

(Bi, Pb)SrCaCuO System에서 분말 소결 및 2 차 성형의 영향

조한대*, 장경욱*, 박용필**, 이경섭**, 이준웅*
* 장운대학교 전기공학과, ** 동신대학교 전기공학과

Effects of Powder Sintering and 2nd. Pressing in (Bi, Pb)SrCaCuO System

Cho Han-Dae*, Jang Kyung-Uk*, Park Yong-Pil**, Lee Kyung-Sub**, Lee Joon-Ung*

* Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ., ** Dept. of Electrical Eng., Dongshin Univ.

ABSTRACT

Effects of powder sintering and 2nd. pressing on the superconducting characteristics in the (Bi, Pb)SrCaCuO system have been studied.

The sample prepared by the powder sintering process had a porous microstructure with a T_c below 77 K, while the sample prepared by 2nd. pressing process had highly oriented microstructure with a T_c above 100 K.

The critical current density(J_c) was relatively improved in the sample prepared by the 2nd. pressing process. But the value of J_c is considerably low in practical use.

1. 서 론

희토류 원소를 포함하지 않은 BSCCO System에서 산화물 고온 초전도체가 합성된 이후¹⁾ 고온상(-110 K) 만으로 이루어진 단일상의 초전도체를 합성하기 위해 많은 연구가 이루어졌다. 2-7) 그 결과 Bi에 Pb를 부분적으로 치환시키거나 2-3) 공기압 보다 낮은 산소압 분위기에서 pellet을 소결시키는 공정 등이 개발되어⁴⁻⁵⁾ 단일상에 가까운 고온도체가 합성되었다.

그러나 산화물 고온 초전도체의 bulk 시편에서는 임계 전류 밀도(J_c)가 금속화합물 초전도체에 비해 낮아 실용화 단계에는 못치고 있는 실정이다.

이처럼 J_c 가 낮은 까닭은 본 연구팀의 연구결과⁸⁻⁷⁾로는 결정 성장시의 이방성(anisotropy)과 기공(pore)을 포함한 미세 조직의 비 치밀화에 따른 결정 사이의 약한 결합(weak link)이 그 원인으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 시편의 고밀도화를 위해 제조 공정을 다소 변화시켜 분말 소결 및 2 차 성형 과정을 거친 시편을 제

조하여 초전도 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

시편은 고순도의 Bi_2O_3 (99.99%), PbO (99.99%), $SrCO_3$ (99.95%), $CaCO_3$ (99.95%) 및 CuO (99.95%) 분말을 사용하여 고상 반응법(solid state reaction method)으로 제조하였으며 그림 1에 제조 공정을 표시하였다.

분말은 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 0.7:0.3:1:1:1.8의 mole 비를 갖도록 마노유발을 사용하여 혼합·분쇄한 후 820 °C의 하소온도로 24 hr 동안 열처리하였다.

하소분말은 재분쇄 하여

I. 120 hr 동안 분말 소결

II. 1 ton/cm²의 압력으로 1 차 성형 하였으며, 성형 pellet은 120 hr 동안 1 차 소결

과정을 거친 후, 1 ton/cm²의 압력을 가해 $\Phi=12$ mm, $d=3$ mm의 disc 형 pellet으로 성형 (II의 경우 2 차 성형)하였다.

성형 pellet은 120 hr 동안 2 차 소결한 후 air quenching 시켜 시편으로 제조하였다.

이때 소결 온도는 845 °C로 고정하였으며, 시편의 제조 과정은 공기 분위기에서 이루어졌다.

제조된 시편의 미세 조직과 성장 양상은 주사 전자현미경(SEM)을 이용하여 파단면을 2,000 배의 배율로 관찰하였으며, 고온 및 저온상의 생성 거동과 체적비는 $CuK\alpha$ 타겟을 사용, $2\theta = 3\sim 60^\circ$ 범위에서 측정된 X 선회절(XRD) pattern을 통해 분석하였다.

또한 임계온도(T_c)는 시편을 bar 형태로 절단하여 저온조 내에 배치한 후 액체 질소로 강은시키며 저항율의 변화를 4 단자 법으로 측정하였다.

임계 전류 밀도는 동일한 시편을 자장을 가하지 않은 상태에서 4 단자 법으로 측정하였다.

이는 재성형에 의해 결정 성장시 포함되는 다량의 pore가 감소하며 성장방향도 배향화 할 수 있음을 시사한다.

