

## Superconducting properties of Bi-2223 tapes with various pre-annealing conditions

D. W. Ha\*, H. S. Ha, S. S. Oh, D. H. Lee, J. K. Youn, J. S. Yang, J. K. Choi, Y. K. Kwon

*Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea*

Received 20 August 2002

## 전열처리 조건에 따른 Bi-2223 초전도 선재에서의 특성 변화

하동우\*, 하홍수, 오상수, 이동훈, 윤진국, 양주생, 최정규, 권영길

### Abstract

A lot of efforts have been focused on the optimization of PIT parameters for Bi-2223/Ag wire. Bi-2223 superconducting wires with 55 filaments were fabricated by stacking, drawing process. Before rolling process, round wires were pre-annealed at 760 – 820 °C and low oxygen partial pressure. We confirmed that pre-annealing step was to transform Bi-2212 orthorhombic structure from Bi-2212 tetragonal structure and to reduce the formation of second phases. However Bi-2223 phases also were formed at higher than 760 °C of pre-annealing temperature. The engineering critical current densities ( $J_e$ ) of Bi-2223/Ag tapes were sintered at low oxygen partial pressure were higher than that of the wires sintered at air. We could achieve 6500 A/cm<sup>2</sup> of  $J_e$  for the tape that was initially kept at slightly higher temperature than that of normal heat treatment.

*Keywords* : Bi-2223, pre-annealing, low oxygen partial pressure

### I. 서론

PIT 공정에 의한 Bi-2223 초전도 선재 제조에 있어 전구체 분말은 Bi-2212 상이 주성분으로 구성되어 있다. Bi-2223 선재는 열처리에 의해 Bi-2212 초전도상과 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, CuO, (Sr,Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>x</sub> 상으로 이루어진 전구체 분말의 고상반응에 의하여 만들어지며 반응과정에서 많은 공극과 불순물상이 존재하는 것이 관찰된다. 따라서 가공된 선재 내부의 초전도 선재를

열처리에 의해 Bi-2223 상으로 반응시킬 때 얼마나 높은 분율의 Bi-2223 상을 얻을 수 있는지, 그리고 결정 입계에서의 불순물 상을 줄여 입자간 결합력을 개선하고, 또한 결정립의 배향성을 향상시킴으로 초전도 선에서의 임계전류  $I_c$  값을 높일 수가 있다[1,2].

Bi-2223 상은 열처리 시 생성속도가 매우 느리고, 좁은 온도 영역에서만 일어나기 때문에 상 생성이 용이하지 않고, 또한 열처리 공정에서 2차상 즉, 2201, 2212, 3221, (Sr,Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>x</sub>, Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, CuO 등이 형성될 수 있으며, 이들은 전류제한 요소로 작용한다고 보고되고 있다.[3,4] 따라서 열처리 과정에서 이러한 2차

\*Corresponding author. Fax : +82 55 280 1696

e-mail : dwha@keri.re.kr

상들의 생성을 억제하는 것이 임계전류의 특성에 중요한 요인으로 작용한다. 또한 전구체 분말의 Bi-2212의 결정 구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시킨 다음 가공을 하여 입자배열 및 임계전류 특성을 향상시켰다는 보고가 있다[5].

본 연구에서는 Bi-2223상 반응을 위한 열처리 공정 이전인 가공 도중에 전열처리를 하여 Bi-2212 상의 결정구조를 변화를 조사하였으며, 이후의 가공 및 소결 열처리를 통하여 초전도 특성의 변화를 관찰하였다. 또한 열처리한 Bi-2223 초전도 테이프의 미세조직을 관찰하여 임계전류와의 관계를 조사하였다.

## II. 실험

조성이  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 인 하소분말을 은 (Ag) 튜브에 충전한 다음 인발하여 육각 필라멘트 형상의 단심 선을 제조하였다. 단심 선 55 개를 필라멘트로 하여 은 튜브에 적층 후 다시 인발, 압연하여 선재를 제조하였다. 이때 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시키기 위해 760 ~ 820 °C, 저 산소 분위기에서 열처리를 행하였다. 또한 초전도 선재의 필라멘트의 가공성을 분석하기 위하여 압연 율을 달리하면서 가공하였다.

