

용융공정으로 제조한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 산화물의 미세조직에 미치는 기공의 영향

김찬중 · 홍계원

한국원자력연구소 기능성재료연구

Effects of Pores on the Microstructure of Melt-Processed $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Oxides

Chan-Joong Kim and Gye-Won Hong

Functional Materials Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 107,
Taejon, Yusong, 305-353, Korea

(Received January 15, 2001)

Abstract Formation of pores in melt-processed $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123) oxides and its effect on the microstructure were studied. Spherical pores with a size of a few tens of microns were formed due to the evolution of oxygen gas during melting of a 123 oxide. Some of pores were converted into liquid pockets by liquid filling, but others remained unfilled. The liquid pockets were converted into spherical 123 regions with a lower Y_2BaCuO_5 (211) density through the peritectic reaction during subsequent cooling, while the pores were entrapped into the peritectically grown 123 grains. The spherical 123 regions often consists of a residual melt due to the unbalanced peritectically reaction.

1. 서 론

초전도체에 흘릴 수 있는 전류의 양은 초전도체의 미세조직에 따라 달라진다. 분말의 하소, 성형, 열처리 과정을 포함하는 일반적인 분말야금공정으로 제조된 세라믹 초전도체는 입계의 약결합 특성으로 인해 임계전류밀도(J_c)가 매우 낮다. Jin 등에 의해 개발된 용융공정(Melt process)¹⁾은 기존 소결공정의 단점인 약결합 입계특성을 상당부분 개선하였다. 이 공정은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (123) 성형체를 일단 용융시켰다가 다시 재 응고시키는 방법으로, 부분 용융된 상태에서 시편을 서서히 응고시켜 온도 구배의 방향으로 집합조직이 형성되게 한다. 전류가 잘 흐르는 결정방위인 a-b 면으로 집합조직이 발달하기 때문에 J_c 는 $10^4 A/cm^2$ 이상으로 매우 높다.^{1,2)} 또한, 이 초전도체의 결정립 내에는 전위, 2 차상 입자, 격자 결함, 산소 공공과 같이 미세한 결함들을 많이 포함하기 때문에 고자장 하에서도 통전특성이 우수하다.³⁾

그러나 용융공정으로 제조한 123 초전도체에는 미세균열⁴⁾이나 기공⁵⁾과 같이 초전도체의 통전특성에

유해한 인자들도 다수 포함된다. 미세균열은 고온 정방정 상이 저온 사방정상으로 상변태 시 발생하는 응력에 의해 생성⁴⁾되는 반면, 기공은 123 성형체를 녹이는 과정에서 생성된다.⁵⁾ 123 상이 녹을 때 산소가 스가 발생하며 이들이 모여 액상에서 기공을 형성한다. 제조공정에 따라 기공의 크기와 밀도가 다르지만 보통 수십 마이크로 정도 대단히 크다.^{5,6)} 생성된 기공 중 일부는 소결과정 중에 소멸되나, 어떤 것들은 그대로 남아 초전도체의 치밀화를 방해한다. 기공이 없는 치밀한 미세조직을 얻으려면 기공의 생성과 소멸과정을 이해하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 123 제조공정 중에 포함된 여러 반응단계의 미세조직을 조사하여 기공생성, 소멸과정과 123의 최종 미세조직에 대한 기공의 영향에 대하여 알고자 하였다.

2. 실험 방법

Y_2O_3 , $BaCO_3$ 와 CuO 분말을 사용하여 고상 반응법으로 123와 Y_2BaCuO_5 (211)분말을 제조하였다. 원료 분말을 저울에서 정량한 후 지르코니아 용기에

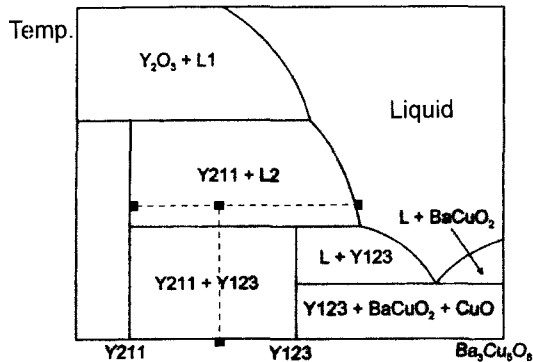


Fig. 1. Binary phase diagram of $Y_2BaCuO_5(Y211)-YBa_2Cu_3O_x(Y123)-Ba_3Cu_4O_8$.

