

Characterizations of fine Bi-2223 precursor powder by spray pyrolysis process

S. H. Kim*, J. M. Yoo, J. W. Ko, Y. K. Kim
Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Korea

Received 16 August 2004

분무 열분해법으로 제조된 미세 Bi-2223 전구분말의 특성

김성환*, 유재무, 고재웅, 김영국

Abstract

Homogeneous and fine powders for Bi-2223 tape were prepared by ultrasonic spray pyrolysis (SP) method from an aqueous solution of metal nitrates. Bi-2223 precursor powders were synthesized with various solutes concentration and pyrolysis temperature. The synthesized precursor powders had a narrow particle size distribution and an average particle size was ~ 2 μm. The reactivity of precursor powder by SP method is very high, attributed to the fine and narrow particle size distribution. Bi-2223/Ag tape was prepared using PIT method and followed by various sintering conditions. The precursor powder by SP method promoted a very quick formation of the Bi-2223 phase for short sintering time while the secondary phase such as large AEC phase and Ca₂PbO₄ were minimized for SP tapes.

Keywords : fine precursor powder, particle size, spray pyrolysis, secondary phase

I. 서론

BSCCO계 고온초전도 선재의 활용도를 높이기 위하여 많은 연구가 수행되었다. 분말 충전법(Powder-In-Tube Method)으로 제조된 Bi-2223 선재의 경우 낮은 임계전류 밀도(J_c)와 고비용의 피복제 및 자장열화의 문제가 해결되어야 한다 [1-3]. Bi-2223/Ag 선재의 임계전류 밀도는 분말제조공정, 기계가공 및 최종 소결에 이르

기까지 다양한 요소에 의해 결정된다 [1]. 특히, 전구 분말의 합성 및 제조방법에 따라 Bi-2223 입자의 조대화와 분율의 극대화, 그리고 거대 이차상을 줄이는 최종 열처리시의 적정 반응온도 및 시간이 중요한 요소로 작용한다.

전구 분말의 합성법으로는 고상합성법, 분무 건조법, 분무 열분해법, 졸-겔(sol-gel)법, 액상 동결법 그리고 공침법 등의 다양한 방법이 있다 [1-7]. 분말 합성시에는 합성후의 조성 및 분말 각 입자들의 균일성이 요구되어진다. 합성후에도 분말상태에 따라 분말 충전법에 사용될 주상이 2212상과 Ca₂PbO₄, AEC(Alkaline earth

* Corresponding author. Phone : +82 55 280 3346
e-mail : jimsung@daum.net

cuprates)상, CuO 그리고 잉여의 이차상으로 구성된 미세한 분말을 얻기 위하여 하소과정 및 분쇄작업이 요구되어진다 [8].

본 실험에서는 미세하고 균일한 입도분포 및 균질한 조성의 분말 제조를 위하여 초음파 분무 열분해법(Ultrasonic spray pyrolysis process)을 이용하였다. 초음파 분무 열분해법의 경우 용액의 농도나 초음파의 진동수에 따라 초기 액적의 크기를 조절할 수 있기 때문에 입도조절이 비교적 용이한 특징이 있다. 초기 액적 크기(droplet size)는 최종 분말 입도에 영향을 주므로 그 선택이 중요하다.

분무 열분해의 단점으로 다성분계 화합물의 경우 짧은 시간에 적정의 분말 조성 및 상분율을 조절하기 어렵기 때문에 하소 및 분쇄과정을 실시하여 적정분말의 제조가 요구되었다. 적정의 상조성을 위하여 하소과정을 실시하였으며, 분말 충전법(Powder-in-Tube)방법으로 선재로 제조하여 다양한 열처리를 실시하여 특성을 분석하였다. 합성된 분말의 경우 입도, 조성, 상형성, 형성상을 건식 입도 분석기, ICP, XRD, SEM을 통하여 분석하였다.

