

**The mechanism of $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_8$ and
 $(\text{Ca},\text{Sr})_2(\text{BiPb})\text{O}_4$ phase as a flux-pinning center in
 $(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{10}$ superconductor**

**$(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuSO}_{10}$ 초전도체에서 flux-pinning
center로서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuSO}_8$ 및 $(\text{Ca},\text{Sr})_2(\text{BiPb})\text{O}_4$ 상의
도입 기구**

**Jun-ki Chung, Cheol-Jin Kim, Sang-hee Lee, Jae-Moo Yoo*, Hae-doo Kim*,
and Jae-woong Koh***

전준기, 김철진, 이상희, 유재무*, 김해두*, 고재웅*

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

*경상대학교 생산기술연구소
한국 기계 연구원

To tap the feasibility of exploiting the 2nd phases as flux-pinning centers in the $(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ superconductor, the size and the distribution of the precipitates have been controlled by changing reaction temperature and time, oxygen partial pressure P_{O_2} , and annealing condition. Various annealing heat treatments were also conducted on the as-received 61 filament Bi-2223 tapes with $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_8$ starting composition and annealed specimen were analyzed with XRD, SEM, EDS and TEM.. The grain size of $(\text{Ca},\text{Sr})_2(\text{Bi},\text{Pb})\text{O}_4$ or $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_8$ was controllable by optimizing the heat treatment condition and critical current density (J_c) showed dependence on the size of the 2nd phases.

1. 서론 (Introduction)

Bi-2223 초전도체의 실용화를 위해서는 장선제 조적합, 전류밀도의 증대 등과 같은 여러가지 선 결문제를 해결하여야 한다. 이 중에서 전류밀도를 증대시키기 위하여 texturing, flux-pinning center 의 도입, 2차상 석출물의 제어와 같은 연구가 진행되고 있고 특히 임계전류밀도(J_c)를 증대시키기 위하여 ion-beam radiation, 미세한 크기의 MgO 와 같은 dopants의 첨가 등이 시도되었다.[1-8]

ion-beam radiation은 2223 초전도체의 coherence length와 비슷한 크기의 인위적 결함을 생성시켜 임계전류밀도를 증가시킬 수 있지만 장선의 제조나 대량 생산의 공정에는 적합하지 않다. 또한 초전도체와 반응하지 않는 미세한 크기의 2차상을 첨가하는 방법은 미세한 입자들이 응집체를 형성하여 균일하게 원료분말과 혼합하기가 쉽지 않고 또 입자 내부보다는 입계에 많이 형성되는 경향이 있다. 본 연구에서는 2223 초전도체의 반응시 형성되는 2차상 석출물의 종류

및 크기를 제어하여 flux-pinning center로의 이용이 가능할 만큼 작은 크기의 입자분포를 얻고, J_c 에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. Bi-2223계에서 쉽게 형성되는 2차상들은 2212, 2201, $(Ca_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$, $(Ca_{1-x}Sr_x)CuO_3$, $(Ca_{1-x}Sr_x)_{14}Cu_{24}O_{41}$, $(Ca_{1-x}Sr_x)_2PbO_4$, $Bi_{0.5}Pb_3Sr_2Ca_2O_{12+\delta}$ (이하 3221), CaO, CuO 등 여러 가지가 존재하는데, 고용범위가 넓고 2223상에 비하여 비교적 넓은 온도 영역에서 석출된다. Alkaline-earth cuprate는 쉽게 형성되지만 2223의 반응온도 영역에서 성장속도가 빨라서 flux-pinning center로 이용이 가능할 만큼 작은 크기로 인위적 제어가 어렵고 또 2223의 입자내부보다는 입계에 주로 존재하여 오히려 전류밀도를 감소시키는 경향이 있다. Alkaline-earth plumbate와 3221상은 alkaline earth cuprate와 비교하여 비교적 넓은 온도범위에서 형성되고 700°C 정도의 낮은 온도에서도 형성이 가능하므로 서냉조건을 변화시킴으로 입자의 크기를 조절할 수 있다.[9-10] 본 연구에서는 $(Ca_{1-x}Sr_x)_2PbO_4$ 혹은 3221상 입자를 핵생성 시킨 후 입자성장을 억제하여 flux-pinning center로 이용 가능성을 확인하기 위하여 여러 가지 서냉 열처리 후 XRD, SEM, EDS, TEM 등으로 2차상 석출물의 종류 및 입도분포를 관찰하고 임계전류밀도에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법(Experimental)

