

## The effects of moisture content in precursor powder for Bi-2223/Ag tape

S. H. Kim<sup>a,\*</sup>, J. M. Yoo<sup>a</sup>, J. W. Ko<sup>a</sup>, Y. K. Kim<sup>a</sup>, C. J. Kim<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Korea

<sup>b</sup> Gyeongsang University, Jinju, Korea

Received 20 August 2002

## Bi-2223/Ag 선재의 전구 분말에서 수분함량에 따른 효과

김성환<sup>\*,a</sup>, 유재무<sup>a</sup>, 고재웅<sup>a</sup>, 김영국<sup>a</sup>, 김철진<sup>b</sup>

### Abstract

The critical current value of Bi-2223/Ag tape can be influenced by various factors. In particular, it was known that properties of precursor powders could affect the formation of Bi-2223 and grain growth rate of the same. Since, moistures and organic matters can easily contaminate the precursor powders of Bi-2223 tapes and degrade properties of superconductors, the precursor powders should be kept in optimal conditions to minimize contamination. In this study, the effect of moisture and organic matters has been investigated. A Bi-2223/Ag tape contaminated with a large amount of moisture and organic matter has been characterized by low critical current values and bubbling. It has been found that as the quantity of moisture increases, the Bi-2223 phases are formed at lower temperature and the amount of non-superconducting phase increases.

*Keywords* : precursor powder, the formation for Bi -2223, Moistures and organic matter

### I. 서론

BSCCO계 고온 초전도체는 다양한 분야에 응용되어진다. 실용화를 위해서는 고임계 전류 밀도( $J_c$ )를 가진 장선화가 요구된다. 현재 PIT (powder-in-tube)법을 이용하여 수 km의 선재를 생산하고 있으나, 임계전류 밀도가 선재 전체에 불균일하고 단선재에 비해 낮은 값을 가지

고 있다. 임계전류 밀도의 향상을 위해서는 전구분말의 적절한 반응성, Bi-2223 입자의 연결성의 향상, Bi-2223 상의 분율의 극대화 및 균일한 방향성 및 적층성이 유지되어야 한다 [1]. 입자 배열성이나 적층성은 기계적 가공으로 제어된다고 보고하고 있다[1]. 고온 초전도 상인 Bi-2223 상의 분율 극대화 및 적절한 형성 속도를 제어하고, 장선재 전체의 균일성을 유지하기 위해서는 전구분말의 제조가 중요한 요소로 작용된다. 따라서, 전구 분말의 균일성과 적절한 조성이 요구되고 수분 및 유기물의

\*Corresponding author. Fax : +82 055 280 3399  
e-mail : jimsung@daum.net

오염을 최소화하여야 한다. 일반적인 전구 분말은 판상의 Bi-2212 상으로 구성되어 있으며 매우 미세한 분말이므로 흡착성이 매우 강한 성질을 가지고 있기 때문에 수분 및 유기물과 쉽게 결합하는 특성을 가지고 있다. 이러한 오염은 Bi-2223/Ag tape의 열처리시 부풀림(bubbling) 현상을 야기시키고, 부풀림 정도에 따라 임계 전류밀도 값을 변화시키고, 장선재 전체에 불균일한 특성을 야기시킨다[2]. F. Ben. Azzouz et al. [3]은 증기 분위기에서 전구 분말을 부식시켜  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrOH_2$ ,  $SrCO_3$ ,  $Bi_2CuO_4$  등과 같은 수산화물 및 탄산염을 생성시키고 이 결과로 임계 온도( $T_c$ )가 변화하는 것을 밝혀 내었다. J. P. Zhou [4]는 수분 환경에서 제작되어진 Bi-2212/Ag tape에서  $(Sr_{1-x}Ca_x)CuO_2$  상이 생성된다고 보고하고 있으며 이 상은 Bi-2212/Ag tape에서 830°C~900°C의 온도 범위에서 생성되며, 후열 처리에서 제거시키기 힘들고, 이는 Bi-2212 입자의 연결성을 저하시켜 임계 전류밀도를 감소시키는 요소로 작용한다. 한편, Bi-2223 상은 물에 대해 비교적 안정적이거나 비초전도상인 Ca-rich 산화물은 물에 용해된다고 보고하고 있다[5]. 대기의 수분과 탄소의 영향으로 인해 전구 분말은 탄소 함량이 쉽게 증가하고, 높은 탄소 함량을 가지는 전구 분말의 경우 초전도성을 감소시키는 요인이 된다[6]. 전구 분말에서의 수분 및 유기물의 함량에 의해 액상의 형태로 존재할 수 있는 비초전도상을 생성시키며 이러한 비초전도상의 존재는 Bi-2223 상 형성에도 영향을 미친다[6].

