

열간 정수압 소결(HIP)에 의한 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체의 제작 및 특성

Properties of Y-Ba-Cu-O High Tc superconductor prepared by sintering, sintering+HIP encapsulation

김 중 문* 한양대학교재료공학과
백 수 현 한양대학교재료공학과

Jong - Moon Kim Dept. of Materials Eng.
Su - Hyon Paek Hanyang Univ.
Dept. of Materials Eng.
Hanyang Univ.

<ABSTRACT>

High Tc Y-Ba-Cu-O Superconductors were fabricated by sintering, sinter+HIP encapsulation.

Specimens were sintered at 920°C ~ 960°C.

A part of sintered specimens were treated by HIP, and HIP conditions were 150 MPa, 880°C, 30 min under the Ar atmosphere.

The relative density of HIP specimens was increased 5 ~ 8% in comparison with sintered one(90 ~ 93% relative density).

X-ray analysis represented the orthorhombic-tetragonal phase transition with annealing condition.

Tc measurements showed a sharp drop within 3°C, 91K onset and 89K offset.

Transport current density(Jc) of sintered specimens showed typically ~159 A/cm² but that of sinter+HIP encapsulation was decreased to ~89 A/cm² because of insu-

fficient oxygen diffusion.

Hardness(H) and Toughness(Kc) were increased to 3.8 GPa; and 2.9 MPa^{1/2}, respectively.

I. 서 론

액체질소의 비등점인 77 K 이상에서 전이온도를 갖는 Y Ba₂ Cu₃ O_{7-x} 계의 고온 초전도체의 발견은 그 광범위한 응용 가능성으로 인해 학계 및 산업계의 개발노력을 자극하였다. 그러나 이 고온 초전도체의 실제 응용에는 낮은 전류밀도(Jc) 및 재료의 취약성 그리고 화학적 불안정 등 해결해야 할 문제점이 남아 있다.

77 K에서 Y Ba₂ Cu₃ O_{7-x} 고온 초전도체의 이론 전류밀도는 > 10⁶ A/cm²이며, 단결정에서는 > 10⁴ A/cm² 인 반면 소결한 Bulk material에서는 10 ~ 10³ A/cm²의 값을 갖는다.⁽¹⁾ 그러나 실제 응용에는 고자계에서도 10⁴ ~ 10⁵ A/cm²의 Jc를 갖어야 함으로 이에 대한 개선이 요구되고 있다.

Jc의 감소 인자로는 (1) 전도도의 비등축 성질 (2) impurity layer의 입계존재 (3) 낮은 밀도와 microcrack 및 비등축 열팽창 등으로 인한 porosity 증가 (4) 입계의 화학적 성질의 변화 등에

의한 실질적인 입계 접촉면의 감소와 관련이 있다고 알려져 있다.^(1,2)

또한 세라믹 고온 초전도체의 취약성은 전기적 성질의 개선의에도 응용 분야에 있어 커다란 장애로 나타나고 있는데 이는 소결시 밀도가 80~90% 정도로 낮은데 기인하는 것이다.⁽³⁾ 따라서 고밀도 초전도체 (~100%)의 제작에 의한 입자접촉면적의 증가로 Jc의 증가 뿐만 아니라 기계적 성질의 개선도 이루어지리라 본다.

본 연구에서는 고밀도 초전도체의 제작을 목표로 소결 및 소결 + HIP encapsulation의 공정을 이용^(3~5), 시편을 제작하였으며 그에 따른 초전도체의 전기적, 기계적 특성을 조직과 관계시켜 조사하였다.

II. 실험 방법

99.99%의 고순도 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말을 물비가 1:2:3이 되도록 정확히 칭량한 후 장시간에 걸쳐 진식혼합하였다. 이 분말을 Al_2O_3 boat에 담아 890℃ 공기중에서 20시간씩 2번 하소한 후 곱게 미분쇄하여 평균 8 μm 크기의 분말을 얻었으며 X-ray로 1/2/3 orthorhombic 구조의 단일상이 형성되었음을 확인하였다.⁽⁷⁾ 이 분말을 50 MPa의 단단과 150 MPa의 양단압축으로 성형한 후 IP(Isostatic Pressing)로 200 MPa의 정수압을 가하여 최종 성형하였다.

