

The effect of step heat treatment in the critical current density of BSCCO 2223 tapes

S. C. Park^{a,*}, J. M. Yoo^a, J. W. Ko^a, Y. K. Kim^a, C. J. Kim^b

^a Materials Technology Dept., Korea Institute of Machinery & Materials, 66 Sangnam-Dong, Changwon, 641-010, Korea

^b Dept. of Ceramic engineering, GyeongSang University, Korea

Received 20 August 2002

BSCCO 2223선재의 임계전류밀도에 영향을 미치는 단계별 열처리의 효과

박성창^{a,*}, 유재무^a, 고재웅^a, 김영국^a, 김철진^b

Abstract

The sintering process of BSCCO 2223 tapes is a complex process that is very sensitive to parameters, such as temperature, oxygen partial pressure, heating and cooling rate and holding time. During the first heat treatment, 2212 phase of precursor powder is partially transformed into 2223 phase and some residual secondary phases, such as (Bi,Pb)₂Sr₂CuO_y(2201), (Ca,Sr)₂CuO₃(2/1AEC), (Ca,Sr)₁₄Cu₂₄O₄₁(14/24 AEC) etc. The secondary phases are difficult to be removed from the BSCCO 2223 matrix on the heat treatment. These secondary phases degrade the critical current density. In order to minimize the amount and size of alkaline earth cuprate(AEC) particles step heat treatment is applied during the first heat treatment under the varying atmosphere. Experimental results showed that by adapting the step heat treatment process, the amount and particle size of the secondary phases in the final tapes are decreased. Consequently, the BSCCO 2223 grain texture and J_c properties are improved.

Keywords : BSCCO 2223, AEC, Step heat treatment, Critical current density

I. 서론

BSCCO계 초전도상에서 순수한 2223상의 생성은 긴 annealing시간(>144hrs)이 필요하며, (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi-2223)의 일반조성을 유지하기가 어렵다[1]. 2223상의 생성반응은 하나 보다는 여러가지의 매카니즘에 의해 설명되어

질수 있다. 일반적으로 초기분말의 조성은 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (Bi-2212)상이 주상이며, CaO, CuO등의 상들로 이루어져있다. PIT법에 의해 제조된 초전도선재는 780°C 부근의 온도에서 CaO가 용해되어 2212상과 함께 (Ca,Sr)_{5-x}(Pb,Bi)_{3+y}CuO_{12+δ}, (Ca,Sr)CuO₂, SrO등을 형성하며, 800°C까지 온도가 올라가면 이차상내에 존재하는 Pb를 흡수하여 2212상이 성장하면서 (Ca,Sr)₂PbO₄상을 형성한다. 또한 2223상의 최적 형성온도인 840°C 부근에서 (Ca,Sr)_{5-x}

*Corresponding author. Fax : +82 055 280 3399

e-mail : amadeous@orgio.net

(Pb,Bi)_{3+y} CuO₁₂₊₆ 상은 완전히 (Ca,Sr)₂PbO₄ 상으로 전이되고 SrO는 사라지게 된다. Ca와 Cu는 2212상으로 흡수되어 Ca/CuO double layers의 반응물의 원천이 되어 2223상의 형성을 촉진시킨다. 또한 (Ca,Sr)CuO₂상은 (Ca,Sr)₁₄Cu₂₄O₄₁₊₆의 새로운 상으로 분해된다[2].

초기 열처리시 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (Bi-2212)와 alkaline earth cuprates (AECs)의 혼합물들이 반응하여 2223상을 형성할 때 생성되는 비초전도 이차상들(NSPs)은 온도, 산소분압, 승온 및 냉각속도, 유지시간등에 따라 생성 및 분해가 일어나며 크기 및 분포된 량에 따라 초전도선재의 특성에 영향을 미친다[3],[4]. 특히 최종열처리후 존재하는 (Ca,Sr)₁₄Cu₂₄O₄₁ (14/24 AEC)상의 경우 PbO:Bi₂O₃:SrCO₃:CaCO₃:CuO 5성분계의 subsolidus에서 2212상과 안정된 평형상태[5]에 있으며, BiO_{1.5}:SrO:CaO:CuO 4성분계의 subsolidus에서도 2212상과 안정한 평형상태[6]이기 때문에 최종열처리 시 2223상의 입자성장에 방해가 되지않게 입자크기의 최소화 및 분포된 량이 적어야 한다.

