

Bi(Pb)SrCaCuO 초전도체의 초전도특성에 미치는 분말소결 및 2차성형, 분쇄시간에 따른 영향

논문
7-4-5

The Influence of the Powder Sintering the 2nd Sintering and the Grinding Time on Superconducting Properties of Bi(Pb)SrCaCuO Superconductor

신철기*, 김영천**
(Cheol-Gi Shin, Young-Chun Kim)

Abstract

In this study, the influence of the powder sintering, the 2nd sintering and the grinding time on the Superconducting properties in the Bi(Pb)SrCaCuO Superconductor has been studied. From the analysis of SEM and XRD patterns, it was known that the sample prepared by the process of powder sintering has a porous microstructure with the critical temperature(T_c) below 77K, while the sample prepared by the 2nd sintering has a highly oriented microstructure with the T_c above 100K. The Critical Current Density(J_c) of the sample prepared by the 2nd sintering was better than the sample prepared by the process of powder sintering, but it's J_c was low in practical use.

Also, the effect of grinding time from 0[min] to 120[min] was investigated.

As the grinding time is increased, the samples degraded from high- T_c phase to low- T_c phase and nonsuperconducting phases.

Key Words(중요용어) : Powder Sintering(분말소결), 2nd Sintering(2차성형), Critical Temperature(T_c :임계온도), Critical Current Density(J_c :임계전류밀도), Grinding Time(분쇄시간).

I. 서론

희토류 원소를 포함하지 않은 BSCCO System에서 산화물 고온 초전도체가 합성된 이후¹⁾ 고온상(~11K)만으로 이루어진 단일상의 초전도체를 합성하기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 고온 초전도상의 부피분율을 증가시키는 효과적 방법의 하나로 Bi에 Pb를 부분적으로 치환시키거나²⁻⁴⁾ 공기압보다 낮은 산소압 분위기에서 시료를 소결시키는 공정⁵⁻⁶⁾ 등이 개발되어 단일상에 가까운 고온 초전도체가 합성되었다. 그러나 산화물 고온 초전도체의 bulk시편에서는 임계전류밀도(J_c)가 금속화 합물 초전도체에 비해 낮아 실용화 단계에는 못미치고 있다.

이처럼 J_c 가 낮은 까닭은 결정성장시의 이방성(anisotropy)과 기공(pore)을 포함한 미세조직의 비치밀화에 따른 결정사이의 약한 결합이 그 원인으로 알려져 있다. 따라서 본 논문에서는 시편의 고밀도화를 위해 제조공정을 변화시켜 분말소결 및 2차 소결과정을 거친 시편을 제조하여 초전도특성에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 재분쇄에 따른 초전도 특성변화를 조사, 연구한 결과를 소개한다.

II. 실험

II-1. 시편제작

본 실험에서는 Aldrich Chemical Co.의 고순도의 Bi_2O_3 (99.99%), PbO (99.99%), $SrCO_3$ (99.95%), $CaCO_3$ (99.95%) 및 CuO (99.95%) 분말을 전자칭평을 사용하여 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.7:0.3:1.0:1.0:1.8의 조성이 되도록 Mole비에 따라 칭량한 후 마노유발을 사용하여 혼합 분쇄하였다. 820[°C]의 하소온도로 24[h]동안 하소시킨 후, 분말소결과 2차소결 그리

* :광운대학교 전기공학과

** : 서울산업대학교 전기공학과

접수일자: 1994년 2월 7일

심사완료: 1994년 6월 8일

고 분쇄시간에 따른 초전도특성을 알아보려고 3가지 유형으로 나누어 실험을 행하였다. 첫째는 하소 후 분쇄한 분말을 845[°C]에서 120[h]동안 분말소결을 행한후, 1[ton/cm²]의 압력을 가해 ϕ =12mm, d=3mm의 disc형 Pellet으로 성형한 후 다시 845[°C]에서 120[h]동안 2차 소결을 하였으며, 둘째로 845[°C]에서 120[h]동안 1차소결을 행한후, 마노유발을 이용하여 혼합, 분쇄과정을 거쳐 845[°C]에서 2차소결을 행하였다. 1차소결을 행한 시편의 일부를 Ball Mill에 의해 0~120[min]의 분쇄시간을 변화시켜 그 특성을 조사하였다. 이때 모든 시편제작은 공기중에서 행하였다.

