

Fabrication and microstructural development of BSCCO-2223 by modified two powder process

변형된 two powder 제조 공정법에 의한 BSCCO 2223 제조 및 미세구조발달

Jae-Woong Ko, Jaimoo Yoo, Myoung-Je Park, Sung-Chang Park, Hai-Doo
Kim and Hyungsik Chung

고재운, 유재무, 박명제, 박성창, 김해두, 정형식

66, Sangnam-dong, Changwon-si, Kyungnam-do, Korea 641-010, Ceramic Materials
Group, Korea Institute of Machinery and Materials

경남 창원시 상남동 66, 한국기계연구원, 요업재료그룹

We have fabricated BSCCO 2223 by modified two powder process and investigated 2223 phase formation and grain growth. Phase evolution and reactivity of 2223 were remarkably sensitive to size of 2212 grains and liquid phase. Larger size of 2212 phase increased liquid formation temperature. The Avrami relation was well suited for describing the kinetics of grain growth in BSCCO 2223.

1. 서론

현재까지 알려진 대표적인 BSCCO 2223 형성 기구는 nucleation and growth기구[1] 와 intercalation기구[2-4]이다. BSCCO 2212가 존재하는 액상에 incongruent melting하게 되고 그 melt로부터 2223핵이 형성되고 성장하게 된다는 것이 전자의 요지이고, 2212 층에 부가적으로 Ca 와 Cu-O layer가 삽입되어 2223로 자라난다는 것이 후자의 요지이다. 상대적으로 전자의 경우가 2212의 texturing의 중요성이 떨어지지만 존재하는 2212의 입자크기나 배열정도는 2223형성과 입 성장에 중요한 영향을 미칠 것은 자명하다. 또한 기존의 one powder process를 이용하여 2212입자크기를 조절하려면 높은 온도에서 하소를 해야만 하고 그렇게 되면 부수적으로 열처리시 액상을 형성할 수 있는 2차상의 양이 적어지므로 이에 대한 변수를 없애고자 본실험에서는 2212를 별도로 합성하는 two powder법을 이용하여 2212

입자크기에 따른 2223형성 및 미세구조변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

중간 전구체인 Pb 치환된 2212와 나머지 상은 각각의 금속질산염수용액을 분무건조하여 제조하였고 DTA를 통하여 부분용융점 근처에서 열처리하여 입자크기가 다른 2212를 준비하였으며 나머지는 710°C에서 열처리하여 합성하였다. 최종적으로 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.8:0.4:2:2:3이 되도록 위의 두분말을 혼합하고 press하여 성형체를 제조하였고 이를 은 foil로 덮은 후 최종적으로 840°C에서 열처리하였다. 미세조직 및 상분석은 은 foil을 벗겨 낸 후 SEM/EDS, XRD를 이용하였다. 그림 1에 개략적인 실험 공정도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

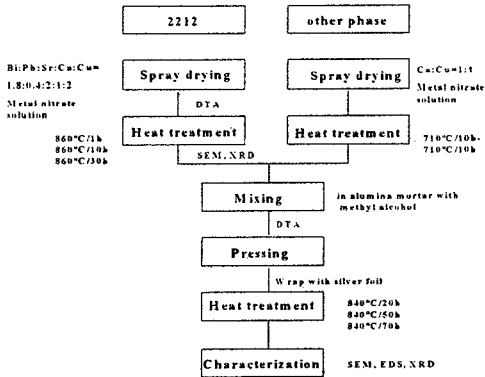


Fig.1. Flow chart for the experiment

그림 2는 중간 전구체인 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 전구체 분말의 DTA결과로 860°C 부근의 흡열피크를 참고로 하여 860°C에서 1시간 10시간 30시간 등 시간변화를 주어 입자크기가 다른 중간 전구체인 Pb가 치환된 2212를 합성하였다.

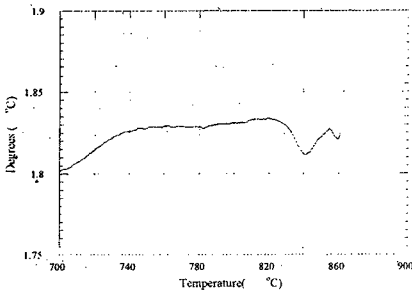


Fig.2. DTA curve for the $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ precursor powder

그림 3은 XRD 및 SEM 결과로 시간이 길어짐에 따라 (001) peak들이 발달하였으며 입자들도 성장되었음을 알 수 있다.