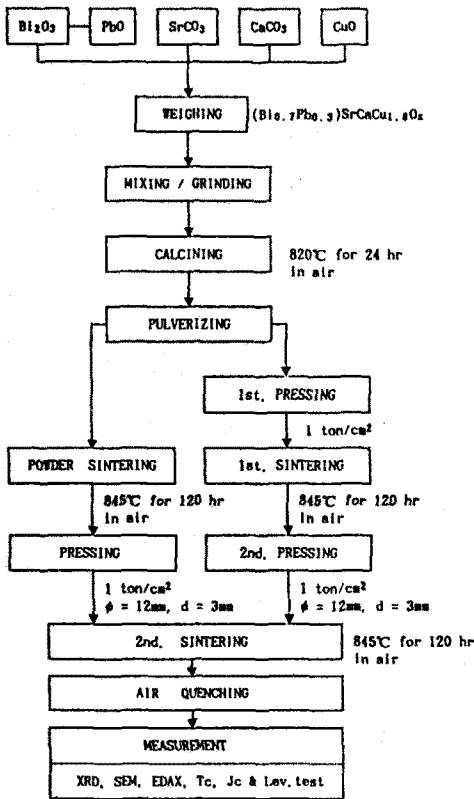


그림 1. 시편의 제조 공정도

Fig. 1. Flow chart for sample's preparation

3. 결과 및 고찰

사진 1은 분말 소결 및 2 차 성형 과정을 거쳐 제조한 시편의 파단면을 2,000 배의 배율로 촬영한 SEM 사진이다.

분말 소결한 D-1 시편은 결정 성장의 방향이 이방성을 띄며 결정 형태도 저온상이나 비 초전도상을 나타내는 둥근 형태로 성장한 것을 관찰할 수 있다.

또한, 결정과 결정 사이의 조직이 치밀하지 못하고 기공이 다량 관측되고 있어 결정 사이가 약하게 결합되어(weak link) 있음을 알 수 있다.

반면 2 차 성형 과정을 거친 E-1 시편은 고온상을 나타내는 판상의 결정이 등방성(isotropy)을 띄고 성장하였으며 조직도 치밀화된 것을 관측할 수 있는데, 이미 보고한⁶⁻⁷⁾ 일반적인 초전도체의 제조 공정으로 제조한 시편보다 결정의 크기는 다소 작지만 미세 조직이 균일하고 고밀도화한 것을 알 수 있다.

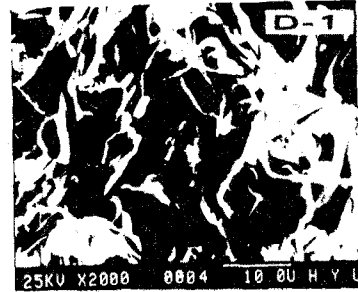


사진 1. 분말 소결 및 2 차 성형한 시편의 SEM 사진

Photo 1. SEM photographs of powder sintered and 2nd pressed samples

그림 2는 이들 시편을 분쇄한 분말에서 측정된 XRD 패턴으로 분말 소결한 시편은 회절각 전반에 걸쳐 저온상과 비 초전상이 주를 이루고 있어 SEM 사진에서 관측되던 둥근 형태의 결정들이 고온상 형성에 기여하지 않고 있음을 나타낸다.

그러나 재성형한 시편은 고온상을 나타내는 회절 peak의 강도가 강하고 고온상의 체적비가 $\approx 90\%$ 에 달하고 있어 1 차 성형으로 제조된 시편⁶⁻⁷⁾보다 고온상의 점유 비율이 증가한 것을 알 수 있다.

또한 SEM 사진의 소견과 같이 재성형에 의해 판상 결정들의 치밀화가 가능하여 고온상의 체적비가 증가되고 시편의 밀도가 향상될 수 있음을 의미한다.

그림 3은 분말 소결 및 2 차 성형에 의해 제조된 시편을 bar 형태로 절단하여 4 단자 법으로 측정된 R-T 곡선이다.

분말 소결한 시편은 온도 감소에 따라 1 차 전이점까지는 저항률이 반도체성을 띄고 증가하며 액체 질소 온도에서는 zero 저항점이 측정되지 않는다. 이는 시편을 구성하고 있는 비 초전도성의 물질들이 반도체 성질을 띄고 있음을 의미하며, 저온상 형성이 주가 됨에 따라 2 차의 전이를 하고 있음을 나타낸다.

