MPMG법으로 제작한 고온초전도 임계특성

임성훈, 임성우, 박경국, 박종광, 조동언, 한병성
전북대학교 전기공학과
Sung-Hun Lim, Seong-Woo Yim, Kyung-Kuk Park, Jong-Kwang Park,
Dong-Eon Cho, Byung-Sung Han
Critical charateristics of HTSC fabricated by MPMG

Dept.of Electrical Eng. University of Chon Buk

(Abstract)
$YBa_2Cu_3O_x$ samples were fabricated by MPMG(Melt Powder Melt Growth). The effects of the Y_2BaCuO_5 and Ag addition on $YBa_2Cu_3O_x$ were studied throuth the Jc, Tc and magnetization. For the application of the bulk HTSC to current limiter , fly wheel and current lead and so on, the critical charateristics were investigated and compared with the solid sintering method.

1. 서 론

1987년 우수한 전기적 특성을 갖는 고온초전도체가 발견된 후 전력기기나 전력시스템에 실제로 응용하기 위해 다양한 제조방법과 가공기술들이 보고된 바 있다. 덩어리형 Y계 초전도체의 미세조직의 개선으로 고밀도화할 수 있게 되었고 성장기술과 초기분말조성상태 및 여러 가지 제조법등에 관한 연구결과 임계전류밀도를 보다 크게 향상시켜 응용가능한 수준까지 이르게 되었다. 이런 결과로 우수한 자기적 성질을 가지는 Y계 초전도체제조에 성공하게 됨으로서 bulk의 응용가능성에 더욱 박차를 가할 수 있게 되었다.

위와 같은 제조공정으로 MTG, LPP와 같은 용융공정이 개발되었고 Y211입자들을 Y123상내에 미세화하여 임계전류밀도를 향상시킬수 있는 QMG법이 MuraKami에 의해 개발되었다. 그러나 QMG공정으로 미세화된 Y211입자들을 얻을 수 있으나 분포도에서는 균일하지 못한 점을 개선시키기 위해 (Y2O3 + L)영역에서 일정시간 유지한 후 급냉한 (Y2O3 + L)혼합체를 분쇄하면 보다 미세화되고 균일한 분포도를 갖는 Y2O3입자들을 얻을 수 있다. 그래서 Y2O3에서 핵생성되는 Y211입자들의 크기를 Y123상내에 보다 미세화시킬 수 있고 결과적으로 flux pinning force를 증가시킬 수 있다.

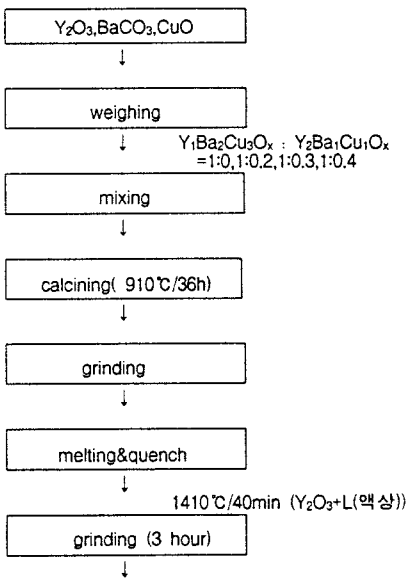
본 연구에서는 Y211입자들을 미세화하고 분포시키는데 보다 효과적인 MPMG법으로 bulk를 제조하였으며 MPMG공정시 211상의 비율과 Ag첨가량에 따른 미세조직을 관찰하였으며 이들이 임계특성에 미치는 영향을 보기 위해 임계전류밀도, 임계온도 및 DC자화율을 측정 비교하였다.

2.시편제조 및 실험

MPMG법으로 Y계초전도체에 211입자의 도입을 위한 초기 조성으로서 123상:211상의 비가 1:0.0, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4,가 되도록 99.9%의 순도를 갖는 Y_2O_3, $BaCO_3$, CuO분말을 칭량하였다. 칭량 후 알루미나 막자사발에서 균일하게 혼합하여 910℃로 36시간동안 하소처리하였다. 다시 이것을 분쇄하여 백금도가니에 넣고 Y_2O_3+L(액상)의 영역에 도달하기 위해 40분간 1410℃까지 가열을 실시하였다. 그리고 급랭을 위해 즉시 로에서 꺼내어 급랭하였다.

