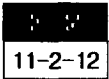


용융온도와 유지시간이 용융법으로 제작한 고온초전도체의 임계특성에 미치는 영향



The Effects of Melting Temperature and Holding Time on Critical Characteristics of HTSC Fabricated by Melting Method

임성훈*, 한태희*, 박경국*, 임성우*, 조동언*, 한병성*

(Sung-Hun Lim, Tae-Hee Han, Kyung-Kuk Park, Seong-Woo Yim, Dong-Eon Cho, Byoung-Sung Han)

Abstracts

The effects of melting temperature and holding time on the critical current density(J_c) of $YBa_2Cu_3O_x$ based superconducting bulk fabricated by MPMG process were investigated. The amount of the formed Y_2BaCuO_5 phases increased with the melting temperature. However, the value of critical current density was highest at 1120 °C. With this proper melting temperature, the effect of holding time on the critical characteristics was also investigated. In the case of Ag addition, the volume of the formed Y_2BaCuO_5 phase when the amount of Ag addition was 10 wt% and 20 wt% was observed to be highest at 20 minute and 40 minute respectively. But in the specimen without Ag, volume of Y_2BaCuO_5 phase increased as the holding time increased. The proper melting temperature and the holding time obtained were 1120 °C and 20 minute. The long holding time was not effective for the J_c improvement as well as the formation of Y_2BaCuO_5 .

Key words(중요용어) : MPMG(melt powdered melt growth), HTSC(high-temperature-superconductor), Melting temperature, EPMA(electron probe microanalysis), Holding time, Critical current density, Critical characteristics

1. 서 론

1987년 저가인 액체질소를 사용하여 초전도현상을 유지할 수 있는 전이온도 77 K이상의 고온초전도체의 발견이후 지금까지 많은 특성연구와 함께 응용을 위한 노력이 진행되어 왔다. 응용할 수 있는 특성으로 고자장 무저항상태에서 큰 전류를 흘릴 수 있는 것과 외부 자장에 의해 부상할 수 있는 자기부상특성을 들 수 있다. 이러한 특성을 가진 고온 초전도체를 실생활에 실용화하기 위한 가공기술개발로 선재, 벌크, 박막형태로 제조가 가능하게 되었다.

그러나 선재형태로 가공할 경우 인발이나 가압, 롤링작업과 같은 가공특성 때문에 임계전류밀도는

응용할 수 있을 만큼 큰 값을 나타내지만 통상적인 고상반응법으로 제조한 벌크형태의 경우에는 초전도상의 불균성, 입계간의 접합성, 상전이시 발생되는 미세균열 등 여러 원인으로 인해 낮은 임계전류밀도를 갖게 되고 그 중에서 결정립 간의 약결합이 가장 큰 원인으로 보고 되고 있다.^[1-2]

이와 같은 약결합으로 인한 bulk형태의 고온초전도체 응용을 위한 어려움을 극복하기 위해 MTG(Melt-Textured-Growth), QMG(Quench-Melt-Growth), MPMG(Melt-Powder-Melt-Growth)등과 같은벌크제조기술이 개발되었다.^[3-5]

이들 제조방법들은 액상소결을 이용하는 것이 특징으로 이들 방법으로 제조된 초전도체는 비교적 커다란 초전도 결정립을 포함하며 이 초전도상 내

* : 전북대학교 전기공학과

(전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14, Fax:0652-71-0918

E-mail: hbs@moak.chonbuk.ac.kr)

1997년 9월 23일 접수, 1997년 12월 26일 심사완료.

부에는 비초전도물질인 Y_2BaCuO_5 가 미세하게 분포하게 된다. 그래서 초전도입자의 크기와 초전도상내에 포획된 비초전도상 Y_2BaCuO_5 의 분포를 제어해줌으로서 임계전류밀도를 보다 크게 향상시킬 수 있게 되어 벌크의 용융가능성을 가속화할 수 있게 되었다.^[6,7] MPMG공정을 통한 J_c 와 자화특성의 향상은 Y_2BaCuO_5 첨가로 미세조직의 균질화와 Y_2BaCuO_5 입자주변에 형성되는 flux pinning center로 작용하는 미세결합의 생성에 의해 기대할 수 있다. 또한 flux pinning을 향상시키기 위해서는 $YBa_2Cu_3O_x$ 내에 Y_2BaCuO_5 입자를 미세하게 분포시키는 것과 더불어 입자의 형상 및 분포의 제어도 중요하다.^[8-10]

또한 PtO_2 나 CeO_2 와 같은 제2상물질의 첨가로 Y_2BaCuO_5 의 입자형상의 변화나 입자성장을 제어할 수 있다는 보고^[9]가 있지만 Y_2BaCuO_5 의 입자성장이나 Y_2BaCuO_5 의 모양이 되는 Y_2O_3 입자와 관련된 적절한 서냉시간이나, 액상과 Y_2BaCuO_5 영역에서 용융온도 및 유지시간의 변화와 같은 열처리공정을 변화시키는 방법에 대한 연구는 이루어지지 않고 있다.

