

## Ag첨가 및 볼밀링에 의한 Bi-2223/Ag 초전도 선재의 특성변화

\*김영순, \*\*오상수, \*\*류강식, \*\*정대영, \*안중호  
\*안동대학교 재료공학부, \*\*한국전기연구소

### The effect of Ag addition and high-energy ball milling on Bi-2223 tapes

\*Young-Soon Kim, \*\*Sang-Soo Oh, \*\*Kang-Sik Ryu, \*\*Dae-Young Jeong, \*Jung-Ho Ahn  
\*Dept. Materials Engineering, Andong National University,  
\*\*Korea Electrotechnology Research Institute

\*ddang7@hanmail.net

**Abstract** - In the present work, we have investigated the combined effect of high-energy milling and Ag addition on microstructure and superconducting properties for Bi-2223/Ag tape. The addition of silver plays an important role in enhancing liquid phase formation, Resulting in densification and cracking during solidification. Further study is needed for the optimization of Ag content and heat-treatment which can reduce the cracking.

#### 1. 서 론

Bi계 고온초전도체, 특히 Powder-in-tube 방법으로 제조되는 Bi(Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (Bi-2223)/Ag 복합선재는 액체 질소하에서 대용량의 선재응용에 적용 할 수 있으며, 우수한 전기적 특성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다 [1-5]. 그러나 본격적인 응용을 위해서는 재현성이라든지 장선에서의 높은 임계전류 값을 가지는 공정 및 조성 개발이 크게 요구된다. 즉, 원료분말의 조성, 상 배합, 잘 배향된 초전도core를 얻기 위한 최적 선재가공 및 열처리 조건 등에 대하여는 아직도 많은 연구가 필요하다. 그 동안 열처리 중 형성되는 상에 대하여는 많은 연구가 행해졌으나 아직도 많은 부분이 논란이 되고있다. [2, 6-11] 특히, 피복재로 사용되는 Ag의 상형성에 대한 역할에 대하여는 의외로 연구가 거의 없었던 편이다. 일반적으로 Bi-2223 core의 입자배열은 Ag와의 계면에서 특히 잘 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 원인으로서는 물론 압연시 압력전달이 core 중심부 보다는 계면에 보다 잘 전달되는 이유도 있겠으나, 계면에서 산화물과 Ag가 반응하여 액상의 생성이 촉진 되는 등 Ag 자체의 영향도 당 부분 있을 것으로 추론되어 왔었다. 따라서 본 연구에서는 core인 산화물 원료분말에 Ag를 고에너지 볼밀링을 사용하여 극히 미세한 형태로 첨가하였을 때의 효과에 대해 알아 보았다. 즉 고에너지 볼밀링을 통하여 Ag와 산화물분말의 계면을 극대

로 증가시켰을 때의 미세조직, 상변화 등을 조사하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에 사용된 분말은 Bi(Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 및 순도 99.9%의 Ag분말로, 전자는 Bi-2223가 주요상으로 되어 있으며 이밖에 Bi-2212상과 비초전도상이 부분적으로 혼재되어 있었다. 조사한 조성은 (1)Bi-2223(미량 2212 포함), (2) Ag분말을 혼합한 Bi-2223 + 10 wt.% Ag, (3) Bi-2223 + 25 wt.% Ag의 세 종류이며, 원료분말 조성은 비교를 위하여 사용되었다. (표1) 혼합분말은 Spex-8000D 진동밀을 사용하여 고에너지 밀링을 하였다. 밀링용기 및 밀링볼은 zirconia이었으며, 분말:볼의 무게 장입비는 1:15이었다. 고에너지 밀링은 각기 1시간 및 24시간 행하였다. 밀링된 분말은 Ag tube 속에 장입 후 인발, 압연하여0.4mm 두께 Bi-2223/Ag 복합선재로 가공하였다. 가공된 선재의 열처리는 먼저 대기중 835℃에서 25시간 열처리 후, 150 MPa의 압력으로 냉간압축 --> 835℃에서 25시간 열처리 --> 150 MPa냉간압축 --> 835℃에서 100시간 열처리의 반복을 행하였다. 열처리된 선재는 X-선 회절 (Rigaku-D max) 및 미세조직 (Jeol 6300, EDX)을 관찰하고 4-probe방법으로 Jc를 측정하여 특성 조사를 하였다. 밀링된 분말의 입자 미세화는 X-선 회절 peak의 반가폭으로부터 Scherrer의 식을 이용하여 구하였다.

