

## YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>계 초전도체의 초소성 변형조건

김병철 · 조범래\* · 송진태\*

한국원자력연구소, \*한양대학교 공과대학 재료공학과

### Superplastic Deformation conditions of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Superconducting materials

Byung-Chul Kim, Beom-Rae Cho\* and Jin-Tae Song\*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon, Korea

\*Dept. of Materials Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea

**초 록** YBCO 산화물 초전도체의 초소성 변형에 대한 최적 변형조건을 파악하고자 800°C~930°C의 온도범위에서  $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 의 초기변형속도로 압축시험을 수행하였다. 변형속도 민감지수는  $m=0.50 \pm 0.01$ 로 나타났다. 이는 결정립계 미끄러짐을 주 변형기구로 하는 초소성임을 의미한다. 결정립크기에 따른 유동응력과의 관계는  $\sigma \propto d^{1/6}$ 의 지수함수식을 이루고 있으며 Nabarro-Herring 크립과 상응하는 격자확산이 확산경로임을 보였다. 초소성 변형에 대한 활성화에너지는  $Q=571 \pm 30 \text{ kJ/mole}$ 이었다. 본 실험온도 구간에서 압축 변형시 변형속도, 변형응력 및 결정립크기에 따른 고온 변형거동 관계식은  $\dot{\epsilon} = A \sigma^{2.00 \pm 0.04} d^{-1/6 \pm 0.3} \exp(-571 \pm 30 \text{ kJ/RT})$ 와 같이 유도되었다. 본 실험조건에서 최적 초소성 변형조건은 860°C 부근, 초기변형속도  $\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 이었다.

**Abstract** Compression tests were performed in order to derive the optimum deformation conditions of superplasticity in YBCO oxide superconductor at initial strain rate ranging from  $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  to  $1.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  at the test temperatures from 800°C to 930°C. The strain rate sensitivity exponent was  $0.50 \pm 0.01$ . This indicates that the high temperature deformation behavior of YBCO superconductor is superplasticity which resulted from the grain boundary sliding. The flow stress influence on grain size could be expressed by exponential relation as  $\sigma \propto d^{1/6}$  and it means that the elements diffuse through the lattice corresponding to Nabarro-Herring creep during the deformation. The activation energy for superplastic deformation was determined to be  $571 \pm 30 \text{ kJ/mole}$ . Under the compressive deformation conditions, the relationship on the strain rate, flow stress and grain size could be described by  $\dot{\epsilon} = A \sigma^{2.00 \pm 0.04} d^{-1/6 \pm 0.3} \exp(-571 \pm 30 \text{ kJ/RT})$ . From the experimental results the optimum deformation condition for superplasticity was temperature of 860°C and initial strain rate of  $\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

### 1. 서 론

Y-TZP나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 세라믹 재료에서 초소성 거동이 보고<sup>1)</sup>됨에 따라 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) 산화물 초전도체에서의 초소성 특성을 확인하고자 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 YBCO 산화물 초전도체의 고온 변형거동에 관한 연구는 표 1과 같으며 몇몇 연구자들<sup>2-8)</sup>이 고온 압축시험을 통하여 기계적 특성을 분석하고 고온 변형기구를 해석하고 있다. 그러나 대부분의 고온 변형거동이 결정립계 미끄러짐(grain boundary

sliding, GBS)을 주 변형기구<sup>12)</sup>로 하는 초소성 변형이 아닌 단순 크립변형으로써 작은 변형량에도 쉽게 파괴가 발행함을 보이고 있다. 그러나 최근에 J. Yun<sup>9-11)</sup> 등이 미세립 초소성(fine grain superplasticity)의 기본 요건인 미세 등축화한 초전도 분말을 이용하여 100% 이상의 초소성 변형을 얻음으로써 YBCO 초전도체에서도 초소성이 나타남을 확인하였다. 초소성은 고온에서 일어나는 현상으로써 미세 등축화한 결정립을 갖는 재료를 특정영역의 온도(T) 및 변형속도( $\dot{\epsilon}$ )로 변형시 GBS에 의한 큰 변형량을 보이며 이때 변형속도( $\dot{\epsilon}$ ), 변

Table 1. High temperature deformation characteristics in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 