소결은 공기중에서 7℃/min의 승온속도로 900℃, 920℃, 940℃, 960℃의 온도에서 각각 12시간씩 소결한 다음 5℃/min 냉각속도로 700℃에 이르러 1시간 유지한 후 같은 속도로 냉각하여 580℃에서 다시 10시간 유지한 다음 상온까지 로냉하였다.

한편, 소결된 시편의 일부는 Capsule에 넣어 HIP(Hot Isostatic Pressing)을 하였으며 HIP 조건은 150 MPa의 Ar 압력에서 880℃, 30분이었다.⁽³⁻⁶⁾ 이렇게 제작한 시편들의 초전도 성질의 회복을 위하여 580℃ 산소 분위기하에서 30시간 열처리하였다.

광학 현미경으로 미세구조를 관찰하였으며 소결, 소결+HIP encapsulation 한 시편의 열처리 조건에 따른 결정구조의 변화를 알아보기 위해 X-ray 회절분석을 하였고 임계온도(Tc) 및 임계전류밀도(Jc)

는 4단자법으로 측정하였다. 기계적 성질은 Vickers Hardness를 이용 Indentation Method를 통하여 측정하였고^(8~11) SEM으로 그 파괴면을 관찰하였다.

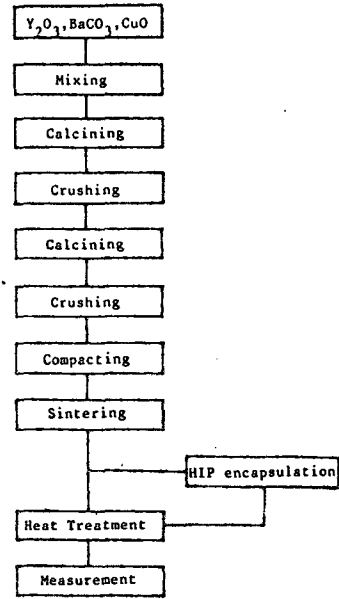


그림 1. 초전도 제작공정도

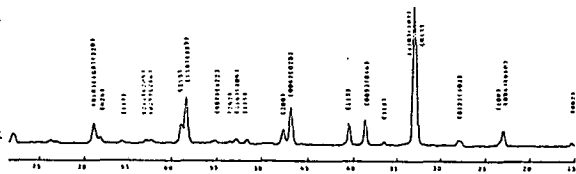


그림 2. 하소분말의 X-ray 회절분석

III. 결과 및 고찰

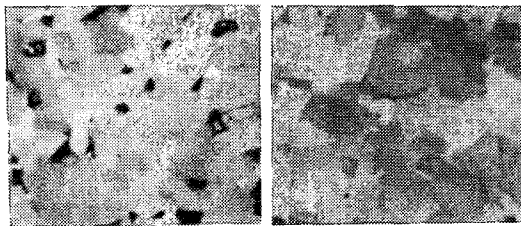
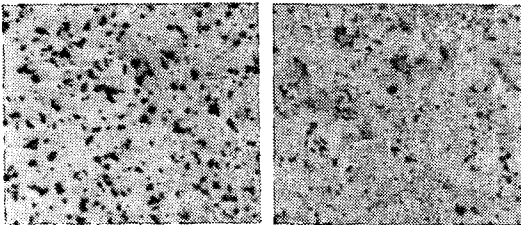
1. 밀도 및 미세조직

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 고온 초전도체의 이론밀도인 6.3 g/cm³를 기준으로 하였을 때 단축압 성형시 상대밀도는 69%였으며 이를 IP로 최종 성형한 후의 Green density는 74.5%로 증가하였다. 이들 시편의 소결 및 소결+HIP encapsulation을 통해 얻어진 밀도는 표1과 같다.

