

초전도벌크제작시 서냉시간에 따른 임계특성
The critical characteristics resulted from the slow cooling time
in the HTSC bulk fabrication

임성훈, 강형곤, 최명호, 임성우, 한병성
전북대학교 전기공학과

Sung-Hun Lim, Hyeong-Gon Kang, Myung-Ho Choi, Sung-Woo Yim, Byung-Sung Han
Dept. of Electrical Eng, University of Chon Buk

Abstracts-The influence of slow cooling and annealing time in O_2 during melting and growth step in MPMG process on J_c was investigated. Throuth the measurement of J_c , SEM and XRD, it can be observed that the critical characteristics were related with the slow cooling time and annealing time in O_2 for melting and growth step of MPMG process. The distribution of critical current density with slow cooling time was the porabolic form and the value of J_c was the highest at the 40 hour slow cooling time. And also, the value of J_c along the annealing time in O_2 in the case of the slow cooling time 40 hour was inclined to increase with annealing time. Consequently, it can be suggested that proper slow cooling time and annealing time along slow cooling in MPMG process be important to improve the critical characteristics.

1. 서 론

산화물고온초전도체의 발견이후 보다 높은 임계온도를 갖는 새로운 고온초전도체를 개발하기 위한 노력으로 $T_c=90$ K인 $YBaCuO$, $T_c=105$ K인 $BiSrCaCuO$ 그리고 $T_c=120$ K인 $Tl-BaCaCuO$ 와 같은 고온초전도체가 개발되었다. 이 중 $YBaCuO$ 경우, 벌크와 박막의 형태에서 가장 높은 임계전류밀도를 나타낸다는 보고에 따라 이를 향상시키기 위한 연구로 MTG(Melt-Textured-Growth), QMG(Quench-Melt-Growth), MPMG(Melt-Powder-Melt-Growth)와 같은 용융법이 개발되었고 에너지저장을 위한 플라이휠이나 전력기기의 보호를 위한 전류제한기 그리고 이들을 응용하기 위해 필수적인 전류도입선 등으로 응용이 가능하게 되었다.^[1-3]

800 °C 이상의 온도에서 소결한 $YBa_2Cu_3O_x$ 상의 결정 구조는 비초전도체인 정방정상(tetragonal phase)이기 때문에 초전도상인 사방정상(orthorhombic phase)으로 상전이를 위해서는 450 °C 부근의 산소분위기하에서 열처리는 필수적이다.

고상반응법으로 제조한 시편의 경우 판상형의 초전도 입자들이 비교적 불규칙하게 성장하게 된다. 그래서 다량의 고각입계나 개기공등이 존재하여 산소확산통로 역할을 하게 되어 산소가 시편내부로 쉽게 확산된다. 그러나 액상공정으로 제조한 $YBaCuO$ 는 고밀도화된 치밀한 미세구조를 가지므로 기공이나 고각입계가 거의 존재하지 않아 산소확산이 더욱 어렵게 되고 확산속도 또한 느리게 되므로 시편내부에 산소함량이 부족하게

되어 T_c 값이 떨어지게 된다. 그래서 비교적 장시간의 열처리가 필요하게 된다.

최근의 연구 결과에 의하면 Y_2BaCuO_5 의 첨가는 불안정한 포정반응으로 인한 잔류액상의 발생을 억제하여 주고 상전이나 열충격으로 인한 미세균열의 생성 및 파열을 억제해줄 뿐 아니라 산소확산경로로 작용하는 초전도 판상입계(plate boundary)의 생성을 촉진시켜 준다고 보고하였다.

또한 Y_2BaCuO_5 를 제외한 제2상물질의 첨가는 첨가물질이 자속고정점(flux pinning site)으로 작용하기 위해서 보다 소량의 첨가로 $YBa_2Cu_3O_x$ 상의 미세조직향상이나 제2상물질과 $YBa_2Cu_3O_x$ 과 반응으로 생성되는 입자들주위의 미세결합을 촉진시켜 자속고정(flux pinning)을 향상시키게 된다. 또한 Ag 나 Ag_2O 는 초전도입계에 위치하여 $YBa_2Cu_3O_x$ 입자간의 약결합을 개선시켜 임계전류밀도를 향상시켜 주게 된다.

