

Grinding 조건이 Bi(Pb)SrCaCuO 系 초전도체의 상변이에 미치는 영향

조한대* 장경욱* 박용필* 이준용**
* 강원대학교 대학원 전기공학과
** 강원대학교 공과대학 전기공학과 교수

Effect of Mechanical Grinding on the superconducting Characteristics in the Bi(Pb)SrCaCuO System

H.D.Cho* K.W.Jang* Y.P.Park* J.U.Lee**
* Dept. of Elec. Eng. Grad., Kwang Woon Univ.
** Dept. of Elec. Eng. Kwang Woon Univ.

Abstract

T. Kanai et al. were studied the superconducting properties in Bi system by mechanical grinding, in which the authors found that the samples ground degraded from the superconducting phases to nonsuperconducting phases.

To obtain more information of the practical application in Bi system with high-T_c phase in this paper, these samples mechanically ground and the high-T_c phase properties of grinding powder samples were investigated.

1. 서론

1986년 Bednorz 와 Müller 에 의해 La-Ba-Cu-O 산화물로부터 임계온도 40K 의 초전도체가 합성된 이후¹⁾ 1987년에는 임계온도 90K 의 Y-Ba-Cu-O 산화물 초전도체가 발견되었으며²⁾ 1988년에는 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계³⁾와 Tl-Ba-Ca-Cu-O 계⁴⁾에서 임계온도 120K 의 고온 초전도체가 개발되었다.

산화물 고온 초전도체를 실용화하기 위해서는 저전류밀도의 향상이나 기계적 특성의 보완 등 개선해야 할 과제가 남아 있으며, 특히 선재, Tape 및 Sheet 형태로 개발하기 위해서는 Bulk 시편을 Grinding 하여 분말로 제조하는 과정을 거쳐야 하는 것으로 알려져 있다.

T. Kanai 등은 Grinding 한 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 계 분말을 제열처리하여 형성시킨 시편으로부터, 초전도성이 비 초전도성으로 전이하는 현상을 보고하고 있다⁵⁾.

본 실험에서는 Bi(Pb)SrCaCuO 계 초전도체의 Grinding 시간을 변화시켜 관찰한 분말의 초전도 특성의 결과를 보고한다.

2. 실험

Bulk 시편을 제작하기 위해 4 Nine 의 순도를 갖는 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃ 및 CuO 분말을 Bi_{0.7}(Pb_{0.3})SrCaCu_{1.8}O_x 의 조성이 되도록 Mole 비에 따라 칭량한 후, Aceton 을 용매로 마노유발을 사용하여 혼합, 분쇄하였다.

혼합 분말은 공기중에서 820[°C]의 온도⁶⁾로 24 [시간] 하소시켰으며 제분쇄한 후 1[ton/cm²]의 압력을 가하여 직경 12[mm], 두께 3[mm]의 Disk형 Pellet 으로 성형하였다. Pellet 을 845[°C]의 온도⁶⁾로 공기중에서 264 [시간] 소결하여 Air Quenching 시켰다. 제작된 Bulk 시편중 임계온도가 100K 이상이고 고온상의 부피분율이 90[%] 이상인 시편을 선택, Grinding 시간을 5~120 [분] 으로 변화시키면서 분쇄하여 분말 시편을 제조하였다.

Grinding 시간에 따른 분말 시편의 고온상과 저온상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 패턴 분석(RIGAKU ; RAD-C) 을 하였으며, 결정형태의 변화를 주사전자현미경(JEOL ; JSM-35CF) 으로 조사하였다.

3. 실험 결과 및 검토

그림 1.은 Grinding 시간을 변화시켜 제조한 분말에 대한 X선 회절패턴이다. Grinding 시간이 5[분]인 시편 (a) 는 고온상을 나타내는 Peak가 주종을 이루고 있으며, Grinding 시간이 5~120 [분] 으로 증가함에 따라 고온상을 나타내는 Peak 의 상대강도는 약해지는 반면 저온상과 Ca₂PbO₄ 의 회절 Peak는 강해지고 있음을 알 수 있다.

특히 40 [분] 이상 Grinding 한 시편에서는 (d)와 같이 고온상의 피크는 급격히 감소하며 저온상과

Ca_2PbO_4 의 상대강도는 증가하고 있지만 회절각 전반에 걸쳐 Peak의 강도가 약해진 것을 관찰할 수 있는데, 이는 초전도상 자체가 파괴되어 비초전도상으로 전환된 것으로 생각된다.

또한 X선 회절패턴으로부터 고온상과 저온상의 체적비를 상대평가한 결과, 시편 (a)의 경우 89[%]의 고온상을 포함하고 있으며 Grinding 시간이 증가함에 따라 고온상의 체적비는 감소하며 (b) 및 (c)는 각각 69[%], 50[%]의 수치를 나타내고 있으며 40[분] 이상 Grinding 한 시편에서는 35[%]이하의 수치를 나타내고 있다.

즉, Grinding 시간의 증가에 비례하여 고온상은 파괴되고 저온상과 Ca_2PbO_4 의 상대강도가 증가하나 Grinding 시간을 40 [분] 이상으로 증가시키면 초전도상은 비초전도상으로 전환됨을 알 수 있다. 이 실험결과를 T.Kanai 등이 Bi계에서 관찰한 결과와 일치한다⁵⁾.