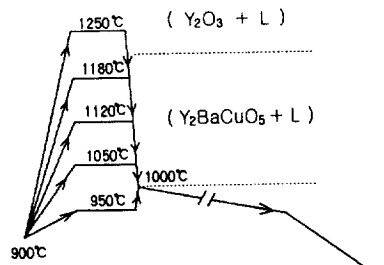
따라서 본 연구에서는 MPMG공정단계의 ($Y_2BaCuO_5 + L$)영역에서 용융온도와 유지시간을 달리했을 때 임계전류밀도 및 Y_2BaCuO_5 의 형성에 미치는 영향을 SEM, XRD, J_c 측정을 통해 고찰함으로써 MPMG공정시 적절한 용융온도와 유지시간을 확립하고자 한다.

2. 실험 방법

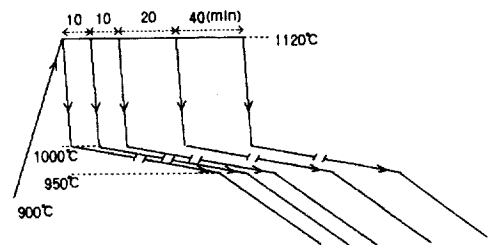
실험을 위해 준비된 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말은 99.99%의 순도를 갖는 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말로서 초기조성으로 $YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 상의 비가 1:0.0, 1:0.2, 1:0.4가 되도록 각각 칭량하였다. 칭량한 각 시료를 알루미늄아막자사발에 아세톤을 용매로 하여 균일하게 혼합한 후 건조시켜 알루미늄아 도가니에 넣어 910 °C에서 36시간 동안 하소처리하였다. 하소한 분말을 다시 분쇄하여 백금도가니에 넣고 40분간 1410 °C에서 가열을 실시하였고 즉시 노에서 꺼내어 구리판에 급랭하였다. 용융급랭한 시료를 분쇄한 후 #230인 표준망체를 통과시켜 시료를 미세화하였다. 또한 Ag첨가효과를 관찰하기 위해 10 wt%, 20 wt%비율의 AgO분말을 $YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 상의 비가 1:0.4인 시료에 첨가하였고 이들 시료를 1g씩 칭량한 후 가압하여 $2 \times 3 \times 30$ [mm³]크기의 샘플을 만들었다.

$YBaCuO$ 상태의 (Y_2BaCuO_5+L)영역에서 용융온도에 따른 미세조직과 임계특성을 조사하기 위해 전기로의 온도가 900 °C일 때 시편을 백금도가니에 담아 그림 1(a)와 같이 각 용융온도에서 20분간 유지하였다. 유지한 시편을 포징반응의 직상온도인 1000 °C까지 급냉시킨 후 950 °C까지 용융성장을 위해 적절한 서냉시간인 40시간동안 서냉시켰다. 마지막으로 상전이를 위해 500 °C 산소분위기 하에서 최종적으로 열처리하였다.

X선회절분석과 SEM, EPMA, J_c 측정을 통해 MPMG 제조시 적절한 용융온도를 설정하였다. 설정된 용융온도에서 각각 0, 10, 20, 40, 80 분씩 유지한 후 위에서의 동일한 공정으로 열처리를 실시하였다(그림 1(b)).



(a) 용융온도에 따른 열처리곡선



(b) 1120 °C 용융온도에서 유지시간에 따른 열처리곡선

그림 1. MPMG공정중 용융온도와 유지시간에 따른 열처리곡선의 개략도

Fig. 1. The Schematic illustration of the thermal treatment

(a)thermal treatment curves with various melting temperatures

(b)thermal treatment curves with various holding times

각각의 유지온도와 유지시간에 따른 미세조직을 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 시편의 과단면의 변화를 관찰하였으며 X선회절분석을 통해 상생성과 Y_2BaCuO_5 의 전체체적비를 계산하였다. 이들 상생성과 미세조직에 따른 임계특성은 4단자법을 이용한 J_c 측정을 통해 조사하였으며 시편준비 및 실험방법의 개략도를 그림 2에 나타내었다.

