

Fabrication of fine BSCCO-2223 precursor powder by spray pyrolysis process

S. H. Kim*, J. M. Yoo, J. W. Ko, Y. K. Kim, K. H. Park

^a Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Korea

Received 18 August 2003

분무 열분해방법에 의한 미세 BSCCO-2223 전구분말의 제조

김성환*, 유재무, 고재웅, 김영국, 박기호

Abstract

Many researches on fabrication process for BSCCO precursor powders have been developed for high J_c BSCCO-2223 tape. Spray pyrolysis method for fabrication of precursor powder has many advantages, such as high purity, fine particle size and low carbon content of BSCCO precursor powder. Fine, spherical powders were prepared by ultrasonic spray pyrolysis from the aqueous solution of metal nitrates. BSCCO precursor powders were synthesized with various solutes concentration and heat treatment conditions. Average particle size for spray pyrolysis powders was 1.5~3 μ m. Bi-2223/Ag tape was prepared by PIT method and followed by various sintering conditions. BSCCO precursor powders were characterized by XRD, SEM, EDS, Carbon content and particle size analysis.

Keywords : Precursor powder, purity, particle size, spray pyrolysis

I. 서론

고온 초전도체의 전기적 응용을 위해 BSCCO 2223/Ag 선재는 분말 충전법(Powder-In-Tube Method)으로 많이 제조되어지고 있다[1-3]. BSCCO 2223/Ag 선재의 임계전류 밀도(J_c)는 전구 분말의 특성, 인발 및 압연등의 기계가공, 선재 소결, 그리고 flux pinning center 도입등에 의해 영향을 받는다[1]. 고 임계전류 밀도를 가지는 BSCCO 2223/Ag 선재는 전구 분말의 적절

한 반응성에 의한 BSCCO 2223 입자의 연결성의 향상, Bi-2223 상의 분율의 극대화 및 균일한 방향성과 적층성이 요구되어진다. 전구 분말의 합성법으로는 고상합성법, 분무 건조법, 분무 열분해법, 졸-겔(sol-gel)법, 액상 동결법 그리고 공침법 등의 다양한 방법이 있다[1-8]. 초기 원료물질에서 $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 화학량적으로 합성하여 하소과정 및 분쇄작업을 통하여 주상인 2212상과 Ca_2PbO_4 , AEC(Alkaline earth cuprates)상, CuO 그리고 잉여의 이차상으로 구성된 미세한 분말로 제조된다. BSCCO 2223/Ag 선재 특성은 적정의 상분율과 미세하고 균일한 입도분포, 그리고 잔류탄소 함량의

*Corresponding author. Phone : +82 055 280 3346
e-mail : jimsung@daum.net

극소화된 전구 분말에 의해 임계전류 밀도를 향상시킬 수 있다고 보고하고 있다[1-10]. 따라서, 본 실험에서는 높은 반응성을 가지는 미세한 입도분포 및 균질성을 가지는 분말의 제조를 위하여 초음파 분무 열분해법을 통하여 전구분말을 합성하고자 하였다.

초음파 분무 열분해법은 짧은 시간 동안에 전구체의 산화환원 반응을 이용하여 액적단위로 연소반응을 유도함으로써 상전이가 완료된 균일한 화학량론적 조성비를 갖는 구형의 다성분계 초미립자를 제조할 수 방법이라 보고되고 있다[11]. 최종 분말 입도와 상형성은 분무 용액의 농도와 원료물질 종류에 따라 달라지며, 분무 액적의 크기 제어, 분무 액적의 밀도 그리고 열분해 온도, 시간에 의해 결정되어 진다. 또한, 액적 크기(droplet size)에 따라서 최종 분말 입도에 영향을 미친다. 본 실험에서 용액의 농도 및 열분해 온도를 제어하여 분말 입도를 조절하였다. 분무 열분해의 단점으로 다성분계 화합물의 경우 짧은 시간에 적정의 분말 조성 및 상분율을 조절하기 어렵기 때문에 하소 및 분쇄과정을 실시하여 적정분말의 제조가 요구되어진다.