서냉조건에 따른 2차상의 입도 및 분포를 조절하기 위하여 KIMM에서 압연 가공되어진 고온 초전도체 61심 Bi-2223선재를 as-received 시편으로 사용하였다. $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.2}Cu_3O_{10}$ 의 조성으로 가공되어진 선재를 길이 약 3cm의 크기로 잘라서 튜브형 전기로에서 서냉 열처리를 하였다. 서냉열처리시 분위기(Fig.1)는 10% O_2 + 90% Ar과 7.5% O_2 + 92.5% N_2 이었으며 열처리는 700°C까지 1°C/min로 승온하여 26 hrs 동안 유지한 다음 급랭시키거나 혹은 0.2°C/min의 냉각속도로 서냉시켜서 2차상의 형성을 도모하였다. 또한 KIMM에서 Bi-2223 장선 제조시 2223의 반응종료 후 일괄공정으로 서냉시켰을 때의 결과를 분석하기 위하여 as-received sample을 838°C에서 24 hrs 동안 유지시킨 다음 700°C까지 급랭시키고 이어서 0.1°C/min의 냉각 속도로 서냉시켜 생성된 상

과 미세구조를 분석하였다. 그리고 서냉시간에 따른 3221상의 입자 크기가 전류밀도에 미치는 영향을 분석하기 위하여 780°C에서 4, 6, 8, 10hrs 동안 유지시킨 다음 급랭시켜 SEM, TEM, EDS, XRD 등으로 미세구조를 관찰하고 전류밀도는 연속적인 전류-전압치의 측정이 가능한 Kathley nano-voltmeter와 Lakeshore current supplier 등을 사용하여 측정하였다.

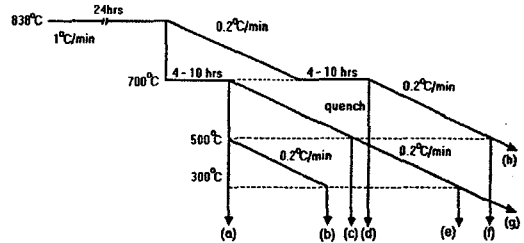


Fig.1 Heat treatment profiles for the various annealing conditions at 700°C after heat treatment at 838°C for 24hrs.

3. 결과 및 고찰 (Results and Discussion)

As-received sample은 XRD상으로는 약간의 2212상이 관찰될 뿐 거의 2223상으로 구성되어 있었고 I_c 값은 12A 이상, J_c 값은 $15000A/cm^2$ 이상이었다. 이 시편을 이용하여 여러 조건에서 서냉 열처리를 행하여 2차상 석출을 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 centers로 작용이 가능할 만큼 100nm이하의 크기로 2차상을 석출시킬 필요가 있다. 따라서 석출물의 핵생성 후 입자성장을 억제하여 석출물의 입자크기를 가능한 한 작고 또 이들 입자들이 입계나 표면에 존재하기 보다는 입자내에 균일하게 분포하도록 열처리를 행하였고 미세구조와 존재하는 상들은 SEM, EDS, TEM, XRD 등으로 분석하였다.

700°C, $PO_2=0.1$ atm에서 6hrs 동안 서냉시킨 뒤, 냉각속도에 따른 상의 변화를 XRD로 분석한 결과 700°C 이하의 온도에서도 냉각속도에 따라서 생성되는 상들에 변화가 있음을 보여준다.(Fig.2)

서냉 열처리후 0.2°C/min의 냉각속도로 냉각시키면(Fig. 2 (a), (b)) 2223상의 XRD 피크 강도가 거의 감소하지 않고 2차상의 피크도 나타나지 않음을 알 수 있고 500°C이하의 온도로 급냉을 시키면(Fig. 2 (c), (d)) 2223의 피크강도가 감소할 뿐만 아니라 2201, $(Ca_{1-x}Sr_x)_2PbO_4$, 3221과 같은 석출물이 발생하는 것을 볼 수 있다.

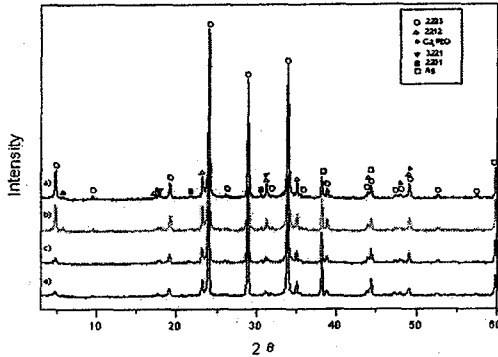


Fig. 2 XRD patterns of the 61 filament tapes after annealing at 700°C in $Po_2=0.1$ atm for 6hrs with cooling rate a) slow cooling with Fig.1(h), b) slow cooling and quenching at 300°C as Fig.1 (e), c) quenching and slow cooling as Fig.1 (b), and d) quenching as Fig.1 (a).

