

유기물 바인더를 사용한 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 초전도 Coil 의 제조

정해원·박승만·김재복·김성수

국방과학 연구소

(1990년 2월 1일 접수)

Fabrication of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconducting Coils with Polymer Binder

Hae Won Cheong, Seung Man Park, Jae Mook Kim and Sung Soo Kim

Agency for Defense Development

(Received February 1, 1990)

요 약

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 초전도 분말에 유기물 바인더를 첨가하여 가소성 압출로 가공성이 우수한 초전도 선재를 제작할 수 있었다. 압출된 선재의 가공성과 결함을 제어하는 중요한 인자들로 바인더의 함량, 분말 입도, 슬러리 내부 기공 등을 들 수 있다. 압출 선재의 가공성과 물성면에서 최적의 바인더 함량은 30wt%임을 확인하였다. 초전도 분말의 입도가 작을수록 압출 후 표면 결함이 적은 선재를 얻을 수 있었다. 압출 전에 슬러리 내부에 있는 기공을 제거하여 최종 선재의 큰 기공 결함을 방지할 수 있었다. 최종 선재의 전이 온도는 90K로 통상적인 bulk 시편과 거의 같은 값을 보였으나, 임계전류밀도는 77K 및 임의적으로 가한 자기장이 없는 상황에서 $20A/cm^2$ 수준으로 매우 낮은 값을 나타내었다.

ABSTRACT

One of the possible ways to make a flexible wire of high- T_c superconducting ceramics is the extrusion of a mixture slurry of superconducting powder with an appropriate polymer binder. The fabrication procedure for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting coils with this plastic mass is described. The major factors limiting the formation of extruded wire are the binder content, powder size, and entrapped gas in the mixture slurries. The optimum content of binder for both good flexibility and strength of wire was estimated to be 30wt%. The finer the powder size is, the more homogeneous structure the extruded wire has. The vacuum degassing before extrusion was necessary to remove the entrapped gas in as-extruded wire. The formability of wire depends greatly on the wire radius and binder content. After burning out the binder and the successive sintering, the contacts between the superconducting grains could be made. The resistivity vs. temperature behavior measured in the final wire showed the transition temperature of 90K with narrow transition width. However, the critical current densities of these wires are much lower in comparison to those of conventional bulk specimens.

1. 서론

산화물계 초전도체^{1,2)}는 높은 임계온도(T_c)를 갖고 있음에도 불구하고 낮은 임계 전류밀도(J_c)와 취약성에 의한 가공성의 어려움이 산업적 응용에 큰 장애 요소가 되고 있다. 특히 초전도 magnet 와 같은 대규모 응용에 핵심 소재인 선재나 코일은 가공상의 문제점이 해결되지 않고서는 그 실용화가 불가능하다. 이러한 가공상의 문제점을 해결하기 위해 metal cladding^{3,4)}, metal-core composite⁵⁾, plastic extrusion^{6,7)} 또는 tape casting⁸⁾ 방법들이 시도되었다.

그 중에서도 특히 plastic extrusion 방법은 값비싼 은 튼브나 은 선재를 사용하지 않아도 된다는 점에서 큰 장점을 갖고 있다. 이 방법은 합성 분말을 적당한 유기물 바인더와 혼합하여 원하는 형태로 성형하는 것으로 Goretta⁹⁾, Poepfel⁷⁾ 등이 산화물 초전도체에 적용한 바 있다. 그러나 이 방법을 사용했을 때 생길 수 있는 결함을 제어할 수 있는 공정 조건에 대해서는 충분한 연구가 되어 있지 못하다. 본 논문에서는 가소성 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ("123") 선재의 가공성과 재료 특성을 결정하는 유기물 바인더의 적정 함량, 압출 가공 결함과 이 결함의 제어인자 및 최종 선재의 전기적 특성에 관한 연구한 결과를 기술하였다.

2. 실험방법

2.1. 초전도 분말 제조

사용한 원료는 Y_2O_3 (99.99%, Alfa Product), $BaCO_3$ (99.9%, Anderson Physics Laboratories, Inc.) 및 CuO (99.99%, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.)이다. 양이온 몰비(Y : Ba : Cu)를 1 : 2 : 3으로 칭량한 다음 알루미늄 유발에서 ethyl alcohol 을 매체로 2시간 동안 혼합하였다. 혼합 분말을 910°C에서 12시간 동안 하소한 후 알루미늄 유발에서 가늘게 분쇄한 다음, 920°C에서 12시간 동안 재하소하였다. 하소 및 재하소는 공기 중에서 행하였다. X-선 회절분석에 의해 초전도상의 합성 여부를 확인하고, 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 입자 크기와 형상을 관찰하였다.