따라서 본 연구에서는 MPMG공정으로 Y_2BaCuO_5 와 Ag 를 첨가하여 초전도체를 제조하였으며 액상과 Y_2BaCuO_5 영역에서 일정시간 유지한 후 서냉시간을 달리하였을 때 형성되는 미세조직의 변화를 SEM, EPMA, XRD를 통해 관찰하였고 각 서냉시간에서 상전이를 위한 열처리시간에 따른 임계전류밀도변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

99.99%의 순도를 갖는 Aldrich사제품의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말을 출발원료로 하여 MPMG공정으로 시편을

제작하였다. Y계초전도체내에 Y_2BaCuO_5 입자의 도입을 위한 초기조성으로서 $YBa_2Cu_3O_x$ 상과 Y_2BaCuO_5 상의 비가 1:0.0, 1:0.2, 1:0.4가 되도록 칭량한 후 알루미늄아막자사발에 알콜을 용매로 균일하게 혼합하여 상온에서 건조시켰다. 건조된 혼합분말들을 910 °C에서 36시간동안 하소처리한 후 다시 이들 시료를 분쇄하여 백금도가니에 넣고 (Y_2O_3+L (액상))의 영역에 도달하기 위해 1410 °C까지 가열을 실시하였고 40분간 유지한 후 즉시 로에서 꺼내어 구리판에 급랭하였다.

구리판에 급랭한 시료를 분쇄한 후 #230인 표준망체를 통과시켜 시료를 분류하였다.

$YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 상의 비가 1:0.4인 분말에 AgO분말을 10 wt%, 20 wt%질량비가 되도록 첨가하였다. 이와 같이 분쇄와 AgO첨가가 끝난 분말들을 1 g씩 칭량한 후 단위면적[$1cm^2$]당 1 ton가량의 압력을 가해 $2 \times 3 \times 30 mm^3$ 크기의 샘플을 제작하였다.

전기로의 온도가 900 °C일 때 펠렛들을 백금plate에 담아 전기로에 넣어 이전의 실험을 통해 보고한 최적의 용융온도와 유지시간인 1120 °C에서 20분간 유지하였다. 유지 후 시료를 포정반응의 직상온도인 1000°C까지 급냉시킨 다음 950 °C까지의 서냉시간을 각각 0, 15, 40, 80시간동안 실시하였다. 다시 950 °C에서 상온까지 3시간정도에 걸쳐 냉각한 후 500°C 산소분위기하에서 12, 24, 48시간동안 최종적으로 열처리하였다.

서냉시간에 따른 미세조직변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 Y_2BaCuO_5 와 Ag첨가시편의 파단면을 관찰한 후 비교분석하였고 결정구조와 상생성을 조사하기 위해 X선회절분석을 실시하였다.

$YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 의 초기조성비와 Ag첨가량을 달리한 각각의 시편에 대해 전체피크강도에 대한 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 피크강도비를 계산하여 %값으로 나타내었다. 임계전류밀도는 직류전류원과 미세전압측정기(nanometer)를 이용하여 4단계법으로 측정하였다.

3. 결 과 및 고 찰

MPMG법으로 제조시 (Y_2BaCuO_5+L)영역에서 적절한 시간동안 유지한 후 제 2포정반응온도까지 급냉시킨 다음 용융성장을 위한 서냉시간이 초전도벌크의 결정구조 및 임계특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 서냉시간을 각각 15, 40, 80시간으로 달리한 시편의 X선회절패턴을 그림 1에 나타내었다.

서냉시간이 증가함에 따라 Y_2BaCuO_5 을 1:0.4로 첨가한 시편에서의 초전도상의 피크강도가 점점 강하게 나타남을 볼 수 있으며 이는 Y_2BaCuO_5 을 첨가해 줌으로써 제2포정반응에 의해 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 생성이 더욱 촉진되었음을 알 수 있고 또한 Y_2BaCuO_5 의 역할로 인해 33° 부근의 상전이를 보여주는 이중피크가 사라짐을 관찰할 수 있었다.

X선회절분석에서처럼 Y_2BaCuO_5 을 첨가한 시편의 주사전자현미경사진(그림 2, 3(b))을 보면 Y_2BaCuO_5 이 더욱더 침상으로 성장하고 조밀해지는 것을 볼 수 있으며 용이한 산소확산으로 정방정에서 사방정으로의 천이로 보이는 줄무늬를 관찰할 수 있었다.