와 유지시간이 임계특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 먼저 용융온도에 따른 X선회절패턴을 그림 3에 나타내었다.

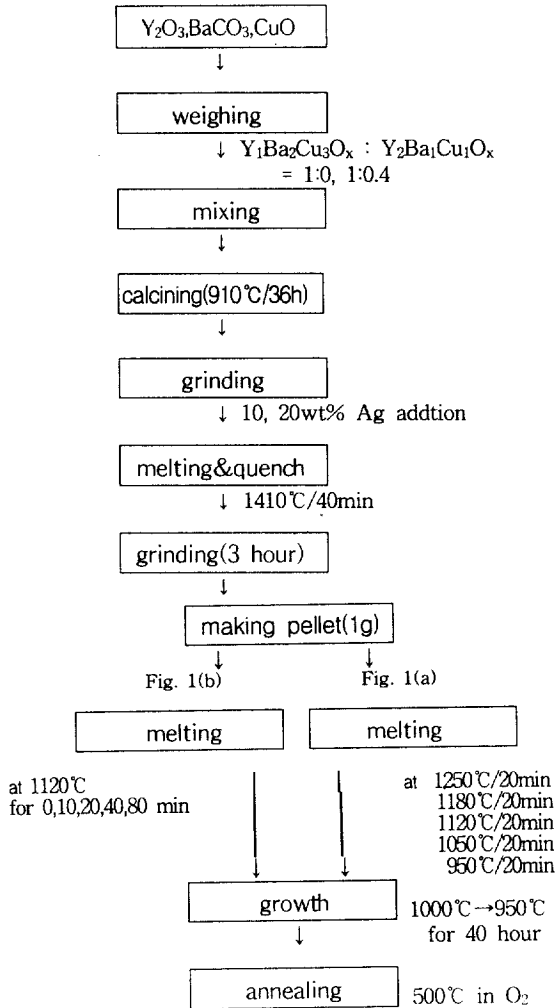


그림 2. 시편의 제작공정도

Fig. 2. Block diagram for sample preparation

3. 결과 및 고찰

용융급냉후 분쇄한 시료를 (Y_2BaCuO_5+L (액상))영역으로 재가열시 (Y_2BaCuO_5+L)영역에서 용융온도

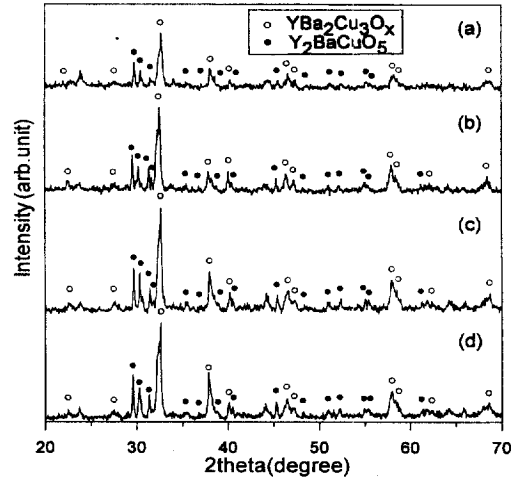


그림 3. 용융온도에 따른 X-ray 회절패턴 ($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$ with Ag 20 wt%)
(a) 1050°C (b) 1120°C (c) 1180°C (d) 1250°C

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of superconducting bulk samples prepared with various melting temperatures ($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$ with Ag 20 wt%)
(a) 1050°C (b) 1120°C (c) 1180°C (d) 1250°C

전반적으로 각 온도에서 유지했을 때 포징반응에 의해 생성된 Y_2BaCuO_5 와 $YBa_2Cu_3O_x$ 상이 모두 관찰되었다. 용융온도가 높아질수록 초전도피크가 점점 강하게 나타남을 볼 수 있으며 이는 유지온도가 높을수록 Y_2BaCuO_5 과 액상으로 충분히 분해되어 포징반응을 이용한 서냉과정을 거치면서 $YBa_2Cu_3O_x$ 을 생성시키는 것임을 알 수 있었다. 그러나 (Y_2BaCuO_5+L)영역보다 높은 용융온도인 1250°C에서 유지할 경우(그림 3(d)), Y_2BaCuO_5 와 액상의 분해보다 Y_2O_3 와 액상으로 분해가 더욱 촉진되어 초전도상의 피크가 다소 감소되는 것을 관찰할 수 있었다.