II. 실험방법

질산염 원료물질을 증류수와 질산으로 $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ 의 조성비로 용해하여 분무 용액으로 제조하였다. 초음파 분무 열분해 장치를 자체 제작하여 실험을 행하였다. 또한 분무 건조법을 사용하여 분말 합성후 이와 비교하였다. Fig. 1에서 장치의 간략도를 나타내었으며, 초음파 진동자의 진동수는 2.4 MHz로 용액의 액적 크기가 순수한 물에 대해 $\sim 5 \mu\text{m}$ 인 것을 채택하였다. 용액의 농도는 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 M로 조절하였으며, 열분해 온도는 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 에서 초음파 분무열분해를 실시하였다.

입도 및 상형성 정도를 XRD, SEM을 통해 관찰하였고, 0.2 M의 용액을 이용하여 분무 제조된 분말을 이용하여 820°C 부근에서 하소하여 XRD, SEM을 통해 상형성 정도 및 형상을 관찰하였고, 가벼운 분쇄 후 SYMTA Tech.사의 모델 RODOS Particle analyzer를 이용하여 입도분포를 측정하였다. 그리고 ICP를 통하여 분

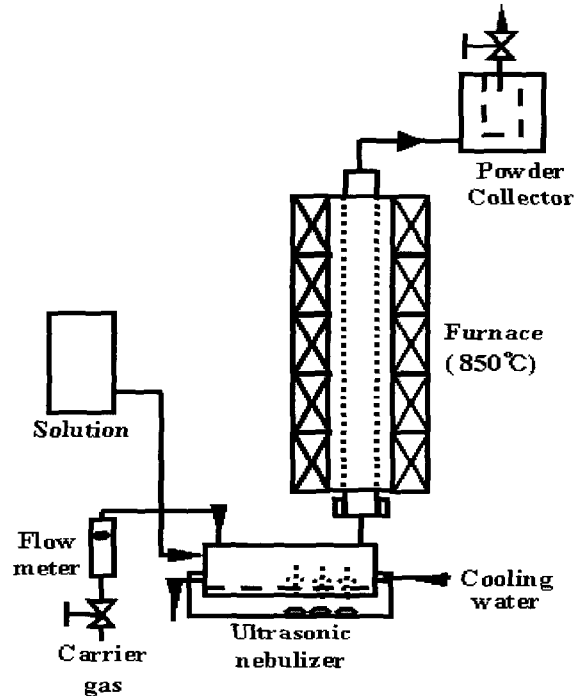


Fig. 1. Ultrasonic spray pyrolysis system.

말의 조성을 정량 분석하였다.

0.2 M 농도의 용액을 850°C 에서 합성한 분말을 PIT법에 의해 선재로 제조하여 다양한 열처리를 실시하였다. Bi-2223 상 형성정도 및 비초전도 이차상을 XRD, SEM, EDS 등을 통해 관찰하였고, 표준 4 단자법(standard four-probe method, $1 \mu\text{V}/\text{cm}$)을 이용하여 임계전류밀도(J_c)를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

분무 열분해법(spray pyrolysis)과 분무 건조법(spray drying)에 의해 합성된 분말의 형상을 전자현미경으로 관찰하였다. 이것을 Fig. 2에서 나타내었으며, 분무열분해법의 경우 평균 입도 크기가 $\sim 2 \mu\text{m}$ 로 구형 형태를 나타냈었으며, 분무 건조법에 의해 합성된 분말의 경우 $\sim 60 \mu\text{m}$ 로 형상이 다양하였으며, 또한 입도분포가 분무 열분해법에 비해 불균일하였다. 분무 열분해법에 의해 생성된 상은 반응 온도에 따라 차이를 보이지만 $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2(1/1)$, Bi_2CuO_4 , $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$

상 그리고, 잉여의 2차상으로 구성된 산화물상들이 나타났으며, 분무 건조법의 경우 질화물의 비정질상이 나타났다. 이것은 적정의 상조성을 조절하기 위하여 하소과정과 분쇄과정에 있어서 중요한 요소로 작용하였다.