W. G. Wang *et al* [5]은 적정 상조성으로 주상이 2212상이며, 미량의 미세한 SrCaCuO, Ca_2PbO_4 로 구성된 분말로 BiSrCuO. (Sr,Ca)CuO, CuO는 제거되어야 임계 전류 밀도를 향상될 수 있다고 보고하고 있다. 또한, 육방정(hexagonal) 구조의 $(\text{Bi,Pb})_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$ (3221)상은 판상의 2212상, 2223상의 배열성을 저하시키는 원인이 되므로 분말 상태에서 가급적 제외시키는 것이 유리하다고 말한다. Huang *et al* [13]은 2223상이 2212상과 열처리시 액상으로 존재하는 Ca_2PbO_4 , CuO, AEC상의 상호 작용에 의해 형성됨을 조사하였고, 이 과정에서는 보다 낮은 온도에서 2223상이 빠르게 생성된다고 보고하고 있다. S Rath *et al*[2] 보다 높은 반응의 균일하고 미세한 분말제조시 PIT법에 적합하다고 주장하였다. 본 실험에서는 하소과정에서 2212상과 액상으로 존재할 수 비초전도 이차상으로 구성된 분말을 제조하고자 하였다.

II. 실험방법

질산염 원료물질을 증류수와 질산으로 $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 의 조성비로 용해하여 분무 용액으로 제조하였다. 초음파 분무 열분해 장치를 자체 제작하여 실험을 행하였다. Fig. 1에서 장치의 간략도를 나타내었다. 용액의 농도는 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 M로 조절하였으며, 열분해 온도는 600 ~ 900°C에서 초음파 분무열분해 실시하였다. 입도 및 상형성 정도를 XRD, SEM을 통해 관찰하였다. 0.1 M의 용액을 이용하여 분무 제조된 분말을 이용하여 800°C 부근에서 하소하여 XRD, SEM을 통해 상형성 정도 및 형상을 관찰하였고, 가벼운 분쇄 후 SYMTA Tech.사의 모델 RODOS Particle analyzer를 이용하여 입도분포를 측정하였다. 하소 및 분쇄과정을 마친 분말은 PIT법을 이용하여 선재로 제작하였고, 838°C, 840°C에서 30 + 70 + 50 시간으로 소결 열처리하여 2223상 형성정도 및 비초전도 이차상을 XRD, SEM, EDS 등을 통해 관찰하였다. 표준 4 단자법(standard four-probe method, $1\mu\text{V}/\text{cm}$)을 이용하여 임계전류밀도(J_c)를 측정하였다.

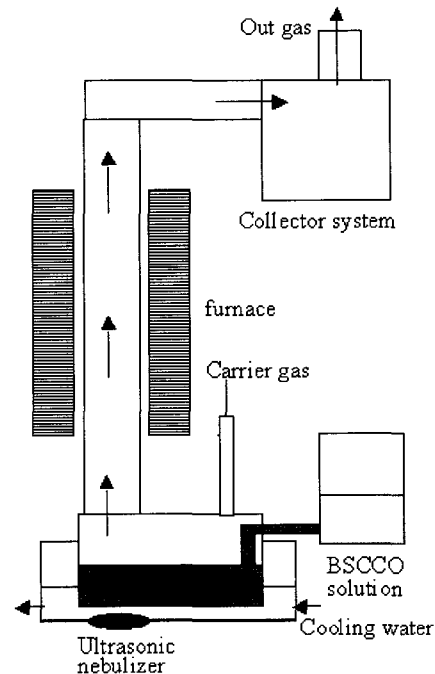


Fig. 1. Ultrasonic spray pyrolysis system.

III. 결과 및 고찰

일반적으로 다성분계 물질의 초음파 분무 열분해시 용액 제조 및 열분해 온도가 중요한 요소로 작용한다. 본 실험에서는 용액의 농도를 조절하여 서로 다른 온도에서 열분해를 실시하였다. 용액의 농도를 달리하여 열분해된 입자를 SEM을 통해 관찰하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 용액의 농도가 증가할수록 열분해된 입자 크기가 증가함을 관찰할 수 있었다. 초음파 분무시 농도 변화에 따른 분말 생성기구의 변화가 없다면 최종 분말 크기는 용액 농도의 약 1/3 승에 비례한다[13]고 보고 되어 지고 있는데 Fig. 2의 결과와 비슷한 양상을 보임을 알 수 있다. 그리고, 초음파 분무 열분해시 문제시 되고 있는 중공 생성은 거의 관찰되지 않았으며, 구형의 입자로 제조되었다. 열분해 온도를 600 ~ 900°C에서 조절하였으나 짧은 열분해 시간과 BSCCO와 같은 다성분계 화합물에서 적정의 상을 얻기는 어려웠다. 열분해 온도에 따른 상 조성을 XRD 회절 분석하였는데, 낮은 온도에서는 액적의 축합 반응이 제대로 이루어지지 않은 분말이 다소 관찰되었으며, 이로 인해 입도 분포가 양호하지 못하였다. 본 실험에서 열 분해된 분말의 경우 비초전도상인 $Ca_{1-x}CuO_2(1/1)$, Bi_2CuO_4 , $Bi_4Sr_3O_9$ 등과 같은 산화물과 질산염 화합물과 탄산염 화합물이 공존