Bi-2223 생성을 위한 소결 열처리는 공기 중 그리고 8 %  $\text{O}_2$  분압의 2가지 분위기에서 실시하였으며, 이때의 온도는 830 ~ 840 °C의 온도 범위에서 2 회에 걸쳐 열처리와 압연 가공을 반복하였다. 가공 도중 열처리가 선재의 초전도 특성에 미치는 효과를 비교하기 위하여 열처리 전의 시편을 함께 준비하였다.

초전도 선재의 임계전류는 77K, 1 $\mu$  V/cm 기준으로 4단자 법으로 측정하였다. Bi-2212 전구체 분말과 이를 열처리한 Bi-2223 초전도체의 조성 분석을 위해 XRD를 사용하였으며 또한 초전도 필라멘트에 2차상이 존재하는지를 조사하였다. 또한 임계전류 특성과 단면형상과의 관계를 알아보기 위하여 SEM 및 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

열처리에 의한 Bi-2212 상의 변화를 조사하기 위하여 가공도중 760 °C, 저 산소 분위기에서 열처리를 한 후 이때의 변화를 XRD로 분석하여 Fig. 1에 나타내었다. 열처리 전의 시료에서는  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  상의 피크( $2\theta = 17.7^\circ$ , CP로 표시)이 나타난 것을 볼 수 있었으며, 열처리 후에는 이 피크들이 거의 사라졌음을 확인할 수 있었다. 또한 Bi-2212의 orthorhombic 구조와 관련이 있는 23°, 29°, 35° 부근의 피크의 강도가 상대적으로 증가하였음을 나타내고 있다. 즉 tetragonal 구조에서는 이들 피크가 다른 피크들과 비교해 볼 때 차이가 뚜렷하지 않지만 orthorhombic 구조에서는 이들 피크의 강도가 다른 피크에 비해 상대적으로 크게 나타나게 된다. 따라서 Fig. 1의 결과를 통해 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 알 수 있었다. 또한  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  피크의 감소 외에 다른 제2상 피크의 감소도 진행되었음을 알 수가 있었다. 또한 Bi-2212의 결정구조를 변화시키기 위한 열처리의 온도를 변화시키면서 조직의 변화를 분석하였다. 즉 760 °C로부터 820 °C 사이에서의 온도 변화에 따른 XRD 패턴의 변화를 Fig. 2에서 보이고 있다. 790 °C에서 열처리 한 시료의 경우, Bi-2212의 orthorhombic 결정에서 나타나는 피크가 더욱 크게 증가함을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 1에

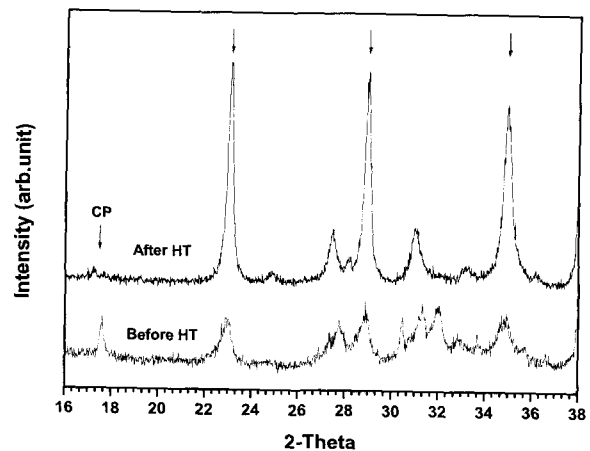


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of precursor powder before and after annealed.

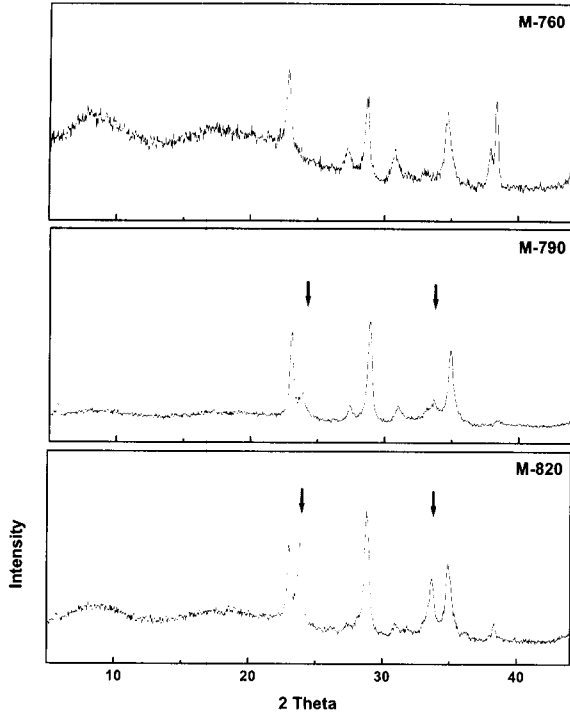


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of precursor powders after annealed at various temperatures.

