

Sinter-forging으로 제조한 Y-Ba-Cu-O/Ag 고온 초전도 복합체의 미세조직과 특성

박종현·김병철·송진태*

한국원자력연구소

*한양대학교 재료공학과

A Study on the Microstructure and Properties of Y-Ba-Cu-O/Ag Composite High T_c Superconductor prepared by Sinter-forging Process

J.H. Park, B.C. Kim and J.T. Song*

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353

*Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

초 록 Y-Ba-Cu-O계 고온초전도체의 미세조직을 가공과 열처리로써 제어하여 조직의 배향화와 치밀화를 기하여 높은 임계전류밀도(J_c)를 갖는 초전도체의 개발을 목적으로 sinter-forging법으로 Y-Ba-Cu-O/Ag 고온초전도복합체를 제조하였다. sinter-forging을 통하여 고온 초전도체의 미세조직의 texture화를 가져왔으며, 이 경우 (123)결정립의 C축 방향이 단일축의 압축방향으로 배향화되었다. 한편, texture의 orientation factor는 고온일수록, 압력이 클수록 크고, 조직의 배향화도 뚜렷하였으며 그에 따라 J_c 역시 증가하였다. 이러한 결과로 미루어 결정의 배향도는 J_c 를 좌우하는 중요한 변수라고 사려되었다. 또한 sinter-forging 시킨 Y-Ba-Cu-O/Ag복합체의 on-set온도는 sinter-forging 온도에 크게 의존치 않았으나, 고온일수록 off-set 온도(T_c^{onset})가 다소 떨어졌다. 한편, 첨가된 Ag는 주로 (123) 결정입계에 존재하였으며, 이들이 (123) 결정립간의 결합을 촉진시켜 임계전류밀도를 크게 향상시켰으며, Y-Ba-Cu-O/Ag 복합체의 J_c 는 2,000 A/cm² 이상이었다.

ABSTRACT Y-Ba-Cu-O oxide superconductors were fabricated by the sinter-forging method to make the critical current density improve through controlling of microstructure and crystal texture. The grain alignment of oxide superconductor was formed by the sinter-forging process and its c-axis orientation was parallel to the press direction. The orientation factor of texture increased with sintering temperature and pressure, and also grain alignment was improved by the addition of Ag. As for the sinter-forged Y-Ba-Cu-O/Ag sample, the T_c (on-set) was not almost varied with the sinter-forging temperature, but T_c^{onset} decreased more or less at high sinter-forging temperatures. In addition, it was observed that added-Ag was mainly distributed along the grain boundaries in the (123) matrix, resulting in the densification of microstructure. From these results, it was thought that the improvement of J_c over 2000A/cm² was attributed to the texture, densification of microstructure, and (123) grain growth due to the Ag addition.

1. 서 론

1986년 Bednorz와 Müller¹⁾에 의해서 La-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체가 발견되고, 또한 Chu²⁾ 및 Maeda³⁻⁴⁾, Z.Z. Sheng⁵⁾, A.M. Hermann⁶⁾등에 의해서 90K 이상의 높은 임계온도를 갖는 고온초전도체가 개발됨으로써

산화물 초전도체는 전 세계적 큰 관심을 불러 일으키게 되었다. 그러나 잘 알려진 바와 같이 이들 산화물 고온 초전도체를 초전도 발전 및 전동기, 송전 cable과 같은 전력계통, 자기부상열차 등의 운송계통등 강전분야 실용화하기 위해서는 무엇보다도 자장내에서의 임계전류밀도(J_c)의 향상이 중요하다.

한편, 초전도체의 임계전류밀도는 T_c 와는 달리 제조공정에 따라 크게 좌우되며, 미세구조를 조절함으로써 크게 향상시킬 수 있다. 예를 들어, Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체의 임계전류밀도는 소결체 입계에 존재하는 비초전도상을 제거하고 결정립을 배향화시키면 임계전류밀도가 크게 향상된다. S. Jin⁷⁾, M. Murakami⁸⁾ 등이 보고한 용융법은 바로 일방향응고법으로 결정립의 배향화와 치밀화를 기하여 Bulk 소결체의 임계전류밀도의 향상을 도모하였던 것이다. 산화물 초전도재료가 원천적으로 갖는 이방성⁹⁾, weak link¹⁰⁾ 문제 등을 개선시키려는 연구에는 위와같은 용융법 이외에도 열간단조법¹¹⁾, HIP¹²⁾ 등 여러가지 방법이 연구개발되고 있다.