II-2. 측정

시편의 고온 및 저온상의 생성거동과 체적비는 CuKα 타겟을 사용하여 제조된 2θ =3~60° 범위에서 관찰된 X선 회절(XRD;RIGAKU;RAD-C) pattern을 통해 분석하였으며 미세조직과 성장양상은 주사전자현미경(SEM;JEOL;JSM-35CF)을 이용하여 파단면을 2000배의 배율로 관찰하였다. 또한 시편의 임계온도(T_c ; Critical Temperature)는 시편을 bar형태로 절단하여 저온조내에 배치한후 액체질소온도(77K)로 강은시키며 저항율의 변화를 4단자법으로 측정하였으며 임계전류밀도(J_c ; Critical Current Density)는 동일한 시편을 자장을 가하지 않은 상태에서 4단자법으로 측정하였다.

III. 실험결과 및 검토

그림 2는 분말소결 및 1차소결을 행한 후 각각 845[°C]에서 120[h]씩 2차소결하여 제조한 시편을 분쇄한 분말에서 측정한 XRD pattern으로 여기서 고온상(High-T_c phase)은 ●로 저온상(Low-T_c phase)은 ○로 표시하였다. 분말소결한 시편은 회절각 전반에 걸쳐 저온상과 비초전도상이 주를 이루고 있어 사진 1에서 관측된 둥근형태의 결정들이 고온상 형성에 기여하지 못한것으로 사료된다. 그러나 재성형된 시편은 고온상을 나타내는 회절피크의 강도가 강하고 다음식

$$I_x = \frac{I_x}{\sum I_H + \sum I_L + I_1 + I_2 + I_3}$$

여기서

∑ I_H : 2223 회절피크의 상대강도의 합

∑ I_L : 2212 회절피크의 상대강도의 합

I₁ : Ca₂PbO₄ 회절피크의 상대강도

I₂ : Ca₂CuO₃ 회절피크의 상대강도

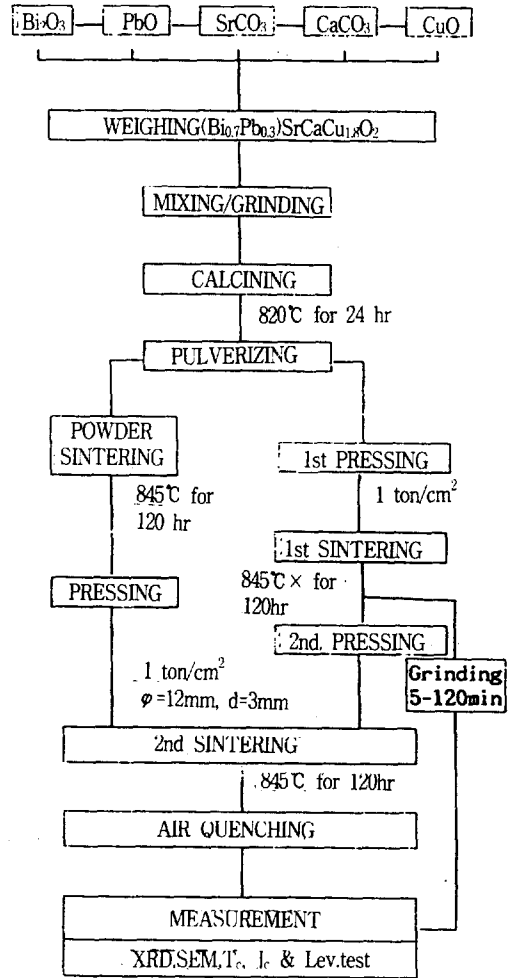


그림 1. 시편의 제조 공정도

Fig. 1. Flow chart for sample's preparation.

