

전기영동법에 의한 YBCO 초전도 선재 제조(I)

Preparation of YBCO Superconducting Wire by Electrophoresis

박정철*, 이영매**, 소대화**, 단옥교***
(Park Jung Cheul*, Li Ying Mei**, Soh Dea Wha**, Shan Yu Qiao***)

Abstract

In this paper, by using the electrophoresis, preparation of YBCO superconducting wire deposited on metal Ag base wire was studied with its properties. YBCO powder could be prepared by solid state reactions with calcining and sintering processes. Superconducting wire prepared on metal Ag wire used as cathode of deposition base could be also fabricated in the YBCO/acetone-dispersed solution to obtain several tens of μm thick films. And then it could be used as superconducting wire for measurement after calcination, sintering and oxygen absorption processes.

In the process of film deposition, a catalyst I_2 added into the suspension solution was very useful for preparing thick film of YBCO, and BaF_2 of additive material was also necessary for preparing crack-free wire of YBCO superconductor.

As a result, YBCO superconducting wire added 2~3wt.% of BaF_2 with catalyst, I_2 had better deposition condition for uniform and dense YBCO wires, and critical current density, J_c was calculated at the value of $1,458\text{A}/\text{cm}^2$ (more than $10^3\text{A}/\text{cm}^2$, 77K, 0[T]) of $30\mu\text{m}$ thick sample by 4 point probe method.

1. 서 론

고온 초전도재료의 실용화 개발 노력과 함께 이를 코일 또는 테이프 형태의 선재(wire)로 가공하여 무손실 전력시스템, 전력저장, NMR용 고자계 발생 장치 등의 다양한 활용성을 실현시키기 위한 연구 노력이 활발하게 진행되고 있다.^[1,2] 선재 가공기술은 주로 Bi2223계에서 PIT(Powder In Tube)법, CTFF (Contineous Tube Filling and Forming)법, Bi2212계에서 Dip coating법, PAIR(Pre-Annealing Inter- mediate Rolling)법, YBCO계에서 IBAD(Ion Beam assisted deposition)법, RABITS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)법 등이 있다.^[2,3]

이와 함께 YBCO와 Bi계 고온 초전도체의 선재 제조를 위한 전기영동전착(Electrophoresis)법의 기술 개발 노력도 꾸준히 시도되고 있다.^[4] 전기영동법에 의한 선재 제조기술은 비교적 간단한 장치를 사용하여 균일하고 치밀한 전착후막^[5]을 다양한 크기와

형상 및 제어 가능한 두께를 용이하게 얻을 수 있으며, 장선을 양산할 수 있는 장점이 있다.

본 연구는 초전도성 YBCO 분말을 전기영동법으로 금속(Ag)선 위에 후막 전착시켜 열처리를 거친 뒤, 동일한 방법으로 전착막의 표면 위에 Ag막을 입혀 YBCO 초전도 선재를 제작하였다. 이때, 원활한 전착막 형성을 위하여 I_2 및 BaF_2 를 촉매제^[6] 및 첨가제로 사용하여 전착막의 특성에 영향을 미치는 표면균열 현상을 분석, 제거하였고, 또한 기 발생한 표면 균열을 제거하기 위하여 YBCO 분말을 1차 전착, 열처리한 후 표면 균열이 심한 전착막을 선택하여 그 위에 다시 2차 전착막을 형성한 뒤, 그에 따른 표면 균열의 변화를 관찰하고, 제작된 초전도 선재의 특성을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 시료의 제조

본 실험에 사용된 YBCO 분말은 기존의 고상합성법을 이용하였으며, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 초전도체의 각 성분 원소 비가 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3이 되도록

* : 명지대학교 전자공학과 박사과정

** : 명지대학교 전자공학과 교수

*** : 중국 동북대학교 야금-물리학과 부교수

Y₂O₃, BaCO₃, CuO를 각각의 몰비에 따라 혼합하여 920[°C]에서 6시간 동안 1차 하소한 다음, 다시 분쇄, 혼합하여 5[ton/cm²]의 압력으로 직경 10[mm], 높이 4[mm]인 펠렛 형태로 성형한 후, 920[°C]에서 24시간 동안 2차 하소 반응시킨 다음, 미립화를 위해 충분히 분쇄하여 전기영동전착 현탁액의 혼합용 분말로 사용하였다.

