

확산법을 이용한 사고전류제한기용 $YBa_2Cu_3O_x$ 후막연구

조동언, 임성우, 최명호, 한병성
전북대학교 전기공학과

A study on $YBa_2Cu_3O_x$ thick films by diffusion process for a superconducting fault current limiter

Dong-Eon Cho, Seong-Woo Yim, Myung-Ho Choi, Byoung-Sung Han
Dept. of Electrical Eng., Chonbuk National University

Abstract - $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123) Superconducting thick films on Y_2BaCuO_5 (Y211) substrate were prepared by surface diffusion process between $BaCuO_2+CuO$ composite coating powder and a Y211 substrate. X-ray diffraction shows that the Y123 layer onto Y211 substrate is the orthorhombic crystal structure. The specimen heated at $940^\circ C$ for 2h showed the maximum J_c of $500A/cm^2$. Based on optimal condition, the superconducting fault current limiter(FCL) having a current limiting area 1mm wide and 66mm long was fabricated on Y211 substrate. A typical current limiting waveform was measured. When a voltage of 3V was applied, the fault current with a peak of 15A was limited to about 0.11A.

1. 서 론

회로에서 과잉전류의 흐름을 순간적으로 감소하는데 사용되는 장치를 전류제한기라 한다. 이러한 전류제한기는 일반적으로 단락회로와 번개, 혹은 전력 유동에 의해 일어나는 사고전류로부터 값비싼 전기장비를 보호한다. 초전도 전류제한기는 사고전류가 임계전류값을 초과할 때 초전도 상태에서 상전도 상태로의 빠른 전환이 종래의 차단기 보다 스위칭 시간, 용량면에서 효율적이다[1].

후막의 제조방법으로는 스크린 프린팅법(screen printing)[2, 3], 플라즈마 용사법(plasma spraying)[4], 페인팅법(painting)[5]등이 있다. 이중 스크린 프린팅법은 제조공정이 간단하고 또한 경제적이며 별도의 식각작업 없이 한꺼번에 넓은 면적의 회로 제작이 가능하다는 장점을 가지고 있기 때문에[6] 후막 제조시 일반적으로 사용되고 있다. 더욱이 시편의 용융없이 조밀하고 균일한 후막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 이러한 $YBa_2Cu_3O_x$ 후막의 제작은 $BaCuO_2+CuO$ 의 혼합물과 Y_2BaCuO_5 세라믹 기판과의 확산공정에 의해 얻을 수 있다[7].

본 논문에서는 박막형과 저항형을 결합한 후막형 고온 초전도 전류제한장치의 제작을 위해 녹색상(green phase)인 다결정 Y_2BaCuO_5 기판 위에 스크린 프린팅법을 이용하여 후막을 제작하였다. $YBa_2Cu_3O_x$ 의 후막 형성과정을 온도와 유지시간별로 그 특성을 살펴보고, 결정된 최적의 조건을 토대로 미세형상화된 후막형 고온 초전도 전류제한기를 제작하였다.

2. 본 론

2.1 확산법을 이용한 후막의 제조과정

확산법을 이용한 사고전류제한기용 $YBa_2Cu_3O_x$ 후막 제작을 위해 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 를 2:1:1로 혼합하여 Y_2BaCuO_5 (Y211)단상으로 준비하였다. sieving한 Y211분말을 약 $3ton/cm^2$ 의 압력으로 가압하여 지름

15mm인 원형 기판을 제작하였다. $BaCuO_2+CuO$ 의 반응물질은 $BaCO_3$ 와 CuO 가 3:5가 되도록 혼합 후 ethanol을 용제로 milling하였다. 이 시료를 산소분위기(in O_2)에서 $860^\circ C$, 24시간 1차 하소후 다시 분쇄하여 $900^\circ C$, 24시간 2차 하소하여 미세 분말로 분쇄하였다. 준비된 분말에 ethyle cellulose를 첨가하고 2-Propanol을 매체로 milling하여 분말과 ethyle cellulose가 균일하게 혼합되도록 한다. 균일하게 혼합된 파우더에 diethylene glycol mono-N-butyl ether acetate를 혼합하여 프린팅용 paste를 제조하였다[8]. 제조된 paste를 30~50 μm 의 두께로 Y211기판 위에 프린팅하여 열처리 하였다. 열처리 조건은 다음과 같다. solvent 성분을 제거하기 위해 $140^\circ C$ 에서 45분간 유지하고, resin을 최대한 연소시키기 위해 $350^\circ C$ 에서 20분간 유지하였다. 그 후 $8^\circ C/min$ 의 속도로 $970^\circ C$ 까지 가열하고 5분동안 유지한다. $YBa_2Cu_3O_x$ 의 후막 형성과정을 온도와 유지시간별로 그 특성을 살펴보기 위해 $15^\circ C/min$ 의 속도로 각각 $950^\circ C$, $940^\circ C$, $930^\circ C$, $920^\circ C$ 까지 온도를 내리고 소결온도의 유지시간은 2h, 3h, 6h, 10h 행하였다. 그리고 $1^\circ C/min$ 의 속도로 $450^\circ C$ 까지 내린 후 막의 산소함유량을 증가시키기 위해 산소분위기(in O_2)에서 약 6시간동안 열처리를 행하였다. 마지막으로 $3^\circ C/min$ 의 속도로 상온으로 냉각시켰다.