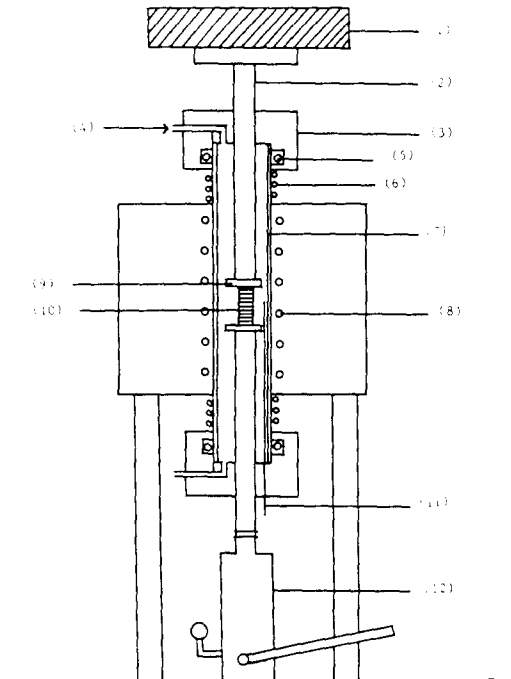
본인들은 일찌기 Y-Ba-Cu-O 초전도체에 있어 sinter-forging이 초전도체의 결정배향화와 조직의 치밀화를 가져옴을 연구한 바 있고, $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Ag$ 후막연구에서 입계의 Ag상이(123)결정립들의 결합을 촉진시켜 결정립 성장을 가져오고 J_c 를 향상시킴을 발표한 바 있다¹³⁾.

본 연구에서는 위와 같은 연구 결과들을 근거로 고온에서 일어나는 액상의 Ag상과 결정의 치밀화 및 배양화 효과를 기대하면서, Y-Ba-Cu-O/Ag 고온초전도 복합체의 소결체를 sinter-forging 방법으로 제조하였으며, 이들 공정에서 forging 온도, 수직압력, 소결시간 등의 미세구조 조절인자들이 소결거동과 미세조직의 변화와 초전도특성에 미치는 영향을 급속학적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체는 순도 99.99%의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO분말을 이용하여 고상반응법으로 준비하였다. 즉 각각의 분말을 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3이 되도록 혼합하여 910°C에서 20시간 2회 하소한 후 장시간 분쇄 혼합시켰다. 그 후 Ag_2O 분말을 3.5, 5, 10wt%의 비로 혼합하여 98MPa의 압력으로 성형시켜 sinter-forging용시료를 준비하였다. sinter-forging은 Fig. 1과 같은 수직관상로에서 시료를 산소분위기하에서 930~1000°C의 각 온도로 가열, 서서히 가압하여 최고압이 각각 3.5~10MPa이 되게 한 후 30분을 유지, 800°C까지

냉각한 후 압력을 제거하여 상온까지 서냉하였다. sinter-forging 후 산소분위기하에서 920°C에서 16시간, 570°C에서 24~48시간 후열처리하였다. 미세조직은 광학, 편광현미경 및 SEM을 이용하여 조사하였으며, 임계온도와 임계전류밀도는 4단자법 및 자화측정법으로 측정하였다.



1) weight, 2) alumina rod, 3) steel cap, 4) gas tubing, 5) o-ring 6) water cooling copper tubing, 7) Mullite tube, 8) Kanthal wire, 9) alumina plate, 10) Sample, 11) thermocouple, 12) Hydraulic Jack.

