

MPMG법으로 제작한 고온초전도bulk의 상생성 조건에 관한 연구 STUDY ON THE PHASE CONDITION OF HTSC BULK FABRICATED BY MPMG

임성훈, 최명호, 한태희, 강형곤, 한병성

전북대학교 전기공학과

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

abstract

YBa₂Cu₃O_x samples with different amounts of Y₂BaCuO₅ were prepared by MPMG (Melt Powder Melt Growth) method. The effects on the size of initial particles and Ag addition for Y₂BaCuO₅ distribution in YBa₂Cu₃O_x were investigated. The samples prepared by the melting process usually have large grains up to several mm³ and precipitates of Y₂BaCuO₅. The distribution of the Y₂BaCuO₅ particles in the samples depends on the size of initial particles and the amounts of Ag addition.

1. 서 론

1987년 임계온도가 액체질소의 비등점 이상을 갖는 YBCO초전도체가 발견된 이후, 초전도특성에서 매우 중요한 임계전류밀도값을 증가시키기 위해 상당한 노력이 있어 왔다. 그 결과로 MTG, QMG 그리고 MPMG등과 같은 용융용과정을 거친 샘플들은 기존 방식의 고상소결법에 비해서 입자배열과 조성에 따라 1000 A/Cm²를 초과하는 큰 전류밀도를 가진다는 것이 발견되었다. 이는 공공이 크고 많았던 고상법과 달리 용융용과정은 용융된 과정을 거치기 때문에 결정 입자들의 고밀도화를 가능케함으로써 임계전류밀도를 높여 주게 되고 또한 온도의 오르내림의 기울기를 달리함으로써 결정성장의 방향을 조절할 수 있어 방향 응고방법에 따라 비교적 쉽게 배향성을 얻을 수 있다는 점이 임계전류를 높이는 데 기여하게 되는 것으로 보고되고 있다.³⁻⁴ 또한 자장하에서의 임계전류밀도를 향상시키기 위해, 로렌츠 힘에 관계하는 flux의 이동을 억제하는 pinning centers의 도입이 필요한데 이 방법으로 핀 고정점을 초전도내부에 미세하게 분산시키는 것이 가능하여 높은 임계전류를 얻을 수 있다.²

YBaCuO초전도체에서는 pinning center로서 211불순물상을 이용하는 데, MTG법으로 제조한 시료의 미세조직을 보면 211상이 핀고정점으로서는 효과적이기는 하지만 123상 내부에 존재하는 211상이 거칠고 엉성하기 때문에 비효율적이고 오히려 초전도전류를 방해하게 된다.⁹⁻¹⁰ 그래서 급속가열한 후 급냉한 시료를

다시 한번 211상과 액상의 안정영역으로 가열하였다가 서냉시켜 123상 내부에 미세하고 균일한 211상을 분산시킬 수 있는 QMG와 MPMG법이 개발되었다.⁵⁻⁸ 그래서 본 연구에서는 보다 미세하고 균일한 211상을 분포시킬 수 있는 MPMG공정으로 벌크를 제조하였다. 본 연구에서는 용융급냉후 재분쇄시 다양한 입자크기를 가진 분말을 준비하여 펠렛으로 만들고 다시 용융성장시켰을 때 같은 비율의 211상을 갖는 시료에서 임계전류밀도 및 211상의 형성과 분포에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

MPMG법으로 Y계초전도체에 211입자의 도입을 위한 초기조성으로서 123상:211상의 비가 1:0.0, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4,가 되도록 99.9%의 순도를 갖는 Y₂O₃, BaCO₃, CuO분말을 칭량하였다. 칭량 후 알루미늄 막 자사발에서 균일하게 혼합하여 910℃로 36시간동안 하소처리하였다. 다시 이것을 분쇄하여 백금도가니에 넣고 Y₂O₃+L(액상)의 영역에 도달하기 위해 40분간 1410℃까지 가열을 실시하였다. 그리고 급랭을 위해 즉시 로에서 꺼내어 급랭하였다.

용융급랭한 시료를 분쇄한 후 #170, #200, #230, #270인 표준망체를 통과시켜 시료를 분류하였다. 또한 Ag첨가효과를 관찰하기 위해 5wt%, 10wt%, 15wt%비율의 AgO분말을 첨가하였다. AgO가 첨가된 시료를

1g씩 칭량한 후 가압하여 2×3×30mm크기의 샘플을 만들었다. 전기로의 온도가 900℃일 때 펠렛들을 백금 보트에 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 생성상을 조사하기 위해 X선회절분석을 하였다. 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 용융급랭후 입자크기에 따른 시료표면의 미세조직과 온침가량에 따른 시료표면의 조직을 관찰하여 비교분석하였다.