I₃ : CuO 회절피크의 상대강도

I_x : I_H, I_L, I₁, I₂ 및 I₃ 중 선택한 상의 상대량에 의해 고온상의 체적비가 약 90%에 달하고 있어 1차 성형으로 제조된 시편보다 고온상의 점유비율이 증가하였다. 또한 재성형에 의해 판상 결정들의 치밀화가 가능하여 고온상의 체적비가 증가되고 시편의 밀도가 향상될 수 있음을 알 수 있었다. 사진 1은 분말소결 및 2차 성형과정을 거쳐 제조한 시편의 파단면을 2000배의 배율로 촬영한 SEM사진이다. 분말소결한 시편 A는 결정성장의 방향이 동방성(isotropy)을 띄며 결정형태도 저온상이며 비초전도상을 나타내는 둥근형태로 성장한 것을 관측할 수 있다.

또한 결정과 결정사이의 조직이 치밀하지 못하고 기공이 다량 관측되고 있어 결정사이가 약하게

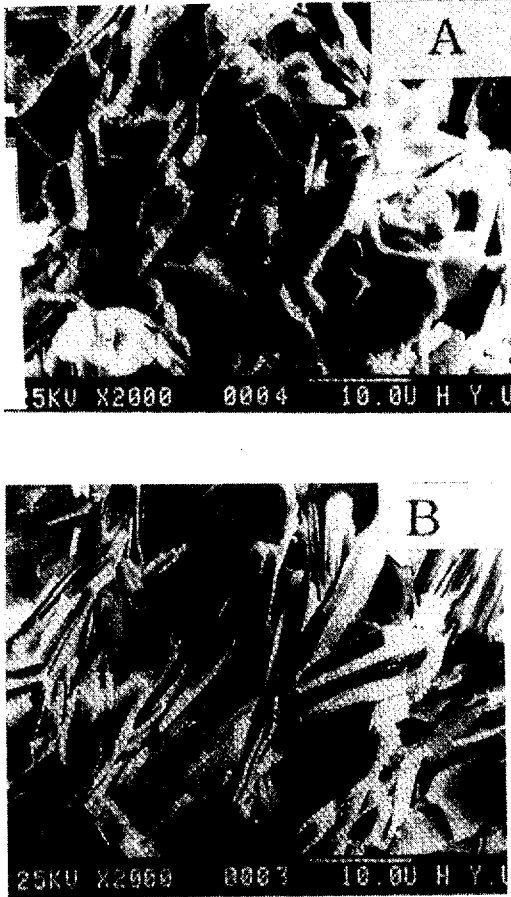


사진 1. 분말소결 및 2차 성형한 시편의 SEM 사진
 Photo. 1. SEM photographs of powder sintered and 2nd. sintered samples.

결합되어 있음을 알 수 있다. 반면 2차 성형과정을 거친 시편 B는 고온상을 나타내는 판상의 결정이 이방성(anisotropy)을 띄고 성장하였으며 조직도 치밀화된것을 관측할 수 있는데 일반적인 초전도체의 제조공정으로 제조한 시편보다 결정의 크기는 다소 작지만 미세조직이 균일하고 고밀도화된 것을 알 수 있다.

그림 3은 분말소결 및 2차 성형에 의해 제조된 시편을 bar 형태로 절단하여 4단자법으로 측정한 R-T 곡선이다. 분말소결한 시편은 온도감소에 따라 1차 전이점까지는 저항율이 반도체성을 띄고 증가하며 액체질소 온도에서는 Zero 저항점이 측정되지 않는다. 이는 시편을 구성하고 있는 비 초전도성의 물질들이 반도체 성향을 띄고 있음을 의미하며, 저온상 형성이 주가됨을 따라 2차의 전이를 하

