

이소프로판올과 이소부탄올 용매에서의 YBCO 분말 영동전착

Electrophoretic Deposition of YBCO powder in mixed suspension solution of iso-propanol and iso-butanol

소대화*, 이영매*, 박정철**, 코로보바***

(Soh Deawha*, Li Yingmei*, Park Jungcheul**, Korobova N.***)

Abstract

It is very important to select suspension solution for forming electrophoretic deposited YBCO thick film, because it is heavily affected to its superconducting properties. In this paper, high-temperature superconductor films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ were fabricated by electrophoretic deposition (EPD) from alcohol-based suspension such as iso-propanol, iso-butanol, and their mixture. For the formation of YBCO dense and adherent coating on a silver wire by EPD, 1 % PEG(1000) 2 ml, as a additive for making their surface crack-free, was used for electrophoresis.

As a results, the cracks were considerably decreased and the superconducting critical current density (J_c) without/with PEG was 1200 A/cm² and 2020 A/cm², which films deposited in mix iso-propanol and iso-butanol suspension.

Key Words: electrophoretic deposition, PEG, YBCO thick film

1. 서론

전기영동법을 이용한 초전도 선재 제작법은 초전도 현탁액과 전계를 사용하여 막을 제작하는 방법으로서 고온 초전도체의 선재 제조를 위한 여러 가지 제작 기법 중, 비교적 간단한 제조장치를 사용하여 균일하고 치밀한 전착후막을 형성할 수 있다^[1]. 전기영동법을 이용하여 초전도 선재를 제작할 때 고려해야 할 사항은 금속 계열이나 금속 산화물들을 초전도 선재의 모재로 사용하기 때문에 열처리과정에서 발생하는 모재와 초전도층 간의 열팽창계수의 차이에 따른 모재와 YBCO 층과의 분리 및 크랙 발생과 현탁용매의 증발에 따른 기공발생으로 인하여 임계전류 밀도를 감소를 유발시킨다. 이와 같은 계면 반응과 기공을 감소시키기 위하여 YBCO 전착용 현탁

용매로 99%이상의 순도를 갖는 다양한 알코올계 용매 중에 우수한 특성으로 알려진^[2] 이소프로판올과 이소부탄올 혼합용매를 선정하여 혼합 조건에 따른 특징을 조사, 분석하였고, 초전도 분말간의 원활한 접착을 위하여 유기물 첨가제인 PEG(Poly-Ethylene Glycol)를 첨가함으로써 막의 밀도를 높여 임계전류 밀도를 개선시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 YBCO 분말 제작

출발 물질인 초전도체 분말 제작에는 액상-고상반응법을 사용하여 제작하였다. 출발 물질은 99.9% 이상의 순도를 가지는 Y_2O_3 , Yb_2O_3 , BaO, CuO를 시약으로 사용하였다. 각 출발 물질은 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3의 몰비(mole ratio)가 되도록 칭량한 후 마노유발에서 약 2시간동안 충분한 분쇄·혼합을 하였다. 분쇄·혼합과정을 거친 시료는 유압프레스를 사용하여 5 ton/cm²의 압력으로 직경이 20 mm, 높이가 5 mm 인 펠렛 형태로 성형한 후, 알루미나 보트를 사용하

* : 명지대학교 전자정보통신공학부
(경기도 용인시 남동 산 38-2,
E-mail : dwhsoh@mju.ac.kr)

** : 경원전문대학 전자과

*** : Combustion Problems Institute, Kazakstan

여 튜브형 전기로에 열처리를 수행하였다. 액상-고상반응을 통한 YBCO(123)상을 형성하기 위하여 빠른 속도로 1020 °C까지 가열하고 1020 °C에서 20분간 유지시켰다. 냉각과정으로는 공기 중에서 상온으로 냉각시킨 후 마노유발을 사용하여 1시간 동안 분쇄하였다. 분말 상태의 시료를 재차 펠렛 형태로 성형한 후, 전기로에서 1020 °C까지 가열한 후, 1020 °C에서 20분간 유지시키고, 1 °C/min의 속도로 980 °C까지 감소시킨 후 유지시켰다. 다음 자유 냉각시킨 후 5 μm의 입자 크기를 갖는 미세한 분말로 분쇄하여 실험에 사용하였다. 그림 1은 본 실험에 적용된 YBCO 초전도 분말제작의 흐름도이다

이미 많은 문헌과 분말에 대한 차열분석(DTA: differential thermal analyzer)으로 알려진 바와 같이 YBCO(123)상은 각기 1020 °C 근처에서 액상-고상반응으로 빠르게 123상을 형성하고 느린 냉각속도는 액상의 존재형상들을 결정상태로 이루기 위하는데 그 목적이 있다^[3].