분무 건조법에 의해 합성된 분말의 경우 입자 크기가 커서 반복적인 분쇄 및 하소과정이 필요하다. 반면에 분무 열분해법은 입자크기가 미세하여 분무 건조법에 비해 분쇄 및 하소과정을 단축시킬수 있었다.

분무 열분해의 경우 열분해 온도에 따라 생성되는 상이 다르게 나타났으며, 낮은 온도에서는 질화물을 함유한 $Ca_{1-x}Pb_x(NO_3)_x$ peak이 많이 생성되었다(Fig. 3).

본 실험에서는 0.2 M 농도의 질산염 용액을 850°C에서 열분해하였고, 분무 열건조법의 경

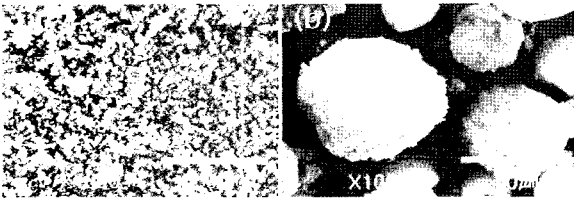


Fig. 2. SEM morphologies of precursor power with synthesis method (a) spray pyrolysis and (b) spray drying.

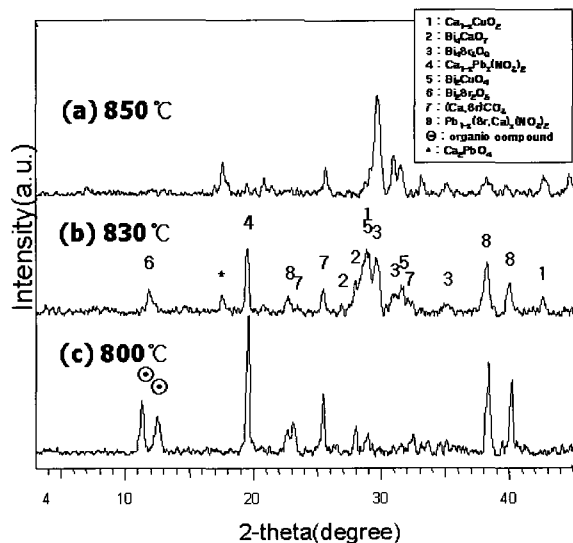


Fig. 3. XRD patterns of spray pyrolysis powder with various temperature.

우 250°C에서 실시하여 합성하였다. 제조된 분말은 ICP분석을 통하여 정량분석을 실시하였으며, 초기 용액상태의 조성과 합성 후의 변화 정도를 분석하였다. 그 결과 분무 열분해법에 의해 제조된 분말이 초기조성에 더 일치함을 보여 주었으며, 화학량론적인 양이온비 결과를 Fig. 4에서 나타내었다. 합성된 분말은 하소와 분쇄과정을 거쳐서 PIT전 분말로 제조되었으며, 최종 완료된 분말의 입도를 비교하였다. 분무 열분해법의 경우 평균 입도가 ~ 1.3 μm, 분무 열건조법의 경우 ~ 1.9 μm 였으며, 분무 열분해법에서 보다 더 균일한 입도 분포를 보였다. 이렇게 제조된 분말을 분말충진법(PIT법)에 의해 다심선재로 가공하였다. 이 선재는 소결 열처리를 통하여 Bi-2223 선재로 제조되었으며, 제조된 선재에 대해서 임계전류밀도를 측정하였고, XRD를 통하여 상 발달정도를 확인하였다. 또한 SEM, EDS를 통하여 미세구조 및 2차상을 분석하였다.

분무 열건조법에 의한 경우 최종 선재 열처리시 보다 낮은 온도에서 Bi-2223 상 생성이 빠르게 이루어 졌다. 그리고, 최종 열처리시 Bi-2223상의 분율이 높게 형성되었다.

또한 전반적인 비초전도 이차상의 분율이 작았으며, 거대 AEC상이 보다 더 감소하였다.