따라서, 본 실험에서는 일반적인 환경 하에서 Bi-2223/Ag 선재의 전구 분말의 수분 및 유기물의 오염 경로를 파악하여 오염을 최소화하고자 하였고, 오염에 따른 Bi-2223/Ag 선재에 미치는 효과를 이해하여 해결 방안을 모색하고자 하였다.

## II. 실험 방법

$(BiPb)_2Sr_2Ca_{2.2}Cu_2O_y$  조성을 가진 분말을 하소 및 분쇄 과정을 통해 주상이 Bi-2212와 미량의 비초전도상을 가지는 조성의 분말을 제작하였다. 분말의 수분 및 유기물의 제거를 위하여 산소 분위기에서 700°C에서 10시간 유지하였다. 이것을 상온( $25 \pm 2^\circ C$ )에서 각기 다른 습도 및 환경을 가지는 분위기 하에서 48시간동안 자연 노출시켜 서로 다른 수분 및 유기물의 흡착량을 가지는 분말을 제조하였다. Table 1에서 노출 환경 및 방법과 노출후 분말의 수분 함량 및 탄소 함량을 나타내었다. 수분 및 유기물 이외의 오염을 최소화하고자 밀폐된 공간 내(glove box)에서 실시하였다. 수분 분위기(WC)는 상온에서 증류수를 자연 증발시켜 습도를 ~70%로 만들었고, 고수분 탄소 분위기(WD)는 증류수와 아세톤을 자연 증발시켜 다량의  $CO_2$ 가 함유된 높은 습도를 조성하였다. 수분 측정은 Sato사에서 제작된 THERMO/HYGROMETER MODEL SK-110TRH(20~99%)를 이용하여 측정되었다. 전구 분말은 여러 환경

Table 1. Moisture contents and carbon content in precursor powder exposure different atmosphere for 48hours at 25°C. W0 : non-absorbed powder from moisture and organic matter, W0 carbon content :0.13wt%

Sample name.	WA	WB	WC	WD
Humidity in glove box	10±5%	50 ±5%	70±5%	80±5%
atmosphere	Lowest humidity	In air	Many free H <sub>2</sub> O	Many free CO <sub>2</sub>
Control in glove box	Drying & N <sub>2</sub> gas	Opened the door of glove box	Exposure H <sub>2</sub> O	Exposure H <sub>2</sub> O+CH <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub>
Moisture content	0.27wt%	0.47 wt%	2.00 wt%	0.7 wt%
Carbon content	0.16wt%	0.22wt%	0.18wt%	0.25wt%

에서의 노출전·후의 무게와 탄소 함량 분석을 실시하였다. 제조된 분말은 PIT(powder-in-tube) 법을 이용하여 55심 다심선재로 제작하였다. 압연된 선재는 838℃, 842℃의 온도에서 각각 열처리를 실시하였다.

서로 다른 수분 및 유기물을 함유한 전구 분말의 열적 거동을 살펴보기 위해서 시차 열분석(Differential Thermal Analysis)을 실시하였으며, 전구 분말 및 선재 열처리시 상변화를 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 행하였고, 미세 구조를 주사전자 현미경(Scanning electron microscopy) 및 EDS(Energy dispersive spectroscopy)로 관찰하였다. 표준 4단자법(standard four-probe method, 1μV/cm)을 이용하여 임계전류밀도( $J_c$ )를 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

Bi-2223/Ag 선재의 전구분말을 상온에서 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>로 오염시킨 후의 무게 변화를 측정하였으며 Table 1의 WC 시편에서 가장 큰 2 wt%의 무게 변화를 보였고, 높은 수분의 분위기에서는 탄소 함량의 증가가 크게 일어나지 않았다. WD시편에서는 총무게 변화가 0.7 wt%가 있었고 탄소 함량은 0.12 wt%의 증가를 보였다. 이것은 높은 수분 및 탄소 분위기 하에서 오염이 심함을 알 수 있었다. 그리고, WD에서 볼 수 있듯이 수분보다 탄소에 의한 오염이 지배적임을 알 수 있었다.