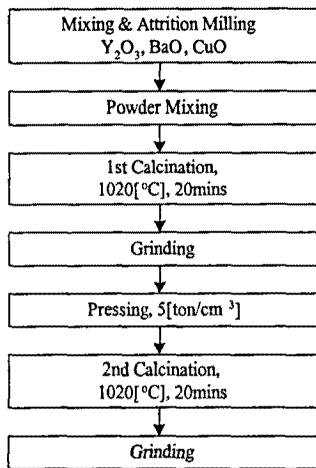


그림 1. 액상-고상반응법을 이용한 YBCO 분말제작의 흐름도

Fig. 1. Blockdiagram of YBCO powder prepared by liquid-solid reaction.

2.2 YBCO 선제 제작

액상-고상반응법으로 제작된 YBCO 분말은 이소부탄올(iso-BuOH)과 이소프로판올(iso-ProOH)의 혼합용액에 분산시켜 Ag 선을 모재로 하여 전착을 수행하였다. 또한 제작된 초전도체 후막의 강도 유지와 성형능력을 향상시키기 위하여 결합제로써 분자량이 1000인 PEG를 첨가시키고 비교, 분석하였다. 첨가량은 1 %의 PEG를 2 ml로 하였다. 초전도 선제

제작 조건으로 전착 전압은 DC전압을 100 V~450 V, 전착시간은 30~300 s로 하였다. 초전도체 분말을 전착시킨 후, 현탁용 용매인 알코올계의 급격한 증발에 따른 막의 손상을 감소시키기 위하여 상온에서 약 24시간 자연건조시켰고 920 °C에서 소결처리를 수행하였다. 열처리 과정에서 최고 열처리 온도까지 샘플의 열충격을 줄이기 위하여 3 °C/min의 느린 상승속도로 노의 온도를 올렸으며 최고온도에서 산소흡착온도 400 °C까지는 금속 모재의 열 팽창에 의한 세라믹 YBCO 후막의 크랙발생 요인을 줄이기 위하여 1 °C/min의 하강속도로 선제를 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

기준에 수행한 연구^[4]를 바탕으로 혼합용액의 특성을 살리기 위하여 이소프로판올과 이소부탄올 혼합 용액으로 YBCO 후막을 전착시켰다. 전착 전압 200 V/cm, 1 min의 전착 조건으로 각각의 혼합용매에서 제작한 시편의 표면 사진을 그림 2에 나타냈다.

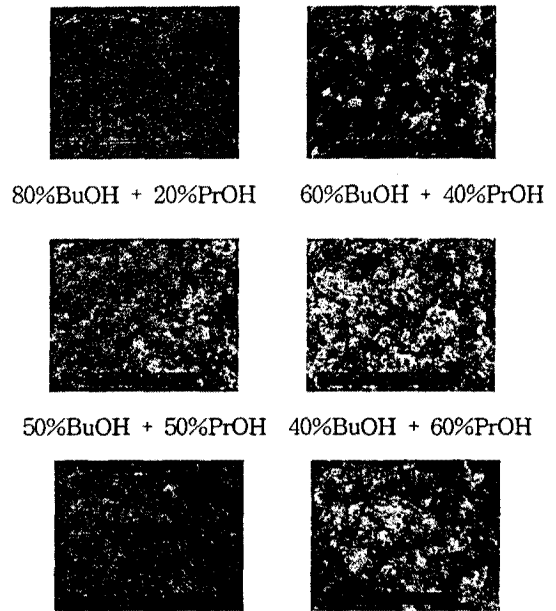


그림 2. 이소부탄올과 이소프로판올 혼합 용액에서 전착된 시편의 표면 SEM사진(200 V, 60 s)

Fig. 2. SEM photograph of samples deposited in solution mixed iso-BuOH and iso-ProOH.

80 % 이소부탄올과 20 % 이소프로판올 혼합 용매와 40 % 이소부탄올과 60 % 이소프로판올 혼합

용매를 현탁 용매로 사용한 시편에서는 크랙이 비교적 적고 표면이 고르게 나타났으나 80 % 이소부탄올과 20 % 이소프로판올을 혼합 용매를 사용한 경우 전착 전압을 높여도 시편의 두께는 약 15 μm 내외로써 막의 두께는 매우 얇게 관찰되었다.

이소프로판올과 이소부탄올의 혼합용액에서 전착한 YBCO의 전착전류 변화는 그림 3과 같다.