제조된 YBCO 분말의 전착을 위한 금속 기선^[7]은 열 및 전기전도도가 우수한 직경 0.8mm, 99.9% 순도의 silver wire를 선택하였고, 기선 표면의 산화막 및 이물질 제거와 전착의 용이성을 위하여 사포(1000Cw)와 용제로 표면을 가볍게 연마, 세척하여 현탁액 전착조의 (-)전극으로 사용하였다.

2.2 전기영동 후막의 전착

선재 제조를 위한 YBCO 전착장치는 그림 1의 개략도와 같으며, Ag선(-극) 주위에 5[mm]의 간격으로 망상의 금속 양극(+극, 1.0[#] Cu)을 일정한 간격으로 고정시켜, 균일한 전계분포가 음극주위에 형성되도록 하였다.

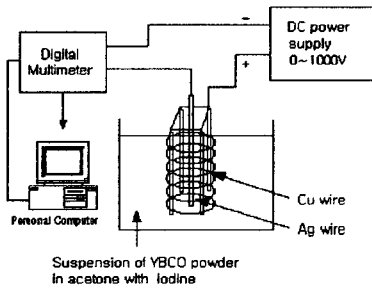


그림 1. 전기영동전착 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of electrophoretic deposition system.

전착조 내의 현탁액은 YBCO 분말 2.0[g/l]와 첨가제 BaF₂(0~3wt%) 및 전착촉매제(50~200mg/l) I₂를 혼합비에 맞춰 충분히 섞어서 연마한 혼합분말을 아세톤 용액에 넣어 초음파로 분산시켜 얻었다. 아세톤 중의 미량의 H₂O 분자와 첨가제 요오드의 촉매작용으로 H⁺이온전하가 현탁액 내에 생성되고, 이것이 YBCO 분말의 표면에 흡착되면 (+)의 표면전하가 분말입자와 함께 고전계에 의해 이동하여 음극의 Ag선 위에 균일하게 전착된다.

2.3 산소흡착 및 측정

전착된 YBCO 막의 초전도성 향상을 위하여 산소 분위기(400°C, 24h)에서 산소 흡착과정을 수행한 후 표면분석과 임계전류 및 임계온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 YBCO 선재 전착막의 형성

YBCO 선재 제조를 위하여 충분히 분쇄된 시료 분말의 크기 분포를 입도분석기로 분석하여 그림 2와 같이 입자 크기의 평균분포가 4[μm] 내외로써, 2~6[μm] 사이에서 주된 분포를 이루는 가우시안 분포에 근접함을 확인한 후 현탁액에 혼합, 분산시켜 영동전착 선재 제작용 분말로 사용하였다.

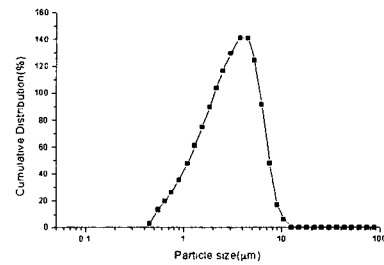


그림 2. YBCO분말 입자크기의 분포도

Fig. 2. Particle size distribution of YBCO powder.

이 경우, 현탁액 내에서 YBCO 분말 자체만으로는 표면전하의 형성이 미흡하므로, 이를 위하여 I₂와 같은 촉매제의 역할이 필요하게 된다. 따라서 촉매제의 특성과 적정조건의 설정을 위해서 I₂와 전착량의 관계를 조사하였다. 그림 3은 2.0[g/l]의 YBCO 현탁액에 I₂ 첨가량을 변화시키면서 200[V]의 인가 전압하에서 1분 동안 전착시켰을 때 I₂의 첨가량과 전착량의 관계를 조사하여 나타낸 것이다. I₂ 첨가량이 200[mg/l] 범위 내에서 증가할수록 YBCO 분말의 전착량은 증가하였으며, 그 이상에서는 오히려 감소하였다. 이것은 이온전해질인 I₂의 양이 증가할수록 분산액 내의 표면전하에 의한 이온 전도율이 증가하여 전착전류와 함께 전착량이 증가하기 때문이며, 일정량 이상에서는 H⁺ 이온의 과다한 생성으로 H₂ 기포가 발생되어 전착을 방해하기 때문이다.