이것을 이미지 분석법을 통하여 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 임계전류 밀도는 분무 열분해법의 경우 15.8 kA/cm² 이며, 분무 열건조법의 경우 31.0 kA/cm² 이다. Fig. 6에 측정된 I_c 값을 그래프로 나타내었다.

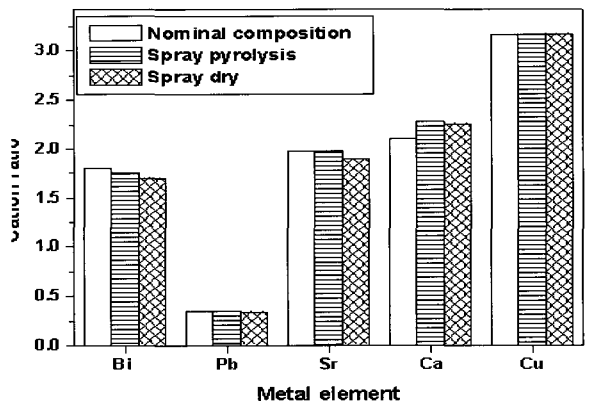


Fig. 4. ICP results of precursor powder.

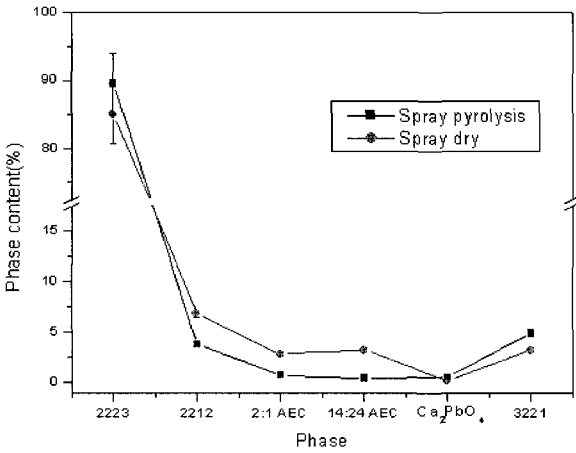


Fig. 5. Phase compositions of the BSCCO tapes finally heat treated at 830 °C for 70 hrs in 7.5% O₂.

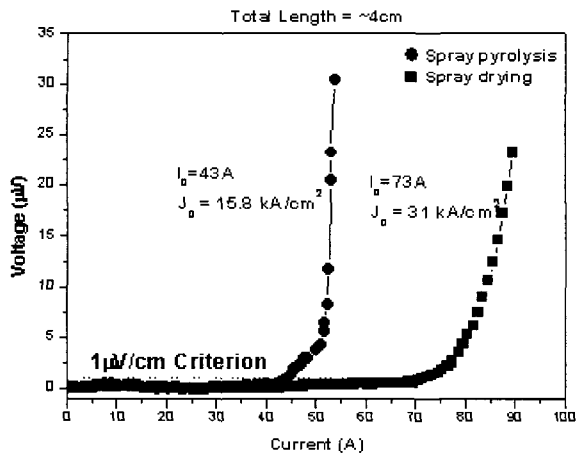


Fig. 6. I_c & J_c value of Spray pyrolysis and Spray drying.

Bi-2223상의 분율이 높고, 비초전도 이차상의 분율이 낮은 분무 열분해법의 경우 낮은 임계 전류 밀도를 가진다.

이는 비표면적이 높은 미세한 입도에 의해 빠른 Bi-2223상의 생성이 이루어 졌으나 분무 열건조법에 비해(Fig. 7b) d)) 재압연 후 반복 열처리시 입자의 성장이 작았기 때문인 것으로 사료된다(Fig. 7 a) c)). 따라서 임계 전류밀도 값을 증가 시키기 위해서는 분무 열분해법에서 입도의 조절 및 조성조절이 요구 되어진다.