용융급랭한 시료를 분쇄한 후 #230인 표준망체를 통과시켜 시료를 분류하였다. 또한 Ag첨가효과를 관찰하기 위해 5wt%, 10wt%, 15wt% 20wt%비율의 AgO분말을 첨가하였다. AgO가 첨가된 시료를 1g씩 칭량한 후 가압하여 2×3×30mm크기의 샘플을 만들었다. 전기로의 온도가 900℃일 때 펠렛들을 백금plate에 담아 전기로에 넣어 $Y_2Ba_1Cu_1$+L(액상) 영역인 1120℃까지 15분동안 상승하여 적절한 시간인 20분간 유지하였다. 유지 후 시료를 포정반응의 직상온도인 1000℃까지 급냉시킨 다음 950℃까지 40시간 동안 서냉시켰다. 다시 950℃에서 상온까지 3시간정도에 걸쳐 냉각하였다. 이와 같은 MPMG공정을 걸친 시료를 600℃ 산소분위기하에서 최종적으로 열처리하였다.

결정구조 및 상생성을 조사하기 위해 X선회절분석을 하였다. 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 용융급랭후 입자크기에 따른 시료표면의 미세조직과 은첨가량에 따른 시료표면의 조직을 관찰하여 비교분석하였다. 또한 flux pinning효과를 보기위해 SQUID magnetometer를 이용하여 Y211이 주입된 YBCO시편의 온도에 따른 자화의 변화와 M-H hysteresis곡선, 그리고 시간에 따른 자화변화(flux creep)를 측정하였다.



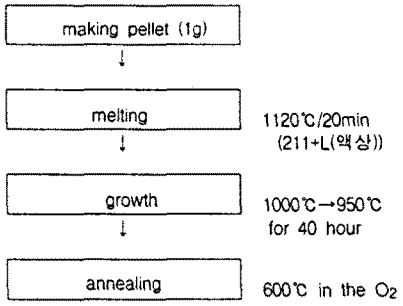
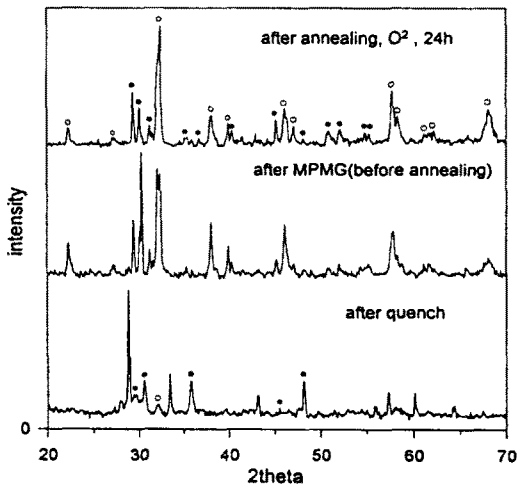
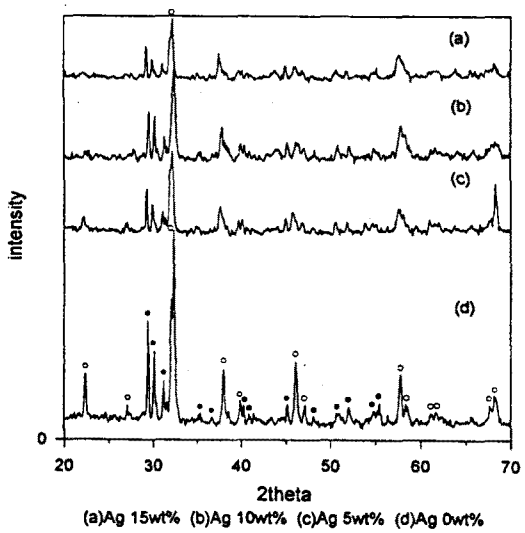


그림 1. MPMG시편제작공정도

2.1 X-ray 분석



2-(a)MPMG공정단계별 X-ray회절패턴



2-(b)MPMG로 제작한 YBaCuO초전도체의
은첨가에 따른 X-ray회절패턴

그림 2. MPMG로 제작한 시편의 X-ray회절패턴

MPMG공정의 각단계를 거친 시편의 상생성을 보기위하여 공정중간마다 채취한 시편의 X선 회절패턴을 그림 2(a)에 나타내었다. 첫 번째 급냉과정을 거친 시편에는 액상과 Y_2O_3의 상이 나타났고 Y211의 피크도 관찰되었다. 두 번째용융과정을 거친 시편에서는 Y123상과 Y211상에 해당하는 피크가 모두 관찰되었다. Y123상피크중 32 °부근에서 이중피크가 발견되는 것으로 보아 정방정의 123상임을 알 수 있으며 완전한 초전도상인 사방정상으로 상전이는 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 마지막으로 산소분위기하에서 열처리한 시편는 211상과 성장한 123상이 주 peak임을 볼 수 있다.