Investigator	Initial grain size( $\mu\text{m}$ )	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Strain rate ( $\text{sec}^{-1}$ )	Strain rate sensitivity	Maximum strain	Activation energy(KJ/mole)	Deformation mechanism
Wakai[6]	~10	850~960	$10^{-6}$ ~ $10^{-4}$	0.4~0.5	~30%	1080	Intragranular
Stumberg[2]	20~100	870~980	$10^{-6}$ ~ $10^{-5}$	1.0	~10%	800[ $P(\text{O}_2)=10^5\text{pa}$ ] 600[ $P(\text{O}_2)=10^3\text{pa}$ ]	Diffusion+GBS
Yun[9]	~5*	775~875	$10^{-5}$ ~ $10^{-4}$	0.57	~100%		GBS
Yun[10]	~1	750~850	$10^{-5}$ ~ $10^{-4}$	0.5~0.56	~50%		Diffusion+GBS
Goretta[3]	7~70	850~980	$10^{-8}$ ~ $10^{-5}$	1.0	~20%	970[ $P(\text{O}_2) : 10^5\text{pa}$ ] 650[ $P(\text{O}_2) : 10^3\text{pa}$ ]	Diffusional creep
Bussod[4]	~20	750~950 800~875	$10^{-6}$ ~ $10^{-4}$ ~ $10^{-4}$	0.4 0.8	~70%	201 1200(>870 $^{\circ}\text{C}$ ) 560(<870 $^{\circ}\text{C}$ )	Diffusional creep
Kaibyshev[7]		900~950	~ $10^{-4}$	>0.3	~30%		Dynamic recrystallization
Hendrix[8]	~13 ~20**	800~950	$10^{-6}$ ~ $10^{-3}$ $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$	>0.3 <0.3	~15% ~15%		
Kim[11]	~1.5	890~930	$10^{-6}$ ~ $10^{-3}$	~0.46	~126%	580	GBS

GBS : Grain boundary sliding

\* : YBCO+25Vol. % Ag

\*\* : YBCO+20Vol. % Ag

형응력( $\sigma$ ) 및 변형에 대한 활성화에너지(Q)와의 관계는 다음과 같은 관계식으로 표시가 된다.

$$\dot{\epsilon} (\text{sec}^{-1}) = A\sigma^n/d^p \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

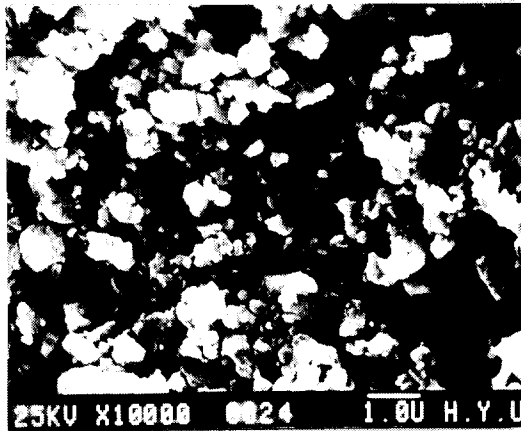
여기서, A는 상수, d는 결정립도, n, p는 응력지수 및 결정립도지수, Q는 활성화에너지이며 변형속도민감지수(m)는 응력지수(n)의 역수이다. 따라서 초소성을 YBCO 초전도체의 가공, 예를들어 선재화에 응용하기 위해서는 식(1)에서 알 수 있는 바와같이 재료의 미세조직 제어와 변형온도, 변형속도 등의 변형 변수로부터 최적의 초소성 변형조건을 확립하여야만 한다. 그러나 현재까지 YBCO 초전도체의 경우 변형조건 및 변형기구 등에 대한 체계적인 연구가 아직 이루어지지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 YBCO 초전도체의 미세 등축화한 초전도 분말을 합성<sup>11)</sup>하여 소결체를 만든후 고온 압축시험을 통하여 초소성 변형거동에 대한 체계적인 분석을 수행하고 최적의 초소성 변형조건을 도출하고자 하였다. 아울러 고온 압축시험에서 구한 결정립도지수, 변형속도 민감지수, 응력지수 및 변형에 대한 활성화에너지 등으로부터 고온 변형고동

관계식을 유도하였다.