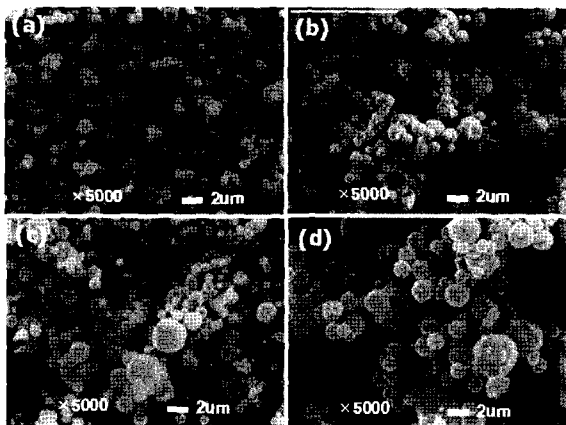


Fig. 2. SEM micrographs of precursor powder after spray pyrolysis with different solutions concentration, (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M and (d) 0.4 M.

했으며, 온도가 높을수록 질산염과 탄산염 화합물은 감소하였다. 그리고 생성된 분말의 평균 입도는 약 1.5 ~ 3 μm 였었다.

초음파 분무 열분해 의해 합성된 분말은 BSCCO 2223 전구 분말의 적정 상조성이[5,12] 아니므로 초음파 분무 열분해된 구형의 미세 분말을 적정의 상조성을 가지도록 하소와 같은 재결정화 과정을 실시하였다. 하소 과정에서는 전구 분말의 주상인 2212상을 생성시키고, $(Ca,Sr)CuO$, 3221상을 최소화하면서 2223상 생성온도에서 액상으로 존재하는 Ca_2PbO_4 와 AEC 상을 공존시키고자 하였다. 하소과정은 LTC (LTC-lower temperature calcinations powder)와, HTC(HTC -higher temperature calcinations powder)로 온도 변화시켜 각각 실시한 후 낮은 물리적 에너지로 분쇄하였다. 이것은 분무 열분해된 입자가 하소 과정을 겪은 후 약한 결합으로 연결된 입계의 분리 및 과 성장된 비초전도 이차상의 크기를 줄이기 위함이다.

Fig. 3에서 PIT 전 분말에 대해 XRD를 통해 분말내의 상조성을 분석하였다. 상 조성은 주상인 2212상과 미량의 Ca_2PbO_4 와 AEC상, 3221상 등이 존재하였다. 분말의 미세 구조는 Fig. 4의 SEM 사진을 통해 나타내었다. 판상 형태의 2212상이 비교적 균일한 입도로 분포되어

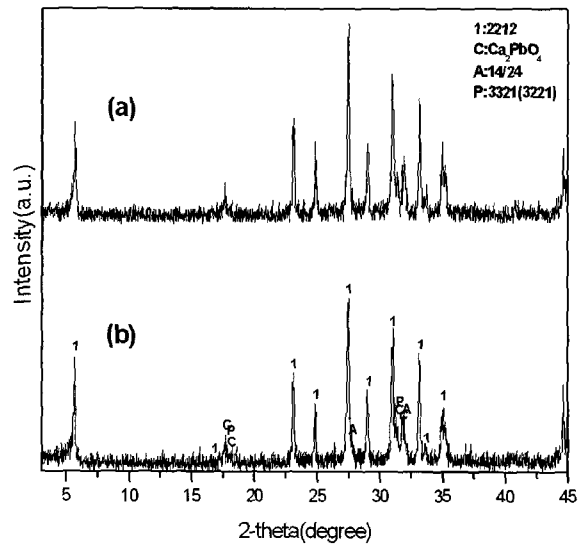


Fig. 3. XRD patterns of the final BSCCO 2223 powders for (a) LTC and (b) HTC.

