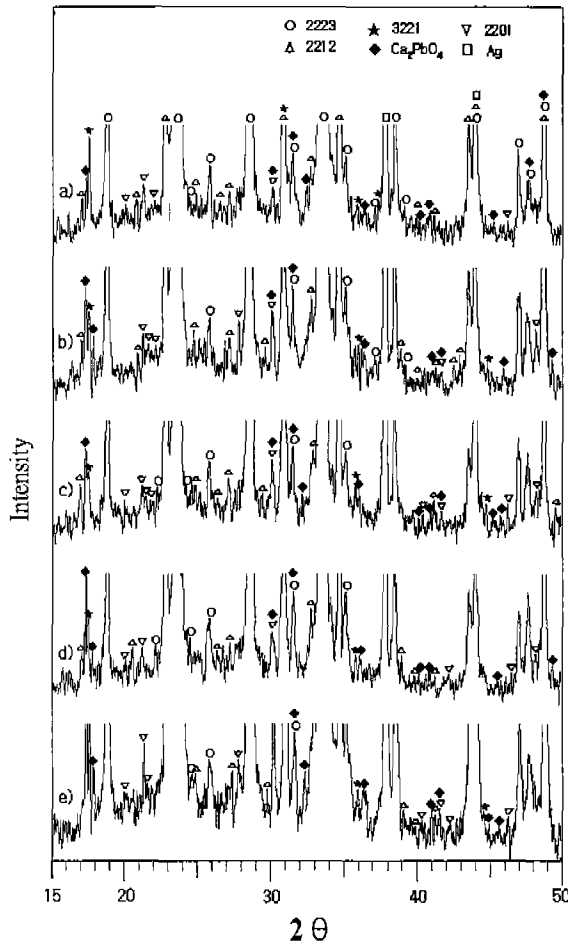


Fig. 5. XRD patterns of the 61 filament tapes annealed for 10 hrs in PO₂=1/13 atm at a) 700°C, b) 720°C, c) 740°C, d) 760°C and e) 780°C.

처리과정에서 이러한 2차상을 관찰할 수 있지만 본 실험에서는 flux-pinning center로 작용 가능한 크기의 미세한 입자가 2223상 내에 균일하게 분포되어야 하기 때문에 2차상들의 존재유무가 중요한 것이 아니라 나노크기를 가지는 2차상이 어떻게 분포하고 있는지가 중요한 문제이다. 따라서

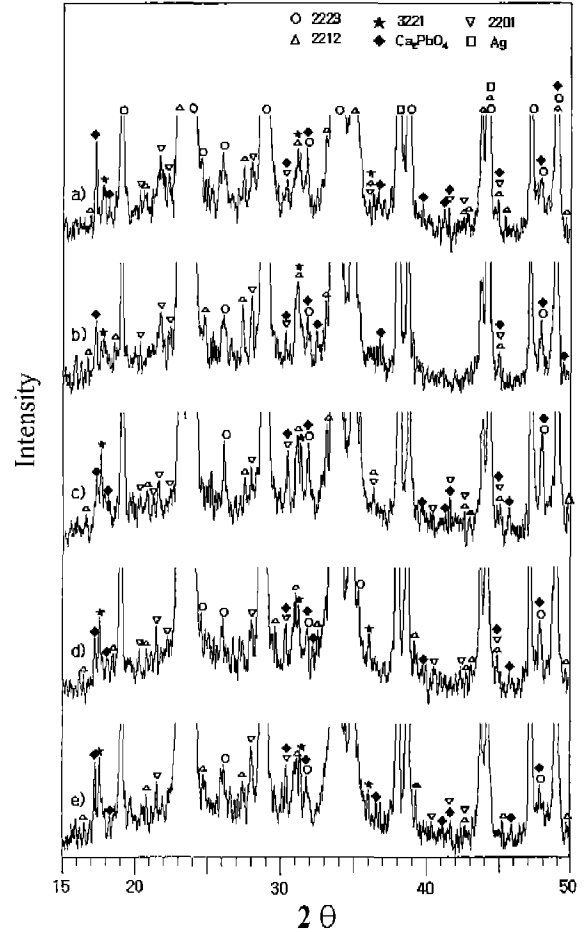


Fig. 6. XRD patterns of the 61 filament tapes annealed for the various conditions at 700°C after heat treatment at 838°C for 24 hrs as Fig. 2.