넣고 24시간 습식 불밀링하였다. 불밀링한 분말을 공기 중에서 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣고 123 분말은 공기 중 $880^\circ C$, 211 분말은 $970^\circ C$ 에서 20시간 하소하였다. 하소가 끝난 두 분말을 섞어서 초전도특성이 우수하다고 알려진 $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$ (Y1.6) 조성³⁾이 되도록 하였다. 혼합분말을 실린더형 몰드에 넣고 일축으로 가압하여 디스크 형태로 성형한 후, 다시 정수압으로 가압하였다. 정수압으로 가압한 성형체의 성형밀도는 약 50%이었다.

열처리 스케줄은 그림 1의 123-211-액상의 2원 상태도를 기초로 하여 결정하였다. 그림의 상태도에서 알 수 있듯이, 저온에서는 123 상이 안정하고 $1015^\circ C$ 이상의 고온에서는 211상과 액상이 안정하다. 123 상이 211과 액상으로 분해될 때 산소 가스가 발생하고 이로 인해 기공이 생성된다.^{5,6)} 먼저, 부분 용융상태에서의 기공의 분포를 알고자 시편을 공기 중 $1050^\circ C$ 에서 0.5-1 시간 유지한 후, 액체질소에 넣어 냉각하였다 (그림 2의 열처리 경로 ①). 시편을 고온에서 급랭하면 211과 액상 상태의 조직을 상온까지 그대로 유지할 수 있으므로(실제 급랭한 시편에 대해 x-선 분석을 수행한 결과 211과 액상이 분리된 $BaCuO_2$ 와 CuO 로 되어 있음을 확인할 수 있었다), 이 시편의 미세조직을 검사하면 액상에서의 기공분포를 관찰할 수 있다. 또 다른 시편들은 공기 중에서 그림 2의 ② 경로로 열처리하여 123 상으로 완전히 변태시켰다. 이 시편의 미세조직에서는 123 결정립 내에서의 기공분포를 알 수 있다.

211과 액상영역에서 냉각한 시편은 1% Fe_2Cl_3 용

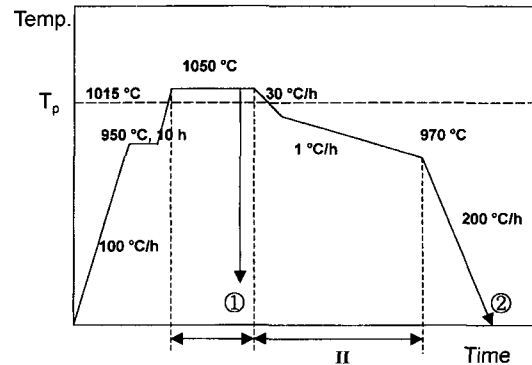


Fig. 2. Schematic of the applied heating cycles. I and II denote (211 + Liq.) region and 123 growing region, respectively.

액으로, 123 결정이 생성된 시편은 1% 질산용액으로 1초간 에칭한 후, 알코올로 30초 동안 세척하였다. 시편표면과 파단면의 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과