2.2. Wire 압출

합성된 123분말을 유기물 바인더와 혼합하여 성형성이 좋은 슬러리를 제조하였다. 사용된 바인더는 Claden

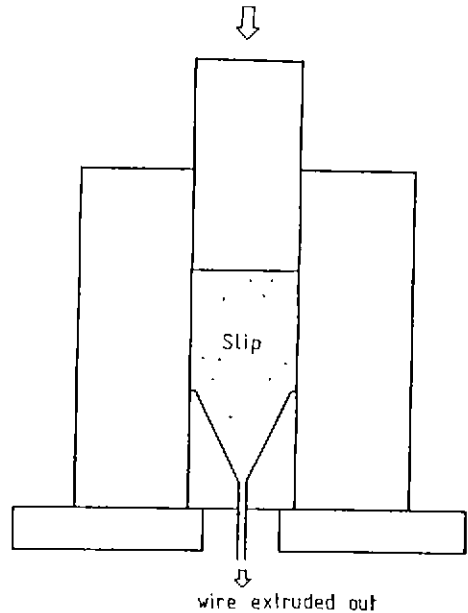


Fig.1. Schematic description of plastic extrusion of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ powder-binder mixture.

Technology Inc.의 Cerbind 73140으로 resin, plasticizer, dispersant, solvent가 이미 혼합되어 있는 제품이다. 바인더를 20-40wt% 범위에 걸쳐 첨가하였다. 혼합이 끝난 후 슬러리 내부에 있는 기공을 제거하기 위해 desiccator 안에서 rotaty pump로 탈진공 처리하였다.

선재는 Fig.1과 같은 mold에 슬러리를 장입하고 press에서 매우 작은 압력을 가하여 압출하였다. 압출 wire의 직경은 1mm와 2mm 두가지 이었다. 압출 직후의 선재는 유연성이 좋아 쉽게 coiling할 수 있었다. 소결시 수축율을 고려하여 알루미늄이나 봉에 가열 제거가 쉬운 wipe를 감고 그 위에 성형된 선재를 coiling하였다.

2.3. 바인더 제거 및 소결

첨가된 바인더 양이 많기 때문에 바인더가 burn-out할 충분한 시간을 주기 위해 매우 느리게 승온하였다. 특히 급격한 휘발이 일어나는 100-350°C 구간¹⁰⁾에서 장시간 승온하여 시편이 부스러지는 현상을 피하는 것이 중요하다. 본 실험에서 행한 열처리 cycle은 Fig.2와 같다. 소결은 920°C에서 12시간 동안 행하였으며 500°C에서 3시간 동안 유지한 다음 상온까지 서냉하였다. 모든 열처리 공정은 공기 중에서 행하였다.

2.4. 임계 온도 및 임계 전류밀도 측정

임계온도 측정은 DC 4단자법에 의해 행하였으며, 전류

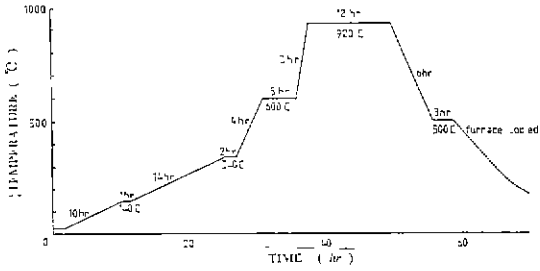


Fig. 2. Heating schedule for a $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting wire made by plastic extrusion.

원에서 나오는 전류의 극성은 IEEE 488 interface 를 통해 computer 로 switching 하여 주었다. 이때 온도는 K 형 열전대들 사용하여 측정하였으며, 측정된 data 는 모두 computer 에 전송되어 비저항을 계산하고 plotter 로 출력시켜 저항-온도특성 그래프를 얻었다. 측정시 흘려준 전류는 1mA 이었다. 임계 전류 밀도 측정은 한국 표준연구소에 의뢰하여 4단자법으로 측정하였다. 이때 초전도체의 판정 기준은 $E=10\mu V/cm$ 이었고, 측정은 77K 및 외부자장을 임의적으로 가하지 않은 조건에서 행하였다.