Fig. 1. Schematic diagram of sinter-forging furnace

3. 결과 및 고찰

3-1. Sinter-forging 시료의 결정구조와 결정배향도(orientation factor)

Fig. 2, 3은 본 연구에서 상압 소결시킨 Y-Ba-Cu-O 소결체와 Y-Ba-Cu-O/Ag 복합체의 각 온도에서 sinter-forging시킨 시료의 결정구조를 나타내고 있다. Fig. 2.(a)는 Y-Ba-Cu-O 소결체의 XRD 도형이며, 그림 (b), (c), (d)는 각 온도에서 3.5MPa의 압력으로 sinter-forging시킨 시료의 XRD도형이다. 그림에서와 같이 sinter-forging시킨 시료의 결정구조

는 소결체의 구조와 같으며 sinter-forging 온도가 높을수록 (00 l) peak는 커져 결정의 배향화(texture)가 뚜렷하였다. Fig. 3은 Y-Ba-Cu-O/Ag 복합체를 6MPa의 압력하에서 sinter-forging시킨 시료의 XRD도형이다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 복합체의 배향화 역시 뚜렷하였으며 Ag의 양이 많아지면 texture가 현저하였다. 이것은 포정변태가 첨가되는 Ag의 영향을 받기 때문이라 생각한다¹⁴⁾. 또한, 배향화는 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체의 c축방위가 sinter-forging의 압축방향에 평행함을 알 수 있다. 후에 알 수 있는 바와같이 이러한 결정의 texture와 함께 소결온도가 높을수

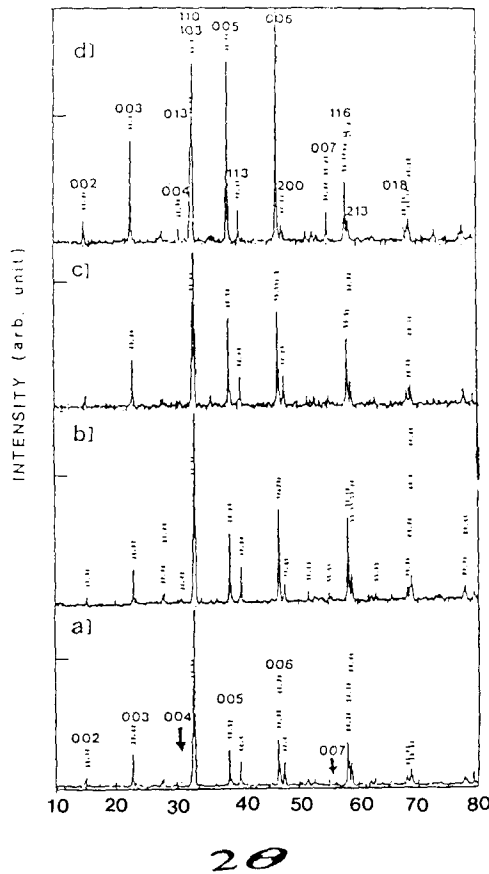


Fig. 2. XRD patterns of as-sintered sample and sinter-forged samples under 3.5MPa pressure without Ag addition
 (a) as-sintered
 (b) sinter-forged at 930°C
 (c) sinter-forged at 960°C
 (d) sinter-forged at 980°C

