

열처리조건이 초전도벌크의 임계특성에 미치는 영향

The effects of heat treatment condition on critical characteristics of HTSC bulk

임성훈^{*}, 한태희, 박경국, 조동언, 이종근, 한병성
전북대학교 전기공학과

Sung-Hun Lim, Tae-Hee Han, Kyung-Kuk Park, Dong-Eon Cho, Jung-Kun Lee, Byung-Sung Han

Dept. of Electrical Eng, University of Chon Buk

abstracts-The Effects of different melting temperature and holding time in the melting temperature on J_c of $YBa_2Cu_3O_x$ based superconducting bulk using MPMG process were investigated. the value of critical current density was the largest at 1120°C , the melting temperature which is appointed to the mid point of (Y_2BaCuO_5 + Liquid)region. With the melting temperature in which the value of J_c is the largest, J_c was again measured to see whether the holding time at this proper melting temperature has the effect on the critical characteristics. From the result above it was concluded that the melting temperature and holding time were important to improve the J_c and the formation of the Y_2BaCuO_5 . In this paper, the melting temperature obtained was 1120°C and proper holding time could be obtained as 20 minute and the more holding time was not effective in the J_c improvement as well as the formation of Y_2BaCuO_5 .

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, 롤링 작업과 같은 가공특성 때문에 임계전류밀도는 응용할 수 있을 만큼 큰 값을 나타내지만 통상적인 고상반응법으로 제조한 벌크형태의 경우에는 초전도상의 불균일성, 입제간의 접합성, 상전이시 발생하는 미세균열 등 여러 원인들이 인하여 낮은 임계전류밀도를 갖게 되고 그 중에서 결정립 간의 약결합이 가장 큰 원인으로 보고되고 있다.^[1-2]

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

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

전도물질인 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 응용가능성을 가속화할 수 있게 되었다. MPMG공정을 통한 J_c 와 자화특성의 향상은 Y_2BaCuO_5 첨가로 미세조직의 균질화와 Y_2BaCuO_5 입자주변에 형성되는 flux 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.

또한 PtO_2 나 CeO_2 와 같은 제2상물질의 첨가로 Y_2BaCuO_5 의 입자형상의 변화나 입자성장을 제어할 수 있다는 보고가 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 형상에 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 알루미늄이나 막자 사발에 아세톤을 용매로 하여 균일하게 혼합한 후 건조시켜 알루미늄 도가니에 넣어 910 °C에서 36시간 동안 하소 처리하였다. 하소한 분말을 다시 분쇄하여 백금도가니에 넣고 40분간 1410 °C에서 가열을 실시하였고 즉시 로에서 꺼내어 구리판에 급냉하였다. 용융급냉한 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 $2 \times 3 \times 30 [mm^3]$ 크기의 샘플을 만들었다.

$YBaCuO$ 상태도의 (Y_2BaCuO_5+L)영역에서 용융온도에 따른 미세조직과 임계특성을 조사하기 위해 전기로의 온도가 900 °C일 때 시편을 백금플레이트에 담아 각 용융온도에서 20분간 유지하였다. 유지한 시편을 포정반용의 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, Jc측정을 통해 MPMG제조사 적절한 용융온도를 설정하였다. 설정된 용융온도에서 각각 0, 10, 20, 40, 80 분씩 유지한 후 위에서와 동일한 공정으로 열처리를 실시하였다.

각각의 유지온도와 유지시간에 따른 미세조직을 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 시편의 파단면의 변화를 관찰하였으며 X선회절분석을 통해 상생성과 Y_2BaCuO_5 의 전체체적비를 계산하였다. 이들 상생성과 미세조직에 따른 임계특성은 4단자법을 이용한 Jc측정을 통해 조사하였으며 시편준비 및 실험방법의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

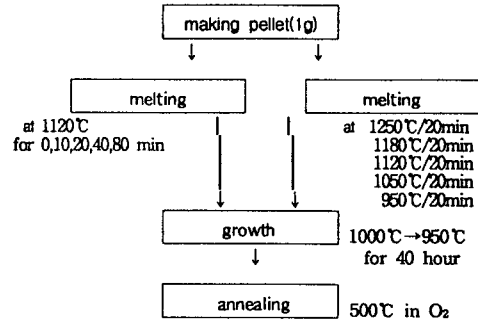
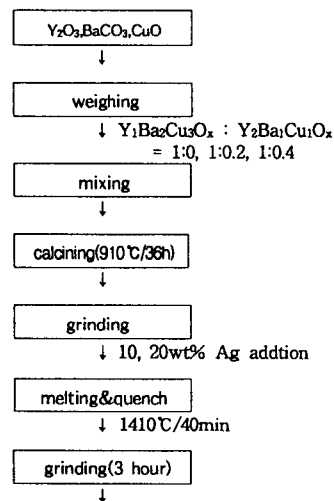


그림 1 시편의 제작공정도

Fig. 1 Block diagram for sample preparation

3. 결과 및 고찰

용융급냉후 분쇄한 시료를 (Y_2BaCuO_5+L (액상))영역으로 재가열시 (Y_2BaCuO_5+L)영역에서 용융온도와 유지시간이 임계특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 먼저 용융온도에 따른 X선회절패턴을 그림 2에 나타내었다.