주사전자현미경을 이용하여 조사한 (Y_2BaCuO_5+L)영역에서 용융온도에 따른 $YBa_2Cu_3O_x$ 내의

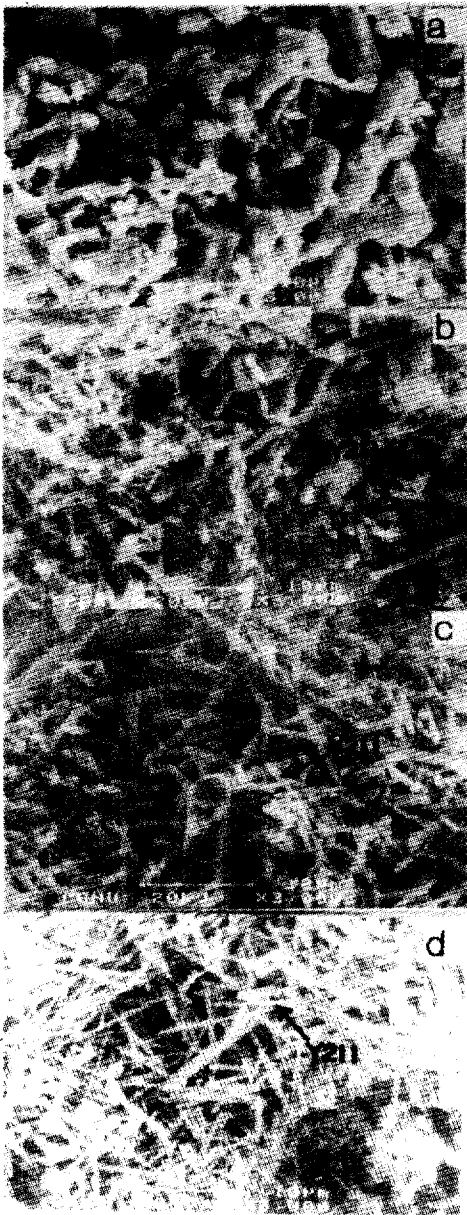


그림 4. 용융온도에 따른 초전도벌크의 주사전자현미경 사진($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x=0.4$ with Ag20wt%)
 (a) 950°C (b) 1050°C (c) 1180°C (d) 1250°C
 Fig. 4. SEM photographs of superconducting bulk dependent on melting temperature ($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x=0.4$ with Ag20 wt%)
 (a) 950°C (b) 1050°C (c) 1180°C (d) 1250°C

Y_2BaCuO_5 입자형상과 크기의 변화를 나타낸 그림 4에서도 그림 3의 결과와 일치함을 볼 수 있는데 용융온도가 낮은 경우(그림 4(a))에 비하여 용융온도가 높아질수록 그림 1(a)에서 보는 것처럼 1000°C로 급냉과정을 거치는 동안 Y_2BaCuO_5 의 입자가 침상으로 성장했으며 그 크기도 미세해져 그 조직이 치밀해지고 부분적으로 존재하던 액상들도 사라진 것으로 보아 포정반응을 통한 $YBa_2Cu_3O_x$ 생성이 더욱 활발하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

그림 5에 나타낸 용융온도에 따른 임계전류밀도에 서는 950°C에서 1050°C로 용융온도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만 1180°C 이상에서 용융온도를 유지시 감소하는 특성을 보였는데 EPMA 분석결과 시편전체에 걸친 Ag 분포량에 있어서 용융온도 1180°C와 1250°C에서 Ag 함량이 1120°C와 950°C에 비하여 급격히 감소된 것으로 보아 Ag 일부가 증발되었거나 시편표면으로 노출된 것으로 사료된다.

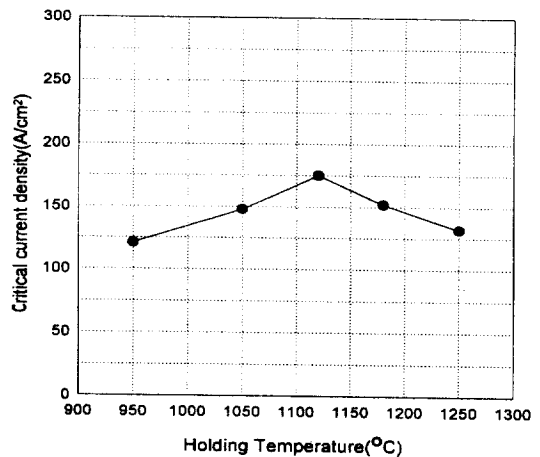


그림 5. 용융온도에 따른 초전도 벌크의 임계전류밀도

Fig. 5. The critical current density of superconducting bulk samples prepared with various melting temperatures.