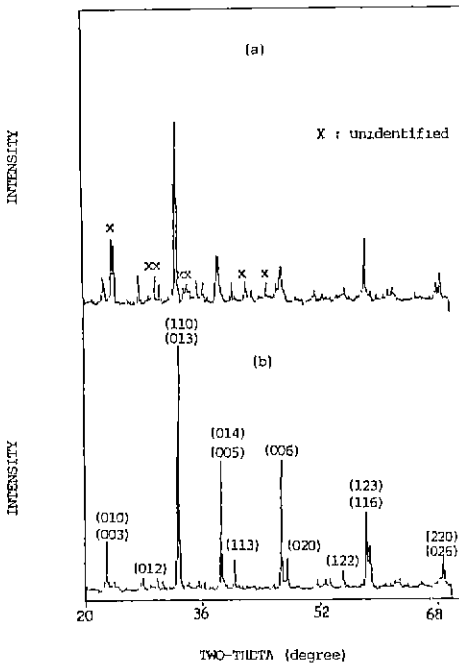


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of powders (a) calcined at $910^\circ C$ for 12hrs, and (b) recalcined at $920^\circ C$ for 12hrs.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 특성 분석

$910^\circ C$ 에서 12시간 하소한 분말을 X-선 회절분석 하면 Fig.3(a)에서 보듯이 2차상이 존재한다. 그러나 분쇄 후 $920^\circ C$ 에서 12시간 재 하소한 Fig.3(b)의 X-선 회절결과에서는 2차상의 흔적이 사라진다. 한편, $920^\circ C$ 에서 12시간 1회 하소한 경우는 Fig.3(a)와 유사한 X-선 회절결과를 얻을 수 있었다 따라서 합성 수율을 높이기 위한 인자로 온도의 영향보다는 하소후 분쇄공정을 거치면서 분말의 균일한 혼합에 의한 영향이 더 큰 것을 알 수 있다.

Fig 4는 하소 분말의 SEM 조직 사진이다 대부분의 입자가 작진 형태를 갖고있고 일부 큰 입자는 판상의 형태를 보이고 있다 123단결정은 표면에너지의 이방성 때문에 판상의 형태를 갖는다. 123 결정 격자의 c축은 넓은 면에 수직이고 a, b축은 그 면에 평행함 X-선 회절분석에 의해 밝혀진 바 있다¹⁰⁾. 따라서 X-선 회절분석 결과 (Fig.3)와 하소 분말의 형상(Fig.4)으로 부터 123 초전도상의 형성이 하소중에 충분히 일어났음을 알 수 있다.

3.2. 선재의 가공성

압출된 선재는 첨가된 유기물 바인더 때문에 가공성이 매우 좋다 따라서 Fig 5와 같은 초전도 코일을 쉽게 제조할 수 있다 선재의 가공성에 큰 영향을 미치는 인자는 바인더량이다. 일반적으로 바인더량이 증가할 수록 선재의 가공성은 증가하나 소결 밀도가 떨어지기 때문에 적정 바인더량을 결정하는 것이 중요하다. 압출 선재의 가공도를 파악하기 위해 파괴 직전의 곡률 반경(r)을 측정하였다.

Fig. 6은 바인더량에 따른 r와 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 바인더 양이 증가함에 따라 r 값은 감소하고



Fig.4. Scanning electron micrograph of a calcined powder.



Fig.5 Sintered coils of $YBa_2Cu_3O_{7-s}$ superconducting wire.

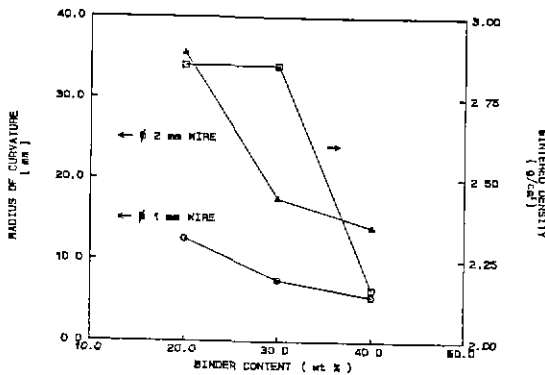


Fig.6. Radii of curvature of extruded wires before fracture and their sintered densities as a function of binder content.

있으나(가공도는 증가), 소결밀도는 특히 30wt%를 넘어서면서 급격히 감소하였다. 따라서 소결밀도의 큰 저하없이 가공성이 우수한 압출 선재를 얻는 데 적절한 바인더량은 30wt%라 판단된다.

3.3. 압출 선재의 결함

최종 코일의 기계적 강도와 전기적 성질을 향상시키기 위해서는 압출시에 생길 수 있는 여러가지 결함을 제거하는 것이 중요하다. 압출 상태가 좋지 않았을 경우에는 심지어 소결중 결함 부위에서 선재가 끊어지는 현상이 관찰되었다. 본 실험에서 관찰된 압출 선재의 주요 결함을 Fig.7과 같은 분화구형 결함과 Fig.8과 같은 V자형 결함이다.