표 1. 공정에 따른 초전도체의 상대밀도

	Sint. only	Sint + HIP encapsule
900℃	90.4 %	97.8 %
920℃	90.7 %	98.2 %
940℃	92.0 %	98.3 %
960℃	93.2 %	98.0 %

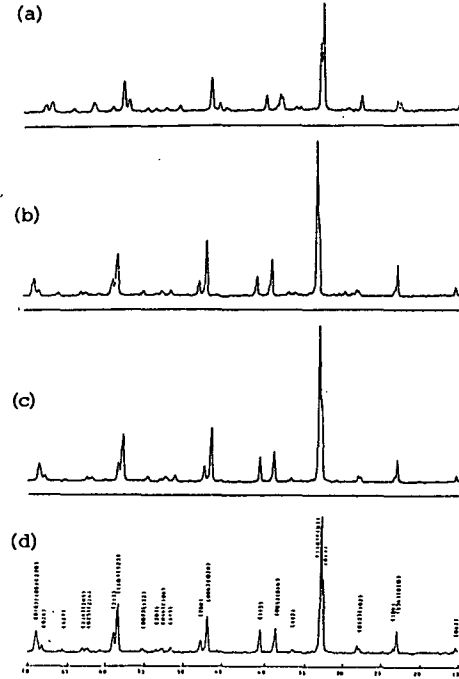
소결 시편의 경우 90~93%에 이르는 높은 상대 밀도를 나타낸 것은 앞서의 성형조건이 밀도 증가에 적절했음을 보여준다. 소결+HIP encapsulation의 경우 모두 ~98%의 상대밀도를 보이는데 150MPa (Ar), 880℃, 30 min 이었던 HIP 조건을 고려할 때 densifying mechanism은 거의 대부분이 Power Law Creep (PLC)에 의해 지배되었으며 HIP 초기에만 Hot Yielding의 영향을 받았으리라 생각된다.(3,6) 또한 30분의 짧은 HIP 시간을 고려할 때 밀도의 증가는 HIP 효과에 의한 것이며 소결 효과는 거의 일어나지 않았으리라 생각된다. 그림 3은 소결 및 소결+HIP encapsulation 시편의 미세 조직 사진으로 위의 사실과 잘 일치하고 있음을 보여 주고 있다.



(a) 소결 (b) 소결 + HIP encapsule
그림 3. 900℃시편의 미세조직

2. X-ray 상분석

소결체의 각 공정별 X-ray 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 모든 온도에서 공정에 따라 거의 같은 거동을 보여 여기에는 900℃의 경우만을 나타내었다.



(a) Sint.+ HIP encapsule
(b) Sint.+ HIP encapsule, 열처리
(c) Sint. only
(d) Sint. only, 열처리

그림 4. 900℃ 소결체의 HIP 및 열처리 공정에 따른 X-ray 회절분석.

공기중에서 소결한 시편의 경우 하소분말의 X-ray 결과 보다는 주 peak ($2\theta \sim 32^\circ$)의 분리현상이 뚜렷하나 완전하지 않음을 보여 주고 있는 반면 산소중에서 열처리한 소결시편의 경우 주 Peak의 완전한 분리를 보여 주고 있어 좋은 초전도 특성을 나타내리라 예상된다. 한편 HIP 시편의 경우 전형적인 정방정상의 peak를 보여 주고 있는데 HIP 처리시 분위기가 Ar인 점을 고려할 때 산소 부족으로 인한 상변태가 진행된 것임을 알 수 있다. 이 시편을 산소 분위기에서 열처리 한 후의 peak는 소결한

시편의 peak 와 유사하게 주peak 의 분리가 완전하지 않음을 보여 주고 있는데 이는 밀도 증가로 인하여 열처리시 충분한 산소의 확산이 이루어 지지 않았기 때문이라고 생각된다.

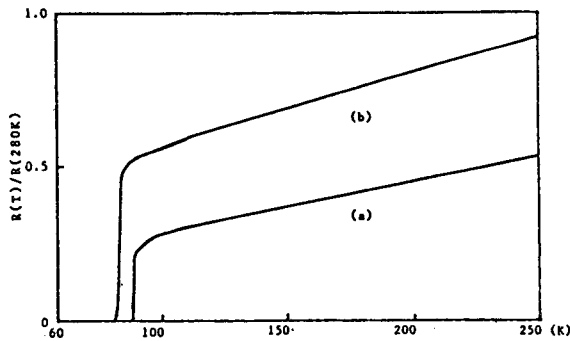
3. 임계온도 및 임계 전류밀도

각 온도에서 제조한 소결체 및 HIP 처리 후 산소중에서 열처리한 시편들의 초전도성을 확인하기 위해 자석위에서 부상실험을 행하였으며 모두 5mm 이상 부상하였다.