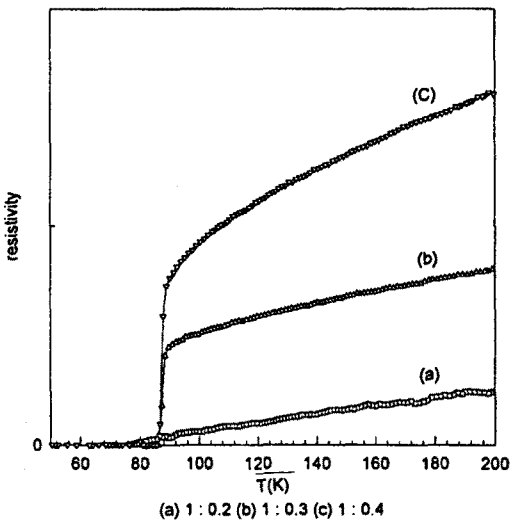
그림 2(b)는 은첨가량에 따른 X선회절패턴으로 은첨가량이 증가할수록 123,211에 해당하는 피크의 크기가 전반적으로 줄어들긴 했지만 123상에 해당하는 일부피크는 사라지고 211에 해당하는 피크는 변화가 없는 것으로 보아 용융성장과정동안 123상성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 보인다.

2. 2 임계온도 및 전류밀도

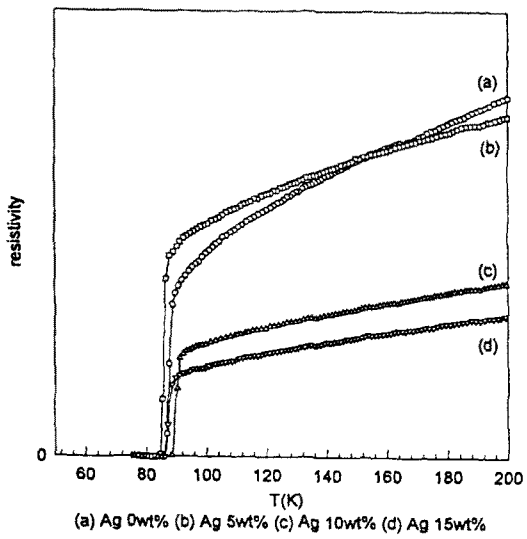
.MPMG공정시 YBaCuO에 Y211을 첨가하면 YBaCuO초전도체의 전반적인 특성이 보고된다는 보고에 따라 pinning center로서 작용하는 불순물(Y211)양을 달리한 시편의 임계온도를 그림3에 나타내었다.

Y211을 첨가하지 않은 시편의 임계온도곡선은 90K이상에서는 Y123초전도체의 저항특성을 보이는 듯하다가 90K이하에서는 금속과 같은 특성으로 선형적으로 감소하였다. 임계전류밀도측정에서도 Y211을 첨가한 시편에 비해 매우 낮은 값을 나타내었다.

반면에 Y211을 1:0.3 , 1:0.4의 비율로 혼합한 시편에서는 본래의 저항특성이 나타나는 것을 볼수 있었으며 Y211양에 관계없이 임계온도는 비슷하게 나타났다. 이는 MPMG공정시 YBaCuO에 Y211을 첨가하면 용융성장과정을 거치면서 발생하게 되는 미세결함의 발생을 억제해 주고 정방정에서 사방정으로 상전이에 의해 발생되는 미세균열과 액상이 잔류하는 plate boundary생성을 촉진시켜 산소확산경로를 제공해 주는 효과가 있다는 보고와 일치하는 것을 알수 있다