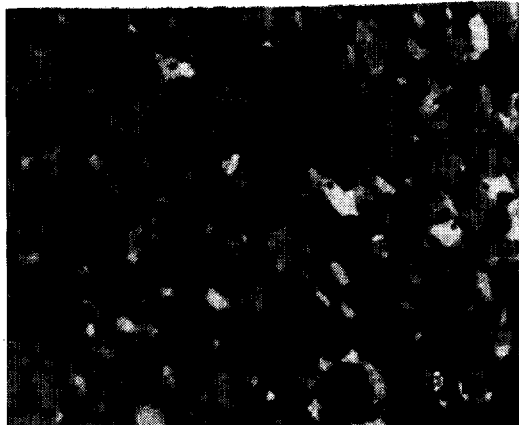
## 2. 실험방법

미세하고 등축상을 갖는 YBCO 초전도 분말 제조는 metal-alkoxide 법을 이용하였다. 출발물질은  $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 몰비가 1:2:3이 되도록 칭량하여  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  (1-butanol)에 용해하였다. 이 용액을 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48hr동안 교반하여 합성한 후 YBCO 분말은 810 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10hr 하소후 5hr동안 분쇄하였다. 고온 압축 시험에서 사용할 시편은 높이 9mm, 직경 5mm의 초경다이에서 300MPa의 압력으로 성형후 성형체를 925 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48hr 동안 산소분위기에서 소결하였다. 그림 1은 metal-alkoxide법으로 합성한 YBCO분말(a)와 소결체(b)의 주사전자현미경 및 편광현미경 사진으로써 분말과 소결체의 평균입도가, 각각 약 0.5 $\mu\text{m}$  미만과 1.5 $\mu\text{m}$  정도의 균일한 구형태의 입자들로 구성되었다. 소결체의 겉보기밀도는 이론밀도의 약 90% 정도였다. YBCO 초전도체의 고온 변형시 결정립도와 변형응력과의 관계를 분석하고자 동일한 소결온도에서 결정립크기가 약 2.4 $\mu\text{m}$ , 5.8 $\mu\text{m}$ 인 소결체를 각각 준비하였다.

압축 변형시험은 그림 2와 같이 Instron type testing machine(4505)을 사용하여 일정한 cross-head speed하의 공기중에서 800°C ~ 930°C의 온도범위와 초기변형속도  $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 으로 압축시험을 수행하였다. 고온 압축시험시 시편과 load와의 반응을 피하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>칩을 사이에 끼웠다. 결정립도 지수(p)는  $\log\sigma - \log d (\dot{\epsilon}_{const})$ 로부터 구하였다. 초소성 변형에서 응력( $\sigma$ )과 변형속도( $\dot{\epsilon}$ )와의 관계는  $\sigma = A\dot{\epsilon}^m$  (m: 변형속도 민감지수)으로써 표시할 수 있으며 본 실험에서 m 값은 변형속도변화시험(strain rate change test)을 이용하여 변형량  $\epsilon = -0.2$ 까지 초기 변형시킨 후 변형속도를 2배로 증가시키면서 응력변화를 측정한다. 후  $m = \{\ln(\sigma_1/\sigma_2)\} / \{\ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)\}$  (단,  $\sigma_1, \sigma_2$ : 변형속도 변화전·후의 응력,  $\dot{\epsilon}_1,$

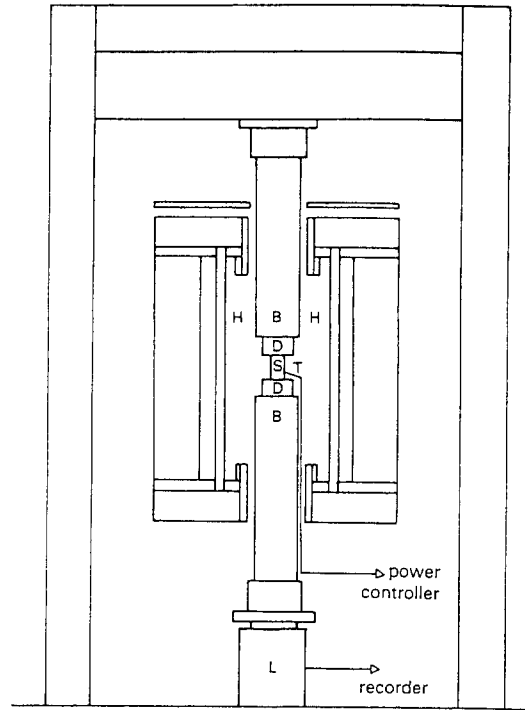


(a)



(b)

Fig. 1. SEM and Optical micrographs of (a) calcined YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> powder and (b) as-sintered sample



H : Heater B : SiC rod D : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> plate  
S : Specimen T : Thermocouple L : Load cell

Fig. 2 Schematic illustration of an apparatus for the high temperature compressive test used

$\dot{\epsilon}_2$ 는 변화된 변형속도)의 관계식 으로부터 구하였다. 또한 활성화에너지는 압축시험 후 얻은  $\sigma - \epsilon$  곡선으로부터 구한 값을 식(1)을 이용하여 활성화에너지 값을 구하였다. 변형전·후의 YBCO 미세조직은 편광현미경 및 SEM으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 결정립도지수

그림 3은 YBCO 소결체의 평균 결정립도가 각각 1.5 $\mu\text{m}$ , 2.4 $\mu\text{m}$ , 및 5.8 $\mu\text{m}$ 인 시편을 860°C에서 초기 변형속도  $5.0 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로  $\epsilon = -0.2$ 까지 압축변형 후의  $\sigma - \epsilon$  곡선이다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 결정립이 미세할수록 변형에 대한 유동응력(flow stress)이 낮아졌다. 일반적으로 고온변형시 결정립크기(d)가 변형응력( $\sigma$ )에 미치는 영향에 대한 상관관계는