Fig.1에서의 여러 가지 서냉열처리 결과 냉각조건에 따라서 차이가 있음을 볼 수 있으나 서냉시간에 따른 미세구조의 영향은 XRD상에서 거의 구분이 불가능하였고 Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이 3221상과 $(Ca_{1-x}Sr_x)_2PbO_4$ 상의 XRD 피크가 나타남을 관찰할 수 있었다. XRD으로는 부피분율이 작은 미세한 크기의 2차상의 회절강도를 확인하기 어렵기 때문에 SEM상으로 관찰을 하였고 일부 입자크기가 큰 시편에 대하여는 EDS분석을 행하였다. 838°C 에서 24hrs동안 열처리시킨 후 Fig.1 (g)에 따라 서냉시킨 시편의 미세조직을 Fig.3에 보였다. 서냉열처리를 시킨 시편에서는 sub-micron size의 미세한 입자들이 생성되었음을 볼 수 있지만 flux-pinning centers로 작용하기에는 큰 크기로서 이는 전류밀도를 측정된 결과와도 일치한다. 서냉 열처리전에 as-received sample을 선재 제조시의 온도인 838°C에서 24hrs동안 열처리 시킨 후 서냉실험을 한 경우에

는 모든 서냉 조건에서 I_c 값과 J_c 값이 각각 3.1~6.8A, 4033~8847 A/cm²로 현저히 감소하였다. As-received samples을 2223의 반응온도인 838°C까지 올리지 않고 서냉온도로 200°C/h의 승온속도로 온도를 증가시킨 다음 서냉 시킨 시편의 경우에는 I_c 값과 J_c 값이 각각 12.9~15.2A, 15873~19776 A/cm²로 증가하는 경향을 보였다. (Fig.4) Fig.4 b)에서와 같이 서냉 열처리시 전기로의 온도를 서서히 증가시키거나 선재 제조온도에서 서냉온도로 냉각시킬 때에는, 2223상의 조직에 영향을 미치거나 혹은 2223상이 2212등으로 분해가 되어 전류밀도가 감소되는 것으로 추정된다. 서냉온도까지 급격히 온도를 증가시켜 서냉열처리를 한 시편은 SEM상으로 미세구조에 큰 차이가 없어서 TEM상으로 미세구조를 분석하였다. 전류밀도값이 증가한 시편에서는 Fig.5와 같이 미세한 크기의 2차상들이 관찰되었고 크기도 수십 nm의 크기를 가지고 있었다. 이러한 작은 입자들의 AEM분석 및 성분분석은 계속 연구를 진행중이다.

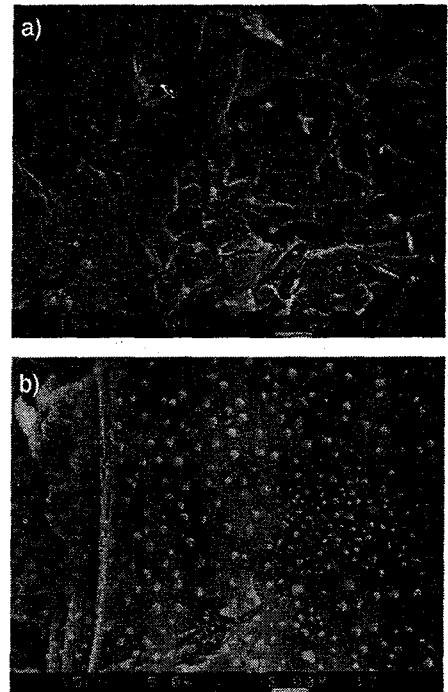


Fig. 3 SEM micrographs of the annealed specimen after heat treatment as in Fig.1 (g) at magnification of a) $\times 2,000$ and b) $\times 5,000$

