

Properties of Y-Ba-Cu-O High Tc Superconductor prepared by Sintering, Sintering + HIP and Hot Press

신 미 남\*  
백 수 현

한양대학교 재료공학과  
한양대학교 재료공학과

Meenam Shinn  
Su-Hyon Paek

Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.  
Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

High Tc Y-Ba-Cu-O Superconductors were fabricated by sintering, sintering + HIP and Hot Pressing. Specimens were sintered at 940°C and 960°C. In case that sintered specimens were treated by HIP, the relative density was increased 5-6% in comparison with sintered ones. X-ray analysis of each specimens represented orthorhombic phase and Tc measurements showed a sharp drop in the temperature range 95-88°K. The relative density of hot pressed samples was lower than 80%.

I. 서론

최근 액체질소의 비등점 이상에서 초전도성을 나타내는 물질이 개발되어 학계는 물론 산업계에 관심이 집중되고 있다. 이러한 초전도체로는 Y-Ba-Cu-O(123)가 대표적인데 임계온도가 약 95 K인 것으로 알려져 있다.<sup>(1)</sup> 그러나 이 세라믹계 초전도체의 실제 응용에는 해결되어야 할 여러 문제점이 남아있다. 즉 재료가 취약하며 전류밀도가 낮고 화학적 안정성이 부족하다. 이들 취약점은 조밀한 소결체를 제조할 수 있다면 상당히 개선

될 것으로 예상된다. 본 연구에서는 조밀한 소결체를 제조할 목적으로 소결, 소결 + HIP, Hot Press 등의 제조공정을 이용해 시편을 제조하였으며 이에 따른 각 공정상의 문제점들을 밝히고자 한다.

II. 실험방법

99.99%의 고순도  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO 분말을 몰비가 1:2:3이 되게 칭량한 후 건식 혼합하였다. 이 혼합체를 900°C, 공기 중에서 16시간씩 2번 하소 하였다. 하소분말은 막자 사발에서 굽게 미분쇄한 후 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 소결은 940°C, 공기 중 16시간 과 960°C, 공기 중 10시간의 두가지 조건으로 하였다. 소결된 시편의 일부는 HIP을 하였는데, HIP 조건은 1200기압(Ar), 770°C, 30분의 조건과 1200기압, 880°C, 30분이었다.

한편, Hot Pressing은 2차 하소 분말을 직경 40mm의 graphitedie에서 500Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 850°C에서 1시간 동안 대기압의 Ar을 흘려 주면서 제조 하였다. 열처리는 550°C, 공기 중에서 하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 1. 시편의 밀도, 경도 및 미세조직

소결온도 940°C와 960°C로 제조한 시편의 상대밀도는 각각 80.2%와 81.8%이었다. 이를 1200기압, 770°C(940°C 소결체) 및 880°C(960°C 소결체)의 조건으로 30분간 HIP 했을 때는 각각 85.3%, 88.3%로 밀도가 증가 하였다. 경도 역시 940°C 소결체에서 212Kg/mm<sup>2</sup>(Vickers) 이던것이 HIP 처리시 230Kg/mm<sup>2</sup> 으로, 960°C 의 경우도 226Kg/mm<sup>2</sup>에서 249Kg/mm<sup>2</sup>로 증가 하였다.

HIP처리시 밀도가 크게 증가하지 않은 것은 1차 소결시의 밀도가 낮아 개기공이 많이 존재하였기 때문으로 판단된다. 경도의 증가는 밀도의 증가에 기인한 것으로 보인다. 미세조직 특히 입자모양 이 소결온도에 따라 달랐다. 940°C 소결체는 비교적 등방형 이었으나 960°C 의 경우는 긴 입자들이 대부분 이었다. 이러한 입자의 성장은 계면 액상의 존재를 나타내는 것으로 판단된다.

#### 2. X-선 상분석

소결체의 각 공정별 X-선 분석치를 그림 1에 나타내었다. 940°C와 960°C의 경우 모두 거의 같은 거동을 보여주는 데 여기서 940°C의 경우만 나타내었다. 4가지 모두 대부분이 초전도 상인 사방정상이었다. 여기서 특기할만 한것은 HIP 처리시 분위기가 Ar 인 점을 고려해 볼때 산소의 부족으로 정방정상으로 상변태가 진행(2) 되었을 것으로 예상되었으나 약간의 정방정상의 징후를 제외하고는 대부분이 사방정상이었다는 점이다. 이는 HIP처리 시간이 30분으로 짧아 시편내의 산소함량이 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>에서 정방정상의 변태구역인 x가 6.6이하로 감소하지 않았음을 의미한다. 또한 열처리하지 않은 소결체가 산소분위기에서 열처리한 시편과 X-선 거동에서 차이를 보이지 않은 점은 공기중에서 소결시 특별히 열처리를 하지 않아도 초전도상이 형성됨을 의미한다.