서로 다른 수분 및 탄소 함량을 가진 전구 분말에 대한 시차 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 수분 흡수가 가장 높은 WC와 수분 흡수가 거의 없는 건조 직후의 W0분말을 비교할 때 153℃, 409℃ 두개의 흡열 peak가 존재하며, 이것은 흡착수가 증발하고 수산기(OH기)가 산화되는 온도라 할수 있다. 시차 질량분석 결과 이 두 온도부근에서 흡착된 수분 함량과 비슷한 질량의 감소를 관찰할 수 있었다. 그리고 WD 분말의 경우 W0, WA, WB 분말과 마찬가지로 100℃ 부근의 peak가 존재하지 않는 것으로 보아 미량의 수분이 흡수된 것으로 사료된다.

흡착된 수분 및 탄소는 온도가 상승함에 따

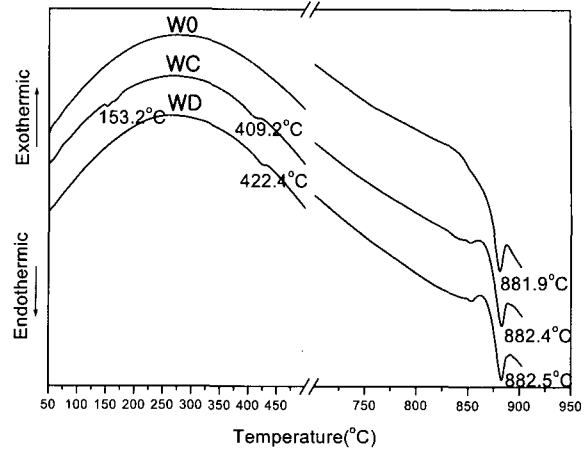


Fig. 1. Differential thermal analysis(DTA) curves for different moisture content and carbon content with precursor powder W0, WC, and WD.

라 증발되고 이는 선재의 열처리시 약한 결합의 부위로 선재외부로 이동되거나, 선재의 취약부에 남아 부풀림을 형성될 것으로 사료된다 이러한 현상을 알아보기 위하여 실제 다심선재로 제작된 시편들은 최초 838℃, 842℃에서 30시간의 열처리를 실시하였다. 열처리가 완료된 시편을 관찰해 본 결과 비교적 수분 함량이 높은 WC, WD 시편에서 15cm 이상의 부풀림(bubbling)이 발생하였다. 짧은 시험 시편의 경우 유체의 이동이 용이했기 때문에 부풀림 현상은 발생하지 않았다. 부풀림이 발생한 시편에서는 매우 낮은 임계 전류밀도 값을 나타내었다. 30시간 열처리된 시편들의 상변화를 X선 회절 분석을 하여 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 수분함량이 높을수록 Bi-2223 상의 생성이 빠르게 진행되었고, 탄소 함량이 높은 시편에서는 느린 반응을 보였다. 이것은 상온에서 수분을 흡수할 경우 다량의 수산기를 형성하며, 형성된 수산기들은 선재 열처리시 수산기가 제거되면서 Ca, Sr 이온들에 의해 (CaSr)<sub>2</sub>CuO<sub>1</sub>이나 2201상과 같은Bi-2223 상 형성의 촉진시키는 비초전도 이차상을 형성시켜 Bi-2223 상 형성을 돕는 기구가 된 것으로 사료된다[3]. 탄소와 수분 함량이 높은 시편의 경우 수분 및 탄소는 열적 거동에 의해 기화되어 선재의 취약한 부위에 부풀림을 만들거나, 기체의 유동에 의해 선재 내에서 입자간의 결합력을 떨어뜨려 분말