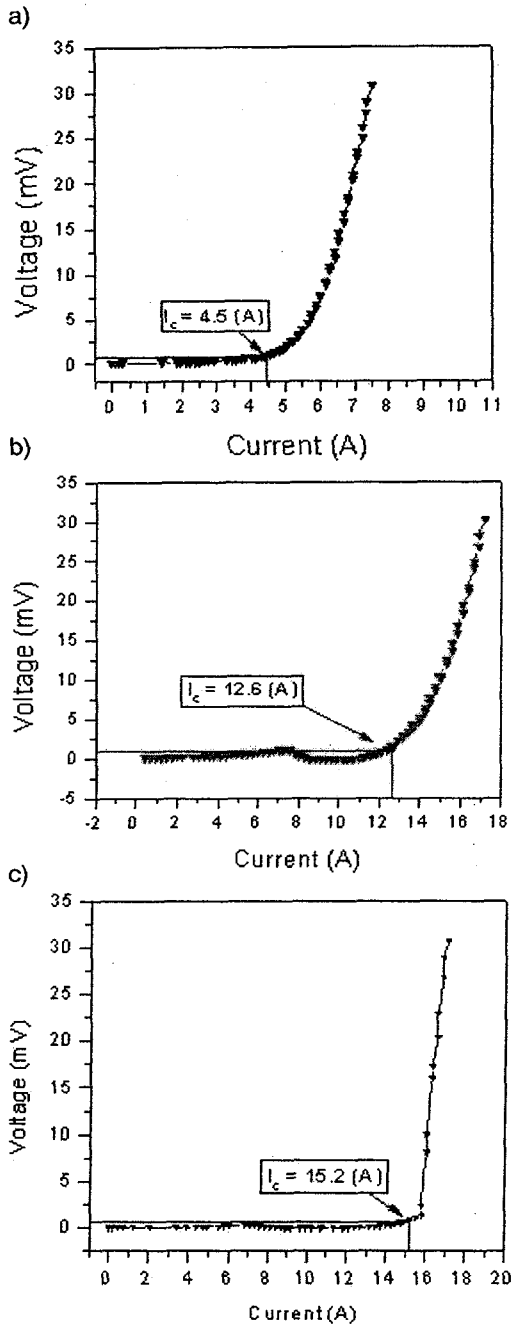


Fig. 4 Current-Voltage curves for the I_c value measurement of the specimen annealed with heat-treatment profile with a) Fig.1 (a), b) Fig. 1 (b), and c) rapid heating 200C/hr up to annealing temperature 700C for 10hrs followed by cooling as in Fig.1 (a).

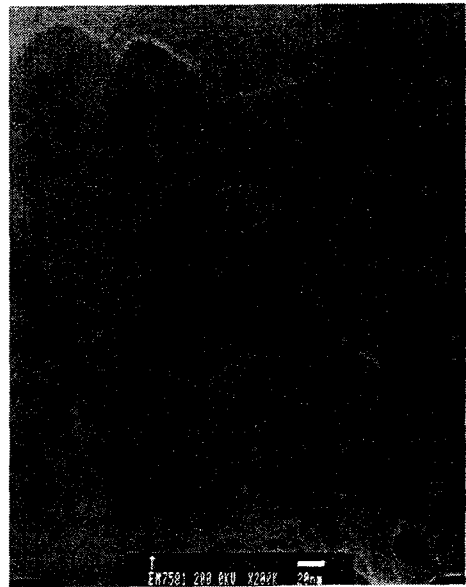


Fig.5 TEM micrographs of the annealed specimen with rapid heating upto the annealing temperature.

4. 결론 (Conclusions)

61심 고온초전도 B-2223 선재를 서냉 열처리를 하여 2차상 석출물의 크기를 조절할 수 있었다. 선재 제조 초기의 조직 및 물성을 변화시키지 않은 채 2차상들을 석출시키기 위해서는 서냉온도 이외의 온도에서 유지하는 시간을 단축시킬 필요가 있고 따라서 승온시 온도를 급격히 올릴 필요가 있다. 700℃에서 서냉 열처리한 시편은 수십 nm크기의 2차상들을 석출시킬 수 있었고 전류밀도값도 증가함을 보였다.

참고문헌

- [1] K.H. Muller, C. Andrikidis, H.K. Liu, and S.X. Dou, Phys. Rev. B, 50(14), 10218 (1994).
- [2] T. Kato, T. Hikata, M. Ueyama, K. Sato, and Y. Iwasa, MRS Bull., August, 52 (1992).
- [3] K. Fossheim, E.D. Tuset, T.W. Ebbesen, M.M.J. Treacy, and J. Schwartz, Physica C 248, 195 (1995).

- [4] E.D. Specht, A. Goyal, D.M. Kroeger, J.A. DeLuca, J.E. Tkaczyk, C.L. Briant, and J.A. Sutliff, *Physica C* 242, 164 (1995).
- [5] H. Utsunomiya, T. Sakai, Y. Saito, T. Matsuo, *Physica C* 250, 340 (1995).
- [6] P. Majewski, S. Elschner, and F. Aldinger, *Physica C*, 249, 234 (1995).
- [7] H.L. Su, P. Majewski, F. Aldinger, *Physica C*, 249, 241 (1995).
- [8] S. Nomura, H. Fuke, H. Yoshino, and K. Ando, *Supercond. Sci. Technol.* 6, 858 (1993).
- [9] M. Xie, L.W. Zhang, and T.G. Chen, *Physica C* 206, 254 (1993).
- [10] Y.S.Sung, and E.E. Hellstrom, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(8), 2003 (1995).