분화구형 결함은 슬러리 속에 포함된 기공이 압출시 급격한 팽창에 의해 형성되는 것으로 Fig 7에서와 같이 0.5mm 크기의 큰 결함을 유발하여 소결체의 특성에 치명적



Fig.7. A photograph of a extruded wire showing the crater-type defects(identical scale with Fig.9).



Fig.8. A photograph of a extruded wire showing the V-typed defects(identical scale with Fig.9).

인 영향을 준다. 따라서 이러한 결함을 제거하기 위해서는 슬러리 속에 포함된 기공을 효과적으로 제거하는 것이 중요하다. 압출된 탈진공 처리에 의해 슬러리 내부에 기공을 제거시킴으로써 이러한 결함을 방지할 수 있었다.

V자형 결함은 압출 mold 벽과 선재 사이의 마찰이 클 때 생기는 것으로 Fig.8에서처럼 선재의 길이 방향에 수직하게 형성되는 것이 특징이다. 분말의 입자가 크고 첨가된 바인더량이 적을 경우 이러한 결함이 흔히 관찰되었다. V자형 결함을 제거하기 위해서는 분말을 미세하게 분쇄하는 동시에 충분한 양의 바인더를 첨가하여 압출 mold 벽과의 마찰을 감소시켜야 한다.

분말입도를 10 μ m 이하로 하고 첨가 바인더량을 30wt%로 하였을 때 Fig.9와 같은 결함이 없는 선재를 얻을 수 있었다.

Fig.10(a)와 (b)는 이 선재의 표면과 파단면을 SEM으로 관찰한 조적 사진이다. 대부분의 입자가 판상의 형태

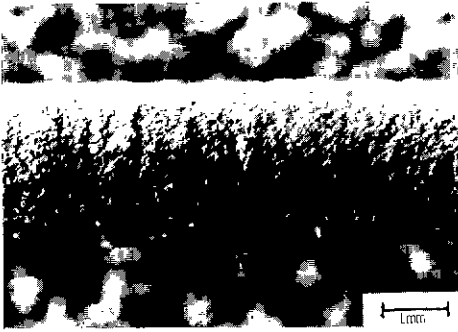
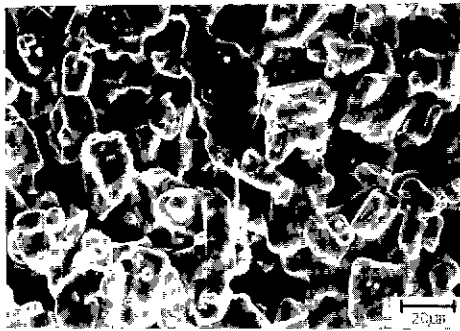
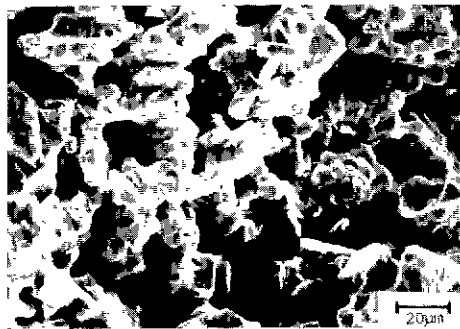


Fig. 9. A photograph of a extruded wire showing the sound surface structure.



(a)



(b)

Fig. 10. Scanning electron micrographs of (a) surface and (b) fractured cross-section of a sintered wire.

를 갖고 있고 불규칙한 형상의 기공이 비교적 균일하게 분포되어 있다. 그러나 앞서 기술한 분화구형 결함이나 V자형 결함과 같은 macro-defect는 찾아 볼 수 없었다.