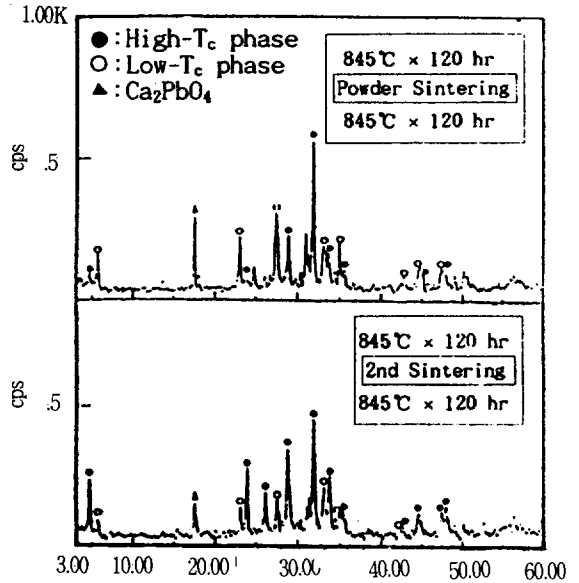


그림 2. 분말소결 및 2차 성형한 시편의 XRD 패턴
 Fig. 2. XRD patterns of powder sintered and 2nd sintered samples.

고 있음을 알 수 있다. 그러나 2차 성형한 시편은 전이점까지는 온도감소와 무관하게 저항율이 거의 일정한 값을 나타내는데, 이는 재성형(2차소결)에 의해서 시편이 고밀도화되고 균질화 되었음을 나타낸다.

또한 임계온도(T_c)는 1차의 전이과정을 거쳐 101K로 측정되어 1차 성형과정만을 거쳐 제조했던 시편보다 다소 낮게 측정되었는데, SEM사진에서 관찰되었던것 같이 판상결정의 크기감소가 그 원인으로 사료된다.

한편 임계전류밀도(J_c)는 1차소결⁷⁾에 의해 측정된 $6.5[A/cm^2]$ 보다 높은 $13.0[A/cm^2]$ 로 측정되어 2차 성형한 시편의 특성이 우수하나 실용화 단계에는 못 미치고 있는 실정이며 이와같이 전류밀도가 낮은 까닭은 초전도입자 상호간의 약한 결합이 그 원인으로 사료되며 이에 대한 보다 확실한 원인규명과 개선을 위해 계속 연구중에 있다.

표 1과 그림 4는 1차 소결한 시편의 분쇄시간을 변화시켜 제조한 분말에 대한 X선 회절패턴이다. 분쇄시간이 5[*min*인 시편에서는 고온상을 나타내는 피크가 주종을 이루고 있으며, 분쇄시간이 5[*min*]~120[*min*]으로 증가함에 따라 고온상을 나타내는 피크의 상대강도는 약해지는 반면, 저온상과 Ca_2PbO_4 의 회절피크는 강해지고 있음을 알 수 있다. 특히 40[*min*] 이상 분쇄한 시편에서는 고온

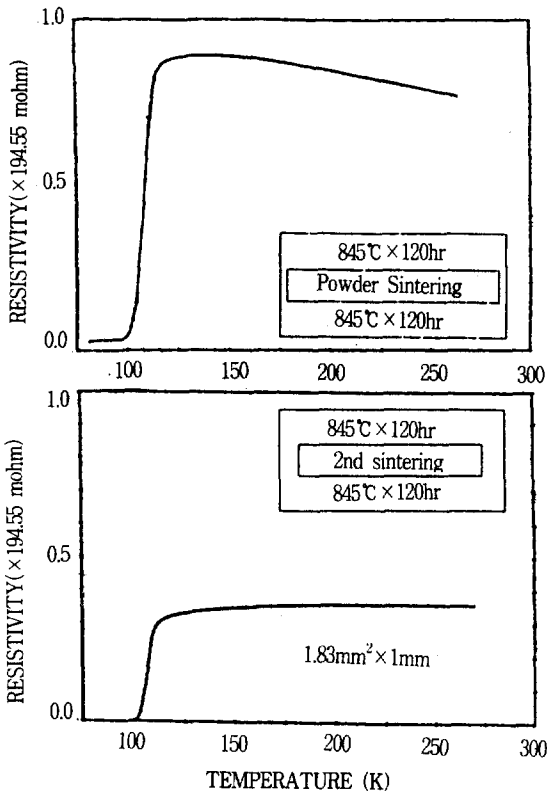


그림 3. 분말소결 및 2차 성형한 시편의 전기저항

Fig. 3. Electrical resistivity of powder sintered and 2nd. sintered samples.