#### 3. 임계온도 측정 및 부상실험

940°C와 960°C에서 제조한 소결체 및 HIP 처리후 열처리한 시편들을 액체질소의 온도에서 자석위에(Nd-Fe-B계 자석)올려놓고 부상시킨바 약 5 mm 부상하였다.

또한 4-probe법으로 임계온도를 측정하였는데 그림 2에 3가지조건에 대한 저항거동이 나타나 있다. 모두 비저항의 급격한 감소가 95°K에서 시작되어 85°K 부근에서 완전히 0 이됨을 알 수 있다. 완전히 0 이 되는 온도가 비교적 낮은것은 원료분말의 균질혼합이 충분히 이루어지지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

### IV. 결론

본 연구에서 제조한 Y-Ba-Cu-O고온 초전도체의 저항 감소 개시온도는 95K 정도이며 완전히 0 이 됨을 확인 하였다. 소결체의 HIP 처리 효과는 1차소결시의 저밀도에 의해 미미하여 밀도와 경도의 약간의 증가를 보였다. Hot Press로 제조한 시편은 소결로 제조한것보다 밀도가 낮았다(80 %이하).

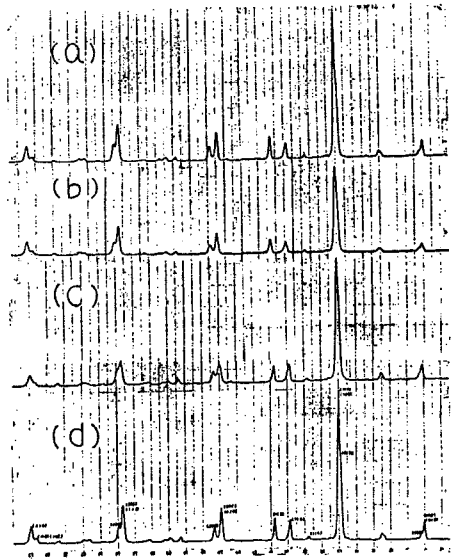


그림 1. 940°C 소결체의 HIP 및 열처리 공정에 따른 X-선 분석  
(a) sinter + HIP, 열처리(산소)  
(b) sinter, 열처리(산소)  
(c) sinter + HIP only  
(d) sinter only

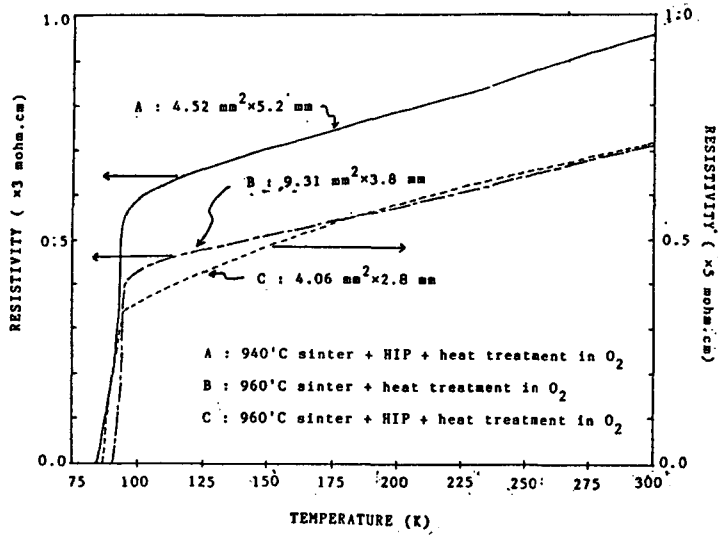


그림 2. 온도의 변화에 따른 비저항 곡선

참 고 문 헌

1. C.W.Chu, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, M.K.Wu, J.R.Ashburn and C.Y.Huang, "Superconductivity At 98K In The Y-Ba-Cu-O Compound System At Ambient Pressure", Physical Review Letters, 58, 911 (1987).
2. P.K.Gallagher, "Characterization of Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> as a Function of Oxygen Partial Pressure Part I : Thermoanalytical Measurements", Adv.Ceram.Mater., vol.2, 632 (1987).