SEM 및 TEM으로 미세조직을 관찰하고 일부 입자크기가 큰 석출물에 한해서는 EDS 분석을 하였다.

838°C에서 24시간동안 열처리시킨 후 Fig. 2(b)에 따라 6시간동안 서냉시킨 시편의 미세조직을 Fig. 7에 보였다. 서냉 열처리를 시킨 시편에서는 sub-micron size의 미세한 입자들이 생성되었음을 볼 수 있지만 flux-pinning center로 작용하기에는 큰 크기로서 이는 임계전류밀도를 측정할 결과와도 일치한다(Table 2).

서냉 열처리전에 838°C에서 24시간동안 열처리시킨 후 서냉실험을 한 경우에는(Fig. 2) 모든 서냉조건에서 I_c 값과 J_c 값이 각각 3.1~5.2 A, 4033~8847 A/cm²(Table 2)으로 현저히 감소하였다. 이는 이미 제조된 2223 선재를 838°C까지 온도를 다시 올려 재열처리하는 과정에서 여러 가지 2차상들이 큰 크기로 형성되어(Fig. 7) 이후 700°C에서 서냉 열처리를 한 효과를 압도함을 알 수 있다. Fig. 8는 Fig. 2(b)처럼 열처리한 시편의 EDS 분석결과로서 주상인 2223상은 전형적인 2223상의 EDS spectra를 보이고 있다(Fig. 8(b)).^{16,24)} 그러나 Fig. 8의 (c)처럼 밝게 보이는 석출물들이

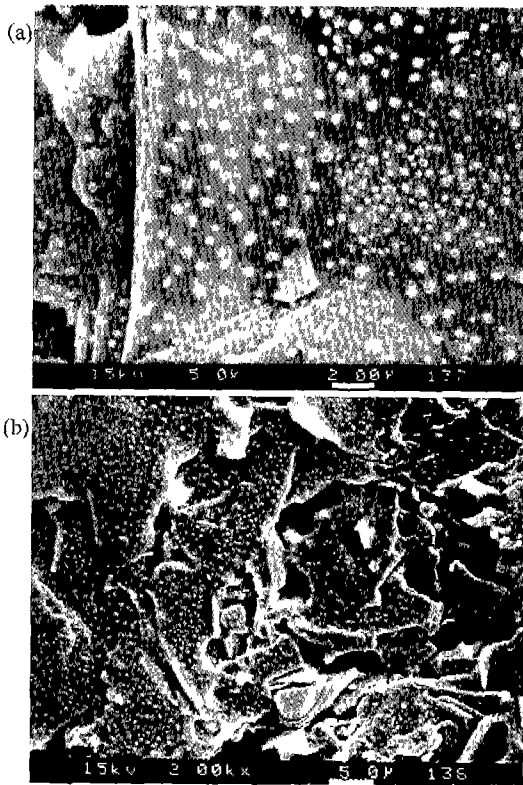


Fig. 7. SEM micrographs of the annealed specimen after heat treatment as Fig. 2.(b) for 6 h at magnification of a) $\times 2,000$ and b) $\times 5,000$.

Table 2. I_c and J_c Values of Annealed Sample with the Heat Treatment Profiles as in Fig. 2

Annealing Profile	I_c (A)	J_c (A/cm ²)
(a) Quench-700°C/6 hrs-Quench	5.2	6765.5
(b) 10°C/min-700°C-Quench	4.6	5984.9
(c) 10°C/min-700°C/6 hrs-Quench	5.0	6505.3
(d) Quench-700°C/6 hrs-0.2°C/min	3.1	4033.3
(e) 10°C/min-700°C/6 hrs-0.2°C/min	4.5	5854.8

밀집한 영역은 Cu 함량이 증가하고 Sr은 감소하였으며, Fig. 8의 (d)처럼 비교적 큰 크기의 석출물은 Ca의 함량이 더 증가하였으며 Cu의 함량 또한 (b)에 비하여 상대적으로 많아졌다. 이는 서냉 열처리를 통하여 모상인 2223상이 Bi-free phases, Ca₂PbO₄ 또는 3221상으로 분해되어 석출된 것으로 보인다.