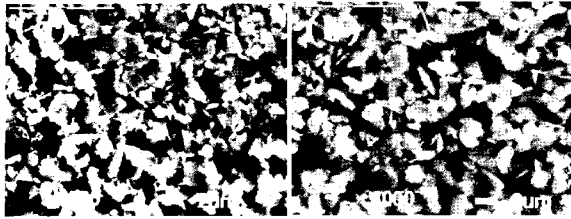


Fig. 4. SEM photographs of the final BSCCO 2223 powders for (a) LTC and (b) HTC.

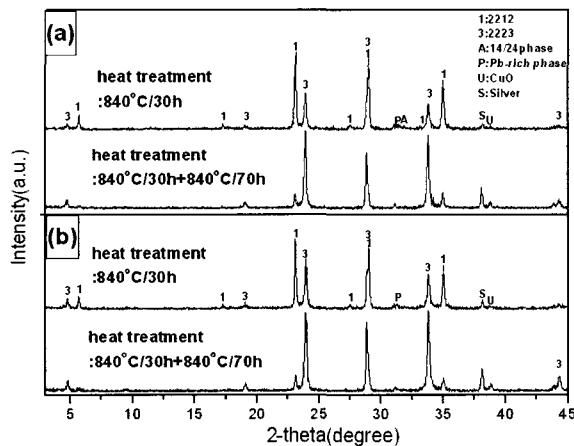


Fig. 5. XRD patterns of the (a) LTC and (b) HTC BSCCO 2223/Ag tapes after heat treatment at 840°C.

있으며, 보다 미세한 크기의 비초전상들이 입자 주변으로 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. LTC 시편에서 하소한 분말의 경우 HTC 보다 미세했으며, 건식 입도 분석 결과 LTC의 경우 $\sim 1.66 \mu\text{m}$, HTC $\sim 1.83 \mu\text{m}$ 였다. 이것은 보다 높은 온도에서 입성장이 많이 일어났기 때문이다.

분말은 PIT 방법을 통해서 분말 충전, 인발(drawing), 압연(rolling) 작업을 거쳐 61심 선재로 제작하였다. 선재 열처리는 대기중에서 838, 840°C 에서 30 시간 + 70 시간 + 50시간으로 반복 소결 열처리를 실시하였다. 840°C에서 열처리된 LTC, HCT 시편에 대한 2223상 형성 및 비초전도상의 생성을 XRD 분석을 통해 관찰하였다. Fig. 5에서의 XRD 분석을 통한 2223상 형성 및 2차상은 LTC와 HTC 시편이 큰 차이를 보이지 않고 있다. 다만, 보다 높은 온도에서 2223상 형성이 용이하고, 전체적으로 느

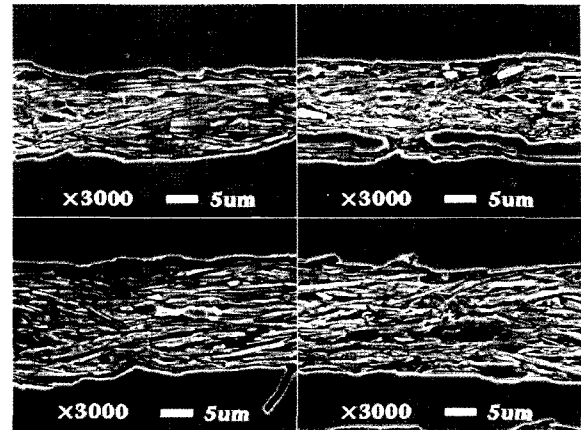


Fig. 6. SEM image of longitudinal cross-sections of (a, c) LTC and (b, d) HTC BSCCO 2223 tapes after heat treatment at 838°C/100 hours (a, b) or 840°C/100 hours (c, d).

Table 1. Critical current density of BSCCO 2223/Ag tapes.

Heat treatment	Critical current density(77K,0T)	
	LTC	HTC
838°C/150h	20.2 kAcm ⁻²	18.5 kAcm ⁻²
840°C/150h	21.5 kAcm ⁻²	19.8 kAcm ⁻²

린 반응은 전구 분말의 상조성에서 Ca_2PbO_4 와 같은 액상이 상대적으로 부족하였던 것으로 사료된다. 차후 분말에서 액상의 분율을 높이는 실험을 행하고자 한다. 그리고 총 100 시간의 열처리 후에도 2212상이 존재하였기 때문에 2223상의 분율을 높이기 위한 적정의 선재 열처리 조건을 모색해야 할 것이다[2]. Fig. 6에서 총 100 시간 열처리된 시편에 대해 미세구조를 관찰하였다. HTC 시편의 경우 LTC 시편보다 3221상이나 AEC상이 많이 관찰되었다. 이것은 2223상의 배향성과 연결성을 저하시켜 임계전류밀도(J_c)를 감소시키는 원인이 되었다. Table 1에서 열처리된 선재에 대해 임계전류 밀도를 나타내었다. 전반적으로 보다 미세하고 양호한 입도분포를 가진 LTC 시편이 높은 임계전류 밀도를 나타내었다.