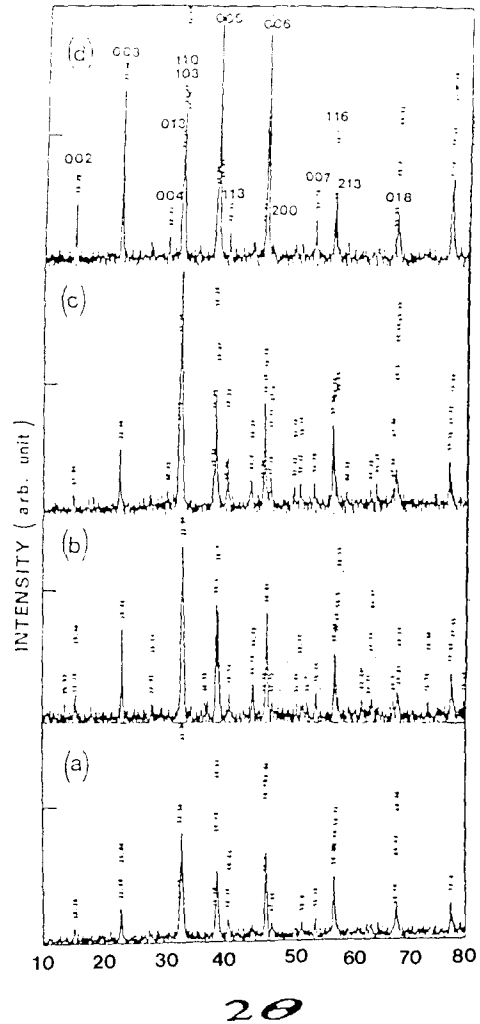


Fig. 3. XRD patterns of sinter-forged samples with different compositions at various temperatures under 6 MPa pressure
 (a) 5wt% Ag at 960°C
 (b) 10wt% Ag at 960°C
 (c) 5wt% Ag at 980°C
 (d) 10wt% Ag at 980°C

록, 소결압력이 클수록 J_c특성도 컸다. 이러한 결과로 미루어 결정의 배향도(orientation factor)는 J_c를 좌우하는 중요한 parameter라 사려되었다. Table. 1은 위 XRD에서 sinter-forging의 온도에 따라 결정의 배향도가 어떻게 변하는가를 보여주고 있으며 1000°C를 제외하고는 온도가 높을수록 Ag의 양이 많을수록 결정의 texture가 비교적 크게 일어나고 있음을 보여주고 있다. 1000°C에서는 시료에

Table 1. Orientation factors of sinter-forged samples

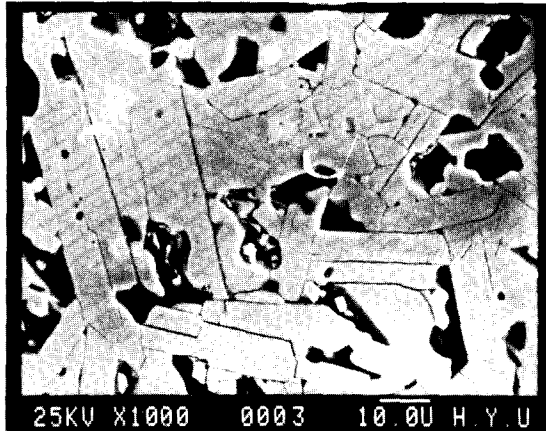
orientation factor = $(p-p_0)/(1-p_0)$				
pressure	temperature	Ag-free	5wt% Ag	10wt% Ag
6MPa	930°C	0.10	0.21	0.27
	960°C	0.29	0.32	0.38
	980°C	0.35	0.41	0.48
3.5MPa	930°C	0.07	0.13	0.16
	960°C	0.18	0.24	0.30
	980°C	0.29	0.35	0.42

$$P_0 = \frac{I\sum \text{random}(001)}{I\sum \text{random}(hkl)} \quad P = \frac{I\sum \text{oriented}(001)}{I\sum \text{oriented}(hkl)}$$

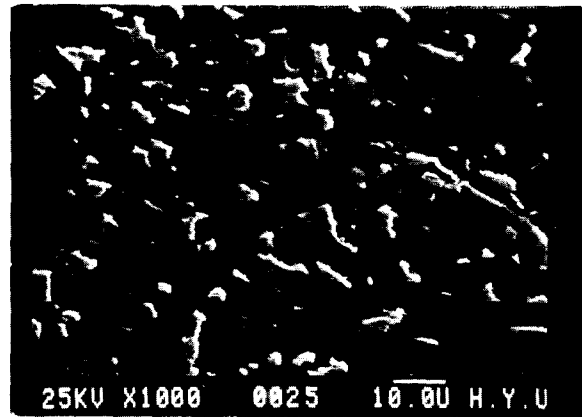
일어나는 barreling과 Ag 액상의 유출이 있어 문제가 있었다.