As-received samples을 2223의 반응온도인 838°C까지 올리지 않고 서냉온도로 200°C/hr의 승온속도로 온도를 증가시킨 다음 서냉시킨 시편의 경우에는 I_c 값과 J_c 값이 각각 4.9~17.4 A, 6375~22638 A/cm²로 일부 시편에서는 증가하는 경향을 보였다(Table 3). J. A. Parrell *et al.*⁸⁾에 따르면 730°C에서 0.16°C/min으로 서냉 시키면 2223상이 분해되어 비초전도 물질인 (Ca,Sr)₂PbO₄, (Pb,Bi)₃Sr₂-Ca₂CuO₂ (3221)과 같은 2차상이 석출되고 또한 향상된 임계전류값을

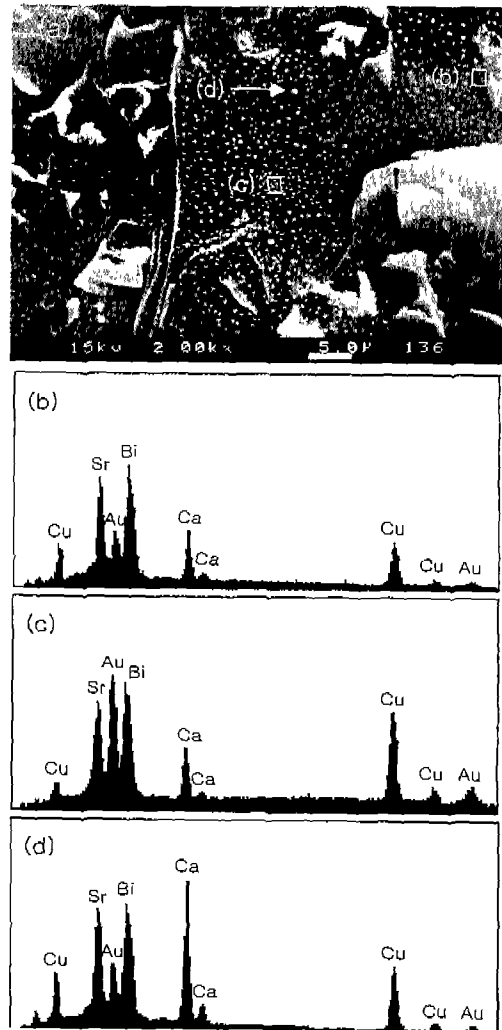


Fig. 8. (a) SEM image of the annealed specimen after heat treatment as Fig. 2.(b), (b) EDS spectra of the main matrix marked as the square, (c) EDS spectra of the precipitates marked as the square, (d) EDS spectra of the white spot marked as the arrow.

얻을수 있다고 보고하고 있다. 그들은 임계전류값의 향상을 2223상의 연결성과 flux-pinning의 증가와 관련하여 보고하고 있으나 flux-pinning에 대한 정확한 기구는 설명하지 못하고 있다.

W. L. Wang *et al.*¹⁷⁾에 따르면 780°C에서 서냉 열처리를 한 결과, 열처리시간이 증가함에 따라 3221상의 생성량이 증가하였고 반면에 임계전류밀도값은 감소하였다고 보고하고 있다. 그러나 그들의 실험에서는 3221상이 2223 초전도체 입자의 ab-plane에 평균입경이 약 5 μm의 크기로 존재하고있기 때문에 효율적인 flux-pinning center로 작용할 수 있는 10 nm 이하의 크기를 훨씬 초과하고 있어서 오히려 입계의 연결성만을 저하시키는 결과를 초래하고 있다.