$\sigma \propto d^p$  ( $p$ : 결정립도지수)의 관계를 이루고 있으므로 본 YBCO의 경우 그림 4의 기울기로부터 결정립도지수를 구하면  $p=1.8 \pm 0.3$ 가 된다.  $Al_2O_3$ 나 TZP등 대부분의 세라믹재료의 초소성 변형에서  $p$ 는 1.5~3.0을 보이고 있으며  $p=2$ 일때는 변형시 공공확산이 Nabarro-Herring 크립<sup>13)</sup>과 상응하는 격자확산을 주 확산경로로 하고  $p=3$ 에서는 Coble 크립<sup>14)</sup>기구인 입계확산에 지배된다. 이것을 고려할때 본 실험에서 얻어진  $p$ 값은 입계확산에 의한것보다 격자확산이 주 확산경로라는 것을 추정하게 하며 또  $p \geq 1$  이므로 YBCO 결정립의 입계가 고온 변형거동의 중요한 요소<sup>15)</sup>로 작용하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Goretta<sup>3)</sup>등은 950°C의 YBCO 크립시험에서 Coble크립에 상응하는 결정립도지수  $p=2.8 \pm 0.6$ 을 보이고 있는데 이러한  $p$ 값의 차이는 다음과같은 요인에 기인하리라 사려된다<sup>16)</sup>. 즉, 본 실험의 YBCO 결정립은 거의 등축상 형태이나 Goretta등이 크립시험에 사용한 YBCO 결정립은 7~70 $\mu m$  정도의 크기를 갖는 매우 조대하고 길쭉한 형상의 결정립을 이루고 있기 때문에 변형중 cavity 같은 크립손상이 결정립계에 발생하기 쉽고 결정립계에 cavity같은 crack이 존재하게 되면 결정립계를 따라 산소이온등의 확산이 더욱 빠르게 일어날 뿐만 아니라 이들의 실험온도인 950°C에서는  $BaCuO_2-CuO$  또는  $BaCO_3$  등과 같은 액상이 결정립계나 결정립내에 존재함으로써 액상에 의한 확산의 가속화가 발생<sup>17)</sup>되는등, 이러한 확산조건과 시편의 결정립 크기와 형상등의 차이에 기인한 것이라고 본다.

3.2 변형속도 민감지수

YBCO 소결체를 800~930°C 온도구간에서  $1.0 \times 10^{-3} s^{-1} \sim 1.0^{-7} s^{-1}$ 의 초기 변형속도로 압축 변형시킨후  $\sigma-\dot{\epsilon}$ 의 관계를 log plot하면 그림 5와 같다. 그림에서 나타남바와 같이 변형속도 민감지수( $m$ )는 변형온도와 변형속도에 따라 변하고 있으며 보통 이  $m$ 값이  $0.3 < m < 1.0$ 을 보일때 초소성 변형거동으로 간주하며 특히  $m \approx 0.5$ 일 때 GBS에 의한 초소성이라 보고되고 있다<sup>18)</sup>. 그림 5로부터  $m \geq 0.3$ 의 구간을 나타내는 변형조건을 선정하여 변형속도변화시험으로  $m$ 을 구하면 그림 6과 같다. 그림

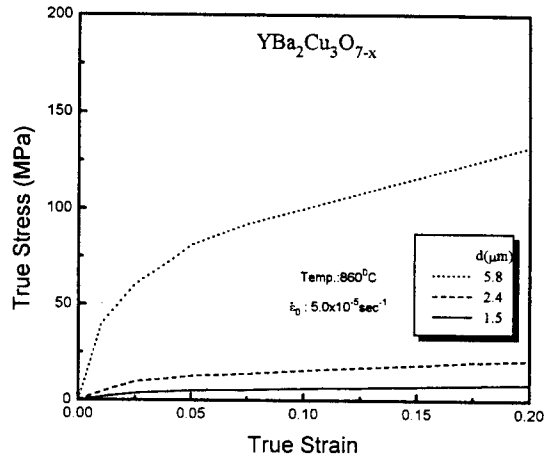


Fig. 3 The stress-strain curves of YBCO with different initial grain size at 860°C and  $\dot{\epsilon}_0 = 5.0 \times 10^{-5} s^{-1}$