임계온도 (T_c)와 임계전류밀도 (J_c)는 4단자법으로 측정하였으며 전극은 Silver paste로 형성하였다. 그 값들을 표 2에 저항거동은 그림 5에 나타내었다.

표 2. 공정에 따른 초전도체의 특성

	$J_c(A/cm^2)$	$T_c(K)$
Sint. only	95 ~ 159	87 ~ 89
Sint + HIP encapsule	47 ~ 89	82 ~ 86



(a) 소결 (b) 소결 + HIP encapsule

그림 5. 900°C 시편의 온도-저항곡선

비저항 곡선에서 보듯 전이폭이 3°C 이내에서 비저항이 급격히 Zero로 감소하고 있어 시편 전체의 조성이 균질함을 알 수 있었다. 그러나 HIP 처리한 시편의 경우 모든 T_c 및 J_c 의 감소를 보이고 있는데 이는 X-ray 회절 분석에서도 알 수 있었듯이 열처리시 산소의 확산이 충분하지 못한 사실에 기인했으리라 생각된다. 또한 J_c 의 감소는 HIP 처리시 밀도의 증가를 위해서는 grain의 재배열이 불가피한데 이로 인해 current의 path로 전도에 기여하는 실질 입자접촉면적의 감소에도 영향을 받았으

리라 생각할 수 있다.

4. 기계적 성질 (Hardness, Toughness)

세라믹 고온 초전도체는 결정구조적으로 볼 때 grain의 형태가 rectangular하여 소결시만 축할 만큼 높은 density를 갖지 못하며 미세구조적으로 매우 porous하다. 이 pore들은 파괴시 crack전파의 free path로 작용하여 crack전파에 대한 재료의 저항력을 감소시킴으로써 취성의 원인이 된다. 따라서 파괴에 대한 재료의 저항력을 높이기 위하여 밀도 증가를 통해 입자간 접촉면적을 넓힘으로써 crack전파에 대한 barrier를 증가시킬 필요가 있다.

취성을 갖는 세라믹 재료의 기계적 성질은 최근 보편화된 Indentation Method를 통해 측정한다. 본 (8~11) 실험에서도 Lawn과 Marshall등이 제시한 Indentation Method를 적용하여 공정별로 제작된 시편들의 Hardness와 Toughness를 측정하였다. Young's modulus와 Hardness의 비를 정확히 알고 있는 경우 이 측정방법은 5%이내의 오차범위를 갖는다. contact load를 달리하며 (5, 10, 50, 100, 200 N) 수차례 반복 측정하여 얻은 Hardness와 Toughness 값을 표 3에 제시하였다.

표 3. 공정에 따른 기계적 성질의 변화

TEMPERATURE	PROCESS	HARDNESS (GPa)	TOUGHNESS (MPa $m^{1/2}$)
900°C	Sint. only	2.86	2.80
	Sint+HIP encapsule	3.76	2.05
920°C	Sint. only	2.95	2.33
	Sint+HIP encapsule	3.41	2.21
940°C	Sint. only	2.91	2.86
	Sint+HIP encapsule	3.01	2.36
960°C	Sint. only	2.85	2.33
	Sint+HIP encapsule	3.52	2.91

R. F Cook 등이 보고한 바에 의하면 (10,11) 86%의 상대밀도를 갖는 초전도체의 경우 $H=2.0$ GPa, $KC=1.3$ MPa $m^{1/2}$ 의 값을 나타냈으나 본 시편의 경우 소결시 $H=2.9\sim 3.0$ GPa, $KC=2.2\sim 2.9$ MPa

$m^{1/2}$ 이었고 HIP 처리후는 $H = 3.0 \sim 3.8 \text{ GPa}$, $Kc = 2.1 \sim 2.9 \text{ MPa} m^{1/2}$ 에 이르는 높은 값을 보였다. 또한 indent crack의 광학 현미경 관찰을 통해 입내파괴가 거의 50% 이상이 됨을 확인하였다. 위의 Hardness 및 Toughness의 증가는 밀도증가와 더불어 crack의 입내파괴시 입계파괴보다 큰 구동력이 요구됨에 기인했으리라 생각된다.

