

Effect of Heat Treatment on Superconducting Properties on Bi2212/Ag Wire

S. C. Kim^{*,a,c}, D. W. Ha^b, K. J. Song^b, S. S. Oh^b, N. J. Lee^b, I. Y. Han^a,
J. G. Oh^b, H. S. Sohn^c

^a Nexans Korea Ltd., Chungbuk, Korea

^b Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea

^c Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received 11 August 2006

Bi2212/Ag 선재의 초전도 특성에 대한 열처리의 영향

김상철^{*,a,c}, 하동우^b, 송규정^b, 오상수^b, 이남진^b, 한일용^a, 오재근^b, 손호상^c

Abstract

We have fabricated double stacked 385 filamentary Bi2212/Ag round wires which have different Ag ratios. The wires have been heat-treated at the maximum temperature(T_{max}) of 882 ~ 896 °C for 0.5 h. Effect of heat treatment on critical current density and critical temperature on Bi2212/Ag round wires has been studied. Critical current density of the wire heat-treated at 890 °C showed 206,250 A/cm² at 4.2 K, 0 T and critical temperature of the wire was 83 K. Microstructure of the wires also has been studied via optical microscopy and SEM.

Keywords : Bi2212 wire, Critical current density, Maximum temperature

I. Introduction

Bi2212는 다른 초전도체와 비교하여 10 T에서 30 T까지 자장에서 매우 높은 임계전류밀도(J_c)를 가진다 [1, 2]. Nb₃Sn 마그넷은 상부임계자장(B_{c2})의 한계로 인해 25 T이상은 발생시키기 어려울 것으로 판단되기 때문에 Bi2212가 고자장 응용에 사용될 수 있다. Bi2212는 또한

우수한 상 안정성과 장선화에 용이하다. Bi2212 선재는 한 번의 열처리만 필요하기 때문에 Wind & React법이 사용될 수 있다. 게다가 원형 직사각형, 테잎 등 다양한 형태로 제조될 수 있고 열처리 전에 러더포드 케이블과 원형연선 등으로 제조하여 대전류 통전이 가능하다 [3].

Bi2212/Ag 원형 선재는 이방성이 없는 유일한 고온초전도체이고 4.2 K에서 높은 공칭임계전류밀도(J_c)와 제조비용이 저렴하다 [4]. Bi2212/Ag 원형선재는 주로 SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage), 입자가속기, NMR, 모

*Corresponding author. Fax : +82 43 270 0374
e-mail : sckim999@msn.com

터 그리고 발전기 등 코일의 형태로서 사용이 가능하다.

본 연구에서는 은비를 달리하여 제조된 선재에서 초전도 특성에 대해 열처리가 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

II. Experimental

Nexans SuperConductor에서 melt casting법으로 제조된 $\text{Bi}_{2.17}\text{Sr}_{1.94}\text{Ca}_{0.89}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_x$ 의 조성을 가진 전구체 분말을 사용하여 PIT법으로 다심 Bi2212/Ag 선재를 제조하였다. 분말은 Bi2212가 97.2 wt. %, Bi2201가 2.5 wt. %, CuO가 0.3 wt. %로 구성된 것으로 Rietveld법을 사용한 정량분석결과 확인되었다. 분말의 탄소량은 100 ppm 이하이고 밀도는 2.3 g/cm^3 이었고 BSCCO/Ag 혼합물을 100 % O_2 에서 DTA/TGA 측정결과 포정분해온도(T_p)가 $881 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 것으로 확인되었다.