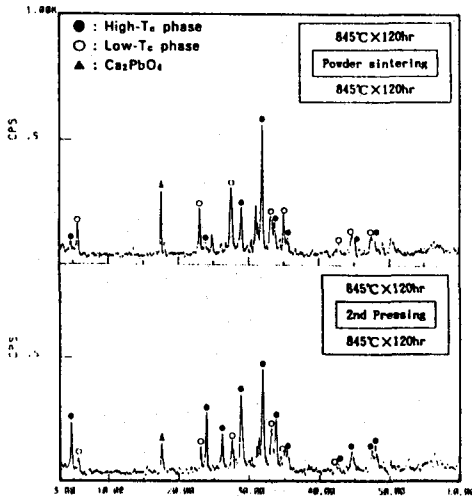


그림 2. 분말 소결 및 2 차 성형한 시편의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of powder sintered and 2nd pressed samples

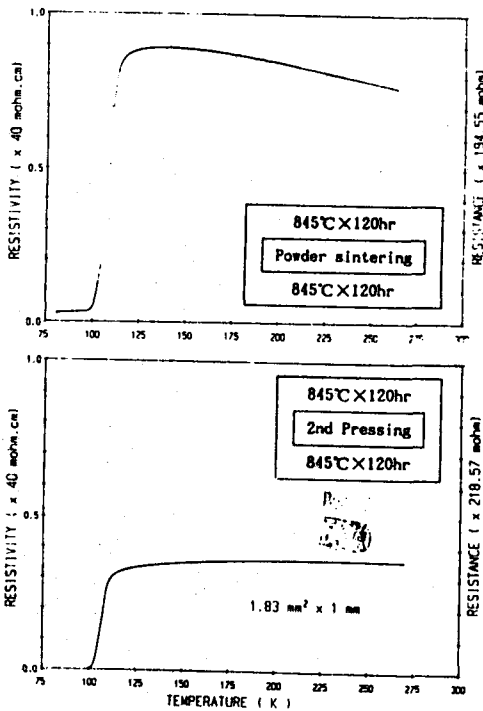


그림 3. 분말 소결 및 2 차 성형한 시편의 전기 저항

Fig. 3. Electrical resistivity of powder sintered and 2nd pressed samples

그러나 2 차 성형한 시편은 전이점까지는 온도 감소와 무관하게 저항율이 거의 일정한 값을 나타내는데, 재성형에 의해서 시편이 고밀도화 되고 균질화 되었음을 시사한다.

또한 임계온도는 1 차의 전이 과정을 거쳐 101 K로 측정되어 1 차 성형 과정 만을 거쳐 제조했던 시편(108 K)⁹⁾ 보다 다소 낮게 측정되었는데, SEM 사진에 관찰되었던 것과 같이 판상 결정의 크기 감소가 그 원인으로 사료된다.

한편 임계 전류 밀도(J_c)는 두 시편이 각각 6.5 A/cm², 13.0 A/cm²로 측정되어 2 차 성형한 시편의 특성이 우수하나 실용화 단계에는 못 미치고 있는 실정이며 이의 원인 규명과 개선을 위해 계속 연구중이다.

4. 결 론

(Bi, Pb)SrCaCuO System에서 제조 공정을 변화시킨 시편을 제조하여 그 특성을 조사한 결과,

- 1) 2 차 성형에 의해 제조시 포함되는 기공을 감소시킬 수 있으며 결정 성장의 배항화가 가능하였다.
- 2) 2 차 성형한 시편의 고온상의 체적비는 약 90 %로 재성형에 의해 고온상의 점유비를 증가시킬 수 있었다.
- 3) 일반적인 초전도체의 제조 공정으로 제조된 시편보다 2 차 성형한 시편의 임계 온도는 다소 저하하였으나(101 K) 미세조직을 치밀화, 고밀도화 할 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, "A New High-Tc Oxide Superconductivity without a Rare Earth Element", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, pp. L209-L210 (1988)
2. M. Mizuno, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama and Y. Ohuri, "Superconductivity of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃Pb_xO_y (x=0, 2, 0.4, 0.6)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 7, pp. L1225-L1227 (1988)
3. Y. Ikeda, M. Tanaka, Z. Hiroi, K. Oku, H. Kitaguchi, J. Takada, Y. Miura, Y. Takeda, O. Yamamoto and H. Mazaki, "The High-Tc Phase with a New Modulation Mode in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 11, pp. L2067-L2070 (1988)
4. U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High-Tc Phase of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 8, pp. L1476-L1479(1988)

5. T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matusita and T. Yamashita, "Preparation of High- T_c Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27, No. 4, pp. L533-L535(1988)
6. Park Yong-Pil, Hwang Gyo Young and Lee Joon-Ung, "Superconducting Phenomena of the $(Bi_{1-x}Pb_x)_2Sr_2Ca_2Cu_3.6O_y$ System", KIEEME, Vol. 4, No. 3, pp. 201-210(1991)
7. Yong-Pil Park, Sung-Woo Lee, Joon-Ung Lee, "Influence of Firing Conditions after Sintering Treatment on Superconducting Characteristics of Bi(Pb)SrCaCuO System", KIEEME, Vol. 4, No. 4, pp. 293-303