No.	Powder mixing composition	Milling time(hr)
1	Bi-2223	0
2	Bi-2223 + 10 wt.% Ag	1
3	Bi-2223 + 10 wt.% Ag	24
4	Bi-2223 + 25 wt.% Ag	1
5	Bi-2223 + 25 wt.% Ag	24

Table 1. Powder composition and mechanical milling time.

### 3. 실험결과 및 토의

먼저 밀링 후 XRD변화를 보면, 그림 1의 10 %Ag 혼합분말 밀링에서 볼 수 있듯이 밀링시간 증가에 따라 결정립 미세화 및 기계적 변형의 증가로 인한 회절선 강도 및 폭이 크게 감소함을 보여주고 있다. 이미 1시간 밀링 후에 비정질상과 극미세결정립이 나타나기 시작함을 보여주고 있으며, Bi-2223분말 내에 남아있던  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 와  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ 상의 회절선은 상대적으로 회절선의 강도가 약해 관찰되지 않고 Bi-2223와 Ag상만이 나타나고 있다.

회절선 반가폭으로부터 Scherrer의 식을 이용하여 구한 Bi-2223상의 평균 결정립 크기는 1시간 및 24시간 밀링 후 각기 45nm, 22nm였다.

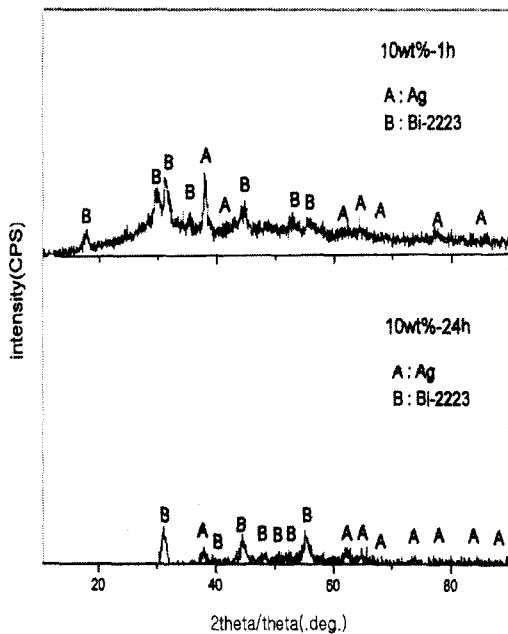


Fig.1 Change in XRD patterns with milling time for Bi-2223 + 10 Ag

한편 Ag를 25 % 혼합하여 고에너지 밀링한 경우도 비슷한 결과를 보여주었다. Scherrer의 식으로부터 구한 결정립의 크기는 10 %Ag 첨가 시 보다 약간 큰 값으로 1시간 및 24시간 밀링 후 각기 64nm, 35nm였다. 이는 연성의 Ag가 더 많이 혼합되어 밀링시 냉간압접이 더 많았기 때문으로 생각된다.

다음 이들 밀링한 분말을 복합선재가공후 열처리한 XRD 변화가 그림 3에 나타나있다. 비교를 위하여 밀링하지 않은 분말을 사용한 선재의 열처리후 결과가 그림2에 표시되어 있는데, Bi-2223상 이외에도 Bi-2212,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ 상이 상당량 남아있어 본 실험에서 행한 열처리가 Bi-2223상의 효과적 형성을 위한 최적 조건은 아님을 보여주고 있다. 그러나 동일조건에서 선재

가공, 열처리한 Ag 첨가 및 밀링분말을 사용한 선재를 비교하기에는 충분한 것으로 생각된다.