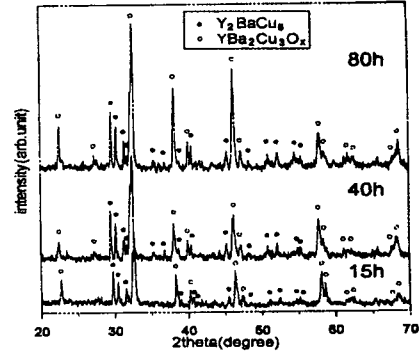


그림 1 서냉시간에 따른 X-ray 회절패턴 ($YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of superconducting bulk relied on the slow cooling time ($YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$)

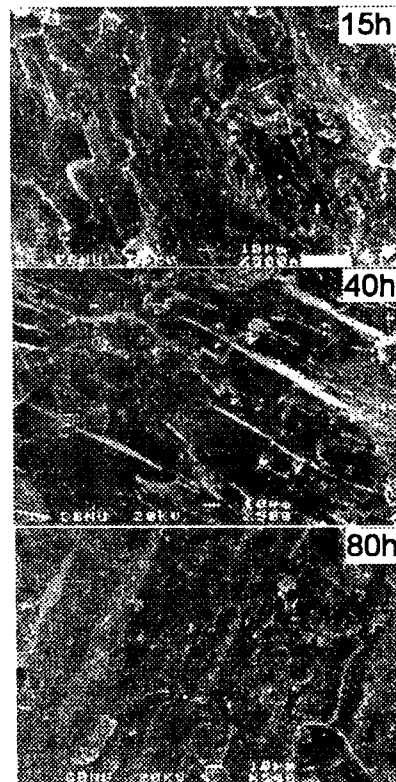


그림 2 서냉시간에 따른 초전도벌크 파단면의 주사전자현미경사진 ($YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$)

Fig. 2 SEM photographs of fracture surface of superconducting bulk dependent on slow cooling time ($YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$)

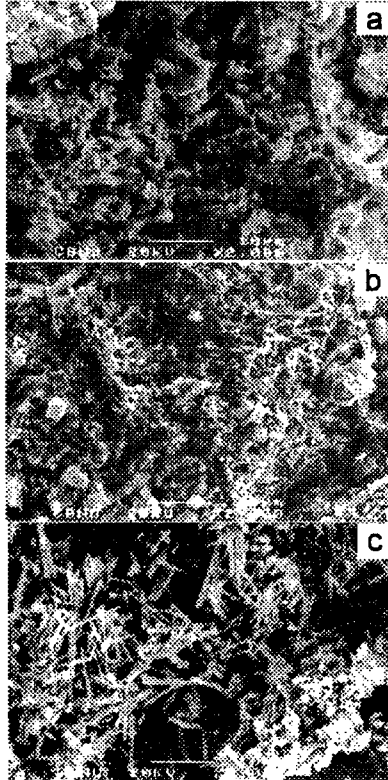


그림 3 40시간의 서냉시간시 초전도벌크 파단면의 주사전자현미경사진
(a) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.0$
(b) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$
(c) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$,
Ag addition amount : 20 wt%

Fig. 3 SEM photographs of fracture surface of superconducting bulk at the 40 hour slow cooling time
(a) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.0$
(b) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$
(c) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$,
Ag addition amount : 20 wt%

Y_2BaCuO_5 를 첨가하지 않은 순수한 $YBa_2Cu_3O_x$ 시편의 경우, 서냉시간이 증가함에 따라 액상과 Y_2BaCuO_5 의 불일치된 조성으로 인해 미반응한 것으로 보이는 Y_2BaCuO_5 입자들과 액상들을 관찰할 수 있었지만 80시간에서는 $YBa_2Cu_3O_x$ 생성으로 인한 Y_2BaCuO_5 와 액상의 감소로 부분적으로 생성된 공극들을 관찰할 수 있었다. 반면 Y_2BaCuO_5 를 1:0.4로 첨가한 시편(그림 2)에서는 15시간의 서냉시간의 경우 상전리로 보이는 무리가 부분적으로 분포된 것을 볼 수 있었고 40시간의 경우에는 더욱 뚜렷해지면서 80시간에서는 천이무늬수가 줄어들었고 희미해지는 것을 관찰할 수 있었는데 이는

용융후 성장시 서냉시간이 장시간이 되면 Y_2BaCuO_5 의 미세조직의 변화뿐 아니라 상전이를 위한 후열처리시간에도 영향을 주는 것으로 사료된다.