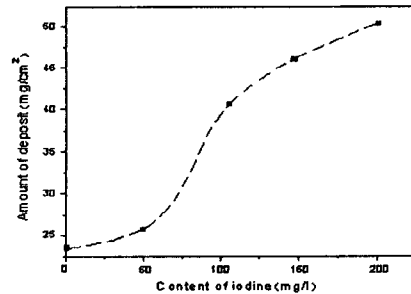


그림 3. 전착량과 요오드(I₂)량의 관계

Fig. 3. Relationship between amount of deposition and iodine content.

그림 4는 YBCO 2.0[g/l], I₂ 200[mg/l]의 혼합 조건하에서 1분 동안 전착시켰을 때의 인가전압에 따른 전착량의 변화를 측정된 결과로써, 전압에 따른 전착량이 500[V] 범위 내에서는 음의 법칙과 잘 일치하여 거의 직선적으로 증가하였으나, 그 이상에서는 잘 일치하지 않았다. 이것은 강한 전계하에서 분산액의 일부가 분해되어 음극면에서 발생하는 기포가 전착막 표면으로 방출되면서 전착막을 와해시키는 영향이 지배적인 원인인 것으로 판단되며, 이들은 거칠은 다공성 전착표면을 형성하여 전착밀도와 막의 질을 저하시킨다.

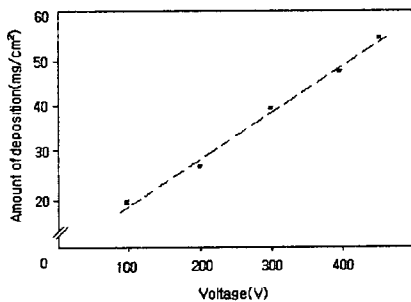


그림 4. 전착량과 인가전압의 관계
Fig. 4. Relationship between amount of deposition and applied electric potential.

한편, 영동전착 과정에서 음극의 전착표면 근처에는 전기 이중층이 형성되어 복잡한 전계분포를 이루며, 음극표면은 전착된 분말에 의해 덮혀지면서 표면전하와 함께 전계에 의해 끌려오는 입자의 양과 입자에 미치는 전계의 힘은 시간에 따라 변하게 된다. 따라서 입자가 받는 힘의 크기에 따라 전계에 끌려 이동할 수 있는 분말입자의 크기도 달라질 수밖에 없으므로 전착되는 분말입자의 크기 분포도 시간에 따라 함께 변하게 된다.

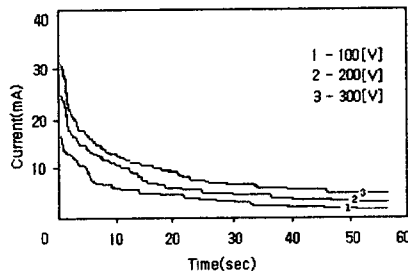


그림 5. 서로 다른 인가전압에 따른 전착전류와 전압의 관계
Fig. 5. Relationship between current and deposition time at different applied electric potential.

이 과정에서 시간에 대한 전착현상의 추이를 확인하는 것은 전착분말의 입자분포를 결정할 수 있는 중요한 인자가 되므로, 그 추이를 확인하기 위하여 전착전류의 시간에 대한 변화를 조사하였다.

그림 5는 YBCO와 I₂의 첨가량을 각각 2[g/l], 200[mg/l]로 하였을 때, 1분 동안 전착을 수행하면서 인가전압에 따른 전착전류의 변화값을 메모리형 디지털 멀티미터로 동시에 측정, 저장한 후 그래프로 재현시켜 전착 과정에서의 전착량 추이를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 주 전착은 10초 이내에 거의 이루어지고, 그 이후의 전착상태는 음극 주변이 전착 분말로 덮혀지면서 급격한 전계분포의 변화로 인하여 전류 값의 변화가 지수함수적으로 감소되어 나타나므로, 시간이 경과할수록 전착 분말의 크기는 점차 작아지는 분포를 형성하면서 음극 표면으로부터 전착 두께가 증가할수록 전착밀도는 감소될 수밖에 없으므로 전착후의 열처리 과정에서 전착 내부보다 표면층에서 균열현상이 심하게 발생하는 원인이 되며, 따라서 긴 시간의 전착을 통하여 두껍게 전착된 막에서 보다 많은 균열현상을 발견하게 된다.