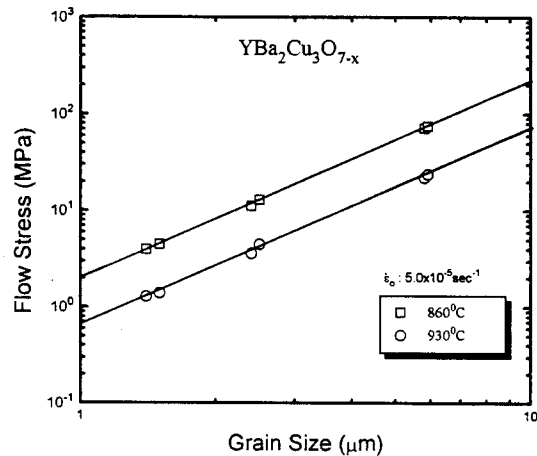


Fig. 4 Logarithmic plots of flow stress vs. grain size

의 기울기로부터  $m$ 값을 구하면  $m=0.50 \pm 0.1$ 이 얻어지며 이 값으로부터 YBCO의 고온 변형거동이 초소성이라 여겨진다. 한편, 표 1의 연구결과는 대부분이  $0.3 < m \leq 1.0$ 을 나타내고 있어 초소성 변형이라 생각할 수 있으나 단순히 높은  $m$ 값 만으로 초소성을 논하기는 곤란하다. 왜냐하면, 초소성 변형과 확산에 의한 고온 크립변형과의 가장 큰 차이점은 크립의 경우 전체 변형량중 GBS에 의한 변형 기여도가 매우 낮은 반면 초소성은 GBS에 의한 변형이 전체 변형량의 50~80%로써 주 변형기구인 GBS의 기여도가 매우 크다는 점이다<sup>19)</sup>. 또한 변형량에 있어서도 세라믹재료의 초소성으로 간주할 수 있는 최소 변형량은 50%이

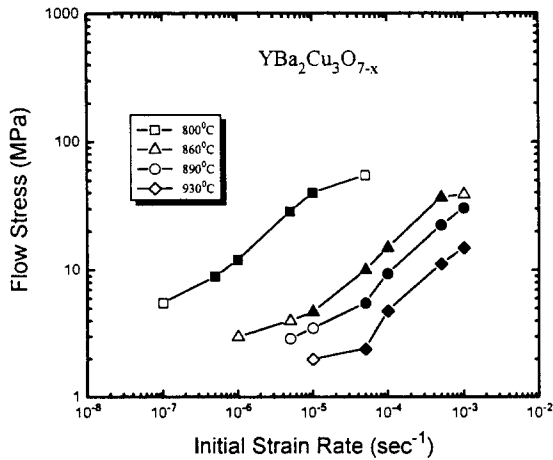


Fig. 5 The flow stress as a function of strain rate for YBCO at 800°C, 860°C, 890°C and 930°C. (solid symbols :  $m > 0.3$ )

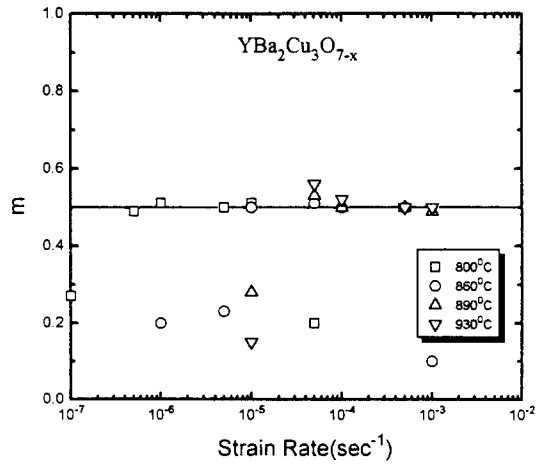


Fig. 7 Strain rate sensitivity exponent as a function of strain rate for YBCO at the temperatures from 800°C to 930°C.

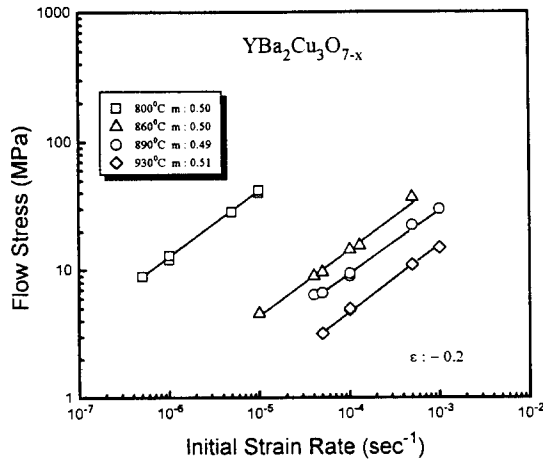


Fig. 6 The log-log plot of flow stress and strain rate in YBCO at the temperatures from 800°C to 930°C.