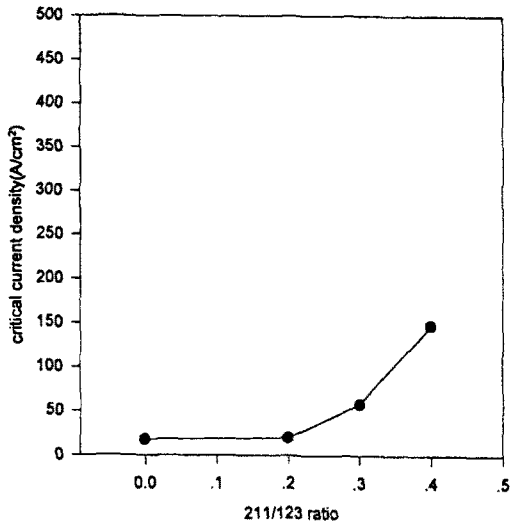
(a) 211첨가량에 따른 임계온도



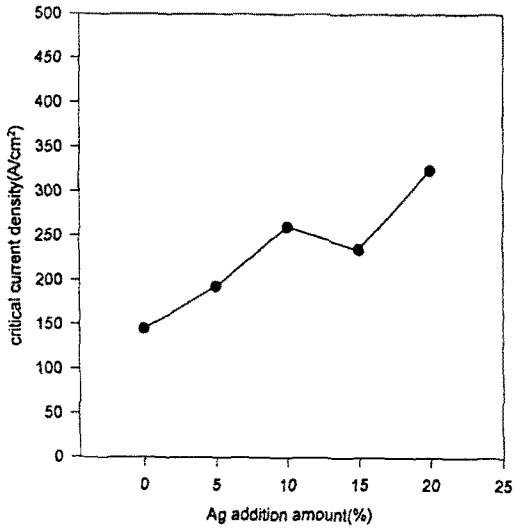
(b)Ag첨가량에 따른 임계온도

그림 3. 임계온도곡선

Ag첨가량에 따른 저항율 & 온도곡선에서는 Ag5wt%첨가 시편의 경우 Tc가 다소 감소하는 값을 보이고 Ag10wt%첨가 시편에서는 증가된 값을 보이지만 Ag15wt%시편에서 값은 Ag를 첨가하지 않은 시편의 Tc와 비슷하게 나타났다. 고상소결한 YBaCuO시편에서는 Ag첨가량이 증가함에 따라 Tc가 조금씩 낮아지는 경향이 있다는 보고와 일치하지 않은 점은 MPMG법에서 Ag첨가에 따른 Tc값의 변화에 대해 좀더 연구해야 할 과제이다. Ag첨가량에 따른 Jc에서는 첨가량에 따라 월등히 증가함을 볼 수 있었다.