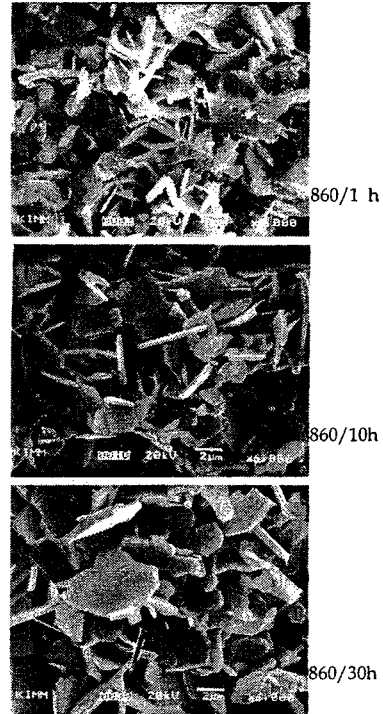
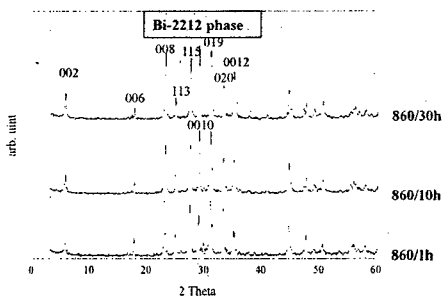


Fig.3. XRD patterns and SEM photos for the starting phase(2212).

그림 4는 나머지 전구체를 710°C에서 10시간씩 두 번 열처리한 분말의 XRD결과로 CaCuO_2 와 CuO , CaO 등의 혼합물로 이루어져 있음을 알 수 있다.

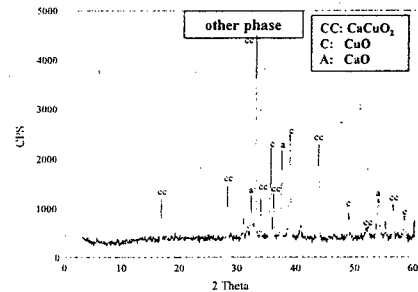


Fig.4. XRD patterns for the starting other phase (710°C/10h-710°C/10h)

그림 5는 위의 두 가지 혼합물에 대한 DTA결과로 2212입자크기에 따라 액상 출현 온도 및 최저점등이 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 위의 혼합물은 고온에서의 Pb 성분의 증발을 억제하기 위해 은 foil로 덮어서 열처리하게 되는데 이를 840°C에서 20-70시간 열처리 한 후 은 foil을 벗

겨 낸 후 파단면을 SEM을 통해 관찰하였으며(그림 6) 이를 분쇄하여 XRD분석한 결과를 그림 7에 나타내었다. 최종적인 미세구조는 주어진 열처리조건에서 초기 사용된 2212 입자크기에 따라 짐을 알 수 있다. 열처리 온도인 840°C와 그림 5의 DTA결과를 연관시켜보면 이온도는 860°C에서 1시간과 10시간 열처리한 2212를 사용한 경우가 30시간 열처리한 2212를 사용한 경우에 비해 더 많은 액상이 게재 되어 있는 온도임을 알 수 있다. 그림 8은 그림 7의 결과를 열처리 시간에 따른 2223 상의 변화량을 나타내었으며 상전이가 nucleation and growth에 일어난다고 가정하여 Avrami equation에 대입하면 지수가 약 0.9~1.3 사이로 two-dimensional diffusion에 의해 반응속도가 조절되고 있음을 시사해준다.

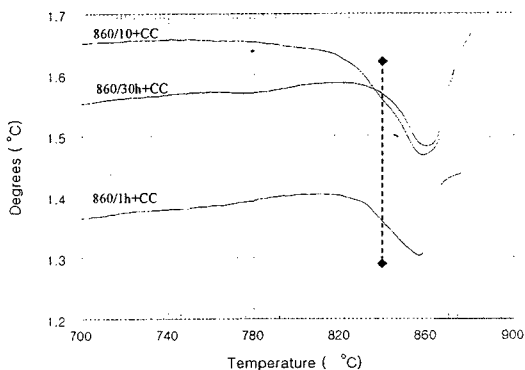
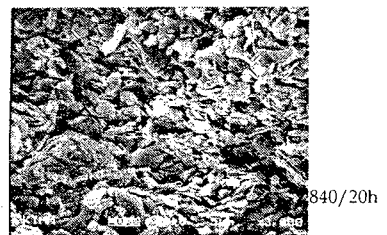
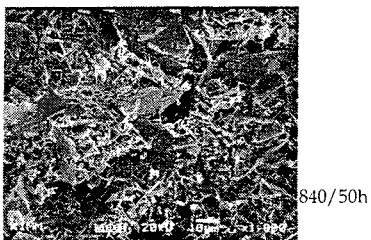
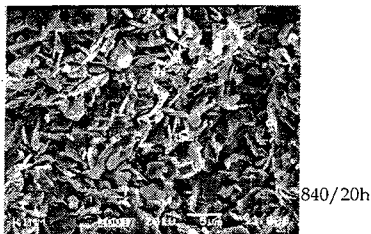
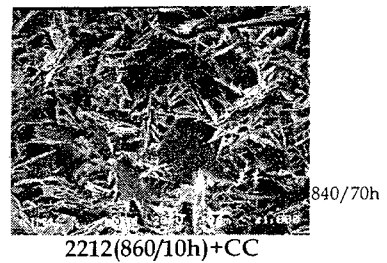
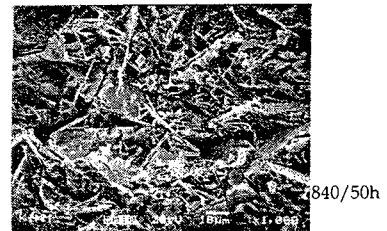
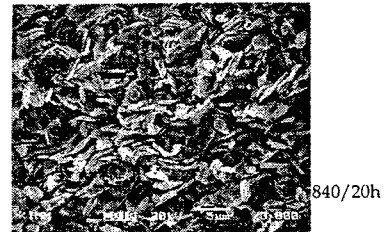
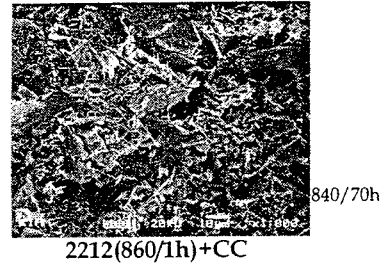