단심용 은튜브의 두께를 조절하여 선재의 은비를 변화시켰다. 분말충진 후 단심선재의 은비를 0.3(A), 0.42(B), 0.42(C), 0.55(D), 그리고 0.72(E)로 하였다. 단심선재의 은튜브 크기 이외에는 1차 다심과 2차 다심의 은튜브 크기는 동일하게 하였다. 모든 인발공정에서 A와 B선재의 단면감소율은 10 ~ 15 %였고 C, D, 그리고 E선재는 단면감소율 20 %를 적용하였다. 55개의 단심선재를 순은 튜브에 적층하여 1차 다심을 제조하고 인발 후 7개의 1차 다심선재를 AgMg튜브에 적층하여 2차 다심을 제조한 후 1.34 ~ 0.74 mm dia.까지 인발하였다.

열처리 전 시편의 양단은 순은 테잎으로 감싼 후 압착하였다. Bi2212 선재의 열처리는 부분용융-응고 열처리로서 2212의 포정반응($2212 \rightarrow L + \text{other phases}$)온도보다 높은 최대온도(T_{\max})까지 가열한 후 역 포정반응을 통해 2212를 형성한다. 100 % O_2 분위기에서 $T_{\max} = 882 \sim 896 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30분간 부분용융열처리를 실시하였다. 냉각속도는 $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 로 하였으며, 제2상을 소비하기 위한 어닐링을 $835 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 36 h동안 실시하

였다.

$1 \mu\text{V/cm}$ 의 기준으로 4단자법을 사용하여 4.2 K, 0 T에서 임계전류(I_c)를 측정하였고 열처리전 초전도체의 면적을 임계전류로 나누어서 임계전류밀도(J_c)를 구하였으며, 임계온도(T_c)는 PPMS(Physical Property Measurement System)를 이용하여 자화법으로 측정하였다. 임계전류 측정용 시편의 전체길이는 6 cm이고 전압단자간 거리는 2 cm이다. 시편의 미세조직은 70 % NH_4OH 와 30 % H_2O_2 를 12대 5의 질량비로 혼합한 용액을 사용하여 3 ~ 5초 동안 은을 에칭한 후 SEM(Hitachi S-4800)으로 분석하였다.

III. Results and discussion

Fig. 1은 $T_{\max} 888 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 Bi2212/Ag 0.9 mm dia.의 B선재의 단면을 나타내고 있다. 단면에서 필라멘트 간에 intergrowth가 발생하였는데 H. Miao에 의하면 Bi2212 필라멘트에서 whisker의 성장은 Sr/Ca의 비가 높을수록 많아진다고 하였다 [5]. 본 연구에서는 Sr/Ca의 비가 2.13으로 H. Miao 논문의 2.18과 비슷한 whisker의 양을 나타내고 있다고 판단된다.

Fig. 2는 $T_{\max} 888 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 0.81 mm dia. 선재들의 J_c 를 나타낸 것이다. 은비 3.73의

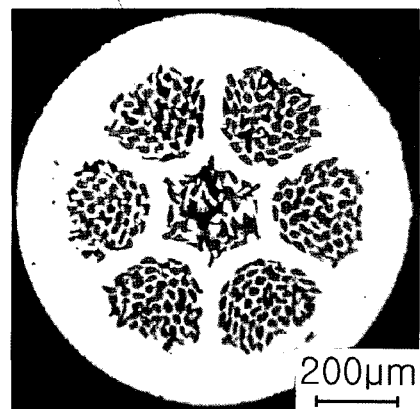


Fig. 1. Transverse cross section of 0.9 mm diameter Bi2212/Ag round wire(B wire) heat-treated at $T_{\max} = 888 \text{ }^\circ\text{C}$.

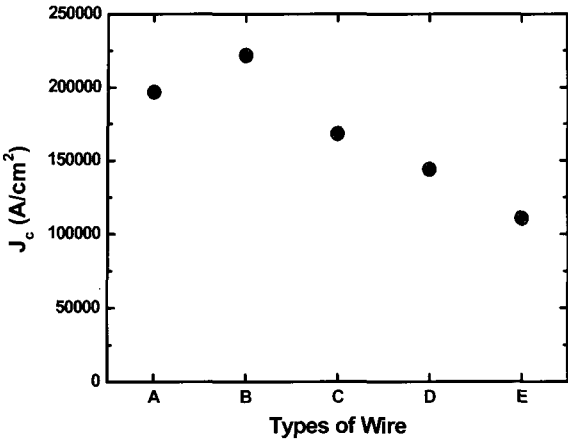


Fig. 2. Critical current density of 0.81 mm diameter Bi2212/Ag round wires heat-treated at $T_{max} = 888$ °C.