3-2 Sinter-forging 시료의 미세구조

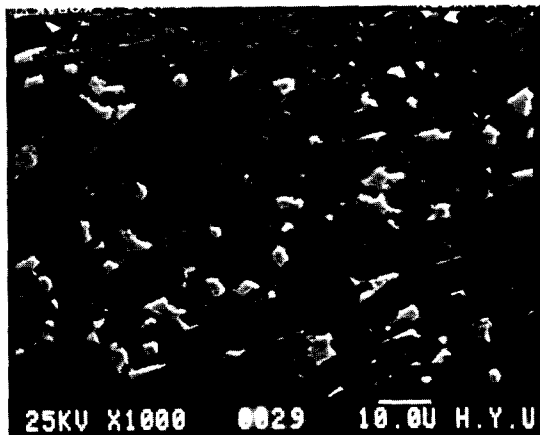
Fig. 4는 Ag가 각각 5, 10wt% 포함된 Y-Ba-Cu-O/Ag 초전도체를 6MPa, 980°C에서 sinter-forging시킨 시료의 미세 조직을 나타내는 SEM 사진이다. Fig. 5는 이들 조직의 각 부위를, 즉 입내, 입계부분을 EDX로 분석한 자료이다. 이들 자료에서 Fig. 4의 회색부분은 $YBa_2Cu_3O_7$ 상, 밝은 부분은 Ag상임을 확인할 수 있었다. 입계를 따라서 일부의 (211) 상, CuO , $BaCuO_2$ 상과 같은 기타의 것이 있으리라 예상되나, Ag와의 구별은 식별하기 불가능 하였다. 그러나 Fig. 5. (b)와 같이 소결체의 입계에서 $BaCuO_2$ 상은 확인 되었다. 또한, 이들 Y-Ba-Cu-O/Ag 복합체의 기공이 현저히 감소하였음을 볼 수 있으며 소결 밀도



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM micrographs of (a) Ag-free YBCO compound, and YBCO/Ag composites sinter-forged at 980°C under 6 MPa with (b) 10wt% and (c) 5 wt% of Ag