그림 6의 파괴면 SEM 사진은 위의 사실과 잘 일치함을 보여준다.

IV. 결 론

1. 소결+HIP encapsulation시 소결시편의 상대밀도 (~93%) 보다 5~8%가 증가된 98%의 매우 높은 상대밀도를 얻었다.
2. Tc는 두 공정에서 각각 ~86 K, 89 K에서 저항이 완전히 Zero가 되었으며, 전이폭은 3℃이내로 급격한 비저항의 감소를 보였다.
3. Jc는 소결시편에서 ~159 A/cm²으로 전형적인 값을 보였으나 HIP의 경우 ~89 A/cm²으로 감소하였는데 이는 열처리시 충분한 산소의 확산이 일어나지 않았기 때문이라 생각된다.
4. Hardness와 Toughness는 각각 ~3.8GPa과 2.9 MPa m^{1/2}으로 매우 높아 응용 가능성을 제시해 주었다.

< Reference >

1. S. Jin, T.H. Tiefel etc.; Appl. Phys. Lett. 52(24) 13 June p2074(1988).
2. J.K.Ekin; Adv. Cer. Mat. Vol 2 p586(1987).
3. J.K.Tien, B.C.Hendrix etc.; High-Temperature superconductors II MRS, p73(1988).
4. P.R. Wills, M. C. Brockway, L. G McCoy; "Hot Isostatic Pressing of ceramic materials"
5. HANS. T. Larker; Materials Science and Engineering 71. p329(1985).
6. A.S. Helle, K.E. Eastering, M.F. Asbby; Aata Metall., 33, p2163(1985).
7. Wong-Ng, Roth etc.; Adv. cer. Mat. Vol 2. p565(1987).

8. B.R. Lawn, D.B. Marshall; J. Am. Cer. Soc Vol 62, No 7~8 P348(1979).
9. G. R. Anstis, P Chanikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall; J. Am. Cer. Soc. Vol 64, No 9, p532(1981).
10. R. F. Cook, Timothy R. Dinger, D.R. Clarke; Appl phys Lett.
11. R. F. Cook, Thomas, M. Shaw, P.R. Duncombe; Adv. Cer. Mat. Vol 2 p606(1987).

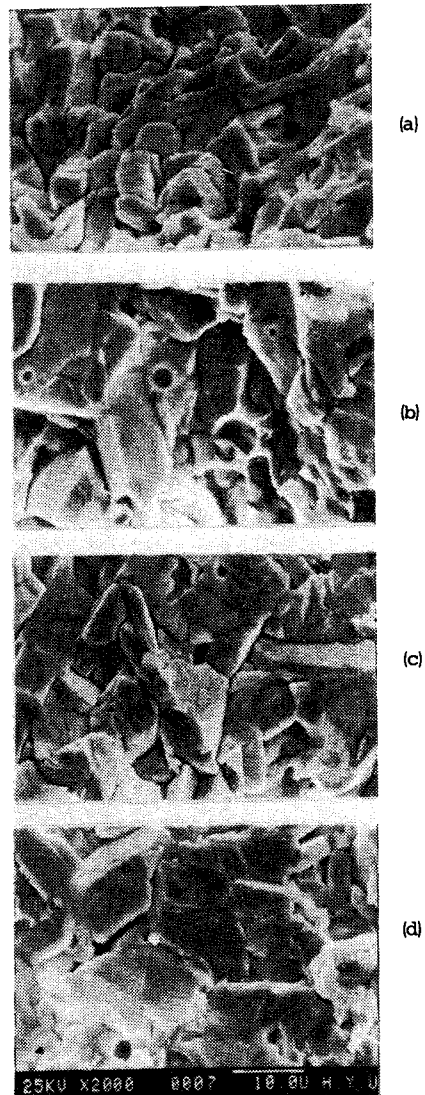


그림 6. HIP시편들의 파괴면 SEM 사진