2. 2 $YBa_2Cu_3O_x$ 후막의 특성평가

초전도 후막의 특성은 X-ray diffraction(XRD), 주사전자현미경(SEM)을 이용하였으며, 또한 임계전류값을 측정하기 위해 직류4단자법을 이용하였다.

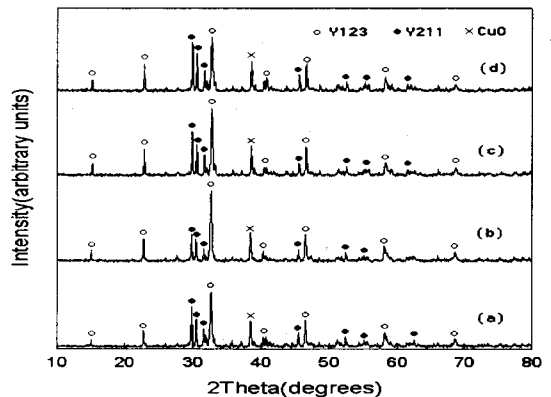


그림 1. 소결온도에 따른 Y123상의 XRD회절패턴
(a)920 $^\circ C$ -2h (b)930 $^\circ C$ -2h
(c)940 $^\circ C$ -2h (d)950 $^\circ C$ -2h

혼합분말인 $BaCuO_2+CuO$ 의 DTA분석결과 $928^\circ C$ 에

서 peritectic 분해가 일어남을 알 수 있었다. 이 온도 이상에서 $\alpha\text{-Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO} \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 화학반응(9)에 의해 얻어진 Y123후막(α) 1) 표면의 X-ray회절 패턴을 그림1에 나타내었다.

그림 1은 유지시간이 일정한 조건에서 반응온도를 변화시켰을 때 나타나는 XRD스펙트럼을 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 프린팅법으로 제작된 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 후막은 대체로 쉽게 좋은 초전도성을 갖는 후막의 제작을 재현할 수 있었는데, $2\theta = 32.6^\circ$ 에서 orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 의 (103)피크가 나타났으며 약 38° 부근에서 CuO 피크가 발견되었다. CuO피크는 후막의 표면위에 나타나며 초전도 특성에는 큰 영향을 주지 않았다. 또한 반응온도가 상승함에 따라 Y211상의 회절피크가 발달하였고 Y123상의 피크는 $930^\circ\text{C}-2\text{h}$ 인 후막에서 가장 크게 나타났다.

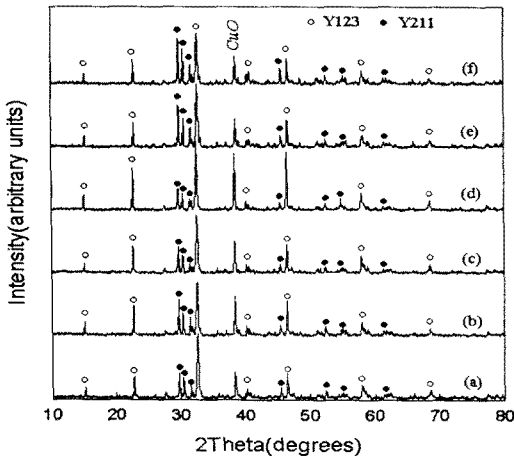


그림 2. 소결온도와 유지시간에 따른 후막시편의 XRD 회절패턴
(a) $930^\circ\text{C}-2\text{h}$ (b) $930^\circ\text{C}-3\text{h}$ (c) $930^\circ\text{C}-6\text{h}$
(d) $930^\circ\text{C}-10\text{h}$ (e) $940^\circ\text{C}-2\text{h}$ (f) $950^\circ\text{C}-2\text{h}$