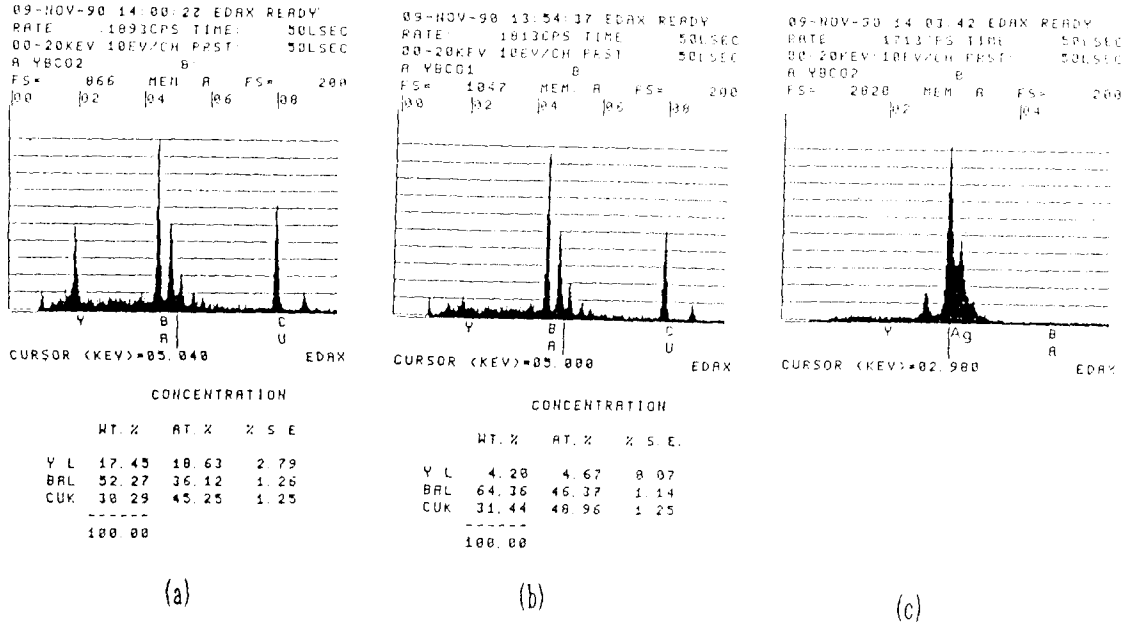


Fig. 5. Energy dispersive X-ray spectra of sinter-forged sample. (a) 123 phase of YBCO/Ag composite (b) BaCuO₂ phase of Ag-free YBCO compound (c) Ag phase of YBCO/Ag composite at grain boundary



Fig. 6. SEM micrographs of the YBCO/Ag composites with 5 wt% Ag under 3.5MPa pressure (a) sinter-forged at 930°C (b) sinter-forged at 960°C.

가 크게 향상되었다. Fig. 6은 Ag 5wt% 함유의 Y-Ba-Cu-O/Ag 소결체의 SEM조직 사진이다. 이들 미세조직 사진에서 2가지 결론을 얻을 수 있었다. 첫째는 Ag상은 주로 Y-Ba-Cu-O 결정립의 입계를 따라 존재하여 미세조직의 치밀화를 가져오며, 둘째는 Ag가 첨가됨으로써 (123) 결정립의 성장을 가져왔다. Ekins¹⁵⁾에 의하면 Y-Ba-Cu-O 고온초전도체

의 transport current는 길정의 배향화, 입계의 감소, 길정입간의 접촉면적의 증대 및 입계에 존재하는 불순물(비초전도상)의 제거로서 그 최대화를 가져올 수 있다고 하였다. 또한, 최근의 Huang et al¹⁶⁾ 등에 의하면 Y-Ba-Cu-O/Ag 복합체에 있어 Ag첨가는 불필요한 상들의 핵생성을 제거시켜 (123) 결정립을 성장시킨다고 한다. L. Yeon과 K.W. White¹⁷⁾에 의

하면 적절한 양의 Ag첨가는 (123) 결정의 조밀화(densification)를 가져옴으로써 초전도 재료의 기계적 성질 및 초전도 특성을 개선시킨다고 보고하고 있다. 따라서, 본 실험의 Y-Ba-Cu-O/Ag 복합체의 미세조직에서 관찰된 위와 같은 요인들은 J_c 를 크게 향상시키리라 생각한다.

3-3 Sinter-forging시킨 Y-Ba-Cu-O/Ag 초전도체의 임계온도와 임계전류 밀도

전술한 미세조직을 초전도특성과 관계시키고찰하기 위하여 Y-Ba-Cu-O/Ag 소결체의 임계전류밀도 (J_c)와 그리고 임계온도 (T_c)를 조사하였다. Fig. 7은 3.5MPa의 압력으로 sinter-forging시킨 Y-Ba-Cu-O/Ag 시료의 온도에 따른 전기저항(비저항)의 변화곡선이다. 그림에서와 같이 모든 시료의 T_c (onset)는 거의 동일하게 91~92K이었다. 그러나, T_c^{zero} 는 시료에 따라 상이하였으며 80~88K이었다. 특히 소결온도가 높을수록 T_c^{zero} 는 낮아지고 천이폭 (ΔT)은 커졌다. 이들 원인은 고온소결이 가져오는 조직의 치밀화에 기인한 소결체의 산소부족과 그리고 고온에서 일어나는

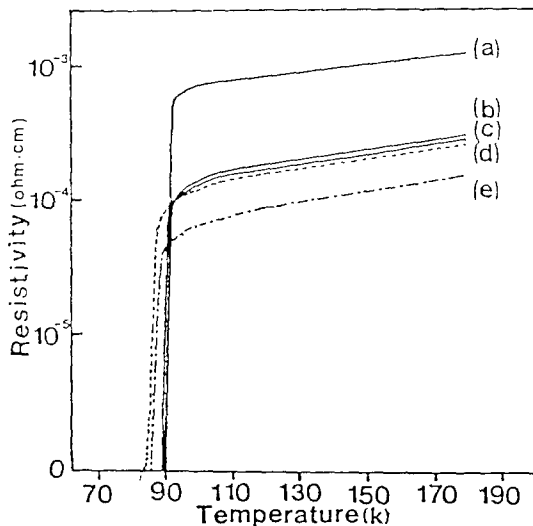


Fig. 7. Resistivity vs Temperature curves for sinter-forged samples with different compositions at various temperature under the 3.5 MPa pressure.