두 번째 실험으로 위 결과로부터 적합한 용융온도라 생각되는 1120°C에서 유지시간이 미세조직과 임계특성에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저 유지시간에 따른 X선패턴(그림 6)을 보면 유지시간이 증가함에 따라 $YBa_2Cu_3O_x$ 에 해당하는 피크의 강도가 줄어들음을 볼 수 있다. 이는 유지시간별 주사전

자현미경사진(그림 8)에서 관찰할 수 있는 것처럼 0(zero)분의 유지시간에는 조대해진 침상형태를 갖는 Y_2BaCuO_5 입자들이 유지시간이 증가함에 따라 액상의 생성과 함께 구상으로 성장하게 되며 침상형태를 갖는 조직이 액상으로 둘러싸이면서 부분적으로 관찰되었던 공극들이 사라지는 것으로 보아 용융온도에서 장시간의 유지가 조직의 고밀도화를 유도하지만 제2포정반응에 의한 $YBa_2Cu_3O_x$ 생성에는 효과적이지 못하기 때문으로 생각된다.

또한 회절각 32-33도부근의 중복된 2중 피크가 사라지고 있는 것은 유지시간이 길수록 Y_2O_3 모상으로부터 Y_2BaCuO_5 이 충분히 생성되어 $YBa_2Cu_3O_x$ 결정내에 포획된 Y_2BaCuO_5 입자로 인해 $YBa_2Cu_3O_x$ 입자계면과 입자주변에 형성되는 판상입계수가 증가됨으로서 산소분위기하에서 같은시간의 열처리에도 정방정의 $YBa_2Cu_3O_x$ 상이 사방정의 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도상으로 용이하게 상전이됨을 볼 수 있다.

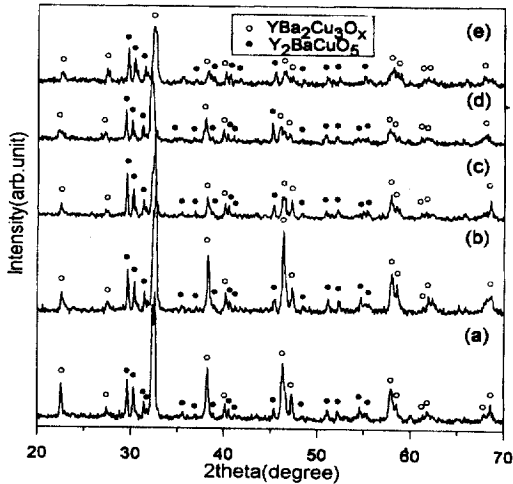


그림 6. 1120 °C에서 유지시간에 따른 초전도벌크의 X-ray회절패턴 ($Y_2BaCuO_5 / YBa_2Cu_3O_x = 0.4$)

(a) 0분 (b) 10분 (c) 20분 (d) 40분 (e) 80분

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of superconducting bulk samples with various holding times at 1120 °C

($Y_2BaCuO_5 / YBa_2Cu_3O_x = 0.4$)

(a) 0min (b) 10min (c) 20min (d) 40min

(e) 80min

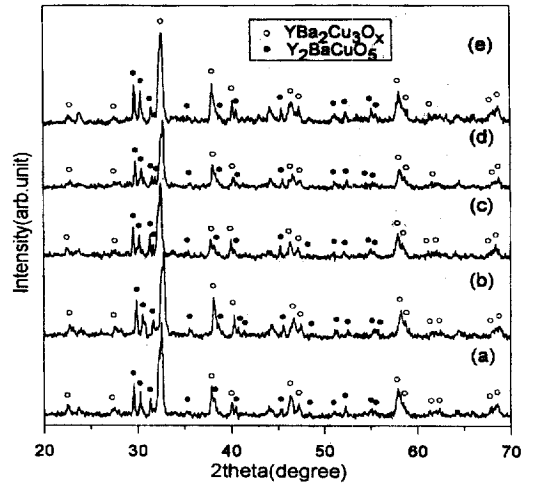


그림 7. 1120 °C에서 유지시간에 따른 초전도 벌크의 X-ray회절패턴

($Y_2BaCuO_5 / YBa_2Cu_3O_x = 0.4$, with Ag 20 wt %)

(a) 0분 (b) 10분 (c) 20분 (d) 40분 (e) 80분

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of superconducting bulk samples with various holding times at 1120 °C

($Y_2BaCuO_5 / YBa_2Cu_3O_x = 0.4$ with Ag 20 wt %)