3.1 기공의 생성 및 소멸

열처리 경로 ①로 제조한 시편에 대해 기공을 관찰하였다. 그림 3(a)는 123 성형체를 $1050^\circ C$ 로 가열하여 그 온도에서 30분 유지한 후 액체질소에 급랭한 시편의 미세조직으로, 123 성형체의 부분 용융으로 생긴 액상과 211 고상입자들이 관찰된다. 211 입자들은 각진 형상을 가지며 그 크기는 수 마이크로이다. 211과 더불어, 액상에는 수십 마이크로 크기의 구형의 기공들이 관찰된다. 이미 여러 문헌에서 보고된 바와 같이,^{5,6)} 이 기공들은 123 상이 액상과 211으로 분해될 때 배출된 산소가스에 의해 생성된 것들이다. $1050^\circ C$ 에서 유지 시간을 1시간으로 증가시키면 기공의 크기가 증가한다(그림 3(b)). 이는 생성된 기공들의 합체로 인해 기공이 성장하기 때문이다. 기공분포는 시편의 각 부분에 대해 서로 다르다. 시편의 표면 부위는 기공밀도가 낮고 기공크기가 작은 반면, 시편내부는 기공밀도가 높고 그 크기도 크다. 시편 표면에서 기공밀도가 낮은 이유는 이 곳에서 기공이 집중적으로 소멸되기 때문이다.

그림 4는 기공이 소멸되는 과정을 보여주는 미세조직으로 시편표면에서 관찰된 것이다. 이 미세조직

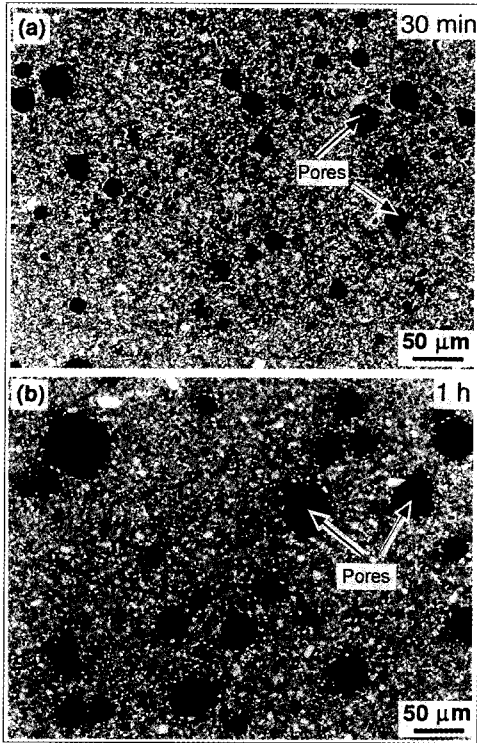


Fig. 3. Microstructures of the sample rapidly quenched from a (211 + Liq.) region after heated treated following the heating cycle ① of Fig. 2. The samples were held at 1050°C for (a) 30 min. and (b) 1 h.

을 자세히 관찰해 보면, 기공이 완전히 액상으로 채워져서 액상 포켓이 된 것도 있고, 일부분만 채워져 액상포켓과 기공이 함께 공존하는 부분도 있다. 액상 포켓의 밀도는 시편 내부보다 외부가 상대적으로 높다. 이는 시편표면에 위치한 기공에 있는 산소가스가 시편 밖으로 배출되기 용이하기 때문에 이곳의 기공들이 액상으로 먼저 채워지기 때문이다. (211과 + 액상) 온도영역에서 시편을 장시간 유지하면 액상으로 채워지는 기공의 수가 증가한다. 이는 시간이 증가할수록 산소가스와 액상의 상호확산에 필요한 충분한 시간이 제공되기 때문이다. 그러나, 이 온도영역에서 오래 동안 유지하면 211 입자들의 입성장이 일어난다. 211 입자의 과도한 입성장이 있게 되면 123 초전도체의 플럭스 피닝(flux pinning) 성능을 떨어뜨리므로 211과 액상 영역에서 오래 동안 유지하는 것은 그다지 바람직하지 않다.