그림 2는 후막시편의 소결온도와 유지시간을 달리했을 때 나타나는 회절패턴을 보여주고 있다. 전반적으로 각 조건에 따라 생성된 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 와 Y_2BaCuO_5 상이 모두 관찰되었다. 930°C 에서 유지시간이 길어질수록 초전도 피크가 점점 약하게 나타남을 볼 수 있으며 이는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + \text{CuO} \rightarrow \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{L}$ (액상)의 반응에 의해 저온에서 안정한 Y123상의 일부가 상대적으로 안정한 Y211상으로 분해되었기 때문이라 생각된다.

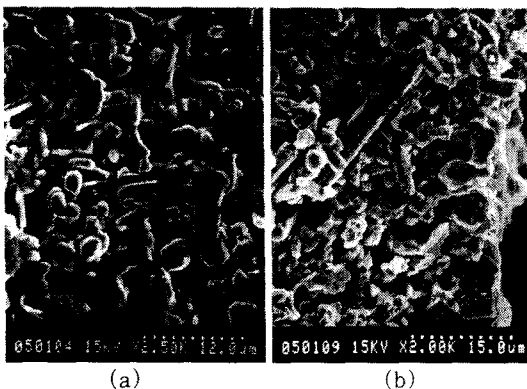


그림 3. 940°C 에서 2시간 소결한 후막시편의 표면(a)과 파단면(b)의 주사전자현미경 사진 (Y211기판의 소결온도는 $1100^\circ\text{C}-24\text{h}$)

그림3은 주사전자현미경을 이용하여 조사한 후막시편의 표면(a)과 파단면(b)의 입자형상과 크기를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 940°C 에서 2시간 소결한 후막시편의 Y123상은 장축이 수십마이크론 단축이 수 마이크로론으로 비교적 크게 나타나고 있다.

표 1. 후막의 열처리 조건과 전기적 특성

Sample NO.	Firing temp. ($^\circ\text{C}$)	Firing time (hour)	Jc (77K) (A/cm^2)
1	920	2	250
2	930	2	350
3	930	3	280
4	930	6	400
5	930	10	320
6	940	2	500
7	950	2	260

표 1은 열처리온도와 시간에 따른 후막시편의 임계전류밀도를 나타내고 있다. $940^\circ\text{C}-2\text{h}$ 에서 $500\text{A}/\text{cm}^2$ 의 최대 임계전류밀도를 얻을 수 있었다. $930^\circ\text{C}-2\text{h}$ 과 $930^\circ\text{C}-6\text{h}$ 에서 350, $400\text{A}/\text{cm}^2$ 를 각각 나타내었다. 유지시간이 길어질수록 임계전류밀도가 다소 낮게 나타났지만 열처리 과정에서 970°C 에서 5분동안 유지하는 동안 $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$ 의 반응물질이 빠르게 녹아들어가 반응하였기 때문에 후막시편 모두에서 전류밀도의 큰 차이가 보이지 않았다.

2.3 후막형 고온초전도 전류제한기 모델

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 후막형성 과정의 최적조건을 토대로 미세형상화 된 후막형 고온초전도 전류제한기의 모델을 그림 4와 같이 설정하였다. 제한기의 형태는 상전도시 충분히 높은 저항을 필요로 하기 때문에 그림4와 같이 설계하였으며 지름 15mm인 Y211원형기판(green)위에 전류제한동작부분인 Y123(black)의 선풍은 1mm, 전체 길이는 약 66mm이었다. 소결온도와 유지시간은 $940^\circ\text{C}-2\text{h}$ 에서 행하였다. 접촉저항을 최소화하기 위해 전극(terminal)을 금(Au)으로 코팅하고, 은풀(silver paste)을 이용한 페인크 접착법을 사용하여 은선(silver wire)을 전극에 부착시켰다.