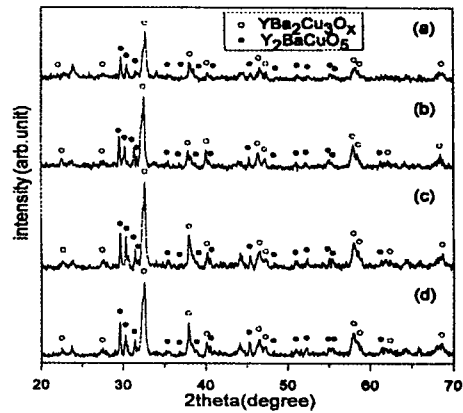


그림 2 용융온도에 따른 X-ray 회절패턴

(a)1050°C (b)1120°C (c)1180°C (d)1250°C

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of superconducting bulk dependent on melting temperature

($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$ with Ag20 wt%)
(a)1050°C (b)1120°C (c)1180°C (d)1250°C

전반적으로 각 온도에서 유지했을때 포정반용에 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 포정반용을 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 2(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 Y_2BaCuO_5 입자형상과 크기의 변화를 나타낸 그림 3에서도 그림 2의 결과와 일치함을 볼 수 있는데 용융온도가 낮은 경우(그림3(a))에 비하여 용융온도가 높아질수록 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.

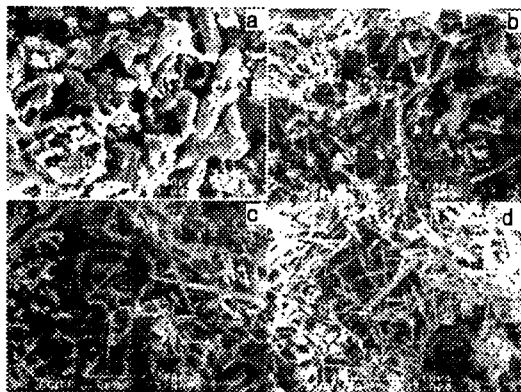


그림 3 용융온도에 따른 초전도벌크의 주사전자현미경 사진($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x=0.4$ with Ag20 wt%)
(a)950 °C (b)1050 °C (c)1180 °C (d)1250 °C

Fig. 3 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

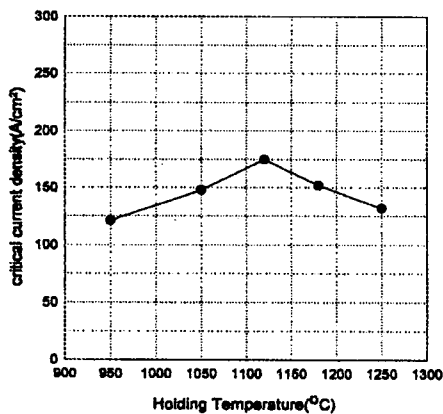


그림 4 용융온도에 따른 초전도 벌크의 임계전류밀도
Fig. 4 The critical current density of superconducting bulk dependent on melting temperature

그림 4에 나타난 용융온도에 따른 임계전류밀도에서는 950 °C에서 1050 °C로 용융온도증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만 1180 °C이상에서 용융온도를 유지시 감소하는 특성을 보였는데 EPMA분석결과 시편 전체에 걸친 Ag분포량에 있어서 용융온도 1180 °C와 1250 °C에서 Ag함량이 1120 °C과 950 °C에 비하여 급격히 감소된 것으로 보아 Ag일부가 증발되었거나 시편표면으로 노출된 것으로 사료된다.

위 결과로부터 적합한 용융온도라 생각되는 1120 °C에서 유지시간이 미세조직과 임계특성에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저 유지시간에 따른 X선패턴(그림 5)을 보면 유지시간이 증가함에 따라 $YBa_2Cu_3O_x$ 에 해당하는 피크의 강도가 줄어들음을 볼 수 있다. 이는 유지시간별 주사전자현미경사진(그림 6)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.