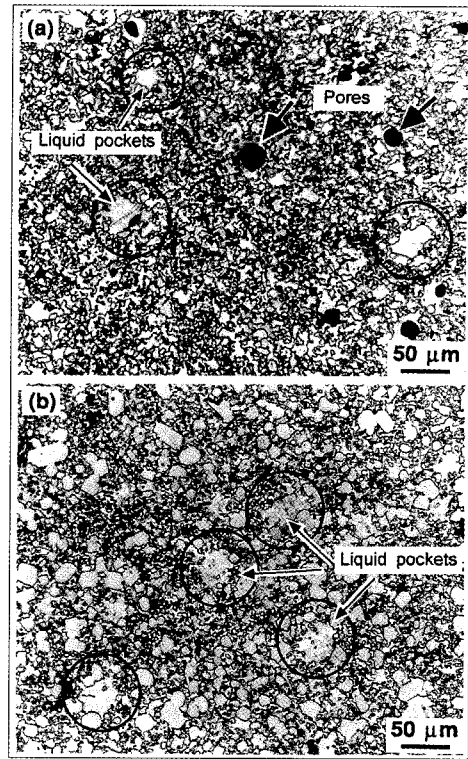


Fig. 4. Liquid pockets and pores that are being filled by liquid. The sample were heated to 1050°C, held at this temperature for 30 min and then quenched into a liquid nitrogen bath. (a) interior of the sample and (b) near surface.

3.2. 123 결정내의 기공 분포

그림 5는 열처리 경로 ②로 시편을 (액상 + 211) 온도영역으로 가열하여 부분 용해시킨 후, 다시 서서히 냉각한 시편의 미세조직이다. 그림에서 알 수 있듯이, 123 결정립의 파단면에는 수 십 마이크로 크기의 기공들이 관찰된다. 기공들의 모양은 구형이고, 그 크기는 그림 3의 액상에서 관찰된 기공들의 크기와 비슷하다. 이 기공들은 액상과 211의 부분 용융 상태에서 생성된 기공들이 미처 소멸되지 못하고 남아 있다가 액상에서 다시 123 결정립이 성장할 때 그 내부로 포획된 것이다. 123 결정립 내에서의 기공분포는 (액상 + 211)의 부분 용융상태에서 관찰된 기공분포의 유사하다. 시편 중앙에는 커다란 기공들이 다수 포함된 반면, 시편의 표면에는 기공이 거의 포함되어 있지 않다(그림 6).

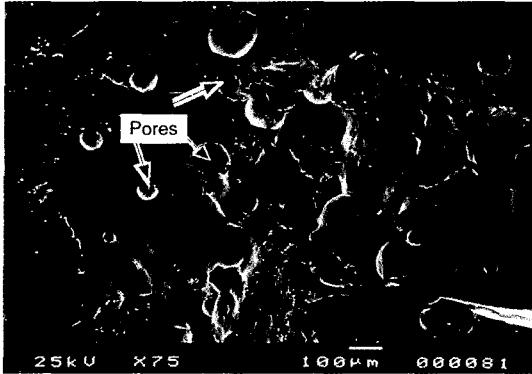


Fig. 5. Microstructure of the sample heat-treated following the heating cycle ② of Fig. 2. See the pores trapped in 123 grains.

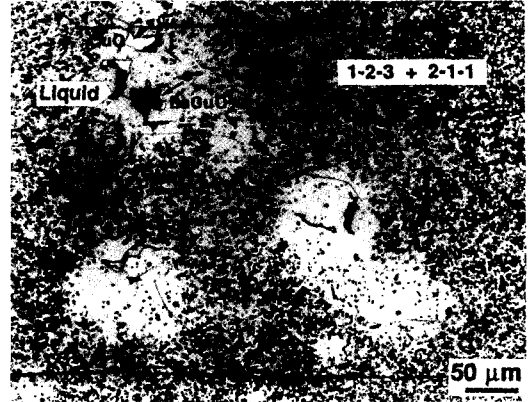


Fig. 7. Spherical 123 regions with a fewer 211 particles and residual melt-forming phases. The sample was slowly cooled from a (211 + liquid) region at a rate of 3°C/h and then cooled to room temperature at a rate of 200°C/h.

대신, 211 밀도가 낮은 원형의 123 영역이 관찰된다. 이 원형의 211 저밀도 영역은 그림 4에서 관찰된 바 있는 액상포켓이 123 상으로 변태하여 생성된 것이다. 211 저밀도 영역에는 가끔 미반응된 2 차상들 (BaCuO₂와 CuO로 시편의 냉각 시 포정액상이 공정액상으로 분리되어 만들어진 2 차상들)이

관찰된다(그림 7). 액상이 남게되는 이유는 이 부위에서 211의 밀도가 낮아 211과 액상과의 포정반응이 화학 양론적이지 않기 때문이다. 액상포켓과 211 저밀도 영역의 관계에 대해서는 차후에 다시 언급하기로 한다.