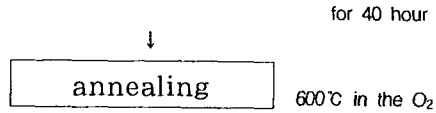
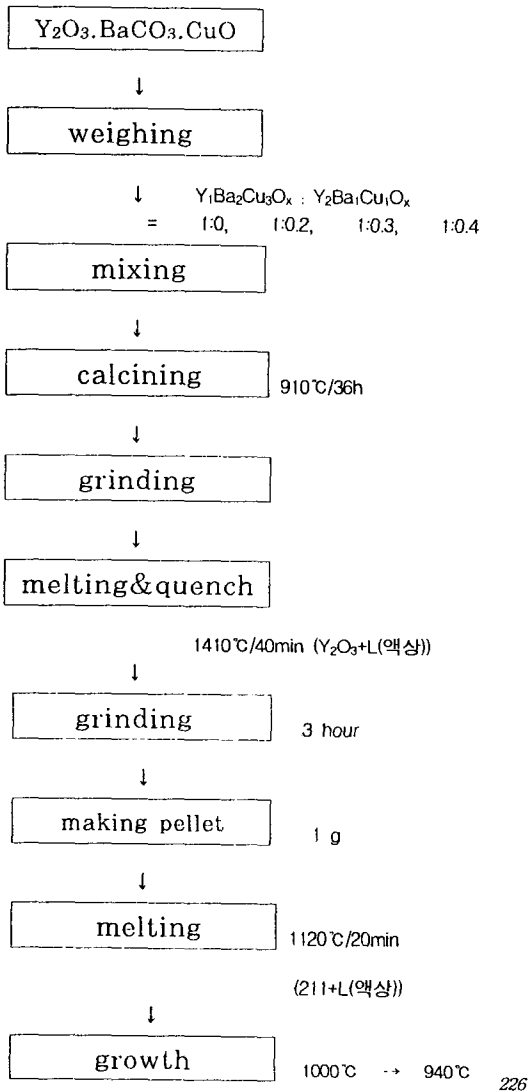
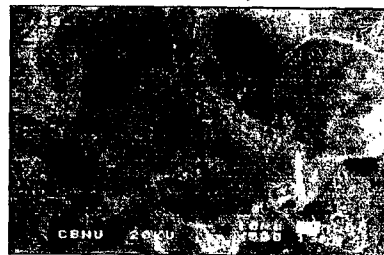


그림 1. MPMG시편제작공정도
Fig 1. Block diagram of sample preparation

3. 결과 및 고찰

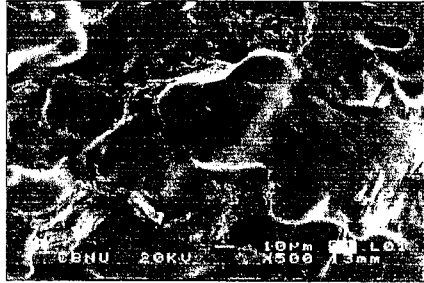
용융분쇄 후 입자크기가 초전도상인 $YBa_2Cu_3O_x$ 내에 비초전도상인 Y_2BaCuO_5 의 배열분포를 관찰하기 위해 SEM으로 관찰하였다(그림 2). 입자크기에 따른 미세구조에서 보듯이 초기입자크기가 작아질 수록 공극의 크기가 줄어들고 123상이 증가하면서 더욱 조밀해짐을 알 수 있다. 두 번째 용융과정중 서냉과정이 비교적 큰 입자성장을 촉진시켜 주었음을 알 수 있다. Ag첨가량에 따른 미세구조(그림 3)에서도 Ag첨가량이 증가할수록 그물망형태로 입자들간의 성장이 촉진되는 것을 확인할 수 있었다. x-ray 피크를 통해서 샘플의 123상과 211상의 존재를 확인할 수 있다. 특히 은 첨가를 통해 123상의 피크가 약하게 나타남을 볼 수 있다. 또한 입자크기에 따라서 보면, 63micro에서 다수의 211상의 출현을 확인할 수 있다. 이를 통하여 MPMG법으로 제작된 시료에서 입자의 크기와, 불순물 첨가 효과가 123상과 211상의 생성에 영향을 미침을 알 수 있다.