본 실험에서는 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 서냉 열처리에 따라서 10 nm 이하의 석출물을 생성시킬 수가 있었으며 일

Table 3. I_c and J_c Values of Annealed Sample with the Fixed Heating and Cooling Rate

Temp.(°C)	Time(h)	I_c (A) $E_c=1\mu\text{V}/\text{cm}$	J_c (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

부의 시편에서는 서냉 열처리후 I_c 값이 증가하였다. 그러나 시편에 따라서는 시편 전체가 균일한 석출물의 분포를 가지지 못하였고 석출물의 크기 및 형태도 Fig. 9(c)에서와 같이 단결정 형태의 200~300 nm 크기의 입자들도 발견

이 되었다.

일부 시편에서 균일하지 못한 석출물의 분포와 국부적으로 200~300 nm 크기의 입자들이 생성된 것은 서냉 열처리 이전에 모상의 조성이 균일하지 않은 것으로 추정된다.

4. 결 론

4.1. 3221상의 열적 거동

$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{12+8}$ (3221)의 급랭시험 결과 573°C에서 Ca_2PbO_4 및 $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$, 665°C에서 $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{O}_{17}$, 665°C에서 3221, 703°C에서 SrPbO_3 상이 각각 새로운 결정상으로 생성되는 온도로 분석되었다.

703°C에서 PbO 상을 제외한 모든 출발물질과 CuBi_2O_4 , $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$, $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ 상들은 소멸되고 SrPbO_3 상이 나타나기 시작했으며 Ca_2PbO_4 상은 감소하고 3221상이 주상으로 나타났다.

4.2. 서냉 열처리한 시편의 2차상

61심 고온초전도체 Bi-2223 선재를 서냉 열처리에 의하여 nano-size의 석출물을 형성하여 J_c 의 증대를 도모하였다.

석출물의 크기와 분포는 서냉 열처리 온도와 시간, 그리고 냉각속도에 따라 차이를 보였으며 10 nm 이하의 석출물을 형성시킬 수 있었다. 그러나 석출물의 분포는 시편 전체에 균일하지 않았으며 시편의 일부에서는 200 nm 이상의 Bi-Cu-O 화합물이 단결정 형태로 성장함을 관찰할 수 있었다. 이는 서냉 열처리 이전에 모상의 조성이 국부적으로 불균일함에 기인하는 것으로 추정되나 이러한 출발조성의 불균일을 제거하고 짧은시간 열처리를 행하면 flux-pinning center로 작용할 수 있는 10 nm 이하의 석출물을 형성시켜 J_c 의 증대에 기여하리라 사료된다.

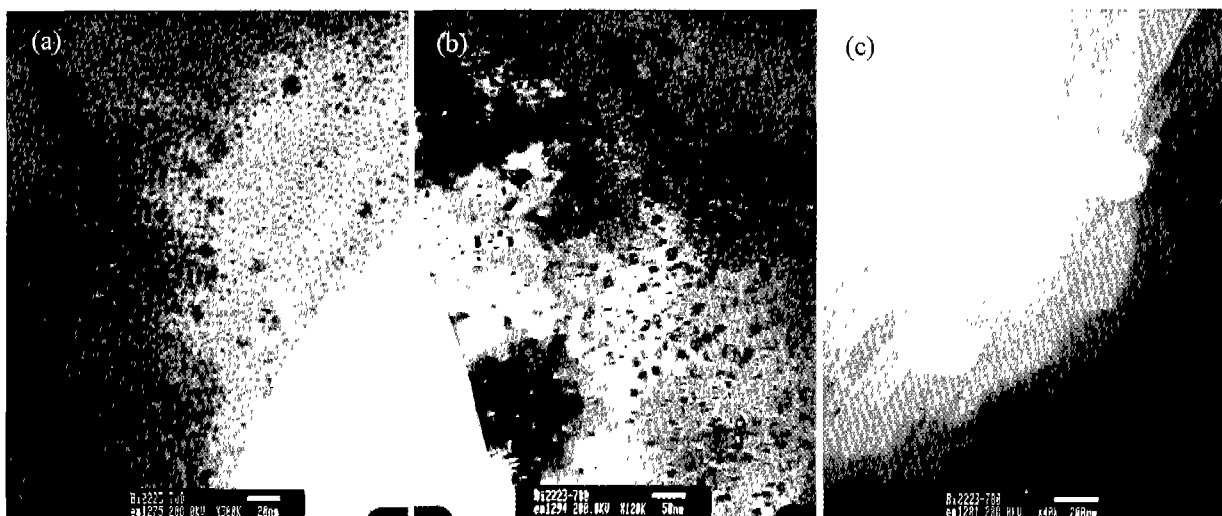


Fig. 9. TEM image of the annealed specimen at 780°C for 2 hrs. The size of the precipitates were less than 10 nm in (a) and (b), but large precipitates were also found as in (c).