이를 관찰하기 위해 산소분위기하에서 같은 시간인 24시간의 후열처리 후 측정된 서냉시간별 임계전류밀도(그림 4)에서 대체로 40시간의 서냉시간에서 가장 큰 임계전류밀도를 보이지만 80시간의 경우, 상당한 저하를 보였는데 장시간의 서냉시간과 포정반응에 의한 $YBa_2Cu_3O_x$ 생성의 속도차로 완전하지 못한 $YBa_2Cu_3O_x$ 생성이 불충분한 산소공급이 되어 그 값이 저하되는 것으로 생각된다.

한편 Ag를 첨가한 서냉시간별 미세조직의 경우 40시간의 서냉시간시 침상으로 미세하게 성장한 Y_2BaCuO_5 를 볼 수 있었지만 80시간의 서냉시간에서는 Ag와 반응한 것으로 보이는 조대한 구상들을 관찰할 수 있는 것으로 보아 장시간의 서냉시간은 임계전류밀도의 저하요인이 되는 것을 확인할 수 있었다.

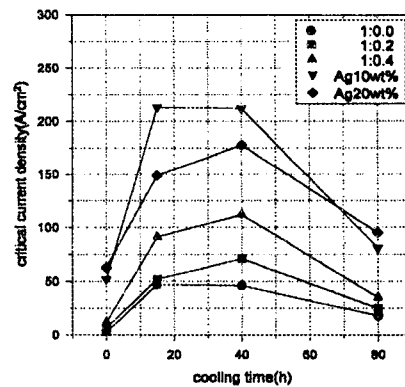


그림 4 서냉시간에 따른 임계전류밀도
Fig. 4 Critical current density of superconducting bulk resulted from the slow cooling time

4. 결 론

MPMG법을 이용하여 YBCO고온초전도벌크를 제작시 용융 후 서냉시간에 따른 Y_2BaCuO_5 의 형상과 분포 그리고 임계전류밀도에 미치는 영향을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1)서냉시간에 따른 임계전류밀도값은 산소분위기하에서 24시간열처리시 Y_2BaCuO_5 와 Ag를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편 모두에서 40시간이 최적의 서냉시간이었다.

결론적으로 MPMG법으로 Y계고온초전도 벌크제작시 산소분위기하에서 열처리시간과 함께 적정의 서냉시간이 임계전류밀도향상을 위해 중요함을 알 수 있었다.

- 참 고 문 헌 -

1. D. U. Gubser, et al., "Superconducting current

- leads of YBCO and Pb-BSCCO", *IEEE Trans. Mag.*, pp. 1854-1857, 1991. 3.
2. Yu. A. Bashkirov et al, "Current limiting Reactor Based on High t_c Superconductors", *IEEE Trans on Magnetics*, Vol. 27, pp.1089-1092, 1992.1.
 3. J. Azero, L. et al., "Current limiter Based on Melt processed YBCO bulk superconductors", *IEEE Trans. on Applied superconductivity*, Vol. 5, No.2, 1996. 6.
 4. J. R. Wang, et al., "bulk pinning force density of YBCO superconductors by powder Melting process", *Supercond. sci. Technol.*, pp.S336-S339, 1992.5.
 5. M. Murakami, "processing of bulk YBaCuO", *Supercond. sci. Technol.*, pp.185-202, 1992. 4.
 6. Kamel Salama and Dominic F Lee, "proccess in melt texturing of YBa₂Cu₃O_x Superconductor", *Supercond. sci. technol.* , pp.177-193, 1994.7.
 7. P. X. Zhang, et al., "The effect of annealing on stacking faults and J_c values of PMP processed YBCO", *Supercond. sci. Technol.*, pp.15-19, 1995. 1.
 8. P. Jacques, et al., "Critical assessment of the process of growth of a YBa₂Cu₃O_{7-x} layer on Y₂BaCuO₈", *Supercond. sci. Technol.*, pp.176-183, 1996. 9.
 9. M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, "Flux pinning by nonsuperconducting inclusions in melt-processed YBaCuO superconductors", *Cryogenics.*, pp.930-935, 1992.