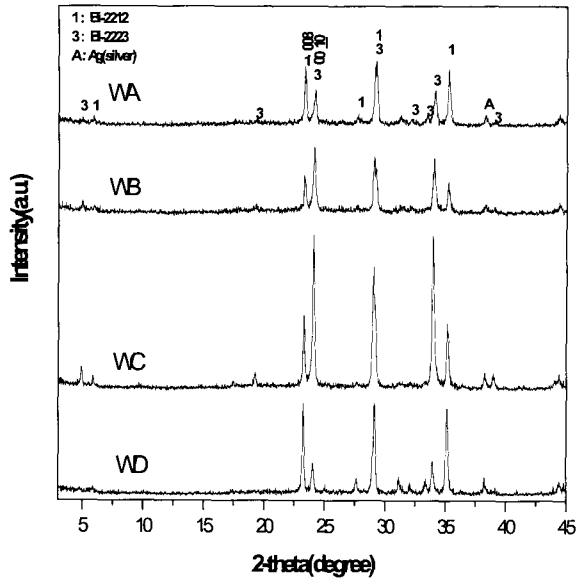


Fig. 2. XRD patterns of Bi-2223/Ag tape after heat treatment at 842°C for 30 hours WA, WB, WC, and WD.

입자간의 소결 거리를 증가시킴으로써 확산작용 및 입자간의 반응을 감소시킨 결과라 할수 있다. 부풀림 현상이 두드러진 WD 시편의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 많은 기공이 형성되어 있고 이들 기공과 초전도 분말의 계면에서는 초전도 이차상 입자가 다량 관찰되었다. 이러한 입자의 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 분석 결과 Sr이 다량 검출되었다. 이것은 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub> 작용에 의해 SrCO<sub>3</sub>를 생성시킨 것으로 보인다. 이는 F. Ben. Azzouz et al.[3]이 Bi-2212 분말이 수증기와 CO<sub>2</sub>에 의해 SrCO<sub>3</sub>가 생성되어진다는 주장과 일치한다.

Bi-2223/Ag 선재를 30시간 열처리된 시편을 압연이나 압축후 재차 열처리를 실시하였다. 열처리 결과 육안으로 부풀림 현상이 나타나지 않았으며, Bi-2223상 형성이 모든 시편에서 비슷한 양상을 보였지만 임계 전류밀도에는 크게 영향을 미쳤다. 특히, 탄소 함량이 높은 WD 시편의 경우 매우 낮은 임계 전류밀도 값을 나타내었으며, 수분 함량이 높은 시편은 그 차이가 작았고, 기계적 공정으로 부풀림 제거후 오히려 높은 임계 전류밀도 값을 나타내었다. 대기중에 노출시킨 WB 시편의 경우 초기 열처리시 부풀림 현상이 없었고, 빠른 Bi-2223상의

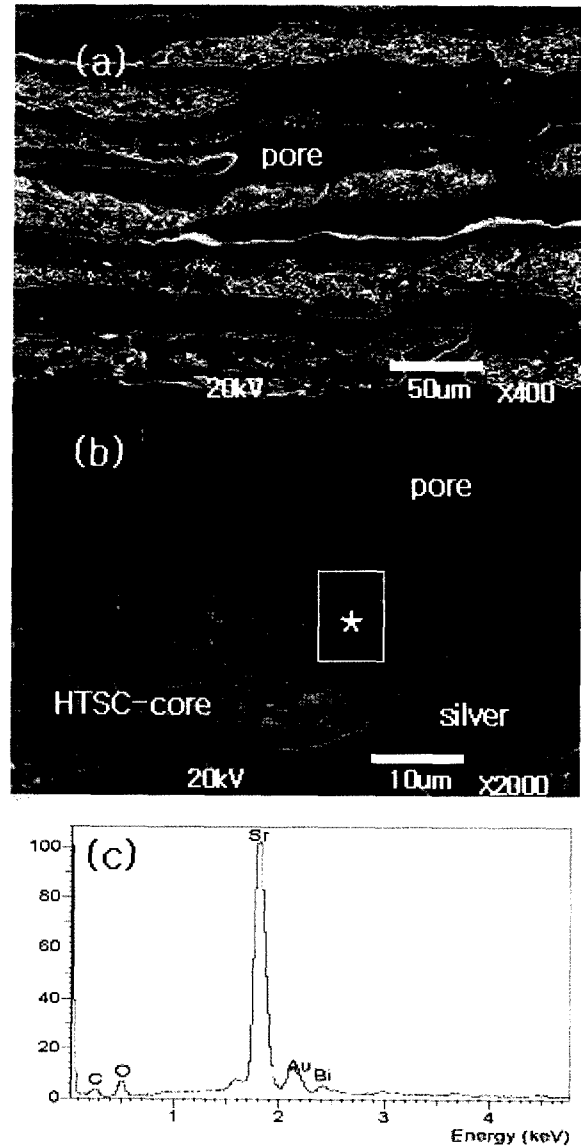


Fig. 3 SEM microscopes of bubbling part in Bi-2223/Ag tape. (a) cross section of the Bi-2223/Ag tape(X400), (b) HTSC-core between pore interface, and (c) EDS analysis in (b) '\*' part.