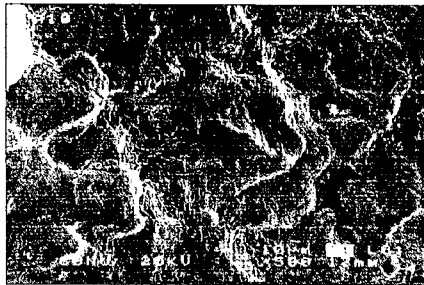
(a) 90 μm



(b) 75 μm



(c) 63 μm



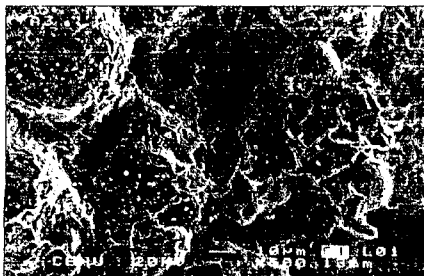
(d) 53 μm

그림 2. 초기입자크기에 따른 주사전자현미경 사진

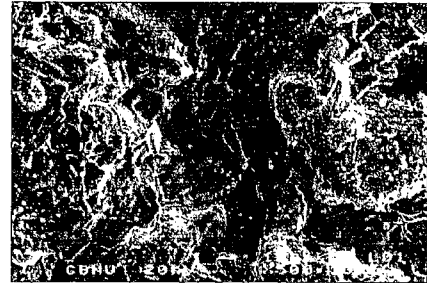
Fig.2 SEM photographs of the effect of initial particle size on YBaCuO Bulk fabricated by MPMG



(a) 5wt%



(b) 10wt%



(c) 15wt%

그림 3. 은 첨가량에 따른 YBaCuO의 주사전자현미경사진.

Fig 3. SEM photographs of Ag addition on YBaCuO Bulk fabricated by MPMG

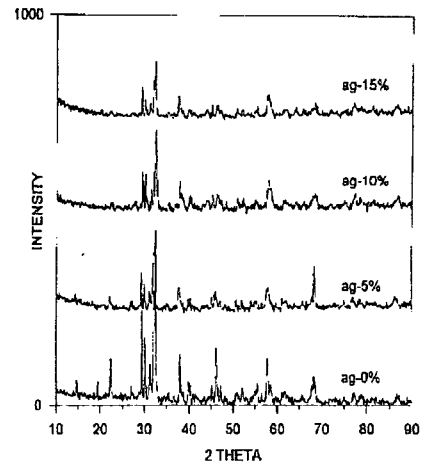


그림 4.. YBaCuO초전도체의 용융급랭 후 입자크기에 따른 X-ray 회절패턴

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of YBaCuO which depend on initial particle sizes after melting and fast cooling.

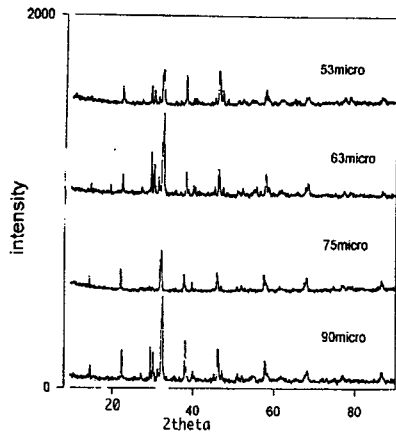


그림 5. MPMG로 제조한 YBaCuO초전도체의 은첨가 효과에 따른 X-ray회절패턴.

Fig 5. X-ray diffraction patterns of YBaCuO which depend on Ag addition

4. 결 론

본 실험에서 용융급랭후 초기입자크기가 211상의 생성에 영향을 주고 용융후 211의 배열에 관계함을 확인할 수 있었다. 또한 Ag 첨가의 효과는 123성장에 도움을 주지만 211의 성장에는 별 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 이를 기반으로 MPMG공정에서 중요하게 영향을 미치는 불순물상의 조절은 초기입자 크기와, 은 첨가와 같은 불순물을 통해 조절할 수 있고, 특히 초기 입자 크기가 불순물 상의 생성에 더 크게 영향을 미침을 알 수 있다.

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.Wacenovskiy,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