감사의 글

본 연구는 1999년도 중점국가 연구개발사업에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, R. D. Parrella and M. Teplitsky, "Enhancement of the 77K Irreversibility Field and Critical Current Density of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x Tapes by Manipulation of the Final Cooling Rate," *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2915 (1996).
2. S. X. Dou, H. K. Liu, Y. L. Zhang and W. M. Bian, "On the New Phase (Bi,Pb)₃Sr₂Ca₂CuO_y in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System," *Supercond. Sci. & Tech.*, **4**, 203-206 (1991).
3. T. Chiba, Y.-L. Wang, R. L. Sabatini, Qiang Li, L.-J. Wu, M. Suenaga, P. Haldar and K. Noto, "Enhanced Critical Current in Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀/Ag Tapes by a Low-temperature Intermediate Heat Treatment," *Physica C*, **308**, 40-54 (1998).
4. P. Majewski, S. Elschner, B. Hettich, C. Lang, S. Kaesche and F. Aldinger, "The Increase of Pinning in (Bi,Pb)₂-Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} Bulk Ceramics," *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 514-517 (1994).
5. J. A. Parrell and Y. Feng, S. E. Dorris and D. C. Larbalestier, "Controlled Decomposition and Reformation of the 2223 Phase in Ag-clad (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x Tapes and its Influence on the Microstructure and Critical Current Density," *J. Mater. Res.*, **11**(3) (1996).
6. Y. K. Huang, B. ten Haken and H. H. J. ten Kate, "Critical Current of High T_c Superconducting Bi2223/Ag Tapes," *Physica C*, **309**, 197-202 (1998).
7. T. Muroga, J. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, M. Okada, "Enhancement of Critical Current Density for Bi-2212/Ag Tape Conductors Through, Microstructure Control," *Physica C*, 309-224, **309**, 236-244 (1998).
8. J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, G. N. Riley, Jr., Q. Li, W. L. Carter, R. D. Parrella and M. Teplitsky, "Connectivity and Flux Pinning Improvements in Ag-clad BSCCO-2223 Tapes Produced by Changes in the Cooling Rate," *J. Mater. Res.*, **12**(11) (1997).
9. S. X. Dou, X. L. Wang, Y. C. Guo, Q. Y. Hu, P. Mikheenko, J. Horvat, M. Ionescu and H. K. Liu, "Introduction of Pinning Centres into Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, A52-A67 (1997).
10. W. M. Chen, S. S. Jiang, Y. C. Guo, J. R. Jin, X. S. Wu, X. H. Wang, X. Jin, X. N. Xu, X. X. Yao and S. X. Dou, "Effects of Low-energy Neutron Irradiation on Bi-based Superconductors," *Physica C*, **299**, 77-82 (1998).
11. M. K. Hasan, B. A. Albiss, I. M. Obaidat, S. J. Park and J. S. Kouvel, "Temperature Dependence of the Vortex Pinning Enhancement by Irradiation of Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ Polycrystals," *Physica C*, **336**, 75-79 (2000).
12. T. Haugan, W. Wong-Ng, L. P. Cook, H. J. Brown, L. Swartzendruber and D. T. Shaw, "Flux Pinning of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}/Ag Superconductors Utilizing (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ Defects and Nanophase Al₂O₃ and Au Particles," *Physica C*, **335**, 129-133 (2000).
13. Z. Q. Yang, X. D. Su, G. W. Qiao, Y. C. Guo, S. X. Dou and F. R. de Boer, "Flux-pinning Enhancement in Ag-sheathed Bi-2223 Tapes by Nanometer-SiC Addition," *Physica C*, **325**, 136-142 (1999).
14. H. Faqir, H. Chiba, O. Monnereau, G. Vacquier, M. Kikuchi and Y. Syono, "An Investigation of the Transformation from Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ to Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀," *J. of Solid State Chemistry*, **139**, 1-7 (1998).