그림 4. 고온초전도 사고전류제한기 모델

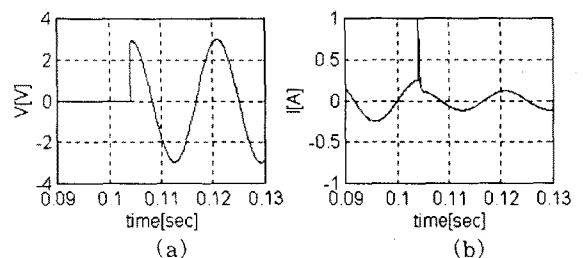


그림 5. 전압(a) 및 전류제한파형(b)

그림 5는 측정된 전압 및 전류파형을 보여주고 있다. 0.2Ω의 선간저항(R_p)과 12Ω의 부하저항(R_L)을 FCL에 직렬로 연결하였다. 0.25A의 전류를 인가하면서 단락사고시 최대피크 15A의 사고전류가 흐르게 되어 FCL이 동작하게 된다. 인가된 전류가 임계전류를 넘어섰을 경우 FCL는 즉시 켜칭되어 약 0.11A로 전류를 제한하고 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 후막형 고온초전도 전류제한기의 모델 설정을 위해 확산법을 이용한 초전도 후막을 제조하였다. 제조된 후막시편 모두 38° 부근에서 CuO피크와 40° 부근에서 BaCuO₂피크가 초전도상과 공존함을 알 수 있었고 이는 초전도 특성에 큰 영향을 주지 않았다.

소결온도(930°C)의 유지시간이 길어질수록에서 초전도 피크가 점점 약하게 나타남을 볼 수 있었다.

후막시편의 임계전류밀도는 940°C-2h에서 500A/cm²의 최대값을 보였다. 930°C-2h과 930°C-6h에서 350, 400A/cm²를 각각 나타내었다. 이와 같은 최적의 열처리 조건을 바탕으로 저항형 전류제한기 모델을 제작하였고, 단락사고시 15A의 최대단락전류가 회로에 흐를 때 약 0.11A의 안정된 전류로 효과적으로 제한함을 볼 수 있었다.

본 연구는 1997년도 서울대 기초전력공학공동 연구소 선정과제(관리번호 : 97-071)에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. Kleimaier, C. Russo, "Current limiters using high temperature superconducting wire: applications and realization concepts", *Inst. Phys. Conf. Ser.* No 148, vol 1, pp 615-618, July (1995)
- [2] J. Tabuchi and K. Utsumi, "Preparation of Superconducting Y-Ba-Cu-O Thick Film with Preferred C-axis Orientation by a Screen Printing Method", *Appl. Phys. Lett.*, 53 (7) pp 606-608 (1988)
- [3] D. Bhattacharaya, C. K. Maiti, P. Pramanik, T. K. Dey, S. K. and K. L. Chopra, "Structural and Electrical Properties of Screen Printed Thick Films of YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductors", *Thin Solid Films*, 164, pp 115-118 (1988)
- [4] B. Gudmundsson, H. Wang, R. A. Neiser, B. Katz, and H. Herman, "The Effect of Heat Treatment Environment on the Superconducting Properties of Plasma Sprayed YBa₂Cu₃O_y Deposits", *J. Appl. Phys.*, 67 (5) pp 2653-2655 (1990)
- [5] D. K. Aswai, S. K. Gupta, A. K. Debnath, G. P. Kothiyal, S. C. Sabharwai and M. K. Gupta, "Preparation of Adherent Y-Ba-Cu-O Thick Films and the Effect of Silver Doping", *Supercon. Sci. Technol.* 4 pp 188-191 (1991)
- [6] F. Wellhofer, J. S. Abell, D. Holland and E. A. Logan, "Interface Studies on Screen Printed YBCO Superconducting Ceramics", *Physica C*, 153-155, pp 399-400 (1988)
- [7] N. V. Vuong, E. V. Raspopina and B. T. Huy,

"Thick films of YBa₂Cu₃O_{7-δ} prepared on Y₂BaCuO₅ substrates", *Supercon. Sci. Technol.* 6 pp 453-459 (1993)

- [8] Kiejn Lee and Gwangseo Park, "Patterned Y₁Ba₂Cu₃O_y films on Y₂BaCuO₅ substrates by s surface diffusion process", *Appl. Phys. Lett.*, 60, 651 (1992)
- [9] Jacques P. Verbist K. Lapin J. Ryelandt L. Van Tendeloo and Delannay F, "Critical assessment of the process of growth of a YBa₂Cu₃O_{7-δ} layer on Y₂BaCuO₅", *Supercon. Sci. Technol.*, 9, 176 (1996)