3.2 YBCO 전착분말의 표면분석

앞에서 YBCO 전착막에 대하여 분석해 본 바와 같이, 미세한 분말을 영동전착과 같은 방법으로 금속 기선위에 전착한 후 열처리 과정을 통하여 소결시키면 전착과정의 기포발생이나 전착밀도의 차이 또는 기선재와 전착막의 물리적 성질(열 팽창계수 등)의 차이 때문에 막의 표면에 미세한 기공이나 균열현상이 발생할 수 있다. 따라서 선재 제작을 위한 전착막의 표면현상은 특성을 좌우하는 중요한 인자로 작용한다. 이러한 현상들을 관찰하기 위하여 금속 기선 위에 전착시간과 전압의 전착조건을 각각 30초와 100[V]로 고정시키고, 전착상태와 막의 질에 영향을 미치는 첨가제와 촉매제를 BaF₂와 I₂로 선정하여 첨가제의 양과 촉매제의 유,무 및 1차 전착후 소결한 경우와 동일조건에서 1차 전착막 위에 다시 2차 전착하여 소결한 선재의 표면현상을 SEM 사진

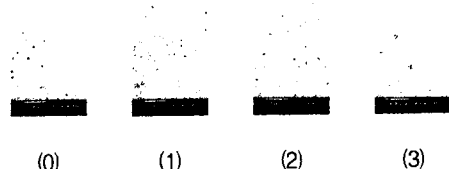


그림 6. 요오드를 첨가하지 않고 1차 전착된 선재의 표면 SEM사진(BaF₂는 각기 0, 1, 2, 3wt%)
Fig. 6. SEM photograph of 1st deposited wire without I₂ (BaF₂ 0, 1, 2, 3wt%)

을 통하여 분석, 관찰하였다.

그림 6은 I₂를 첨가하지 않고, BaF₂를 0~3wt%까지 각각 모재에 첨가하여 100[V]에서 30초 동안 전착시킨 선재의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 이 경우, 전착선재의 표면에 기공들을 포함하고 있기 때문에 표면이 거칠게 형성된 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 현탁액 내에 I₂와 같은 표면전하 형성을 위한 촉매제가 없으므로 표면전하 밀도가 낮아서 전착시 물과 같은 일부의 용제가 분해하면서 기포가 발생될 수 있으며, 또한 상대적으로 전착량이 커진 BaF₂가 소결과정에서 분해되어 전착막에 영향을 미친 것으로 판단되며, 이는 I₂가 첨가된 경우와 비교하여 평가될 수 있는 것으로 특히 BaF₂의 첨가효과가 크게 나타나지 않은 점을 들 수 있다.

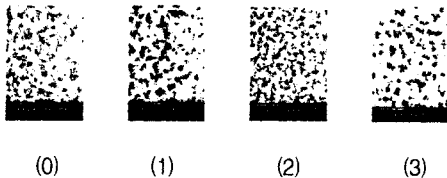


그림 7. 요오드를 첨가하지 않고 2차 전착된 선재의 표면 SEM사진(BaF₂는 각기 0, 1, 2, 3wt%)

Fig. 7 SEM photograph of 2nd deposited wire without I₂ (BaF₂ 0, 1, 2, 3wt%)

그림 7은 그림 6의 선재시편 위에 같은 방법으로 2차 전착시켜 얻은 시편의 표면 SEM 사진이다. 이 경우는 오히려 표면이 더 거칠고 더 많은 큰 기공들을 볼 수 있다. 1차 전착에서 생긴 기공위에 또 다시 2차 전착을 함으로써, 그 기공들이 더 선명하게 나타나게 된 것이다. 그러나 BaF₂가 증가할수록 입자간의 결합상태는 더 견고함을 볼 수 있다.(시편 2)

한편, 그림 8과 9는 앞의 경우에 대하여 I₂를 첨가제로 사용한 경우이다. 그림 8에서 볼 수 있듯이 표면에 많은 크랙이 발생되었으나, 앞의 경우에 비하여 I₂ 첨가로 인하여 전착량과 두께가 증가되었고, 크랙발생 현상이 현저하며 특히 첨가제 BaF₂의 첨가량과 관계 있음을 알 수 있다. 여기서 BaF₂ 첨가