상의 피크는 급격히 감소하며 저온상과 Ca_2PbO_4 의 상대강도는 증가하고 있지만 회절각 전반에 걸쳐 피크의 강도가 약해진것을 관찰할 수 있는데 이는 초전도상 자체가 파괴되어 비초전도상으로 전환된 것으로 사료된다. 또한 X선 회절패턴으로 부터 고온상과 저온상의 체적비를 상대평가하여 표 1과 같은 값으로 환산되었으며, 이를 그림 5에 나타내었다. 표 1로부터 분쇄시간이 5[min]이상 분쇄한 시편에서는 저온상이 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 즉, 분쇄시간의 증가에 비례하여 고온상은 파괴되고 저온상과 Ca_2PbO_4 의 상대강도가 증가하며 분쇄시간을 40[min] 이상으로 증가시키면 초전도상은 비초전도상으로 전환됨을 알 수 있다. 이 실험결과는 T. Kanai등⁹⁾이 Bi계에서 관찰한 결과와 유사하다. 사진 2는 분쇄시간의 변화에 따라 관찰한 분말의 SEM사진 결과이다. 분쇄시간이 5 [min]인 시편에서는 Bulk시편에 비해 결정의 크기는 감소하였으나 결정형태는 고온상을 나타내는

표 1. 분쇄한 시편의 고온상 체적비

Table 1. High- T_c volume fraction of ground samples.

Grinding Time [min]	High- T_c Volume Fraction [%]
0	91
5	89
10	70
20	69
30	55
40	49
50	32
60	35
90	32
120	33

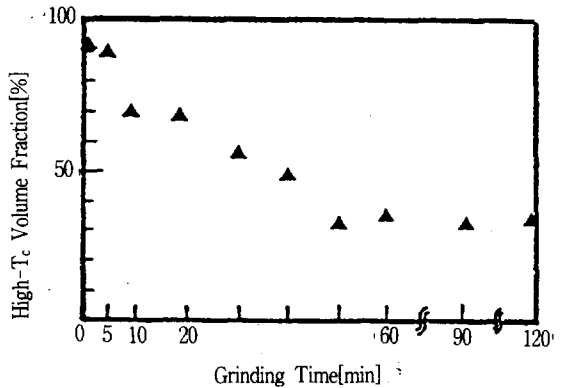


그림 5. 분쇄한 시편의 고온상체적비

Fig. 5. High- T_c volume fraction of ground samples.

판상을 그대로 유지하고 있으며 평균 10[μm] 정도의 입자크기를 보이고 있다. 분쇄시간이 증가함에 따라 고온상의 결정들은 판상형태가 파괴되어 등근 형태의 입자로 전이하며 입자의 크기도 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 X선 회절패턴에서 분석할 수 있었던 분쇄시간의 증가에 따른 고온상의 소멸과 일치하는 것으로 특히 40[min] 이상 분쇄한 분말은 하소분말의 평균입자 크기보다도 작은 0.15 [μm]를 나타내고 있다. 이는 분쇄시간이 과다한 경우 Wire나 Tape형태로 가공하여 재 열처리를 하는 경우에도 고온상을 회복하는데 어려움이 있음을 시사하고 있다. 또한 분쇄시간의 증가에 의해