B선재가 221,800 A/cm²의 J_c 와 244 A의 I_c 를 나타내었다. 10 ~ 15 %의 단면감소율로 인발된 A와 B선재는 비슷한 I_c 를 나타내지만 B선재의 J_c 가 13 % 높게 나타났다. 이것은 B선재가 같은 직경에서 더 높은 은비를 가지므로 상대적으로 낮은 초전도면적에 의해 높은 J_c 를 나타낸 것으로 판단된다. 20 %의 단면감소율로 인발된 선재 C, D, 그리고 E에서는 은비가 3.75에서 4.78로 증가함에 따라 J_c 는 직선적으로 감소하였다. 이것은 어떤 값 이상으로 은비를 증가시키는 것은 I_c 뿐만 아니라 J_c 도 감소시키는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 0.74mm dia. B선재의 T_{max} 에 따른 J_c 를 나타내고 있다. $T_{max}=890$ °C, $T_{max}=882$ °C에서 열처리된 선재의 J_c 가 각각 206,250 A/cm², 13,750 A/cm²으로서 T_{max} 가 Bi2212/Ag 선재를 제조할 때 가장 중요한 인자들 중의 하나라는 것을 알 수 있었다. $T_{max}=888$ °C에서 열처리된 0.9 mm dia.의 단면을 back scattered electron microscopy로 관찰하였다. Bi2212의 주요 제2상은 EDS분석으로 어두운 회색의 전류제한인자인 (Sr, Ca)₁₄Cu₂₄O_z 14:24 AEC(Alkaline Earth Cuprate) 제2상이 몇몇 필라멘트의 중앙에서 관찰되었고 다른 부분은 Bi가 약간 증가한 Bi_{2.38}Sr_{2.0}Ca_{0.86}Cu₂O_x (Bi2212) 기지라는 것을 확인했다.

B선재의 선재직경(1.34, 1.12, 0.81, 그리고 0.74 mm dia.)에 따른 J_c 에 대해 조사하였다. 385 필라멘트의 평균필라멘트 직경은 각각 33.4, 25.5, 18.8, 그리고 16.3 μm였다. 평균필라멘트 직경이 33.4 μm에서 16.3 μm으로 감소함에 따라 J_c 는 85,900 A/cm²에서 147,700 A/cm²으로 증가하였고 18.8 μm과 16.3 μm의 평균필라멘트 직경을 가지는 선재는 비슷한 J_c 를 나타내었다. 이러한 선재 구조에서는 18.8 ~ 16.3 μm의 평균필라멘트 직경이 J_c 측면에서 33.4 ~ 25.5 μm보다 유리한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 T_{max} 를 달리한 B선재의 DC susceptibility를 나타낸 것이다. T_{max} 가 882 °C, 888 °C, 890 °C, 892 °C, 그리고 896 °C 일 때 각각 T_c 가 80 K, 85 K, 83 K, 82 K, 그리고 81 K로서 많은 차이를 나타내지는 않았다. $T_{max}=890$ °C에서 최대 J_c 를 나타내었지만 T_c 또한 최대값을 나타내지는 않고 $T_{max}=888$ °C에서 85 K로서 최대 임계온도를 나타내었다.