사진 1.은 Grinding 시간에 따라 관찰한 분말의 SEM 사진이다. Grinding 시간이 5[분]인 시편 (a)는 Bulk 시편에 비해 결정의 크기는 감소하였으나 결정형태는 고온상을 나타내는 판상을 그대로 유지하고 있으며 평균 10[μm] 정도의 입자크기를 보이고 있다. Grinding 시간이 증가함에 따라 고온상의 결정들은 판상형태가 파괴되어 등근형태의 입자로 전이하며 입자의 크기도 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 X선 회절패턴에서 분석할 수 있었던 Grinding 시간의 증가에 따른 고온상의 소멸과 일치하는 것으로 특히 40 [분] 이상 Grinding 한 분말은 하소분말에서 관측되는 평균입자의 크기보다 작은 0.15[μm]을 나타내고 있다. 이는 Grinding 시간이 과다한 경우 Wire 나 Tape 형태로 가공하여 제열처리를 하는 경우에도 고온상을 회복하는데 어려움이 있음을 시사하고 있다.

또한 Grinding 시간의 증가에 의해 파괴되는 고온상을 결정의 크기와 밀접한 관계가 있으며 이는 Grinding 시 받는 기계적인 Stress 에 의해 C 축 길이의 감소에 기인된 것으로 판단된다.

4. 결론

- 1) Grinding 시간의 증가함에 따라 고온상의 체적비는 감소하며 이 고온상은 저온상과 비저온상으로 전이하였다.
- 2) Grinding 시간의 증가에 의해 분말은 판상의 고온상에서 등근형태의 입자로 전이하며 그 크기도 감소하였다.

3) Grinding 시간에 비례하여 Ca_2PbO_4 상의 증가를 관찰할 수 있으며, 평균입자의 크기가 1[μm] 이하인 경우 분말은 초전도성을 상실하였다.

4) 분말의 평균입자의 크기가 1[μm] 이하인 경우 고온상의 부피분율은 35[%]이하로 이는 C 축의 길이 감소에 기인된 것으로 생각되며, 가공시 제열처리에 의해 고온상의 회복이 불가능한 것으로 판단된다.

References

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", Z.Phys. B64 pp.189-193(1986)
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.J.Meng, L.Gao, Z.J. Haang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 95K in a New Mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", Phys.Rev.Lett.58, pp.908-910 (1987)
3. H.Maeda, T.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, "A New High- T_c Oxide Superconductivity with a Rare Earth Element", Jpn.J.Appl.Phys pp.L209-210 (1988)
4. R.M.Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross and C.G. Hadjilacos, "100-K Superconducting Phases in the Tl-Ca-Ba-Cu-O System", Phys.Rev.Lett. Vol.60, pp.1657-1660(1988)
5. 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)
6. J.U.Lee, Y.P.Park, G.Y.Hwang, "Superconducting Phenomena of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{-Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Systems", KIEEME, Vol.4, No.2(1991)

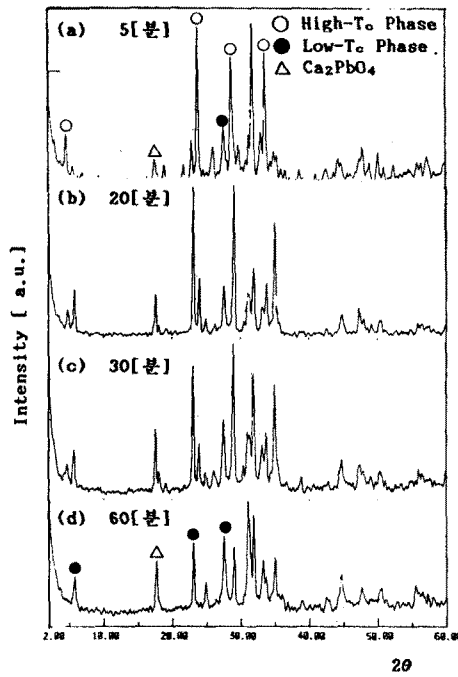


그림 1. Grinding 시간에 따른 X선 회절 패턴

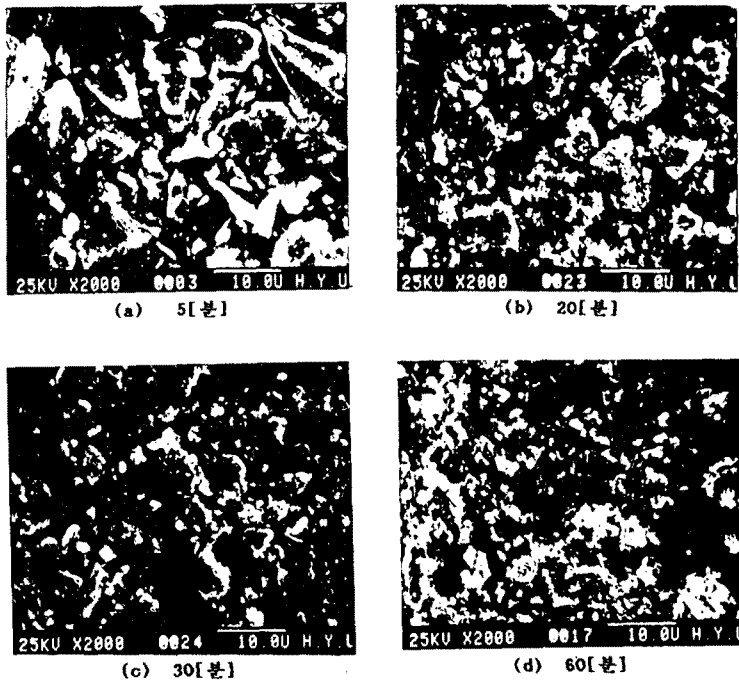


사진 1. Grinding 시간에 따른 SEM 사진