- (a) Ag-free sample at 930°C
- (b) 10wt% Ag at 930°C
- (c) 10wt% Ag at 980°C
- (d) 10wt% Ag at 960°C
- (e) 5wt% Ag at 980°C

시료와 시료가 접촉하고 있는 Al_2O_3 기판사이의 반응에 기인한다고 본다. 한편 Y-Ba-Cu-O/Ag의 저항은 T_c 이상의 온도에서 Y-Ba-Cu-O소결체의 것보다 크게 감소하였다. 이는 (123)입계의 Ag상에 기인함이 뚜렷하다.

Fig. 8은 sinter-forging시킨 각 Y-Ba-Cu-O/Ag 소결체에 있어서 Ag함유량과 소결온도를 달리 하였을 때의 J_c 를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Ag가 첨가되지 않은 Y-Ba-Cu-O초전도체에 대해서 Ag가 첨가됨으로서 J_c 는 크게 향상되었으며 동일한 소결조건 하에서는 Ag량이 증가할수록 J_c 값은 보다 클 것으로 사려되었다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 시료진동형자력계(VSM)을 사용하여 각 시료에 대한 자화 측정을 수행하였다.(Fig. 9) 이와같은 자화측정방법은 transport방법과는 달리 시편의 임계층의 영향을 배제할 수 있으므로 일반적으로 널리 사용되는 방법이다. 자화특성곡선에서 Ag가 첨가되지 않은 sinter-forging된 Y-Ba-Cu-O시편의 J_c 는 1000A/cm²정도이고, Ag가 첨가된 Y-Ba-Cu-O/Ag 복합체의 J_c 는 2000A/cm²이상이었다. 이들 결과에서 sinter-forging된 Y-Ba-Cu-O/Ag 시편의 J_c 향상은 앞에서 지적한 바와같은 조직학적 요인으로 설명할 수 있다. 즉, Ag첨가에 의한 (123)결정립의 조대화, 미세조직의 치밀화, 그리고 고온의 sinter-forging시 액상으로 되어 나오는 Ag상에 의한 Y-Ba-Cu-O 결정립간의 결합축진¹⁸⁾에 연유된 것이라 결론지을 수 있다.

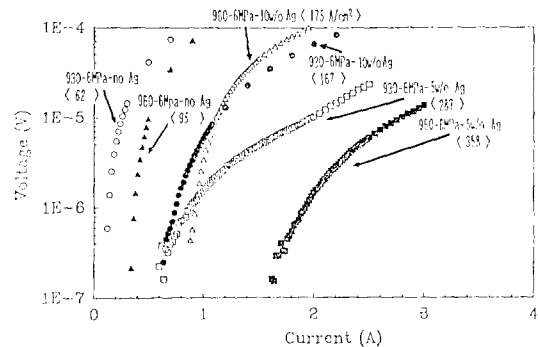


Fig. 8. Characteristic curves of critical current (I_c) vs. voltage at 77K.