(a) 0min (b) 10min (c) 20min (d) 40min

(e) 80min

20 wt%의 Ag첨가시편에 대한 X선패턴(그림 7)에서는 유지시간에 따라 $YBa_2Cu_3O_x$ 에 해당하는 피크 강도에는 별다른 변화가 없는데 Ag첨가로 인해 $YBa_2Cu_3O_x$ 간의 입계나 $YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 간의 입계에 위치함으로써 Y_2BaCuO_5 생성의 억제와 함께 약결함을 개선시켜주는 것으로 볼 수 있다.^[11-12]

1120 °C에서 유지시간을 달리한 시편의 파단면(그림 8)에서 유지시간을 0분으로 한 시편의 경우에는 Y_2O_3 와 액상의 반응으로 액상 중에서 성장한 Y_2BaCuO_5 를 볼 수 있었으며 부분적으로 이방성을 띤 조대한 Y_2BaCuO_5 를 관찰할 수 있었다. 그러나 유지시간을 증가시켜줌에 따라 Y_2BaCuO_5 크기가 감소되고 액상들로 둘러싸여지는 것을 관찰할 수 있었고 장시간의 유지는 Y_2BaCuO_5 의 미세화에는 별다른 효과가 없음을 볼 수 있었다.

20 wt% Ag를 첨가한 시편의 경우(그림 9)에도 유지시간을 증가시킴에 따라 일정한 형태가 없는

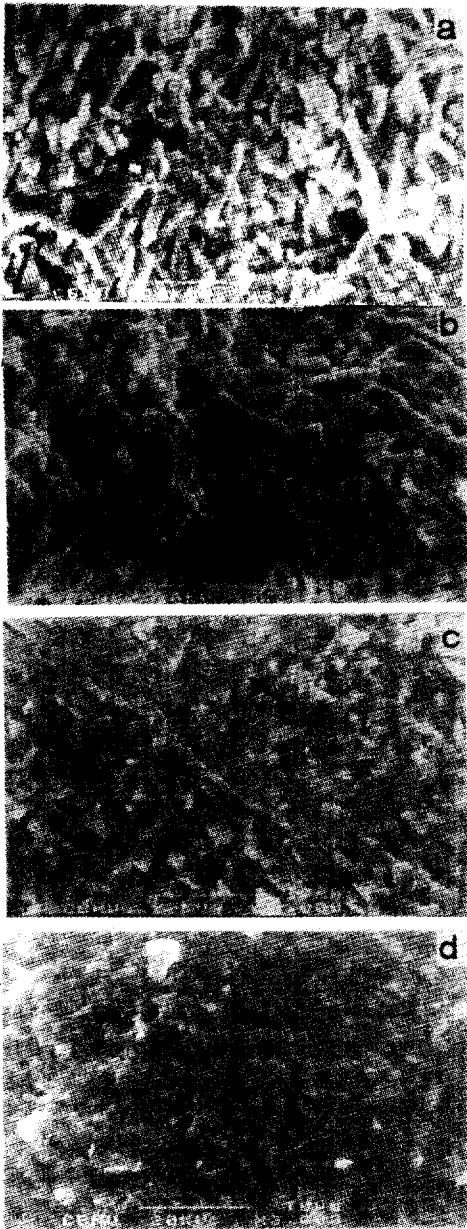


그림 8. 용융온도 1120 °C에서 유지시간에 따른 초전도벌크 파단면의 주사전자현미경사진 ($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$)
(a) 0분 (b) 10분 (c) 20분 (d) 40분

Fig. 8. SEM photographs of fracture surface of superconducting bulk samples from the different holding time at the 1120°C melting temperature



(a) 0min (b) 10min (c) 20min

(d) 40min

구조에서 Y_2BaCuO_5 상이 크게 성장하는 것을 볼 수 있으며 입자들사이로 Ag입자를 발견할 수 있었다.