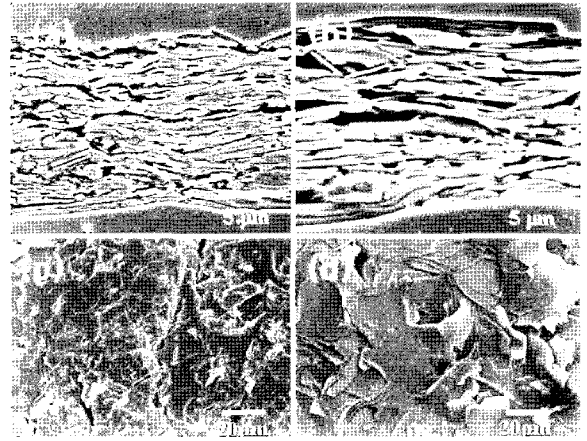


Fig. 7. SEM images of the Bi-2223 tapes finally heat treated at 830 °C for 70 hrs in 7.2% O₂. Precursor powders were prepared by (a, c) spray pyrolysis and (b, d) spray drying method. (a, b) microstructure of longitudinal cross-section images and (c, d) surface images.

IV. 결론

초음파 분무 열분해를 통해 구형의 미세한 Bi-2223 전구 분말을 합성하였다. 분무 열분해법에 의해 제조된 분말의 경우 좁은 입도 분포 및 초기의 용액조성과 비슷하였다. 또한 최종 선재에 대하여 분무 열분해법의 경우 보다 미세한 입도에 의하여 빠른 Bi-2223상 생성이 이루어졌으며, AEC 상과 같은 이차상이 낮게 나타났다. 최종 임계전류 밀도는 15.8 kA/cm²의 값을 얻었다.

Bi-2223/Ag 선재의 입자 성장 및 특성향상을 위해서는 전구체 분말에서 적정의 입도 조절 및 상분율 조절이 선행되어야만 한다.

감사의 글

본 연구는 국가지정 연구실 사업의 연구개발 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

[1] Lian Zhou, Chanbin Mao, Xiaozu Wu, and Xiangyun Sun, "Manufacture of ultrafine BiPbSrCaCuO powder

- by an *in situ* nanometre reaction praction process”, Supercond. Sci.Technol. 10 47-51, 1997.
- [2] S Rath, L Woodall, C Deroche, B Seipel, F Schwaigerer and W W Schmanl, “Quantitative phase analysis of PPBSCCO 2223 precursor powder-an XRD/Riteveld refinement study”, Supercond. Sci.Technol. 15 543-554, 2002.
- [3] A Sobha, R P Aloysius, P Guruswamy and U Syamaprasad, “Phase evlution, Microsturcture and transport property of (Bi,Pb)-2223/Ag tapes prepared using powders of varying particle size distribution”, Supercond. Sci.Technol. 14 417-424, 2001.
- [4] V. Garnier, R. Caillard, G. Desgardin, “(Bi-Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} ceramic synthesized using a Polymer matrix method”, Journal of the European Ceamic Society 21 1139-1142, 2001.
- [5] V. Garnier, R. Caillard, A. Sotelo, G. Desgardin, “Relationship among synthesis, microstructure and properties in sinter-forged Bi-2212 ceramics”, Physica C, 319 197-208, 1999.
- [6] P Badica, G Aldica and S Mandache, “One step synthesis of Bi(Pb)-2223 phase in Bi(Pb)-Sr(Ba)-Ca-Cu nitrate freeze dried powder”, Supercond. Sci.Technol. 12 162-167, 1999.
- [7] A. Jeremie, G. Grasso, R. Flukiger, “Effect of carbon impurities on Bi, Pb(2223) phase formation and critical current densities in silve-sheathed Bi, Pb(2223) tapes”, physica C, 255 53-60. 1995.
- [8] J. Jiang, J.S. Abell, “Effects of precursor powder particle size on critical current density and microsturcture of Bi-2223/Ag tapes”, Physica C 296 13-20, 1998.