상 균열 생성없이 변형이 가능하여야 한다는 것이다<sup>20)</sup>. 따라서 표 1에서 Stumberg등<sup>2-5)</sup>의 연구결과는 대부분 높은  $m$ 값을 보이고는 있지만 20% 미만의 적은 변형량에도 파괴가 일어났을 뿐만 아니라 그들이 실험에 사용한 YBCO 소결체의 결정립 크기가  $20\mu\text{m}$  이상의 길쭉한 결정립 형상을 이루고 있음을 고려해 볼때 GBS에 의한 변형은 기대하기가 어렵기 때문에 이들의 YBCO 초전도체의 고온 변형 특성은 초소성이 아닌 단순 크립변형이라 여겨진다. 그러나 Yun<sup>9, 10)</sup> 등은 YBCO와 YBCO/Ag 복합체의 결정립 크기가  $5\mu\text{m}$  이하

이고 등축상을 갖는 시편으로 압축실험하여  $m=0.5\sim 0.57$ 과 50%이상의 변형을 보여주고 있으므로 이 경우  $m$ 값과 변형량으로 볼때 그들의 해석에서와 같이 초소성이라 여겨진다.

본 연구결과와 표 1의 Yun등의 연구결과<sup>9-11)</sup>에서 알수 있는바와 같이 변형전의 YBCO 소결체의 결정립 크기가 최소  $5\mu\text{m}$  이하로 작고 또한 등축상의 형태를 이루고 있어야만 초소성이 발생되어 균열없이 큰 변형을 얻을 수 있음이 분명해진다. 초소성은 그림 5와 같이 특정한 변형온도 및 변형속도에서만 초소성이 일어나는 변형조건이 존재하고 있음을 알수 있는데 본 YBCO 초전도체의 고온 변형시험 결과 초소성이 발생 가능한 변형조건은 그림 7과 같다. 즉 800°C의 낮은 변형온도에서는 초소성이 발생 가능한 변형조건은 그림 7과 같다. 그림에서 800°C의 낮은 변형온도에서는 초기 변형속도가  $\leq \sim 10^{-6}\text{sec}^{-1}$ 인 구간, 즉, 느린 변형속도에서만  $m \geq 0.5$ 를 보이고 있는 반면 변형온도가 상승할수록 빠른 변형속도에서도 GBS에 의한 초소성인  $m \geq 0.5$ 가 가능함을 알수 있다. 따라서 현재 관심의 초점이 되고있는 고온 초전도체인 YBCO 산화물을 장차 초소성을 이용 선재화로 가공하는 기술이 개발된다 하면 그 가공조건은 본 연구의 변형조건인  $860^\circ\text{C} \sim 890^\circ\text{C}$ ,  $5.0 \times 10^{-5}\text{sec}^{-1} \sim 5.0 \times 10^{-4}$  구간이 될 것이며 낮은 가공온도와 빠른 변형속도에서 가공하는것이 가장 경제

적이고 이상적일 것이므로 최적 초소성 변형 조건은 860°C 부근의 온도와 초기 변형 속도  $\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$  정도라 사려된다. 물론 YBCO 초전도체의 결정립을 본 실험에서 사용한 결정립 크기 보다 더 작은 submicron 크기로 낮출 수 있다면 본 연구결과 보다 더 낮은 온도와 빠른 변형 속도에서도 초소성 가공이 기대될 수 있을 것이다.

### 3.3 초소성 변형에 대한 활성화 에너지

초소성 변형의 온도 의존성은 활성화 에너지  $Q$ 로 나타낼 수 있으며  $Q$ 를 구하여 변형시의 확산 속도 지배인자를 추정할 수 있다. 그림 8

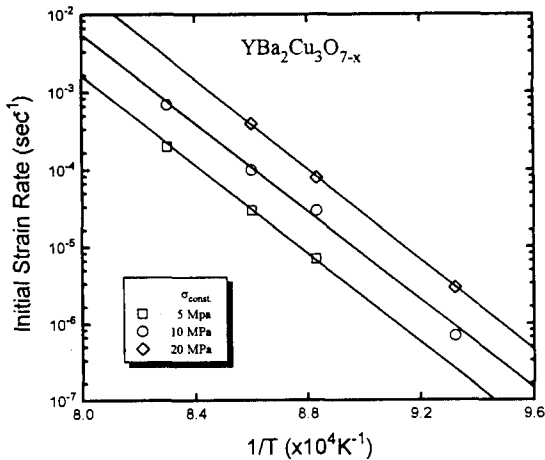


Fig. 8 Strain rate vs. the reciprocal of temperature for YBCO at stresses of 5, 10 and 20 MPa.