3.4. 전기적 성질

소결된 선재의 임계온도와 임계전류 밀도를 측정하여 통상적 세라믹 공정을 통해 제조한 bulk 시편의 특성과 비

Table 1. The Density and Electrical Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconducting Wire and Bulk Specimen.

	binder content (wt %)	sintering temp (°C)	density (g/cm ³)	T _c (K)	J _c (A/cm ²)
wire	20	920	2.85	90	20
bulk	-	920	3.82	90	150

교하였다. Table 1은 선재와 bulk 시편의 특성 비교표이다. 선재의 T_c는 90K로서 bulk 시편과 거의 같은 값을 보였으나, J_c는 77K에서 20A/cm²로서 bulk 시편에 비해 (150A/cm²) 매우 낮은 값을 나타내었다. 이처럼 J_c가 낮은 이유는 압출 과정시에 첨가되는 유기 바인더 때문인 것으로 판단되어진다. Table 1에 나타낸 바와 같이 유기 바인더가 철가 됨으로서 소결 밀도가 낮아지기 때문에 J_c가 낮아질 수 있다. 또한 바인더가 열처리 과정시 완전히 제거되지 않아 카본과 같은 잔류물이 결정 입계에 편석되는 경우에는 weak-link 현상을 더욱 심화시켜 J_c가 낮아질 수 있다. Nakahara¹¹⁾ 등은 J_c가 낮은 시편의 경우 입계에서 카본을 침출할 수 있었으며, 이러한 편석 카본이 weak link의 주된 원인으로 작용한다고 보고한 바 있다.

4. 결 론

1) 유기물 바인더를 첨가한 123분말을 압출 시킴으로써 가공성이 좋은 초전도 선재를 제조할 수 있었다. 선재의 가공성에 가장 큰 영향을 주는 인자는 바인더의 함량이다. 바인더량이 증가할 수록 가공성은 향상 되었으나 소결밀도가 떨어지는 문제점이 있었다. 소결밀도의 큰 저하 없이 가공성이 좋은 압출 선재를 얻는 데 적당한 바인더량은 30wt%로 확인되었다.

2) 가공성이 우수한 선재를 얻는데 중요한 또 하나의 사항은 압출시 생길 수 있는 macrodefect를 방지하는 것이다. 주요 결함으로는 슬러리 내부에 있는 기공이 압출시 팽창하여 생기는 분화구형 결함과 선재와 압출 mold 벽과의 마찰에 의해 생기는 V자형 결함이 관찰되었다. 탈진공 처리에 의해 슬러리 내부 기공을 제거했을 때 분화구형 결함을 방지할 수 있었으며, 분말 입도를 10µm 이하로 줄이고 충분한 바인더를 첨가 시킴으로써 V자형 결함을 제거시킬 수 있었다.

3) 소결 선재의 T_c는 90K로서 통상적 bulk시편과

차이가 없었으나 J_c 는 $20\text{A}/\text{cm}^2$ 수준으로 매우 낮은 값을 보였다. J_c 를 향상시키기 위해서는 소결밀도를 증가시키고, 첨가된 바인더를 완전히 제거시키는 공정에 관한 연구가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. J.C. Bednorz and K.A. Muller, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System," *Z. Phys., B* **64**, 189 (1986).
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Menz, L. Gao, Z. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 93K in a New Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure," *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
3. D.W. Murphy, D.W. Johnson, Jr., S. Jin and R.E. Howard, "Processing Techniques for the 93 K Superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$," *Science*, **241**, 922 (1988).
4. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B. Van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott and R.A. Fastnacht, "Melt-Textured Growth of Polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with High Transport J_c at 77 K," *Phys. Rev.*, *B* **27**, 7850 (1988).
5. M.A. Lusk, J.A. Lund, A.C.D. Chakladert, M. Burbank, A.A. Fife, S. Lee, B. Taylor and J. Vrba, "The Fabrication of Ceramic Superconducting Wire," *Supercond. Sci. Technol.*, **1**, 137 (1988).
6. K.C. Goretta, J.Y. Dusek, J.P. Singh, M.T. Lanagan, U. Balachandran, S.E. Dorris and R. B. Poeppel, "Fabrication of Bulk Superconducting Ceramics," Paper Presented at the World Congress on Superconductivity, Houston, TX, Feb. 20-24, (1988).
7. R.B. Poeppel, B.K. Flandermeyer, J.T. Dusek and I.D. Bloom, "Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconducting Ceramics," Chemistry of High Temperature Superconductors (*American Chemical Society*, Washington, DC, ACS Series 351, p. 261, (1987).
8. G.J.J. Beckers and R.A. Terpstra, "Critical Current Density in Tape-Cast $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconductors," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 703 (1988).
9. Instruction Sheet for Claden Ceramic Binder Cerbind 73140, Published by Claden Technology Inc..
10. M.A. Damento, K.A. Gischneidner, Jr., and R.W. McCallum, "Preparation of Single Crystals of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ from CuO Melts," *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 690 (1987).
11. S. Nakahara, G.J. Fisanick, M.F. Yan, R.B. van Dover and T. Boone, "On the Defect Structure of Grain Boundaries in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$," *J. Crystal Growth*, **85**, 639 (1987).