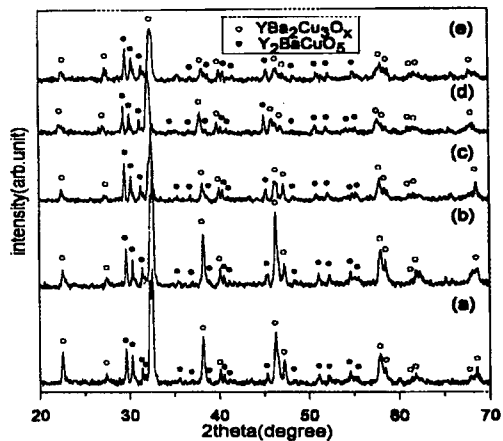


그림 5 1120 °C에서 유지시간에 따른 초전도벌크의 X-ray회절패턴
($YBa_2Cu_3O_x/Y_2BaCuO_5 = 0.4$)
(a)0분 (b)10분 (c)20분 (d)40분 (e)80분

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of superconducting bulk formed when the holding time was changed at the 1120 °C
($YBa_2Cu_3O_x/Y_2BaCuO_5 = 0.4$)
(a)0min(b)10min(c)20min(d)40min(e)80min

1120 °C에서 유지시간을 달리한 시편의 파단면(그림 6)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

들러싸여지는 것을 관찰할 수 있었고 장시간의 유지는 Y_2BaCuO_5 의 미세화에는 별다른 효과가 없음을 볼 수 있었다.

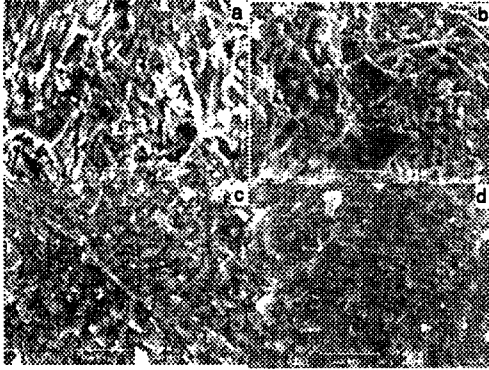


그림 6 용융온도 1120 °C에서 유지시간에 따른 초전도벌크 파단면의 주사전자현미경사진 ($YBa_2Cu_3O_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$)
(a) 0분 (b) 10분 (c) 20분 (d) 40분

Fig. 6 SEM photographs of fracture surface of superconducting bulk samples from the different holding time at the 1120°C melting temperature ($Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_x = 0.4$)
(a)0min (b)10min (c)20min (d)40min

마지막으로 용융온도에 따른 결과로부터 얻은 (Y_2BaCuO_5+L)영역의 용융온도 1120 °C에서 유지시간의 변화에 따라 측정된 임계전류밀도값(그림 7)을 살펴 보면 20분에서 최대값을 보이고 유지시간을 증가시켜 줌에 따라 약간의 저하를 보여주기 장시간의 유지는 임계전류밀도향상에 별다른 효과가 없음을 확인할 수 있었다.

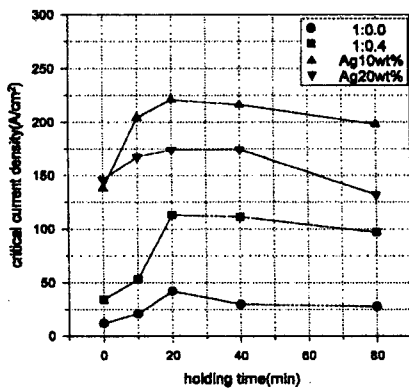


그림 7 용융온도 1120 °C에서 유지시간에 따른 임계 전류밀도

Fig. 7 The critical current density of superconducting bulk dependent on the holding time at the 1120°C melting temperature

4. 결 론

용융분쇄후 (Y_2BaCuO_5+L)영역의 용융온도에서 유지온도와 유지시간에 따른 열처리조건이 Y_2BaCuO_5 의 분포와 형상 및 임계특성에 중요한 변수가 됨을 알 수 있었고 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- (1)용융분쇄후 두 번째 용융온도에 따른 임계전류밀도는 (Y_2BaCuO_5+L)영역의 중간온도인 1120 °C를 중심으로 임계전류밀도값이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 적정의 용융온도 1120 °C에서 유지시간에 따른 임계전류밀도값은 20분유지시 최대값을 보이거나 유지시간을 증가시켜줌에 따라 약간의 저하를 보였다.
- (2)유지할 용융온도가 증가함에 따라 형성되는 Y_2BaCuO_5 입자수가 증가되고 더욱 조밀해짐을 관찰할 수 있었으며 임계전류밀도는 (Y_2BaCuO_5+L)영역의 중간온도인 1120 °C를 중심으로 임계전류밀도값이 저하되었는데 1180 °C이상에서 용융시 Ag의 증발이나 시편밖으로 Ag의 도출때문으로 생각된다.
- (3)1120 °C의 용융온도에서 유지시간이 20분일때 가장 큰 전류밀도를 나타내었으며 Y_2BaCuO_5 를 첨가한 경우 유지시간을 증가시켜줌에 따라 Y_2BaCuO_5 의 크기가 감소되는 것을 볼 수 있으나 액상으로 둘러싸여 Y_2BaCuO_5 의 미세화에는 별다른 효과가 없었다. Ag를 첨가한 경우엔 유지시간의 증가에 따라 Ag의 Y_2BaCuO_5 상 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.