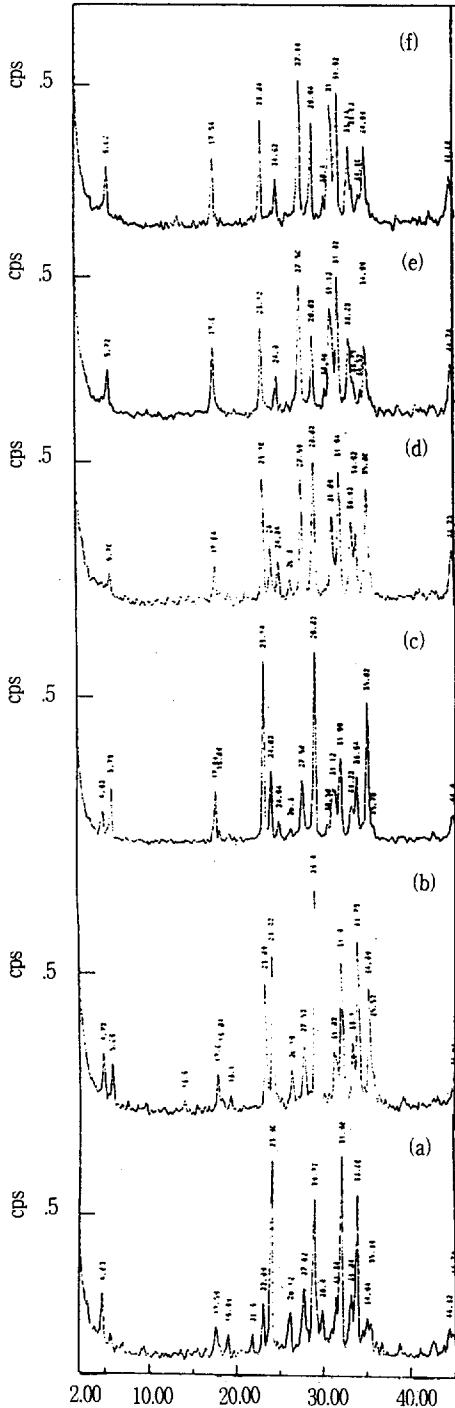


그림 4. 5~120분동안 분쇄한 시편의 XRD 패턴
(a) 5분 (b) 10분 (c) 30분 (d) 40분
(e) 90분 (f) 120분

Fig. 4. XRD patterns of the samples ground for 5~120[min].

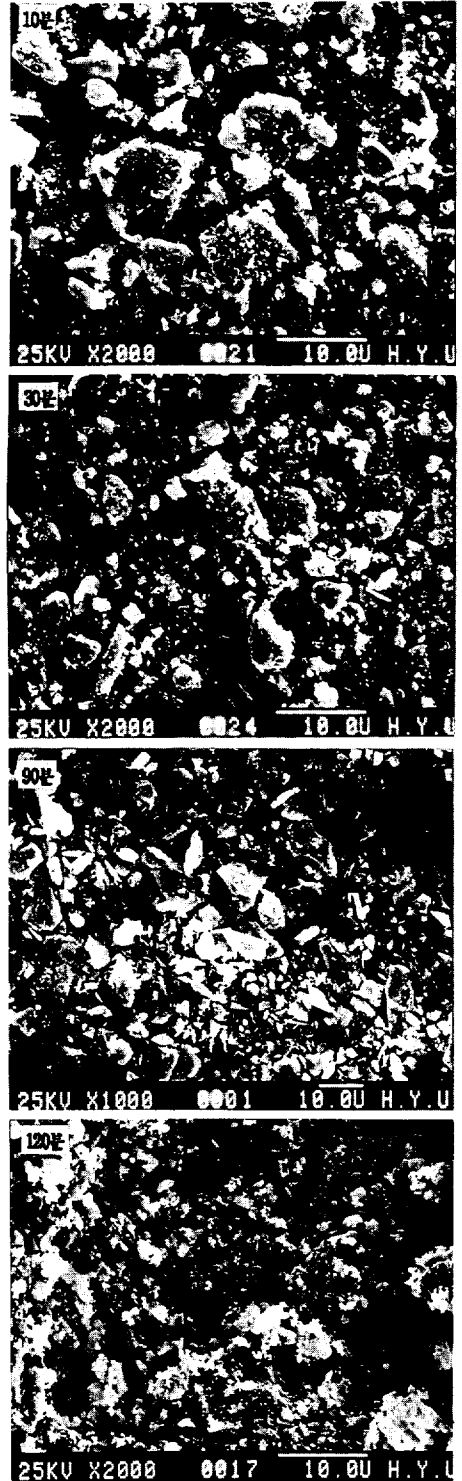


사진 2. 0~120분동안 분쇄한 시편의 SEM사진
Photo. 2. SEM photographs for the samples ground for 0~120[min].