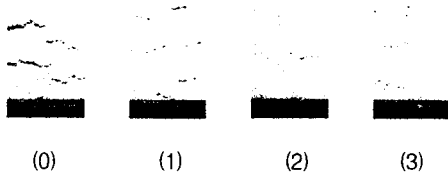


그림 8. 요오드를 첨가하고 1차 전착한 선재의 표면 SEM사진(BaF₂는 각기 0, 1, 2, 3wt%)

Fig. 8. SEM photograph of 1st deposited wire added I₂ (BaF₂ 0, 1, 2, 3wt%)

량이 2~3wt% 인 시편에서 크랙발생수가 적은 것을 볼 수 있으며, 이는 다른 연구발표의 결과와 잘 일치되었다. 그러나 이 경우에서 크랙이 많은 점에 대해서는 또 다른 분석이 필요하다. 이를 위하여 전착 두께가 보다 두꺼운 시편을 만들어 조사하였으며, 동일한 시편에서도 두꺼운 부분과 얇게 전착된 부분을 함께 만들어 조사하였다. 그 결과, 크랙의 발생은 두꺼운 시편에서 그리고 동일 시편 내에서도 두꺼운 부분에서 현저하게 나타남을 확인하였다.

따라서, 본 논문의 3.1 뒷 부분에서 분석하여 설명한 결과가 실험결과에서도 잘 일치하여 확인됨을 알 수 있다.



그림 9. 요오드를 첨가하고 2차 전착된 선재의 표면 SEM사진 (BaF₂는 0, 1, 2, 3wt% I₂ 첨가)

Fig. 9. SEM photograph of 2nd deposited wire added I₂ (BaF₂ 0, 1, 2, 3wt%)

또한, 그림 8의 시편 위에 같은 방법으로 2차 전착을 수행하여 얻은 시편을 SEM으로 관찰하였다.

그림 9에서 확인할 수 있는 바와 같이, 그림 8에서 볼 수 있던 미세한 크랙들은 전혀 찾아 볼 수 없으며, 특히 BaF₂를 2wt% 와 3wt% 첨가한 시편에서 기공이나 크랙이 전혀 없이 균일하고 치밀한 거의 완벽한 전착 선재의 시편을 얻을 수 있었다. 이는 첨가제의 효과와 함께 이중 전착을 수행함으로써 얻을 수 있는 결과이다.

이를 다시 확인하기 위하여 크랙을 발생시킨 시편위의 크랙발생 부분 위에 이중으로 전착을 수행하여 소결한 다음, 그 경계부분 주위를 동시에 확인하여 볼 수 있도록 현미경으로 관찰한 결과를 그림 10에 나타내었으며, 여기에서 1차 전착만 수행한 부분에 대하여 2차 전착을 수행하여 얻은 부분의 표면에서 역시 균일하고 치밀한 표면을 볼 수 있었다.

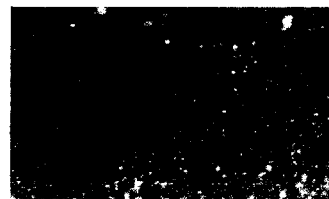


그림 10. 이중전착 선재의 경계부분

Fig. 10. Boundary region of double deposited wire

표면의 미세한 크랙과 기공을 이중 전착을 통하여 연결, 봉입시켜줌으로서, 전류밀도를 개선시킬 수 있음은 당연한 결과이다. 한편, 표면의 손상이나 습기로부터 표면을 보호하기 위하여 시편 위에 같은 방법으로 Ag_2O 를 전착시켰다. Ag_2O 를 열처리하여 환원시키면 금속 Ag 보호막을 얻을 수 있으며, 직경 0.8[mm]의 Ag선 위에 약 30[μ m] 두께의 YBCO 후막을 전착시킨 바깥 층에 Ag 보호막을 입힌 시편을 절단하여 얻은 단면 사진을 그림 11에 나타냈다. YBCO 전착막이 Ag 기선 위에 견고하고 일정한 두께로 형성되었고, 그 위에 Ag 보호막이 부착되어진 선재 시편의 단면을 관찰할 수 있다.