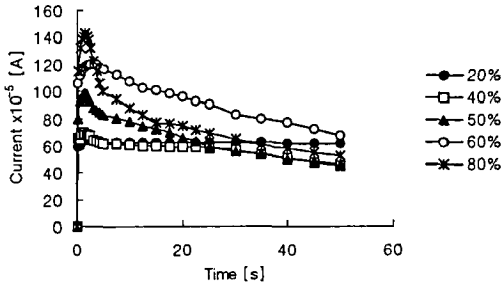


그림 3. 이소부탄올과 이소프로판올 혼합 용액에서 이소프로판올의 함량에 따른 전착전류의 변화(200 V, 60 s)

Fig. 3. Deposition current variation of samples with content of iso-PrOH in solution mixed iso-BuOH and iso-PrOH.

80 %의 이소프로판올과 20 %의 이소부탄올 용매에서 전착이 처음 시작될 때 매우 많은 YBCO 분말이 Ag 선체에 전착되었기 때문에 캐소드에 걸리게 되는 전압이 높아지고 용액에 걸리는 실제 전압이 낮아지므로 전류는 전착된 분말의 두께에 따라 급속히 낮아지게 된다.

이소프로판올과 이소부탄올의 혼합용액에서 1 % PEG(1000)을 각각 첨가한 현탁액에서 전착시킨 시편의 표면사진은 그림 4와 같다.

PEG(1000)의 첨가로 전착된 샘플의 표면은 그림 2에서의 PEG (1000)을 첨가하지 않은 시편보다 훨씬 크랙도 적고 표면도 고르게 나타났다. 표면의 관찰로써 PEG(1000)의 첨가는 충분히 시편의 크랙을 제거하는데 효과적이라는 것을 알 수 있다.

PEG(1000)을 첨가한 용액에서 전착시킬 때 전착 전류는 그림 5와 같다. 60 % 이소프로판올과 40 % 이소부탄올 혼합용매에서 전착전류가 80 %의 프로판올과 20 %의 부탄올 혼합용액에서 보다 높게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 이소프로판올 용매

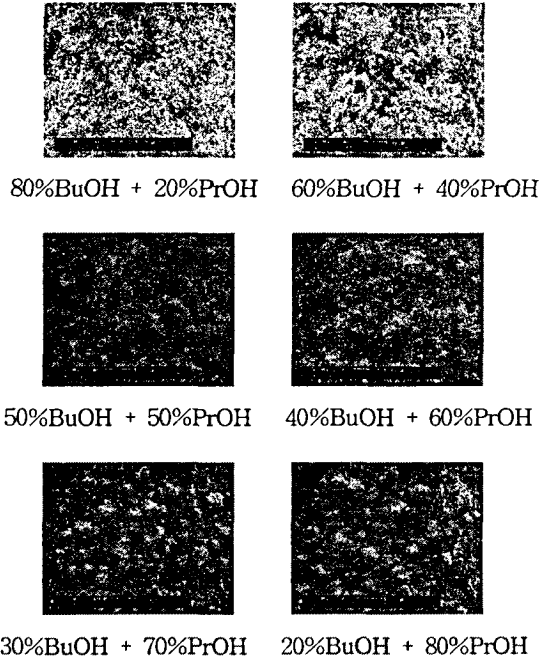


그림 4. 1 % PEG(1000) 2 ml를 첨가시킨 이소부탄올과 이소프로판올 혼합 용액에서 전착된 시편의 표면 SEM사진(200 V, 60 s).

Fig. 4. SEM photograph of samples deposited in solution mixed iso-BuOH and iso-PrOH added with 1% PEG(1000) 2 ml.

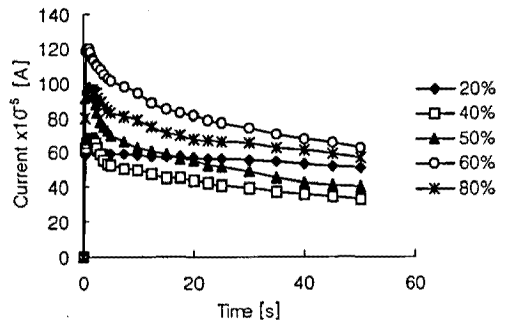


그림 5. 1 % PEG(1000) 2 ml를 첨가한 이소프로판올과 이소부탄올의 혼합용액에서 이소프로판올의 함량에 따른 전착전류의 변화 (200 V, 60 s)

Fig. 5. Deposition current variation of samples with content of iso-PrOH in solution mixed iso-BuOH and iso-PrOH added with 1% PEG(1000) 2 ml.