파괴되는 고온상의 결정의 크기와 밀접한 관계가 있는것으로 판단된다.

IV. 결 론

Bi(Pb)SrCaCuO계 초전도체에서 제조공정을 변화시켜 시편을 제조하여 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 일반적인 초전도체의 제조공정으로 제조한 시편보다 2차 성형한 시편의 임계온도는 다소 저하하였으나(101K) 미세조직을 치밀화, 고밀도화할 수 있었다.

2) 2차 성형한 시편의 고온상의 체적비는 약 90%로 재성형에 의해 고온상의 점유비를 증가시킬 수 있었다.

3) 2차 성형에 의해 제조시 포함되는 기공을 감소시킬 수 있었으며 결정성장의 배향화가 가능하였다.

4) 분쇄시간이 증가함에 따라 고온상의 체적비는 감소하며 판상의 고온상은 둥근형태의 저온상과 비초전도상으로 전이하였다.

5) 분말의 평균입자의 크기가 1 μ m이하인 경우 고온상의 부피분율은 35%이하로서, 이는 분쇄시간이 과다한 경우 Wire나 Tape형태로 가공하여 재열처리를 하는 경우에도 고온상을 회복하는데 어려움이 있을 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

- H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, "A New High-T_c Oxide Superconductivity without a Rare Earth Element" Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, No.2, pp.L209-L210(1988).
- M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, "High-T_c Phase promoted and stabilized in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, No.6, pp.L1041-L1043 (1988).
- M. Mizuno, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama and Y. Ohuri, "Superconductivity of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃Pb_xO_y (x=0.2, 0.4, 0.6)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, No.7, pp.L1225-L1227(1988).
- Y. Ikeda, M. Takano, Z. Hiroi, K. Oda, H. Kitaguchi, J. Takada, Y. Yamamoto and H. Mazaki "The High-T_c Phase with a New Modulation Mode in the Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O System" Jpn. J. Appl. Phys, Vol.27, No.11, pp.L2067-L2070(1988).
- Undo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High-T_c phase of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor ", Jpn. J. Appl. Phys, Vol.27, No.8, pp.L1476-L1479(1988).
- T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matusita and T. Yamashita, "Preparation of High-T_c Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", Jpn. J. Appl. Phys, Vol.27, No.4, pp.L533-L535(1988).
- Yong-Pil Park, Gyo-Young Hwang and Joon-Ung Lee, "Superconducting Phenomena of the (Bi_{1-x}Pb_x)₂Sr₂Ca₂Cu_{3.6}O_y System", KIEEME, Vol.4, No.3, pp.201-210(1991).
- Yong-Pil Park, Sung-Woo Lee and Joon-Ung Lee, "Influence of Firing Conditions after Sintering Treatment on Superconducting Characteristics of Bi(Pb)SrCaCuO System", KIEEME, Vol.4, No.4, pp.293-303(1991).
- T. Kanai, T. Kamo and S. P. Matsuda, "Degradation by Mechanical Grinding and Recovery by Annealing in the Superconducting Phases of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System", Jap. J. Appl. Phys, Vol.29, pp.L412-415(1990).

저자소개



신철기

1966년 5월 15일생. 1988년 2월 광운대학교 전기공학과 졸업. 1990년 2월 광운대학교 대학원 전기공학과 졸업. 현재 광운대학교 대학원 전기공학과 박사과정.



김영천

1937년 6월 7일생. 1964년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1981년 2월 단국대학교 대학원 석사과정 졸업. 1966년-1970년 삼척공업고등전문학교 전기과 조교수. 1975년-현재 서울산업대학교 전기공학과 교수.