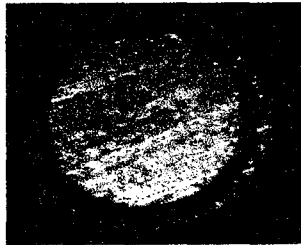


그림 11. YBCO 선재의 단면구조
Fig. 11. The cross section of YBCO wire

3.3 YBCO 후막의 초전도 특성

앞에서 언급한 방법으로, YBCO 분말을 1차 전착하여 소결한 선재 시편을 제작하여 액체질소 온도에서 4단자법으로 임계전류(I_c)를 측정하였다. 그림 12에서 보는 바와 같이, 시편으로부터 측정된 임계전류는 1.14[A]이며, 이를 임계 전류밀도(J_c)로 환산하여 얻은 값은 1,458(A/ cm^2)(77K, 0[T], 30 μ m)로써 10^3 A/ cm^2 이상임을 확인하였고, 임계온도 측정결과로부터 $T_{c,on} = 96K$, $T_{c,zero} = 92K$ 의 값을 얻었다.

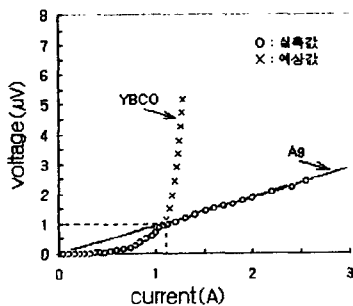


그림 12. 4단자법을 이용한 임계전류밀도값
Fig. 12. Critical current of sample wire by four point probe method

4. 결 론

본 논문에서 전기영동법을 이용하여 YBCO 초전도 선재 제조를 위한 기초연구를 수행하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 전기영동법으로 YBCO 분말을 전착시킬 때 인가 전압(0~550V)과 촉매제 I_2 (0.05~2mg/l)의 증가에 따라 YBCO 분말의 전착량은 증가하였다.
2. 촉매제 I_2 를 첨가하지 않고 BaF_2 의 첨가량을 변화시켰을 때, BaF_2 의 첨가량이 증가함에 따라 보다 많은 기공이 발생하였고, 2차 전착 후 기공에 의한 표면 거칠기는 더욱 증가되었다.
3. 일정량의 I_2 를 첨가함으로써 표면 기공은 감소하였으나 두께 증가와 함께 균열현상도 증가하였으며, BaF_2 를 증가시켰을 때 일정량(3wt%) 이하에서 치밀성이 향상되었다.
4. 1차 전착 및 소결 후에 이중으로 2차 전착과정을 반복하여 수행하였을 때, 표면의 크랙과 기공을 제거할 수 있었고, BaF_2 를 2~3wt% 첨가시켰을 때 균일하고 치밀한 표면상태를 갖는 우수한 초전도 영동전착 선재를 얻을 수 있었다.
5. 1차 전착 선재 시편으로부터 측정된 임계온도는 $T_{c,on}=96K$, $T_{c,zero}=92K$ 이고, 임계전류밀도(J_c)의 값은 1,458(A/ cm^2)로서, 10^3 A/ cm^2 이상임을 확인하였다.

이상의 결과로부터, 다중전착 및 textured 배향기술 등의 부가적 기술효과를 적용할 수 있다면, 전류밀도의 상당한 수준 향상이 기대될 수 있을 것이다.

(* 본 연구는 명지정보통신연구센터(MIC), 경기도권소사업 사업 및 KOSEF 인력교류 사업의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.)

참고문헌

1. M. K. Wu, J. Ashburn, C. W. Chu, et al, *Phy. Rev. Lett.*, 58, 908(1987).
2. 한국전기연구소 "초전도선의 신가공 및 코일응용 기술 개발" 과학기술부최종보고서, (1998).
3. T. Kiyoshi, K. et al. NRI R&D program on HTS coils for 1 GHz NMR spectrometer, ICEC16/ICMC proc. pp1099-1102.
4. 주상현, "전기영동전착에 의한 Al_2O_3 후막 제조에 관한 연구", 명지대학교대학원 석사학위논문, 1998.
5. 조용준, "전기영동 전착에 의한 고온 초전도체 YBCO 후막 제조에 관한 연구", 명지대학교 대학원 석사학위논문, 1999년.
6. 徳岡保導, 岸富也, 永井隆; 電氣化學, 42-40(1974).
7. Nobuyuki KOURA, Takeyo TSUKAMOTO, Hiromasa SHOJI and Hideyuki NEGISHI; "Pretreatment of Functional Films by Electrophoretic Deposition Method" 表面技術, Vol.46, No6. 1995