Fig.5. DTA curves for the BSCCO 2212 and other phase mixture powder



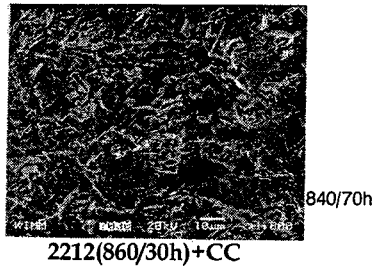


Fig. 6. SEM photos for the fracture surface of specimens

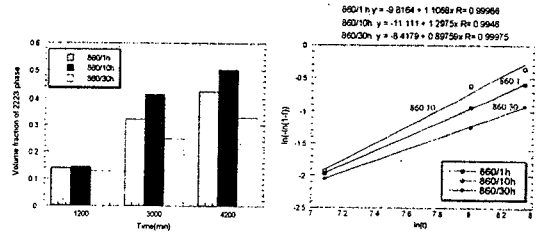


Fig.8. Comparison of experimental data and fittings of Avrami equation with nucleation and growth mechanism
 Avrami equation: $f = 1 - \exp(-kt^n)$

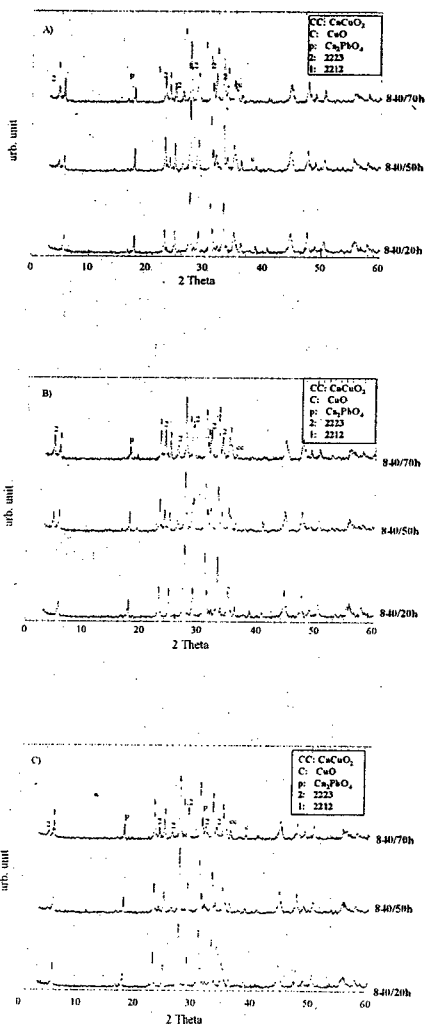


Fig. 7. XRD patterns of the heat treated specimens started from BSCCO 2212 powder heat treated at 860°C for A) 1h, B) 10h, C) 30 hrs. (powder form)

4. 결론

Two powder법에 의해 입자크기가 다른 Pb가 치환된 2212와 다른 제 2상으로부터 2223를 합성 하였으며 이에따른 2223상형성 및 미세구조를 관찰하였다. 첨가되어진 2212입자크기가 클수록 계의 액상 출현 온도가 높아짐을 확인 할 수 있었고 이에 따른 2223상 발전 정도 및 미세구조가 상호 연관되어있음을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

- [1] J.C.grivel and R.Flükiger, Supercond.Sci. Technol. 9, 580 (1996).
- [2] T.R.Thurston, U.Wildgruber, N.Jisrawi, P.Hanldar, M.Suenaga, and Y.L.Wang, J.Appl.Phys.79 3122 (1996).
- [3] W.Wong-Ng, C.K.Chiang, S,W,Freiman, L.P.Cook, and M.D.Hill, Am.Ceram.Soc.Bull. 71 1261 (1992)
- [4] Y.L.Wang, W.Bian, Y.Zhu, Z.-X.Cai, D.O.Welch, R.L.Sabatini, M.Suenaga, and T.R.Thurston, Appl.Phys.lett. 69 580 (1996).
- [5] M.Avrami, J.Chem.Phys. 7 1103 (1939).