서 처럼 760°C에서의 열처리에서는 Bi-2223 피크가 나타나지 않았으나 790°C의 열처리 온도에서는 Bi-2223 피크(↓)가 나타나기 시작하여 온도가 높아질수록 강도가 증가하였다. PIT공정의 열처리과정에서 Bi-2212가 주상인 전구체 분말이 Bi-2223 초전도상으로 변하면서 다른 제2상들도 함께 반응하는 것을 고려할 때, 열처리 동안 Bi-2223 상의 생성은 계속 이어지는 가공공정 동안 어떠한 영향을 미칠 것인지에 대해 조사할 필요가 있었다.

Fig. 3은 Bi-2212 orthorhombic 처리를 한 선재의 소결 열처리 후의 임계전류밀도 특성을 나타내고 있다. 열처리동안 8% 산소분압과 공기 중 - 2 가지 분위기로 조절하였다. 또한 선재를 압연할 때 압연율을 10, 60, 80%로 달리 하였을 때의 결과도 함께 나타내었다. 공기 중에 비해 저 산소 분위기에서의 공학적 임계 전류 밀도 (Je)는 매우 낮았다. 알려진 것처럼 저 산소 분위기는 Bi-2223 생성 반응을 촉진시키고 Bi-2223 상이 안정한 영역이 더욱 공기 중에 비해 넓다는 것을 나타내는 것이었다. 물론 공

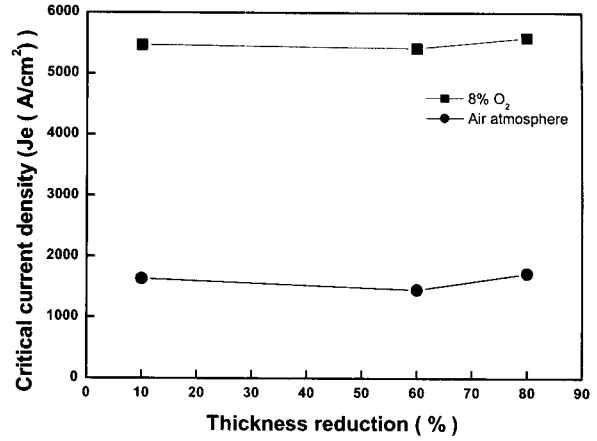


Fig. 3. Critical Current properties of Bi-2223/Ag tapes.

기 중에서의 열처리 온도 및 시간에 대해 적절한 조건을 찾을 필요는 있었다. 반면에 압연율에 따른 Je의 변화는 그다지 크게 나타나지 않았다. 공기 중 또는 저 산소 분위기 모두에서 비슷한 경향을 나타내었으며 저 산소 분위기의 경우 압연율 증가에 따라 Je 값이 약간 증가하는 것으로 나타났으나 그다지 큰 차이는 보이지 않았다. 압연율과 관련하여 30% 이하로 작은 경우 필라멘트의 균일한 가공에 의해 더 높은 임계전류를 갖는다는 의견과[6] 압연율을 80% 정도로 높여 가공을 하면 초전도 결정립의 배향성이 우수하여 더 높은 임계전류를 갖는다는 보고가 있었다[7]. 본 실험에서는 압연율을 달리 하였을 때 임계전류 특성에 미치는 영향은 그다지 크지 않은 결과를 나타내었다. 따라서 기계적인 가공 조건보다는 열처리 조건이 초전도의 특성 향상에 더욱 중요하다는 것을 유추할 수 있었다.

저 산소 분압에서 열처리한 선재에서의 임계전류 특성이 높다는 것을 고려하여, Table 1에 나타낸 것처럼 압연 가공 전에 760°C에서의 저 산소 분위기에서의 전열처리 유무(A,N), 1차 및 2차 열처리에서의 830°C를 기준으로 한 더 높은 온도(PH)와 낮은 온도(PL)에서의 열처리 그리고 초기 열처리 과정에서의 짧은 시간 동안 과열 조건(O)을 변수로 하여 가공 및 열처리를 수행하였다.