IV. 결론

초음파 분무 열분해를 통해 구형의 미세한 BSCCO 2223 전구 분말을 합성하였다. 하소 및 분쇄 과정을 거쳐 주상인 2212와 미량의 Ca_2PbO_4 , AEC, 3221상의 상조성을 가진 평균 입도 $1.66 \mu\text{m} \sim 1.83 \mu\text{m}$ 인 좁은 입도 분포를 가진 분말을 제조하였다. 입도가 균일하고, 보다 미세한 LTC 분말을 다심 선재로 가공하여 150 시간 열처리후 $\sim 21.5 \text{ kAcm}^{-2}$ 의 임계전류밀도 (J_c) 값을 얻었다.

더 나아가 BSCCO 2223/Ag 선재의 임계전류밀도를 증가시키기 위해서는 전구 분말에서 적정의 상분율을 연구하는 동시에 이에 적절한 선재 열처리가 연구되어야 하겠다.

감사의 글

본 연구는 국가지정 연구실 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] Lian Zhou, Chanbin Mao, Xiaozu Wu and Xiangyun Sun, "Manufacture of ultrafine BiPbSrCaCuO powder by an *in situ* nanometre reaction praction process", Supercond. Sci.Technol. 10 47-51,1997.
- [2] S Rath, L Woodall, C Deroche, B Seipel, F Schwaigerer and W W Schmanl, "Quantitative phase analysis of PPBSCCO 2223 precursor powder-an XRD/Riteveld refinement study", Supercond. Sci.Technol. 15 543-554, 2002.
- [3] A Sobha, R P Aloysius, P Guruswamy and U Syamaprasad, "Phase evlution, Microsturcture and transport property of (Bi,Pb)-2223/Ag tapes prepared using powders of varying particle size distribution", Supercond. Sci.Technol. 14 417-424, 2001.
- [4] V. Garnier, R. Caillard, G. Desgardin, "(Bi-Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} ceramic synthesized using a Polymer matrix method", Journal of the European Ceamic Society 21 1139-1142, 2001.
- [5] 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.
- [6] V. Garnier, R. Caillard, A. Sotelo, G. Desgardin, "Relationship among synthesis, microstructure and properties in sinter-forged Bi-2212 ceramics", Physica C, 319 197-208, 1999.
- [7] P Badica, G Aldica and S Mandache, "One step synthesis of Bi(Pb)-2223 phase in Bi(Pb)-Sr(Ba)-Ca-Cu nitrate freeze dried powder", Supercond. Sci.Technol. 12 162-167, 1999.
- [8] Chuanbin Mao, Lian Zhou, Xiangyun Sun, Xiaozu Wu, "Coprecipitation-based micro-reactor process to synthesize soft-agglomerated ultrafine BiPbSrCaCuO powder with low carbon content", Physica C 281 35-44, 1997.
- [9] A. Jeremie, G. Grasso, R. Flukiger, "Effect of carbon impurities on Bi, Pb(2223) phase formation and critical current densities in silve-sheathed Bi, Pb(2223) tapes", physica C, 255 53-60. 1995.
- [10] J. Jiang, J.S. Abell, "Effects of precursor powder particle size on critical current density and microsturcture of Bi-2223/Ag tapes", Physica C 296 13-20, 1998.
- [11] S. J. Lee, " Spray combustion synthesis process for the preparations of nano-sized ultrafine ceramic powders", 2002.
- [12] Y.T. Huang, C.Y. Shei, W.N. Wang, C.K. Chiang and W.H. Lee, "Formation mechanism of 110 K high- T_c superconducting phase in the Ca- and Cu-rich Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", Pysica C 169 76-80, 1990.
- [13] J. H. Lee, "Preparation of rutile-structure oxide powder by ultrasonic spray pyrolysis", 1993.