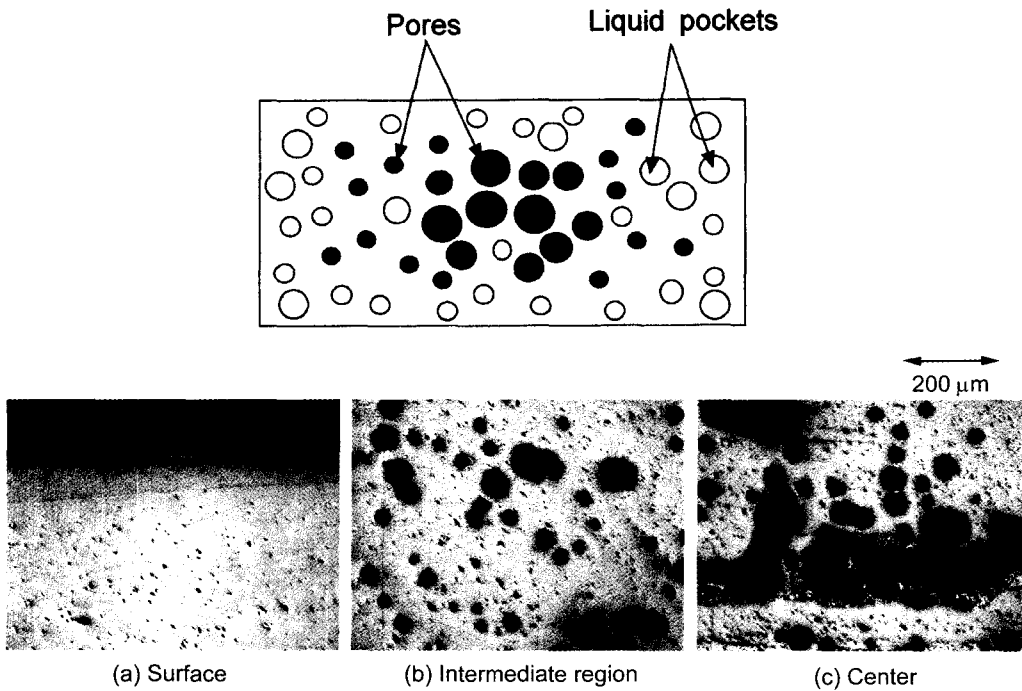


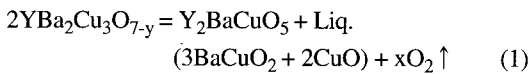
Fig. 6. Pore density in (a) surface, (b) intermediate region and (c) center of a 123 sample.

4. 고찰

$$\gamma_{LV} + \gamma_{SL} = \gamma_{SV}$$

4.1. 기공생성

용융 열처리한 시편에서의 기공생성은 출발분말로 사용하는 123 분말의 용융과 밀접한 관계가 있다. 123 분말을 1015°C 이상으로 가열하면 123 상이 211 과 액상으로 부분 용융되고 아래의 반응식⁵⁾에 의해 산소가스가 발생한다.



발생하는 산소가스가 모여 액상에서 기공을 형성 된다. 산소가스압은 기공쪽에서 액상 쪽으로 작용하므로, 기공의 형상은 물 속에 갇힌 물방울과 같이 구형이 된다.⁷⁾

기공이 소멸하려면 기공을 채우고 있는 산소가스가 확산, 이동하여 시편 밖으로 빠져나가고, 대신 그 자리를 액상이 채워야 한다. 이 과정으로 생성되는 것이 액상 포켓이다. 본 실험결과에 의하면, 시편 내 부분보다는 표면 쪽의 액상포켓의 밀도가 상대적으로 높았다. 이는 산소가스의 배출에 필요한 확산 이동거리가 시편 표면 쪽이 상대적으로 짧기 때문이다.