는 PEG(1000)에 대한 응결작용반응이 민감함으로 이소프로판올의 증가로 전기전도도가 증가할지라도 PEG(1000)에 대한 응결작용의 효과도 더 크기 때문에 분산된 YBCO 분말 입자들의 양이 적어지므로 전착전류는 커지게 된다.

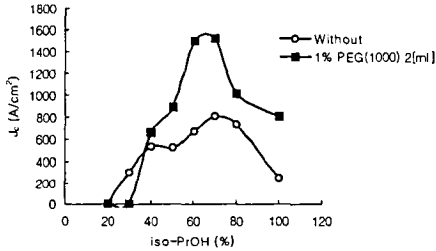


그림 6. 이소프로판올과 이소부탄올 혼합용액에서 제작된 시편의 임계전류밀도(200 V, 60 s)
Fig. 6. Critical current density of samples prepared in solution mixed iso-PrOH and iso-BuOH.

이소부탄올과 이소프로판올 혼합용매에서 200 V의 전착전압에서 60 s 동안 영동전착하여 얻은 시편을 열처리한 후 그림 6에서와 같은 임계전류밀도를 얻었다. 이소프로판올을 40 % 이상 함유한 혼합 용액에서 PEG(1000)을 첨가한 샘플은 첨가물이 없는 샘플보다 임계전류밀도가 선명하게 높은 샘플을 얻었으며 이소프로판올 40 %이하의 혼합 용액에서 전기영동법으로 YBCO 분말을 전착시킬 PEG를 첨가했을 때 200 V의 전착 전압에서 전착하기가 매우 어려웠다. 첨가물이 없는 현탁 용매에서 전착한 샘플은 70 %의 이소프로판올과 30 %의 이소부탄올 용매에서 시편의 임계전류 밀도 가장 큰 값(910 A/cm²)을 얻을 수 있었고, 1 % PEG(1000)을 2 ml 첨가한 현탁용매에서는 60 %의 이소프로판올과 40 %의 이소부탄올 혼합용매에서는 임계전류 밀도가 가장 큰 값 (2020 A/cm²)을 얻었다.

4. 결론

전기영동법을 이용한 초전도 선재 제작에 중요한 요소인 전착용 현탁용매 제작은 선재의 특성을 결정짓는다. 따라서 각각의 용매가 지니고 있는 고유의 특징으로부터 상승효과를 얻기 위하여 혼합용매를 현탁액으로 구성하여 전착특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 이소부탄올과 이소프로판올을 혼합한 용매에서 이소프로판올 함량의 증가에 따라 전착 후막의 크랙이 증가하였다.
2. 이소프로판올과 이소부탄올의 혼합비가 7 : 3인 현탁용매에서 비교적 균일한 표면의 양호한 전착막을 얻을 수 있었으며, 임계전류밀도는 910 A/cm²를 나타냈다.
3. 이소프로판올과 이소부탄올의 현탁용매에 1% PEG를 2 ml 첨가하였을 때 전착막의 크랙을 감소시킬 수 있었으며, 혼합비가 6 : 4일 때 가장 양호한 표면 특성을 관찰할 수 있었으며, 임계전류밀도는 2020 A/cm²를 나타냈다.

이상의 결과로부터 전기영동전착용 현탁용매로 이소부탄올과 이소프로판올을 혼합하여 사용하고, PEG를 첨가함으로써 선재표면의 크랙을 감소시킬 수 있었고 임계전류밀도를 향상시킬 수 있었다.

감사의글

본 연구는 KISTEP에서 지원하는 국제공동연구사업(M1-0011-00-0043)과 외국인과학자유치사업(00러유03-19-001)의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J.C. Park, "A Study on the Crack Phenomenon and Critical Current Density Improvement of Superconductor Wire by EPD Method", 명지대학교 박사학위 논문 (1999)
- [2] Deawha. Soh, Yu-qiao Shan, J. Park, Y. Li, Y. Cho, "Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis", *Physica C*, vol.337 (2000), No.1-4, pp. 44-48.
- [3] 채기병, "Y-Sm-Ba-Cu-O계 고온 초전도체의 전기적 특성 연구", 명지대학교 대학원 석사학위 논문. 1989.
- [4] Soh Deawha, Li Yingmei, Jeon Yongwoo, and Korobova N, "Effectiveness of various alcohol-based suspension for electrophoretic deposition of YBCO superconductor powder". Proc., KIEEME annual Summer, Conf., Vol.2, No.1, 2001.