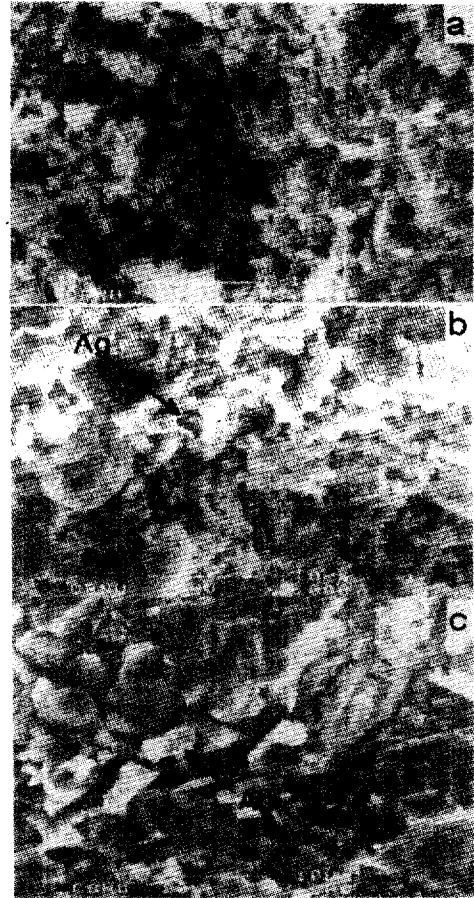


그림 9. 용융온도 1120 °C에서 유지시간에 따른 초전도벌크 파단면의 주사전자현미경사진 ($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$ with Ag20 wt%)
(a) 0분 (b) 20분 (c) 40분

Fig. 9. SEM photographs of fracture surface of superconducting bulk samples from the different holding time at the 1120°C melting temperature ($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$ with Ag 20wt%)
(a) 0min (b) 20min (c) 40min

그림 10의 유지시간에 따른 Y₂BaCuO₅의 체적비에 서도 위 결과를 확인할 수 있으며 Y₂BaCuO₅를 1:0.4로 첨가한 경우 유지시간의 증가에 따라 생성 되는 Y₂BaCuO₅의 체적비가 40 %, 38 %, 48 %, 52 %, 53 %로 증가함을 볼 수 있었으나 Ag를 첨가한 시편에선 20분 유지한 경우에서 큰 값을 보였지만 그 이상의 유지시간에서는 Ag가 Y₂BaCuO₅의 생성을 억제함과 동시에 액상과 반응으로 감소되는 것을 볼 수 있다.

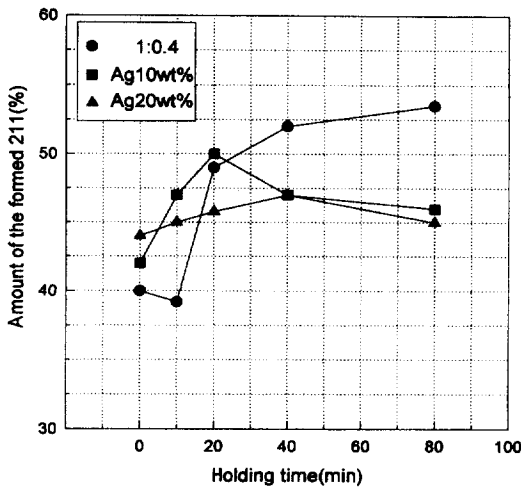


그림 10. 1120 °C 용융온도에서 유지시간의 변화에 따라 형성된 Y₂BaCuO₅상의 체적비

Fig. 10. The volume ratio of the Y₂BaCuO₅ phase formed from the different holding time at the 1120 °C melting temperature

마지막으로 용융온도에 따른 결과로부터 얻은 (Y₂BaCuO₅+L)영역의 온도 1120 °C에서 유지시간의 변화에 따라 측정된 임계전류밀도값(그림 11)을 살펴보면 20분에서 최대값을 보이고 유지시간을 증가시켜줌에 따라 약간의 저하를 보여주어 장시간의 유지는 임계전류밀도향상에 별다른 효과가 없음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

용융분쇄후 (Y₂BaCuO₅+L)영역의 용융온도에서 유지온도와 유지시간에 따른 열처리조건이

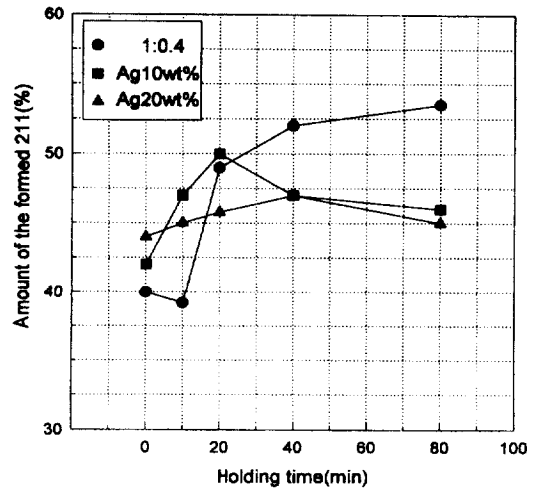


그림 11. 용융온도 1120 °C에서 유지시간에 따른 임계 전류밀도

Fig. 11. The critical current density of superconducting bulk samples with various holding times at 1120 °C melting temperature

Y₂BaCuO₅의 분포와 형상 및 임계특성에 중요한 변수가 됨을 알 수 있었고 다음과 같은 결론에 도달 하였다.