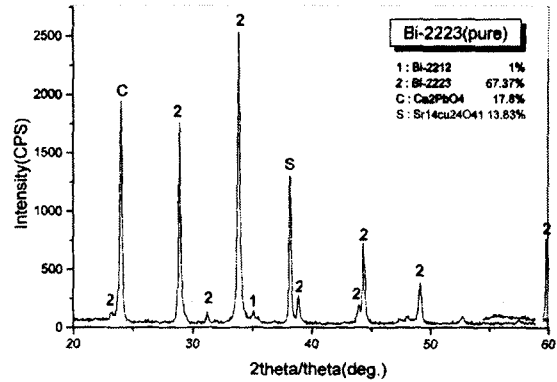


Fig. 2 XRD pattern of Bi-2223/Ag tape after heat treatment at 835°C for 150 hr.

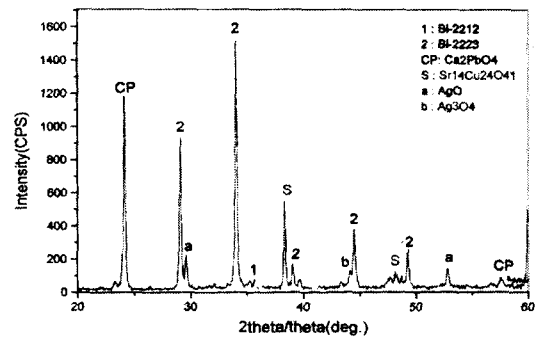


Fig. 3 XRD pattern Bi-2223+10Ag (milling for 1 hr)/Ag tape after heat treatment at 835°C for 150 hr.

10% Ag를 혼합한 후 1시간 밀링한 선재는 (그림3)Bi-2223상외에도 Bi-2212,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ 상 AgO 및  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ 상이 추가로 관찰되고 있다. 반면 Ag상은 관찰되지 않아 Ag가 열처리중 대부분 Ag산화물로 변화한 것으로 보인다. 한편, Bi-2223회절선과 Bi-2212  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ 상의 주peak의 강도를 상대 비교하여 보면 Ag의 첨가에 따라  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$  상은 크게 감소하나 Bi-2212상은 다소 증가하는 것으로 보인다. 밀링시간을 24시간으로 증가 시키거나, Ag 첨가량을 25% 로 증가 시키는 경우 이러한 경향은 보다 잘 나타났다. 또한 Ag의 양이나 밀링시간이 증가 할수록 AgO 및  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ 상 이외에  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ 상이 추가로 더 관찰되었다. 이로 미루어 첨가한 Ag는 여러 가지 산화물을 형성하며 Bi-2223상과 비초전도상, 액상과 반응하며 초전도 상형성에 무시하지 못할 영향을 미치는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Bi-2223 원료분말에 10 wt.%, 25 wt.%의 Ag를 첨가하였을 때의 효과와 고에너지밀링시의 초전도상 형성의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1 - Bi-2223 + Ag 혼합분말의 고에너지 밀링 결과, 1시간 이후부터 부분적인 비정질화와 결정립의 크기가 100 nm 이하의 나노결정립이 형성되었다.

2 - 835°C 열처리시 Ag는 여러 복잡한 조성의 Ag산화물로 변화하며, 이들 상들은 Bi-2223 상 형성에 큰 영향을 미치고 특히 액상의 형성에 크게 관여하는 것으로 관찰되었다.

3 - Ag 첨가로 인해 액상이 증가하여 기공은 감소하였으나, 응고균열이 심하게 나타났고 25% Ag 첨가의 경우 Ag산화물 상들이 조대화하였다.

이상의 결과로부터 첨가된 Ag는 열처리 중 산화물을 형성하며 Bi-2223상과 비초전도상, 액상과 반응하며 초전도 상형성에 무시하지 못할 영향을 미치는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 최적 Ag 조성이나 공정조건을 규명하지는 못하였으나 향후 연구를 통하여 Ag첨가 및 밀링조건, 균열제어 열처리조건 등 적절한 조성과 공정을 행한다면 효과적인 Bi-2223상의 형성 및 초전도 특성의 향상을 도모할 수 있을 것으로 생각된다.