생성에 의해 비교적 높은 임계전류 밀도값을 보였으나 장시간의 열처리 후에는 WA, WC보다 낮은 임계 전류밀도 값을 나타내었다. 이것은 잔류탄소 함량이 Bi-2223 입자나 입계에 존재하여 연결성을 떨어뜨리기 때문인 것으로 사료된다.

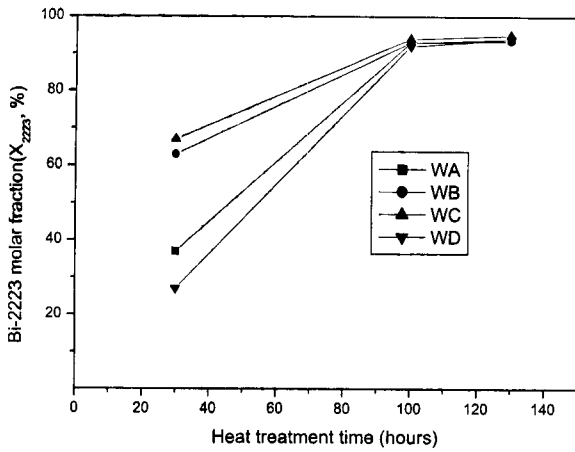


Fig. 4. The molar fraction of Bi-2223 phase with respect to sintering time of tapes with different moisture & carbon content in precursor powder WA, WB, WC, and WD.

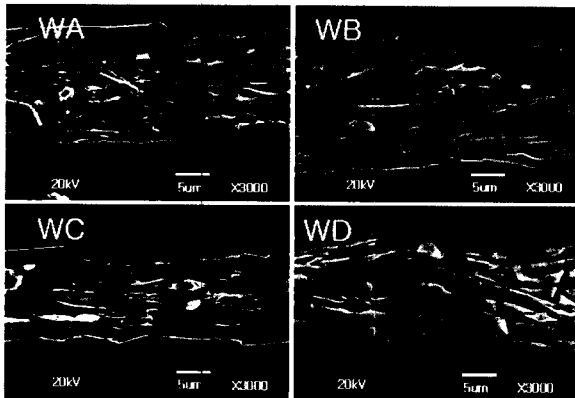


Fig. 5. SEM micrographs of Bi-2223 tape for WA, WB, WC, and WD after heat treatment at 842 °C for 100hours.

열처리 시간에 대한 Bi-2223 상의 생성 분율을 Fig. 4에서 나타내었다. 생성분율( $X_{2223}$ )은 X 선 회절분석에서 상대강도 값을 비교하여 다음의 식으로 구하였다.[3]

$$X_{2223} = I_{2223(0010)} / \{I_{2212(008)} + I_{2223(0010)}\}.$$

이 경우 열처리 초기에는 약간의 차이를 보이거나 기계적 가공 후 열처리 시에는 거의 큰 차이가 없었다. 다만, WD 시편의 경우 비교적 낮은 생성 분율을 보이는데 Fig.5의 미세 구조를 살펴보면 Bi-2223 입자 주위에 반응하지