(1)용융분쇄후 두 번째 용융온도에 따른 임계전류 밀도는 (Y₂BaCuO₅+L)영역의 중간온도인 1120 °C를 중심으로 임계전류밀도값이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 적정의 용융온도 1120 °C에서 유지시간에 따른 임계전류밀도값은 20분유지시 최대값을 보이 나 유지시간을 증가시켜줌에 따라 약간의 저하를 보였다.

(2)유지할 용융온도가 증가함에 따라 형성되는 Y₂BaCuO₅입자수가 증가되고 더욱 조밀해짐을 관찰 할 수 있었으며 임계전류밀도는 (Y₂BaCuO₅+L)영역의 중간온도인 1120 °C를 중심으로 임계전류밀도값이 저하되었는데 1180 °C이상에서 용융시 Ag의 증 발이나 시편밖으로 Ag의 도출때문으로 생각된다.

(3)1120 °C의 용융온도에서 유지시간이 20분일때 가장 큰 전류밀도를 나타내었으며 Y₂BaCuO₅를 첨 가한 경우. 유지시간을 증가시켜줌에 따라 Y₂BaCuO₅의 크기가 감소되는 것을 볼 수 있으나 액상으로 둘러싸여 Y₂BaCuO₅의 미세화에는 별다른 효과가 없었다. Ag를 첨가한 경우엔 유지시간의 증가에 따라 Ag의 Y₂BaCuO₅상 생성의 억제와 함께

액상과의 반응으로 임계전류밀도가 다소 저하되는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. I. Monot, M. Lepropre, J. Provost, G. Desgardin, B. Raveau, D. Bourgault, J. M. Barbut, D. Braithwaite and R. Tournier, "High performance in a bulk melt textured $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ceramic", *Supercond.sci.Technol.*, pp.712-718, 1992. 5.
2. J. R. Wang, L. Zhou, P. X. Zhang, K. G. Wang, P. Ji, X. Z. Wu, R. Puzniak, A. Wisniewski, H. Szymczak, K. R. Marken, and E. W. Collings, "bulk pinning force density of YBCO superconductors by powder Melting process", *Supercond. sci.Technol.*, pp.S336-S339, 1992. 5.
3. P. X. Zhang, L. Zhou, P. Ji, W. M. Bian, X. Z. Wu and Z. H. Lai, "The effect of annealing on stacking faults and J_c values of PMP processed YBCO", *Supercond. sci. Technol.*, pp.15-19, 1995.1.
4. M. Murakami, "processing of bulk YBaCuO", *Supercond. sci. Technol.*, pp.185-202, 1992. 4.
5. Kamel Salama and Dominic F Lee, "progress in melt texturing of $YBa_2Cu_3O_x$ Superconductor", *Supercond. sci. Technol.* pp. 177-193, 1994. 7.
6. M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, "Flux pinning by non-superconducting inclusions in melt-processed YBaCuO superconductors" *Cryogenics.*, pp.930-935, 1992.
7. Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Dong-Yeon Won, Gye-Won Hong, "Dissolution of Y_2BaCuO_5 through the peritectic reaction rim formed at the front of growing $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ crystal", *Materials Letters*, pp.283-287, 1994. 8.
8. I. Monot, T. Higuchi, N. Sakal and Murakami, "possibility of T_c and J_c enhancement in 10% $BaSnO_3$ doped MPMG processed YBCO", *Supercond. Supercond. sci. Technol.*, pp.783-787, 1994. 6.
9. Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Hai-Woong Park, Tae-Hyun Sung, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong, "Microstructure of melt-textured YBaCuO oxides with CeO_2 addition and the formation mechanism of the Ba-Cu-O platelet structure", *Supercond. sci. Technol.*, pp.76-87, 1996. 9.
10. Yi Song and James R Gaines, "Addition of $BaSnO_3$ to melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", *Supercond. sci.Technol.*, pp.761-764, 1993. 6.
11. E. Yanmaz, I. H. Mutlu, T. Kucukomeroglu and Altunbas, "Ag doped 120K $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors prepared by the FQMQ method", *Supercond. sci. Technol.*, pp.903-907, 1994.
12. J. P. Singh et al., "Effects of silver and silver oxide additions on the mechanical and superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors", *J. Appl. phys.* 66 (1989)3154