Fig. 5는 0.74 mm dia. 선재를 열처리 후 은을 에칭하여 1차 다심 bundle부분을 관찰한 SEM 사진결과이다. $T_{max}=882$ °C선재는 Bi-2212 결정립이 밖으로 성장하는 outgrowth가 많이 관찰되었지만 $T_{max}=890$ °C에서는 상대적으로 적고 결정립이 더욱 길게 성장한 것으로 관찰되었다 [6].

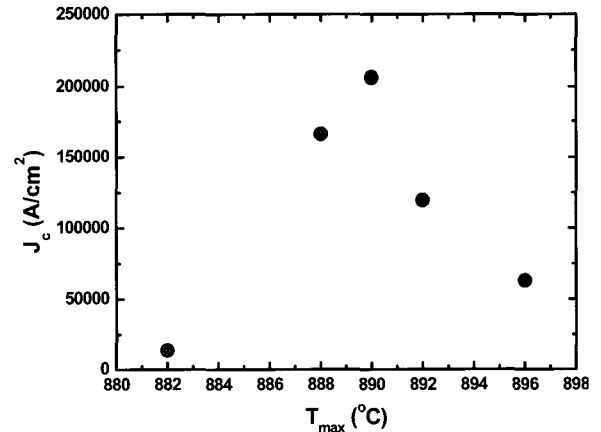


Fig. 3. Critical current density of 0.74 mm diameter B wire as a function of T_{max} measured at 4.2 K, 0 T.

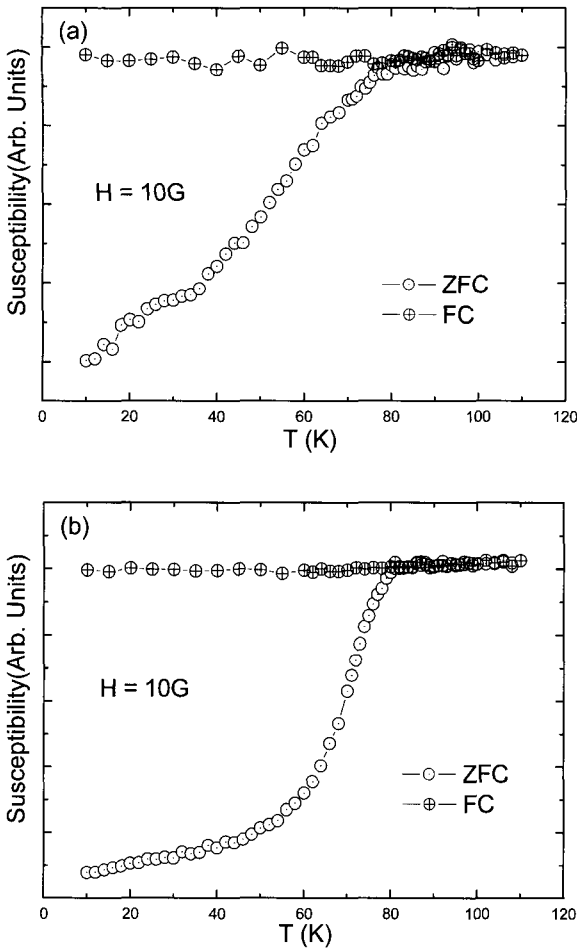


Fig. 4. DC Susceptibility of 0.74 mm diameter B wire as a function of T_{max} (a) $T_{max} = 882 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) $T_{max} = 890 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV. Conclusion

385심의 Bi2212/Ag 선재를 PIT법으로 제조하고 최대온도(T_{max})를 $882 \sim 896 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 달리하여 4.2 K, 0 T에서 특성을 평가한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) $T_{max} = 888 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 0.81 mm dia. 선재가 $221,800 \text{ A/cm}^2$ 의 J_c 와 244 A의 I_c 를 나타내었다.
- (2) 평균필라멘트 직경 $18.8 \sim 16.3 \text{ }\mu\text{m}$ 의 선재가 평균필라멘트 직경 $33.4 \sim 25.5 \text{ }\mu\text{m}$ 의 선재보다 높은 J_c 를 나타내었다.