여러 조건의 소결 열처리에서도 Bi-2212 orthorhombic 구조로 변화시킨 전열처리한 선재에서 여전히 우수한 특성이 유지되는지, 그리

고 소결 열처리의 초기 단계에 짧은 시간 동안 온도를 높여 액상을 증가시킴으로 이어지는 열처리 동안 초전도체에 미치는 영향을 조사하는 것을 목적으로 Table 1과 같이 열처리 조건을 변화시켰다.

Fig. 4는 Table 1의 조건으로 열처리한 Bi-2223 선재의 1차 및 2차 열처리 후의 임계전류 밀도(Jc) 특성을 나타내고 있다. 같은 소결 열처리 조건에서는 전열처리를 한 경우(A)의 선재에서 하지 않은 경우(N)보다 높은 값을 나타내었다. 또한 1차 열처리에서 초기의 과열은 전체 열처리를 통하여 긍정적인 효과를 가져온다는 것을 알았다. 즉 AOLPL 시료처럼 1차 열처리에서도 높은 값을 가졌을 뿐 아니라 2차 열처리 후에도 6500 A/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 이러한 원인으로서는 초기의 과열로 인해 액상량이 증가하여 Bi-2212 상이 Bi-2223상으로 반

응하는 것을 촉진시키는 것으로 추측되어진다. 반면에 2차 열처리 시 초기 과열 공정으로 열처리 하였을 경우에는 오히려 임계전류 값이 감소하였다. 이러한 결과는 2차 열처리에서의 과열 공정은 Bi-2223 상의 합성보다는 오히려 Bi-2223 상을 분해하는 역할을 하는 것으로 여겨진다.

IV. 결론

가공 도중에 저 산소 분위기, 760°C에서 열처리를 하여 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 확인하였다. 또한 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> 피크의 감소 외에 다른 제2상 피크의 감소도 진행되었다.

압연율이 Jc 값에 미치는 영향은 그다지 크지 않았으며, 공기중보다는 저 산소 분위기에 서의 열처리에서 더 높은 Jc 값을 얻을 수 있었다. 1차 열처리에서의 과열 공정의 도입으로 6500 A/cm<sup>2</sup> 이상의 Jc 값을 얻을 수 있었다.

Table 1. Pre-annealing and 2 times of sintering conditions of Bi-2223 tapes.

Symbol	Pre-annealing condition	Temp. of 1 <sup>st</sup> H.T	Temp. of 2 <sup>nd</sup> H.T
APHPH	Yes	High	High
NPHPH	No	Low	High
APHPL	Yes	High	Low
NPHPL	No	High	Low
AOLPL	Yes	Above	Low
NOLPL	No	Above	Low

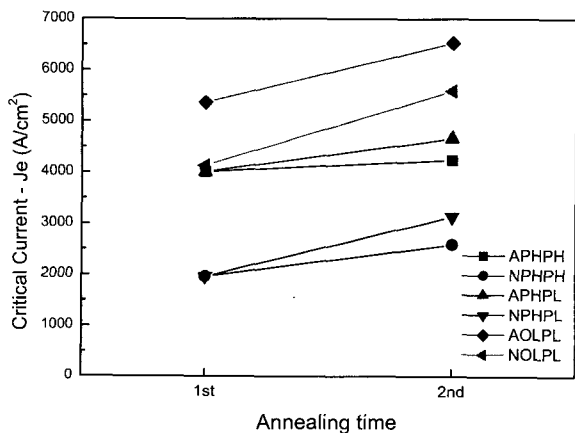


Fig. 4. Jc properties of Bi-2223/Ag tapes.

감사의 글

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

References

- [1] W. G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 291, 1-7 (1997).
- [2] J. Horvat, Y. C. Guo, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou, Physica C 300, 43-48 (1998).
- [3] Hua Deng, Peiwen Hua, Wenquan Wang, Cheng Dong, Hong Chen, Fei Wu, Xiaohua Wang, Yiru Zhou, Guansen Yuan, Physica C, 339, 181-194 (2000).
- [4] Y. C. Guo, J. Horvat, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C, 300, 38-42 (1998).
- [5] Rupich et al., United States Patent, US 6295716 B1 (2001).
- [6] Z. Han, P. Skov-Hansen and T. Freltoft, Supercond. Sci & Technol, 10, 371 (1997).
- [7] Li et al. United States Patent, US 6247224 B1 (2001).