본 실험에서는 (Ca,Sr)₂CuO₃ (2/1 AEC), (Ca,Sr)₁₄Cu₂₄O₄₁ (14/24 AEC)등의 이차상을 단계별 열처리를 통하여 감소시키면서 최종적으로 2223상의 texture를 향상시켜 임계전류밀도값을 향상시키고자 하였다.

II. 실험방법

BSCCO 2223 선재를 제조하기 위해 고순도, 고균일 BSCCO 전구체 분말을 사용하여 PIT법에 의해 인발, 압연과정을 거쳐 61심 선재로 제조하였다. 단계별 열처리 공정시 산소분압에 따라 815℃에서 843℃ 온도구간에서 열처리 되어졌으며, 특히 산소분위기(21%O₂)에서 833℃/15h-843℃/5h-833℃/15h-823℃/5h-833℃/15h의 5단계의 단계별 열처리에 의해 초기 열처리 공정이 이루어졌다. 이 공정을 통하여 2223상 형성시 생성되는 AEC상들의 입자크기 및 분포된 량을 감소시켜 최종적으로 2223상의 입자성장을 최대화하고, 미세조직이 잘 발달되게 하고자 하였다. 온도, 유지시간, 분위기등의 변수를 조절하여 최대의 임계전류밀도값을 가지도록

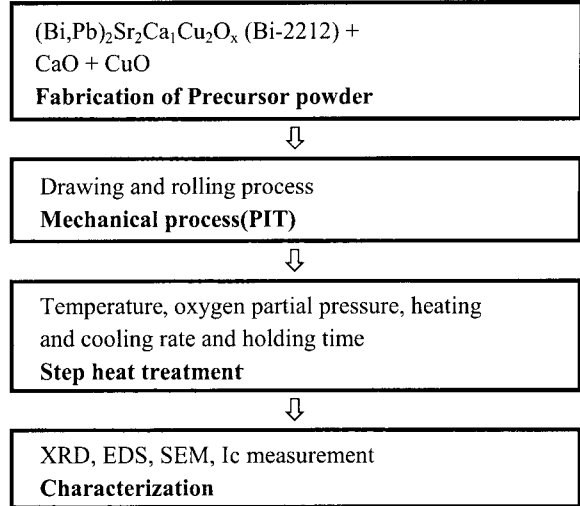


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental procedure

하였으며 여러가지 특성분석을 행하였다. 개략적인 실험공정도를 fig. 1에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

열처리 시간 및 산소분압에 따른 선재의 단계별 열처리 결과 측정된 임계전류밀도값을 table I에 나타내었다.

열처리시간이 200시간일 경우와 산소분압이 7.5%일 경우 최적의 임계전류밀도값을 나타내었으며, 200시간이상의 열처리시에는 임계전류밀도값이 감소함을 알수있었다. Fig. 2 a)에 열처

Table I. Results of critical current density after step heat treatment

PO ₂	Sintering time	Critical Current Density (J _c)	
21% O ₂	50h	9,063 A/cm ²	77K,0T
	200h	18,750 A/cm ²	
	300h	17,500 A/cm ²	
7.5% O ₂	50h	8,125 A/cm ²	77K,0T
	200h	26,250 A/cm ²	
	300h	23,125 A/cm ²	
4% O ₂	50h	3,750 A/cm ²	77K,0T
	200h	20,625 A/cm ²	
	300h	20,000 A/cm ²	