액상 포켓 주변은 다른 곳과 비교해 상대적으로 211 밀도가 낮다. 이는 액상의 확산속도에 비해 고상인 211 입자의 이동이 상대적으로 느려 기공으로의 211 입자이동이 쉽지 않기 때문이다. 123 상은 211 과 액상의 반응에 의해 생성되므로 액상포켓주변과 같이 211 밀도가 낮은 곳은 211에 비해 액상이 과잉인 조성에 되므로, 이 곳에서의 포정반응은 불완전하다. 결국 포정반응 후에 액상포켓이 있던 곳의 주변에는 미반응 액상이 남게된다.

4.2. 기공포획

액상에서 성장하는 123 결정의 계면에서 기공들이 액상쪽에 위치할 것이냐, 또는 고상(123)에 포획될 것이냐는 아래의 액상-기공-고상간의 계면에너지 관계식⁸⁾에 의해 결정된다.

$$\gamma_{LP} + \gamma_{LS} = \gamma_{SP} \quad (2)$$

여기에서 γ_{LP} , γ_{LS} 와 γ_{SP} 은 각각 액상-기공간 계

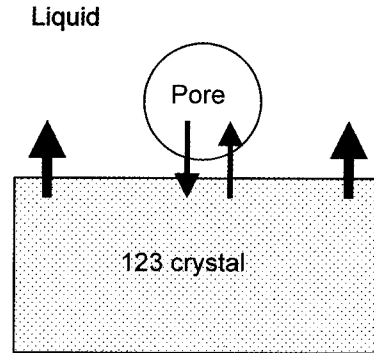


Fig. 8. Criterion of pore entrapment in a liquid-123-pore system.

면 에너지, 액상-고상간 계면 에너지, 고상-기공간 계면 에너지이다. ($\gamma_{LP} + \gamma_{LS}$)이 γ_{SP} 보다 클 경우에는 기공이 결정에 포획되고, 반대로 γ_{SP} 이 ($\gamma_{LP} + \gamma_{LS}$) 보다 클 경우 이동하는 고상 계면 쪽으로 액상의 확산에 의해 기공은 계면에서 액상 쪽으로 밀려나게 된다 (그림 8 참조).

만약, 기공이 이동하는 123 계면에 포획되는 것보다 액상 쪽으로 밀려나는 것이 에너지적으로 안정하다면, 모든 기공들은 액상 쪽에 위치하게 될 것이다. 반대로, 기공이 123 결정 내로 포획되는 것이 안정하다면, 기공들은 모두 123 결정 내에 위치할 것이다. 본 실험결과에 의하면, 열처리가 종료된 123 시편에서 123 결정 내에 포함된 구형의 기공들이 관찰되었다. 따라서 액상-기공-123 시스템은 ($\gamma_{LP} + \gamma_{LS}$)이 γ_{SP} 보다 큰 경우에 해당한다고 할 수 있다.

4.3. 기공의 형상

액상에서 존재하는 기공의 모양이 구형인 이유는 기공에서 액상쪽으로 산소압⁷⁾에 작용하기 때문이다. 액상에 위치한 기공과는 달리, 고상(123)에 포획된 기공의 형상은 기공내의 산소압보다는 기공이 고상내로 포획될 때의 기공의 접촉각에 의해 결정되며 (그림 9 참조), 그 관계식은 다음과 같다.

$$\gamma_{LP} \cos \theta + \gamma_{SP} = \gamma_{SL} \quad (3)$$

여기에서 γ_{LP} 는 액상과 기공간의 계면에너지, γ_{SP}

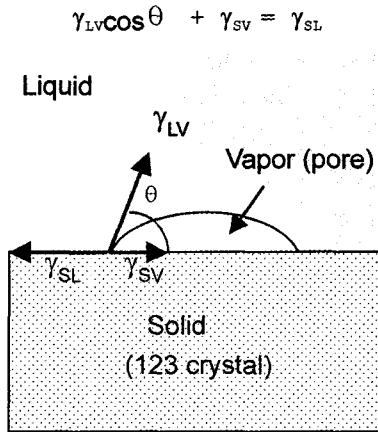


Fig. 9. Relationship between pore contact angle and pore shape.