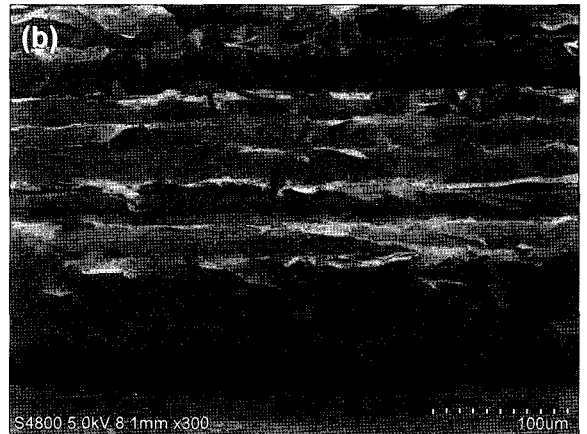
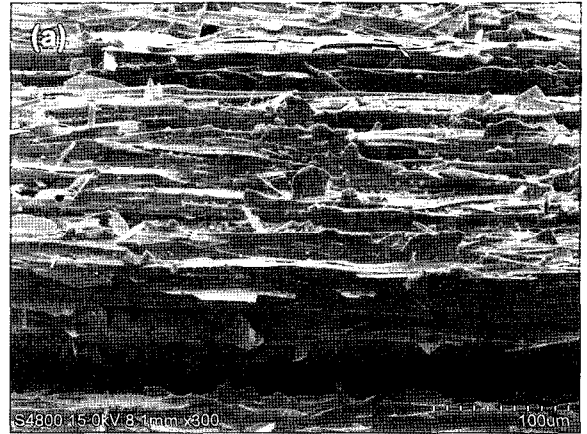


Fig. 5. SEM images of (a) $T_{max} = 882 \text{ }^\circ\text{C}$ and (b) $T_{max} = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ of 0.74 mm diameter B wire(Longitudinal cross section of 1st bundle filament with Ag etched off).

- (3) DC susceptibility로 T_c 를 측정한 결과 T_{max} 가 $888 \text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 T_c 가 85 K로서 가장 높은 값을 나타내었다.

Acknowledgments

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

[1] H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T.

- Hasegawa, and T. Koizumi, "Bi₂Sr₂CaCu₂O_x/Ag multilayer tapes with J_c>500000 A/cm² at 4.2 K, 10 T by using pre-annealing and intermediate rolling process", *Physica C*, 303, 81-90 (1998).
- [2] P. F. Hermann, J. Bock, C.-E. Bruzek, C. Cottevielle, G. Duperray, J. Hascicek, D. Legat, A. Leriche, T. Verhaege, and Y. Parasio, *Supercond. Sci. Technol.*, 13, 477 (2000).
- [3] C.-E. Bruzek, N. Lallouet, E. Flahaut, D. Bourgault, J.-M. Saugrain, A. Allais, S. Arac, J. Bock, J. Ehrenberg, D. E. Wesolowski, and M. O. Rikel, "High-performance Bi2212/Ag tape produced at NEXANS", presentation at EUCAS 2003.
- [4] H. Miao, K. R. Marken, M. Meinesz, B. Czabaj, and S. Hong, "Development of Round Multifilament Bi-2212/Ag Wires for High Field Magnet Applications", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15, 2554-2557 (2005).
- [5] H. Miao, K. R. Marken, M. Meinesz, B. Czabaj, S. Hong, M. O. Rikel, and J. Bock, "Studies of precursor composition effect on J_c in Bi-2212/Ag wires and tapes", presentation at ICMC 2005.
- [6] M. O. Rikel, J. L. Reeves, N.A. Scarbrough, and E. E. Hellstrom, "Effect of Various Processing Variables on Grain Alignment at Bi-2212/Ag Interface", *Physica C*, 341-348, 2573-2574 (2000).