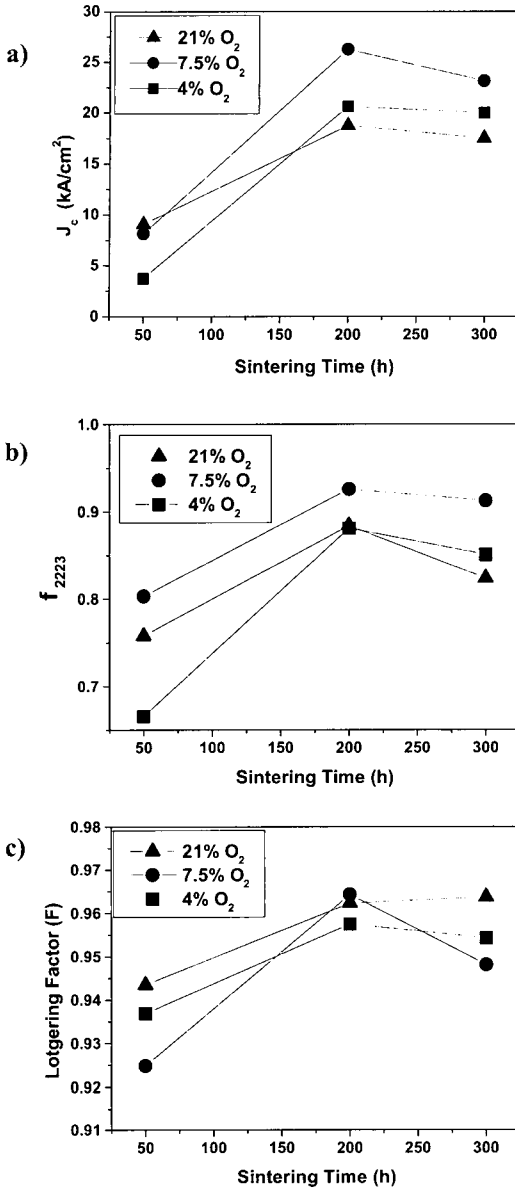


Fig. 2. a) Critical current density at 77K and 0T as a function of sintering time, b) Percentage of 2223 phase vs. sintering time, c) Lotgering factors of BSCCO tapes

리 시간에 따른 임계전류밀도값의 변화를 나타내었으며, Fig. 2 b)에는 열처리시간에 따른 2223상의 부피분율을 나타내었다.

또한 Fig. 2 c)에는 잘 발달된 2223상의 (001)면의 강도값과 무질서하게 나타나는 XRD peak의 강도값과의 상관관계에서 나타나는 Lotgering

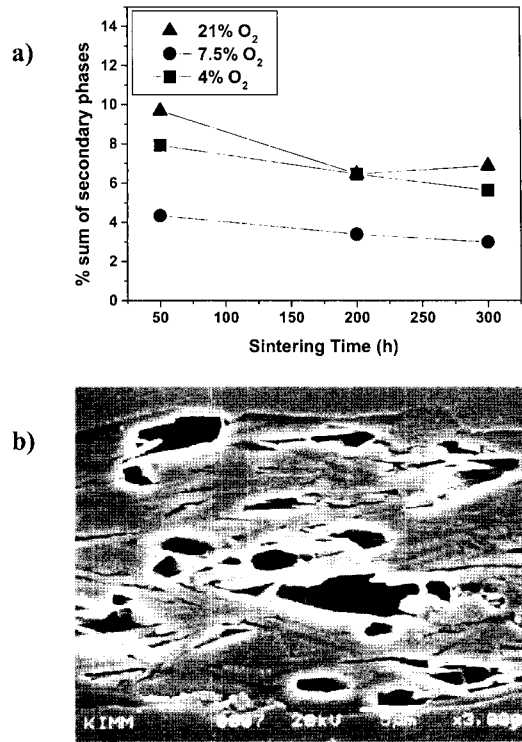


Fig. 3. a) Percentage of secondary phases(AEC) vs. sintering time, b) SEM micrograph of the BSCCO tape

factor (F)값을 계산하여 2223상의 texture가 얼마나 잘 발달되었는지를 관찰하였다. 일반적으로 Lotgering factor값은 0(무질서)에서 1(잘정돈)까지의 값을 가진다.

초기 단계별 열처리를 거치는 동안 산소분압에 따라 생성되는 이차상들의 분포와 양에 따라 임계전류밀도값이 변화한다. 산소분압이 21%일 경우 초기 열처리시 이차상의 분율이 9.6%로 가장 많았으며, 7.5%일 경우 4.3%로 낮은값을 보였다(Fig. 3 a).

미세구조상의 EDS관찰결과 초기 단계별 열처리 후 2223상내에 존재하는 이차상들은 대부분 AEC상들로 나타났으며, 특히 입자크기가 5 μm 이상의 큰 입자들은 14:24 AEC상들이며, 5 μm이하의 작은입자들은 2:1AEC상들로 관찰되었다(Fig 3 b).

단계별 열처리동안의 AEC상들의 분포된 양에 대한 상관관계를 알아보기 위해 각 단계마다 생성되는 이차상들의 양을 Fig. 4에 나타내었다.