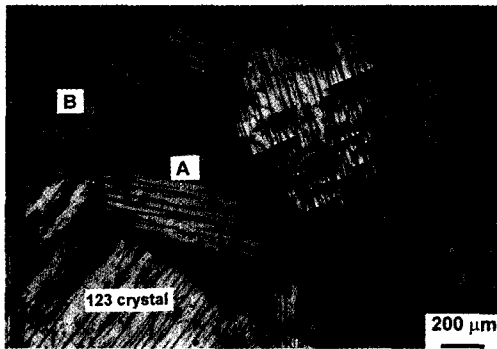


Fig. 10. Elongated and crystallographically aligned pores in a BaCeO₃-added 123 sample. The direction of the pore in region 'A' is different from that in region 'B'.

와 γ_{SL} 는 각각, 고상(123)과 기공, 고상과 액상간 계면에너지이다. θ 는 기공의 접촉각이다. θ 가 큰 경우에는 기공이 둥그런 모양으로 123 내로 포획되는 반면, θ 가 작으면 기공은 두께가 얇고 긴 판형으로 123에 포획될 것이다. 이미 본 연구의 관찰된 바와 같이, 123 결정에 포획된 기공은 대부분 구형이었다. 따라서 액상-기공-123 계는 θ 가 큰 경우에 해당한다고 할 수 있다.

θ 는 각 구성 성분의 계면에너지(γ)에 의해 달라질 수 있고, 이에 따라 기공의 모양도 변한다. 액상이나 고상에 이물질들을 첨가하면 계면에너지를 바꿀 수 있다. 그 좋은 예가 BaCeO₃ 첨가이다. 그림 10의 미세조직은 5 wt.% BaCeO₃를 첨가하여 제조한 123

시편의 미세조직이다. 각 123 결정 내에는 123의 특정 결정방위로 배열된 기공들이 관찰된다(결정립 A와 B에 포획된 기공의 방위가 각기 다르다). 이 기공들은 기다란 모양으로 123 내에서 방향성을 갖고 123 결정 내에 포획되어 있다. 이런 형태의 기공들은 θ 가 작은 경우에 해당된다. 기공의 형상변화는 세륨이나 바륨이 액상이나 123상에 고용되어 고상/기상/액상의 계면에너지를 바꿨기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

용융공정으로 제조한 YBCO 산화물에서 기공의 생성 및 소멸, 포획에 대해 연구하였다. 출발물질인 123 분말이 211과 액상으로 부분 용해될 때 산소가스가 배출되며, 이로 인해 액상에서 구형의 기공이 생성되었다. 이들 중 일부는 액상으로 채워져 소멸되었다. 액상채움에 의한 기공소멸은 시편의 표면에서 우선적으로 이루어지며, 시편 중앙에서는 기공합체에 의한 수십~수백 마이크로 크기의 커다란 기공들이 관찰된다. 액상채움으로 만들어진 액상포켓들은 포정반응 열처리 시 주변 211 입자와 반응하여 123 영역으로 변한다. 이곳은 다른 지역과 비교하여 211 밀도가 낮기 때문에 포정반응 후에 211 밀도가 낮은 원형의 123 영역이 된다. 액상으로 채워지지 못한 구형의 기공들 중 다수가 123 결정 내로 포획되었다. 123 결정내의 기공의 형상은 첨가물이 없는 123 계에서는 구형, BaCeO₃를 첨가한 계에서는 판상형이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, and H. D. Keith: Appl. Phys. Lett., **52** (1988) 2074.
2. M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) 1189.
3. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa: Cryogenics, **30** (1990) 390.
4. C-J. Kim, S. H. Lai and P. J. McGinn: Mater. Lett., **19**

- (1994) 185.
5. C-J. Kim, H-G. Lee, K-B. Kim and G-W. Hong: H. Mater. Res., **10** (1995) 2235.
 6. H-Y. Lee, C-J. Kim and G-W. Hong: J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 2912.
 7. S-J. Cho, S-J. L. Kang and D. Y. Yoon: Metall. Trans., **17A** (1986) 2175.
 8. D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: J. Appl. Phys., **35** (1964) 2986.