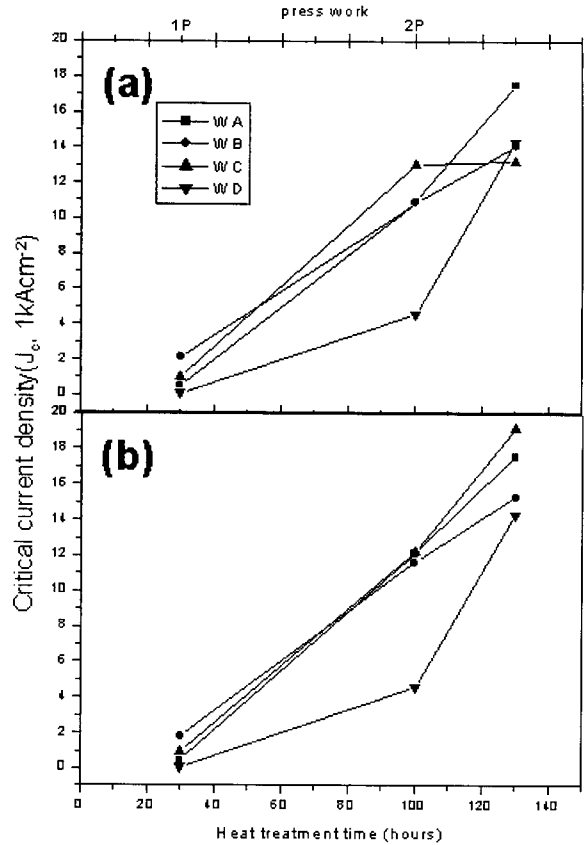


Fig. 6. Critical current density( $J_c$ ) vs. applied heat treatment time at (a) 838 °C and (b) 842 °C.

않은 Bi-2212 상이 다량 존재함을 확인할 수 있었다.

반복적인 열처리 과정을 겪은 임계 전류밀도 값을 Fig. 6에서 나타내었다. 열처리 온도에 따라서 약간의 차이를 보이고 있는데 주목할 것은 수분 함량이 높은 시편의 경우 후열 처리 시 보다 높은 온도에서 임계전류 밀도가 증가하는 반면에 높은 탄소 함량을 가지는 WD 시편의 경우 오히려 낮은 온도에서 열처리 시 보다 높은 임계전류를 보임을 확인할 수 있었다. 그리고, 낮은 수분 및 탄소 함량을 가지는 시편에서 비교적 넓은 열처리 온도범위에서 높은 임계 전류밀도 값을 가짐을 알 수 있다. 열처리 온도가 넓은 범위에서 비교적 안정하다는 것은 Bi-2223/Ag 장선재 생산성의 면으로 볼 때 중요한 요소라 작용할 수 있다.

#### IV. 결론

Bi-2223/Ag 선재의 전구 분말을 다양한 분위기에서 수분 및 유기물로 인위적으로 오염시켰다. 높은 습도 및 탄화분위기 하에서 오염도가 높았고, 이러한 시편의 경우 심한 부풀림 현상이 나타났다. 높은 수분함량은 빠르게 Bi-2223 상 형성시켰으며, 높은 탄소 함량은 느린 반응을 보였다. 낮은 함량의 수분 및 탄소를 가지는 전구 분말에서 비교적 넓은 온도 범위에서 높은 임계 전류밀도 값을 얻을 수 있다.

#### V. 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1] W. Pachla, P. Kobac, I. Husek, R. Diduszko, A. Presz,

“The effect of sintering time on structure and phase composition monocore (Bi,Pb)2223/Ag tapes”, Supercond. Sci. Technol. 13(2000) 1338-1344

[2] H. S. Ha, S.S. Oh, D. W. Lee, et al. “Improvement of critical current in Bi-2223/Ag HTS tapes by the bubbling control”, Progress in Supercond. Vol.3. No.2, 247-251(2002)

[3] F. Ben. Azzouz, A. M'chirgui, M. Ben. Salem, B. Yangui, S. Nitsche, C. Lamine, C. Boulesteix, “Corrosion of bismuth-based superconductor wires by some atmospheric agents” Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 1214-1221

[4] J. P. Zhou, J. T. McDeitt, D. W. Hazelton, “Stability measurement of double-side- surface-coated Bi-2212 tape conductors in water environment”, Supercond. Sci. Technol. 12 (1999) 601-605

[5] Gao. W, Chen. J, C. Ow, Mcnabb. D, Sande.J. Vander” Stability of high- $T_c$  BSCCO/Ag superconducting micro composites in water. Some inorganic solution and organic solvents”, Physica C, vol 193, Issue 3-4, April 1992, 455-462

[6] C. Mao, L. Zhou and X. Sun, “Interaction between BiPbSrCaCuO powder and ambient atmosphere”, Physica C, Volume 281, Issues 2-3 (1997) 109-267