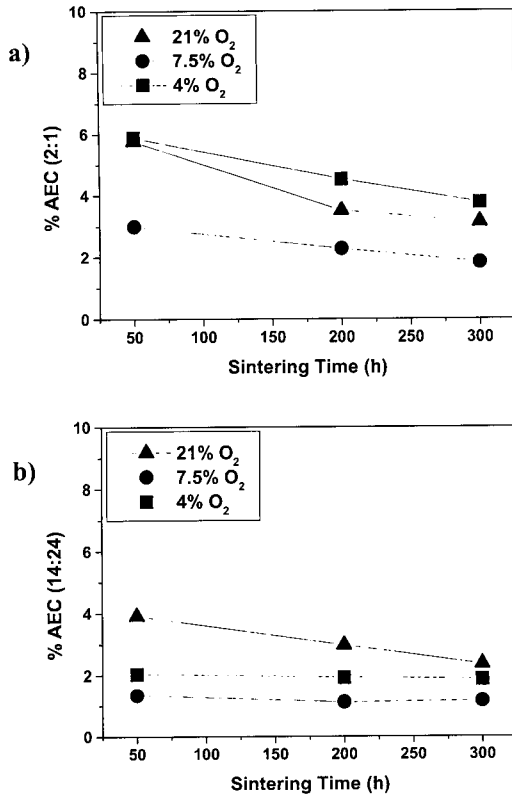


Fig. 4. Fraction of a) AEC 2:1 phase and b) AEC 14:24 phase as a function of sintering time

AEC 2:1 상의 경우 AEC 14:24상과 비교하여 초기 열처리시에 많이 생성되며 입자크기가 5 μm이하로 작아 전체적으로 고루 분포되어있다. AEC 14:24상은 이와 대조적으로 주로 큰 입자크기로 존재하며 크기가 5 μm 이상으로 크게 존재하여 임계전류밀도값을 감소시키는 역할을 한다.

IV. 결론

1. 7.5% 산소분압일 경우 200시간의 열처리 후에 임계전류밀도 26,250 A/cm²의 값을 얻었으며, 2223상의 부피분율 및 texturing (Lotgering factor, F=0.97)이 향상됨을 알수있었다.
2. 열처리 시간이 증가함에 따라 존재하는 AEC 상들은 감소하는 경향을 보였으며, 특히 초

기 열처리시 AEC 2:1상이 AEC 14:24상에 비해 더 많이 생성됨을 알수 있었다.

3. 미세구조분석에서 AEC 2:1상은 주로 입자크기가 작으며, 전체적으로 고루 분포되어있고 초기 열처리시 산소분압이 7.5%일 경우 이차상의 양이 더 많이 감소됨을 알수있었다.

감사의 글

본 연구는 과기부 국가지정연구실 연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H.Faqir, H.Chiba, O.Monnerau, G.Vacquier, M.Kikuchi, and Y.Syono, "An Investigation of the Transformation from (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ to (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀." Journal of Solid State Chemistry, 139, 1-7 (1998).
- [2] L.Wu, Y.Zhu, M.Suenaga, "Crystallographic analysis of the intermediate phases observed during the conversion of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+δ} to (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} in composite tapes." Physica C, 305, 167-178 (1998).
- [3] R.M.Baurceanu, V.A.Maroni, N.N.Merchant, A. K .Fischer, M.J.McNallan and R.D.Parrella, "Time evolution of phase composition and microstructure in the Ag/Bi-2223 composite superconductor heat-treated at specific PO₂/temperature set points." Supercon. Sci. Technol., 15, 1160-1166 (2002).
- [4] R.M.Baurceanu, V.A.Maroni, N.N.Merchant, A. K .Fischer, M.J.McNallan and R.D.Parrella, "Investigation of a multi-set-point first heat treatment methodology for the silver-sheathed (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x composite conductor" Supercon. Sci. Technol., 15, 1167-1175 (2002).
- [5] W.K.Wong-Ng, L.P.Cook, F.Jiang, W.Greenwood, U.Balachandran, M.Lanagan, "Subsolidus phase equilibria of coexisting high-T_c Pb-2223 and 2212 superconductors in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system under 7.5%O₂." J. Mater. Res., Vol 12, No 11 (1997).
- [6] W.K. Wong-Ng, L.P.Cook, "Melting Equilibria of the Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO) System in Air : The Primary Crystallization Phase field of the 2212 Phase and the Effect of Silver Addition." J. Am. Ceram. Soc., 81 [7], 1829-1838 (1998).