(a) 211양에 따른 임계전류밀도

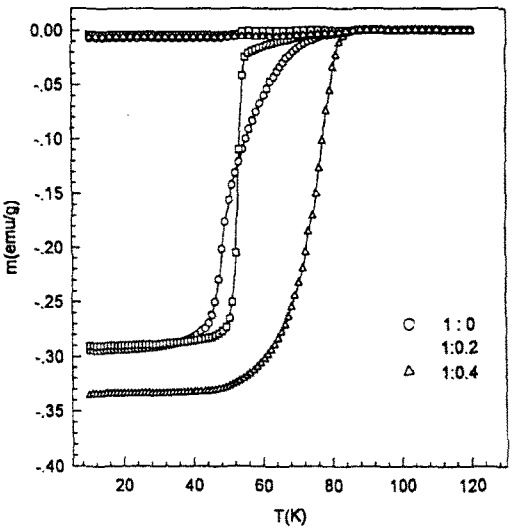


(b) Ag첨가량에 따른 임계전류밀도

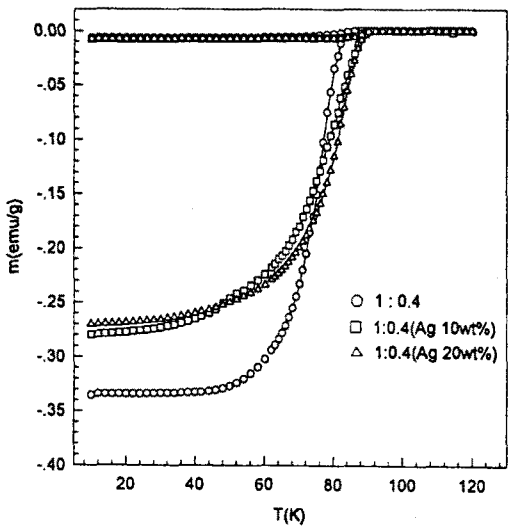
그림 4. 211와 Ag양에 따른 임계전류밀도

2.3 자화특성측정

flux pinning효과를 보기위해 SQUID magnetometer를 이용하여 Y211이 주입된 YBCO시편과 Ag가 첨가된 시편의 온도에 따른 자화의 변화를 측정하였다. 먼저 시편의 온도에 따른 자화값의 변화를 측정하기 위해 ZFC(zero-field-cool), FC(field-cool) 그리고 자장을 제거한 다음 잔류자화에 의한 REM(remanent magnetization)순으로 각각의 특성을 측정하였다. 211 불순물의 첨가량에 따른 자화특성을 보면 첨가량이 1:0.4일 때 가장 큰 값을 보여 주었으며 불순물을 증가시킴에 따라 전이폭에서는 별다른 차이가 없으나 임계온도가 어느정도회복되는 경향을 나타내었다. 이는 211이 YBCO초전도체의 약결합을 개선시켜주고 산소확산통로로 작용하는 미세균열이나 plate boundary를 보다 효과적으로 형성시켜준다는 보고와 일치함을 볼수 있다.



(a) 211양에 따른 자화특성



(b) Ag첨가량에 따른 자화특성

그림 5. 온도에 따른 자화특성

Ag첨가량에 따른 시편의 경우에서는 첨가량에 따라 임계온도가 회복됨을 볼 수 있으나 자화값에서는 감소되는 특성을 볼 수 있고 전이폭도 넓어짐을 볼 수 다. 자화값의 감소원인은 Ag첨가로 미세조직이 개선되어 임계전류밀도나 임계온도는 향상되나 pinning 작용을 하는 211의 미세화나 배열등에서는 별다른 효과가 없기 때문으로 생각된다. pinning 작용이 약한 초전도체의 경우 FC에서의 값이 ZFC에서의 값과 비슷하게 나타나는데 반해 MPMG로 제작한 시편에서는 용융과정중 발생하거나 주입한 211상에 의해 remanent 자화가 존재하게 되어 FC에서의 값과 ZFC에서의 자화값사이에 큰 차이를 보이게 되는 것을 알 수 있다.

3. 결 론

본 실험에서는 211의 양과 Ag첨가량에 따른 임계전류밀도 및 임계온도 그리고 자화특성을 조사하였다. Y211을 1:0.3, 1:0.4의 비율로 혼합한 시편에서는 본래의 저항특성이 나타나는 것을 볼 수 있었으며 211이 1:0.4의 비율일 때 가장 큰 전류밀도를 얻을 수 있었고 여기에 Ag를 첨가함에 따라 더욱 더 임계전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

flux pinning효과를 보기위해 SQUID magnetometer를 이용하여 Y211이 주입된 YBCO시편과 Ag가 첨가된 시편의 온도에 따른 자화의 변화를 측정한 결과 211상이 증가할수록 FC에서의 값과 ZFC에서의 자화값사이에 차이가 더욱 커지는 것을 볼 수 있었고 Ag첨가의 경우에는 감소하는 것을 볼 수 있었다.

[참고문헌]

1. M. Ikebe, H. Fujishiro, T. Naito, K. Noto, S. Kohayashi and S, Yoshizawa, Cryo., Vol. 34, (1993)
2. J.R.Wang,L.Zhou,Supercon.Sci.Phys. 5 (1992) S339
3. S.Elschner,s.Gauss.,Supercon.Sci.Phys.5 (1992)S300
4. M.Wacenovsky,R.Miletich.,Supercon.Sci.Phys.5 (1992) 184S
5. C.Hannay,R.Cloots.,Supercon.Sci.Phys.5 (1992)S298
6. H.Fujimoto,M.Murakami.,Supercon.Sci.Phys.5 (1992) S93
7. N.Ogawa, M.Yoshda.,Supercon.Sci.Phys. 5 (1992) S89
8. I.Monot, M.Lepropre,.Supercon.Sci.Phys. 5 (1992) 712
9. Choll.Hong.Hwang, Gonsu.Kim., Supercon.Sci.Phys. 5 (1992) 586
10. Tomoko.Goto,Takeshi.Hayakawa.,Supercon. Sci.Phys. 5 (1992) 435
11. I Monot, M.Lepropre, J.P .,Supercon.Sci.Phys. 5 (1992) 60