은 변형 속도와 변형 온도의 역수를 log plot한 도표로서 그림의 기울기로부터 계산한 초소성 변형의 활성화 에너지는  $Q=571 \pm 30 \text{ kJ/mole}$ 로 나타났다. 이 값은 표 1의 850°C ~ 980°C에서  $\text{O}_2$  분압  $10^3 \text{ pa}$ 의 조건 하에서 Stumberg<sup>2)</sup>와 Goretta<sup>3)</sup> 등이 얻은 활성화 에너지 값 600 ~ 650 kJ/mole, 그리고 Reyes-More<sup>5)</sup> 등의 560 kJ/mole (< 870°C)과 유사한 값을 나타내고 있다. 그러나 Yun<sup>10)</sup>, Wakai<sup>6)</sup> 및 Reyes-More<sup>5)</sup> 등 (> 870°C)의 연구에서 구한  $Q \geq 1000 \text{ kJ/mole}$  이상과 비교할 때 큰 차이를 보였다. 이와같이 연구자들의 연구결과에 따라 각기 다르게 나타난  $Q$  값의 차이는 여러가지 요인이 있으리라 생각하나 근본적으로는 각 실험에 사용한 시편의 차이에 기인하리라 여겨진다. 즉, 층상

의 산소 결손형 perovskite 구조를 갖는 YBCO 초전도체에서는 확산이 anisotropic<sup>16, 17)</sup> 하게 일어나게 되고 각각의 결정립 형상, 변형에 의한 결정내외 결정립계의 균열 생성 및 결정의 순도 등에 따라 확산 속도 지배인자가 달라지게 되므로 활성화 에너지 값의 차이가 발생할 수 밖에 없다고 본다. 이 활성화 에너지는 변형시 확산 속도 지배인자를 반영하므로<sup>21)</sup> 본 연구에서 얻은 활성화 에너지  $Q=571 \pm 30 \text{ kJ/mole}$ 을 이용하여 확산 속도 지배인소를 추정하고자 YBCO 초전도체의 각 확산원소들에 대한 활성화 에너지를 850°C에서 구한 Chen<sup>22)</sup> 등의 연구결과인 표 2를 이용하였다. 표 2에서 나타난바와 같이 음이온인 산소는 100 kJ/mole 미만으로 본 연구의  $Q$  값보다 매우 낮기 때문에 확산 지배인소로 볼 수 없으므로 YBCO 초전도체의 초소성 변형은 Y, Ba 및 Cu 등의 양이온 확산에 지배되고 있음을 추정할 수 있다. 이에 대하여 표 1에서 나타난 것과 같이 본 연구결과와 유사한  $Q$  값을 보인 Goretta<sup>3)</sup> 등은 양이온들 중 확산 지배인소로써 Y 또는 Ba 양이온을 확산 지배인자로 설명하고 있다. 즉, 그들의 연구결과에서는 고온 변형시 얻은 결정립도지수가  $p=2.8 \pm 0.6$ 로써 확산이 임계 확산에 지배되기 때문에 Y 및 Ba 양이온은 표 2에서 나타난 활성화 에너지보다도 낮은 활성화 에너지로서 확산이 가능하다고 설명하고 있다. 또한 Reyes-More<sup>5)</sup> 등은 그들이 실험적으로 얻은 활성화 에너지 값  $Q=560 \text{ kJ/mole}$ 의 경우 각 양이온들 중 이온 반경 (Ba=1.61 Å, Y=1.02 Å, Cu=0.73 Å)이 가장 큰 Ba 양이온이 확산 속도 지배인소로 작용하고 있으며 이때 층상 perovskite 구조내의 산소 결손층인 [Cu-1]층이 주 확산 경로가

Table 2. Activation energies for diffusion of components in bulk  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Tracer	$Q$ (KJ/mole)	$P(\text{O}_2)$ dependence
O	$93.5 \pm 2.9$	No effect
Cu	$256 \pm 4$	Negative
Ba	$890 \pm 125$	No effect
Y	$1000 \pm 200$	Unknown
Sintering	$190 \pm 30$	Negative
Creep	$970 \pm 130$	Negative

되고 또한 결정립계를 따라 추가적인 확산이 동반되어 낮은 활성화에너지를 보인다고 설명하고 있다. 따라서 본 연구에서 얻은  $Q=571 \pm 30 \text{ kJ/mole}$ 로서는 상기의 Reyes-Morel 등의 연구결과를 고려해 볼 때 Y양이온 보다는 낮은 활성화에너지를 갖는 Ba 양이온이 초소성 변형시 확산속도 지배인자로 작용하였으리라 추정된다.

이상과 같이 기계적시험에 의해 측정된 물리적 변형변수들을 종합해 볼 때  $800^\circ\text{C} \sim 930^\circ\text{C}$  온도구간과 초기 변형속도  $1.0 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 에서 일어난 YBCO 초전도체의 초소성 변형에 있어서 변형속도, 변형응력 및 결정립 크기에 따른 고온 변형거동 관계식은 다음과 같이 유도되었다.