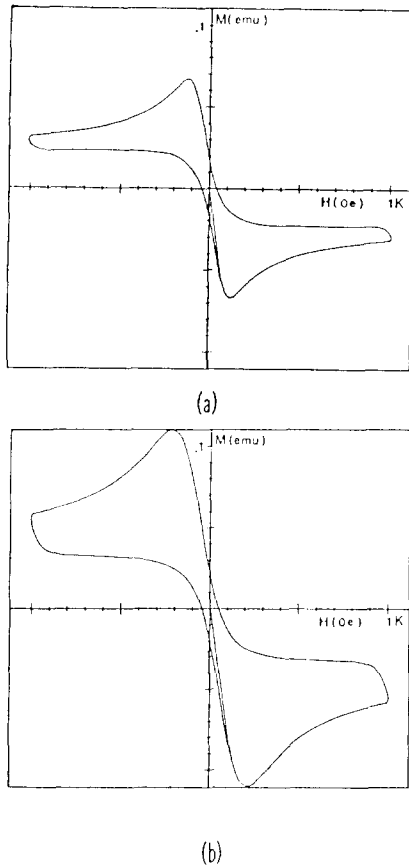


Fig. 9. Magnetization curves at 77K for sinter-forged samples. (a) Ag-free sample (b) 5wt% Ag sample

4. 결 론

1. sinter-forging은 (123)결정립의 뚜렷한 texture를 가져왔으며, 결정배향도는 고온일수록 컸다. 그러나, 1000°C에서는 오히려 떨어졌다.

2. sinter-forging은 Y-Ba-Cu-O/Ag 소결체의 임계전류밀도를 크게 증가시켰다. 이것은 texture와 조직의 치밀화, Ag상에 의한 결정립간의 결합 강화등 복합적 요인에 기인한 것이다.

3. sinter-forging시킨 Y-Ba-Cu-O/Ag 소결체의 T_c 는 sinter-forging온도에 크게 의존치 않았으나, 고온일수록 off-set온도(T_c^{zero})가 다소 떨어졌다.

4. Ag첨가는 (123) 결정립의 성장을 가져왔으며, 자화측정으로 얻어지는 sinter-forging된 Y-Ba-Cu-O/Ag시편의 J_c 는 2000A/cm²이상이었다.

후 기

본 연구는 과학기술처의 연구비로 이루어진 연

구결과중의 일부이며 이에 감사드립니다. 또한 본 연구를 수행하는데 있어 여러가지로 애써주신 현대전자주식회사의 한범탁, 권성수 연구원 두분께 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J.G. Bednorz and K.A. Muller : Z. Phys. B 64, 189(1986)
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, and C.W. Chu et al. : Phys. Rev. Lett., Vol. 58, 908(1987)
3. H. Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, L209(1988)
4. T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi and H. Maeda : Jpn. J. Appl. Phys., vol. 29, No. 7, L1066(1990)
5. Z.Z. Sheng, W.Kieh1, J. Bennett et al., Appl. Phys. Lett., vol.52, No.20, May16, 1738(1988)
6. Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, and R.J. Angel : Phys. Rev. Lett., 60, 1657(1988)
7. S. Jin, T.J. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. Van Dover, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht, and H.D. Keith : Appl. Phys. Lett., 52, 2074(1988)
8. Proceedings of 1st International Symposium of Superconductivity, Nagoya, Japan. 247(1988)
9. W.C. Lee and D.C. Johnston : Phys. Rev. B, 41, 1904(1990)
10. J.W. Ekin, A.I. Braginski, and M. Hong : J. Appl. Phys. 62(12), 4281(1987)
11. H.J. Chang, K.M. Kang, and J.T. Song : J. of the Korean Inst. of Metals Vol. 28, No.4, 319 (1990)
12. M.N. Shin, S.H. Paek and J.T. Song : J. Korean Ceramic Soc., Vol. 26, No.2, 267(1989)
13. J.T. Song and H.J. Jang : Journal of Korea Institute of Metals, Vol.28, No.9, 772(1990)
14. D. Lee and K. Salama : J.J.A.P., Vol.29, No. 11, November, L2017(1990)
15. J.W. Ekin : Adv. Cer. Mat. 2, 3B, 586(1987)
16. C.Y. Huang, H.H. Tai and M.K. Wu : Mod. Phys. Lett., B. 3(1989)
17. L. Yeon and K.W. White : J. Mat. Res, 7(1), 1 (1992)
18. S. Jin, R.C. Sherwood et al. : Appl. Phys. Lett., 51, 203(1987)