15. W. Wong-Ng, L. P. Cook, F. Jiang, W. Greenwood, U. Balachandran and M. Lanagan, "Subsolidus Phase Equilibria of Coexisting High-Tc Pb-2223 and 2212 Superconductors in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O System Under 7.5% O₂," *J. Mater. Res.*, **12**(11) (1997).
16. W. G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H. K. Liu and S. X. Dou, "Effect of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂CuO₆ Phase on Critical Current Density of Ag/(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ Tapes," *Physica C*, **291**, 1-7 (1997).
17. W. G. Wang, J. Horvat, H. K. Liu and S. X. Dou, "Effect of (Pb,Bi)₃Sr₂Ca₂CuO_y Phase on Critical Current Density of Ag/(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ Tapes," *Physica C*, **291**, 1-7 (1997).
18. L. Wu, Y. Zhu and M. Suenaga, "Crystallographic Analysis of the Intermediate Phases Observed During the Conversion of (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} to (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} in Composite Tapes," *Physica C*, **305**, 167-178 (1998).
19. B. Lehdorff, P. Hardenbicker, M. Hortig and H. Piel, "Evidence for Enhanced Grain Connectivity Due to Second Phase Reduction of Bi-2223/Ag Tapes," *Physica C*, **312**, 105-111 (1999).
20. W. K. Wong-Ng, L. P. Cook and F. Jiang, "Melting Equilibria of the Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) System in Air: The Primary Crystallization Phase Field of the 2212 Phase and the Effect of Silver Addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(7), 1829-38 (1998).
21. Y. T. Huang, D. S. Shy and L. J. Chen, "Phase Evolution of Co-precipitated Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Powder," *Physica C*, **294**, 140-146 (1998).
22. S. Kaesche, P. Majewski and F. Aldinger, "Phase Relations and Homogeneity Region of the High-Temperature Superconducting Phase (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d}," *J. of Electronic materials*, **24**(12) (1995).
23. W. G. Wang, P. A. Bain, J. Horvat, B. Zeimetz, Y. C. Guo, H. K. Liu and S. X. Dou, "Preparation of Ag-Bi-2223 Tape by Controlling the Phase Evolution Prior to Sintering," *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 881-887 (1996).
24. S. Bernik, M. Hrovat, A. Sever, M. Ceh and D. Kolar, "Investigations of (Bi/Pb)-Sr-Ca-Cu-O Based Superconductors by EDS Analysis," *Supercon. Sci. Technol.*, **7**, 19-23 (1994).
25. Y. S. Cha, M. T. Lanagan, K. E. Gray, V. Z. Jankus and Y. Fang, "Analysis and Interpretation of Critical Current Experiments for Bismuth-Based High-Temperature Superconductors made by Powder-in-tube Processing," *Applied Superconductivity*, **2**(1), 47-59 (1994).

26. M. Xie, L. W. Zhang, T. G. Chen, X. T. Li and J. Cai, "Formation and Decomposition of a Ca_2PbO_4 -modified Phase in the $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Compound," *Physica C*, **206**, 254-256 (1993).
27. J. C. Chang, E. S. Lee, H. G. Lee and K. W. Hong, "The Preparation of Bi-2223 Superconducting Powder and Type by Emulsion Drying Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, **34**(2), 115-122 (1997).
28. S. W. Ha, H. T. Kim and E. S. Lee, "The Powder Synthesis of (Bi,Pb)-2223 System Superconductor by Oxalate Method and Thick Film Preparation," *J. of the Korean Ceramic Society*, **34**(10), 1083-1091 (1997).
29. J. S. Shin, M. S. Lee, B. S. Choi, S. Y. Song and Y. K. Song, "Superconducting Properties of Ge Substitution for the Bi Site in the 2212 Phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *J. of the Korean Ceramic Society*, **37**(8), 787-791 (2000).