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^{2.00 \pm 0.04} d^{-1.5 \pm 0.3} \exp(-571 \pm 30 \text{ kJ} / \text{RT})$$

#### 4. 결 론

YBCO 산화물 초전도체의 초소성 변형에 대한 최적 변형조건을 파악하고자  $800^\circ\text{C} \sim 930^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서  $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 의 초기 변형속도로 압축시험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 재료의 초소성 여부를 판단하는 변형속도 민감지수는  $m=0.50 \pm 0.1$ 로 나타났으며 이는 결정립계 미끄러짐을 변형기구로 하는 초소성임을 의미한다. YBCO 결정립 크기에 따른 유동응력의 관계는  $\sigma \propto d^{1.8 \pm 0.3}$ 의 지수함수식을 이루고 있으며 이 결정립도지수  $p=1.8 \pm 0.3$ 은 Nabarro-Herring 크립과 상응하는 격자확산이 확산경로임을 보였다. 초소성 변형에 대한 활성화에너지 (Q)는  $571 \pm 30 \text{ kJ/mole}$ 이었으며 초소성 변형시 확산속도 지배인소는 Ba 양이온으로 추정되었다. 본 실험온도 구간에서 압축 변형시 변형속도, 변형응력 및 결정립크기에 따른 고온 변형거동 관계식은  $\dot{\epsilon} = A \sigma^{2.00 \pm 0.04} d^{-1.5 \pm 0.3} \exp(-571 \pm 30 \text{ kJ/RT})$ 와 같이 유도되었으며 본 실험조건에서 최적 초소성 변형조건은  $860^\circ\text{C}$  부근, 초기 변형속도  $\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 이었다.

#### 참 고 문 헌

1. F. Wakai, S.Sakaguchi and Y. Matsuno, Adv. Ceram. Mater., 1(1986)259
2. A.W.von Stumberg, N.Chen and K.C. Goretta, J.Appl. Phys., 66(5), (1989) 2079
3. K.C.Goretta, J.L.Routbort, A.C.Biondo, Y. Gao, A.R.de Arellano-Lopez and A. Dominguez-Rodriguez, J.Mater. Res. 5 (12), (1990) 2766
4. G.Bussod, A.Pechenik, C.T.Chu. and B. Dunn, J.Am.Ceram. Soc., 71(1)(1989) 137
5. P.E.Reyes-Morel, X.Wu and I.W.chen, Ceram, Supercond.II, J. Am. Ceram. Soc., (1988) 590
6. Y.Kodama and F.Wakai, Adv.in Supercond.II, Spring-Verlag(1990) 113
7. O.A.Kaibyshev, R.M. Imaev, and M.F. Imaev, Sov. Phys. Dokl. 34(4)(1989)75
8. B.C.Hendrix, T.Abe, J.C.Borofka, P.C. Wang and J.K.Tien, J.Am.Ceram.Soc. 76(4), (1993) 1008
9. J.Yun, M.P.Harmer, Y.T.Chou and O.P. Arora, Superplasticity in Adv. Mater. (Jpn. Soc. for Research on Superplasticity) (1991) 275
10. J.Yun, M.P.Harmer and Y.T.chou, Scripta Metallurgica et Materialia, 29 (1993) 267
11. B.C. Kim, J.T.Kim and J.T.Song, J. Mater. Sci., to be published
12. M.F.Ashby and R.A.Verrall, Acta. Metall. 21(1973) 149
13. C. Herring, J. Appl. Phys., 21(1950) 437
14. R.L. Coble, J. Appl. Phys., 34(1963) 1679
15. W.R. Cannon and T.G. Langdon, J. Mater. Sci., 18 (1983) 1
16. N. Chen, S.J. Rothman, and J.L.Routbort, J. Appl. Phys. 68, (1990) 2523
17. S.J.Rothman, J.L.Routbort, J.-Z.Liu, J.W. Downey, L.J. Thompson, Y. Fang and D. Shi, Defect and diffusion Forum, Vol. 75 (1991) 57
18. J.W. Edington, K.N. Melton and C.P.Cutler, Prog. in Mater. Sci, 21(2)(1976) 61
19. F. Wakai, H. Kato and S.Skaguchi, Jpn. J. Ceram, Soc., 94(9)(1986) 1017
20. W.J. Kim, J. Wolfenstine and O.D. Sherby, Acta Metall, Mater., 39(1991) 199
21. M.Jimenez-Melendo, A.Dominquez-Rodriguez,

- J.Castaing and R.Marquez, *Scr. Metall.*, 20, (1986) 739
22. N. Chen, S.J. Rothman, J.L. Routbort and K.C. Goretta, *J. Mater. Res.*, 7(9), (1992) 2308