## [참 고 문 헌]

- [1] S.X. Dou, H.K. Liu, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 297
- [2] Q. Li, K. Brodersen, H.A. Hjuler, T.Freltoft, Physica C 217 (1993) 360
- [3] D.C. Larbalestier, X.Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A. Umezawa, G. N. Riley Jr. W.L. Carter, Physica C 211 (1994) 299
- [4] G. Grasso, A. Jeremie, R. Flukiger, Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 827
- [5] M. Lelovic, P. Krishnaraj, N.G. Eror, A.N. Iyer, U. Balachandran, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 201
- [6] Q.Y. Hu, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C 253 (1995) 101
- [7] J.-C. Grivel, R. Flukiger, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 555
- [8] F.H. Chen, H.S. Koo, T.Y. Tseng, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 637
- [9] P. Majewski, S.Kaesche, F. Aldiger, Adv. Mater. 8 (1996) 762
- [10] J.A. Parrel, A.A.Polyanskii, A.E. Pashitski, D.C. Larbalestier, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 393
- [11] J. Jiang, J.S. Abell, Physica C 296 (1998) 13-20

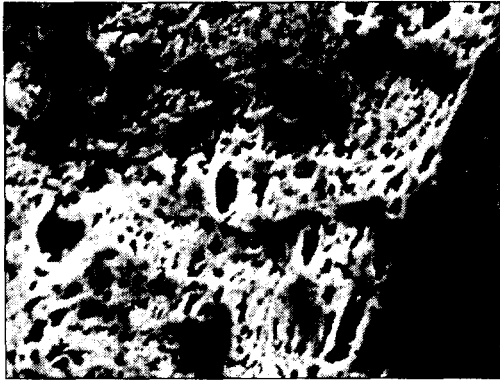


Fig.4 SEM microstructure of Bi-2223/Ag tape heat-treated at 835°C for 150 hr.

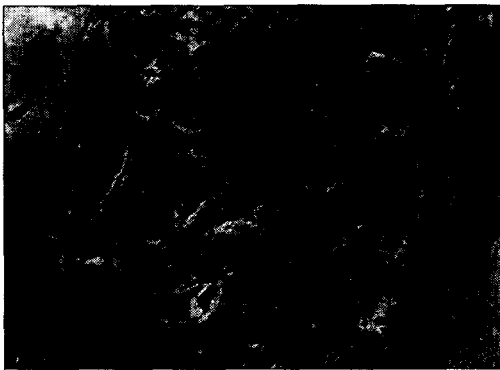


Fig.5 SEM microstructure of Bi-2223+10Ag(milling, 1hr)/Ag tape heat-treated at 835°C for 150 hr.

열처리한 선재의 주사전자현미경 단면미세조직을 살펴보면, Ag를 첨가하지 않은 선재(그림4)에 비하여 10% Ag를 첨가하고 1시간 고에너지밀링한 선재(그림5)는 기공이 훨씬 적게 나타났다. 그러나 액상의 응고시에 나타나는 듯한 균열이 동시에 관찰되었다. 특히 24시간 밀링한 선재에서는 매우 많은 균열이 나타났다. 기공이 감소하고 균열이 많이 나타나는 사실로부터 Ag의 첨가로 인해 Ag산화물이 형성되고 이것이 액상의 형성에 크게 기여함을 유추할 수 있다. Ag의 양이 25%로 비교적 많은 선재의 경우에는 균열의 양은 감소하였으나 AgO 등 Ag의 산화물이 조대 성장하면서 core층의 상당한 부피를 차지하였다. 이러한 높은 부피분율의 비초전도상이나 관찰된 바의 과도한 균열은 전체적으로 선재의 초전도특성을 저하시킬 것으로 생각되며, 실제 4-probe방법으로 측정된 임계전류밀도의 값은 20~120 A/cm<sup>2</sup>에 불과하였다. 그러나 본 연구에서는 10%, 25%의 비교적 다량의 Ag를 혼합한 경우로, 향후 연구에서 Ag의 첨가량을 미량으로 최적화하여 액상을 적절히 제어한다거나, 응고균열을 극소화하는 공정을 행한다면 기공이 극소화하면서 Bi-2223상의 잘 배열, 형성된 미세조직이 가능하리라 생각된다.