

# 용융법에 의한 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체 제작

이상헌 

선문대학교 전자공학과

## Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ Superconductor Using Melt Method

Sang Heon Lee

Department of Electronic Engineering, Sunmoon University, Asan 31460, Korea

(Received September 2, 2022; Revised September 13, 2022; Accepted September 16, 2022)

**Abstract:**  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  bulk as a high temperature oxide superconducting conductor has the high critical temperature of 92 K.  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  bulk superconductors have been fabricated by a seeded melting growth. Magnetic properties were studied by using superconductor of melted  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  oxides. It was demonstrated that  $Y_2BaCuO_5$  particles acts as a pinning center which plays an important role on the magnetic properties. The thickness of the upper and lower pellets of the  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  bulk was formed at 40 mm with 55 g of the composition, and the  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  superconductor was manufactured through a heat treatment process. Manufacturing the superconducting bulk, it is possible to improve the pore density of the superconducting bulk by providing a path through which oxygen could be emitted.

**Keywords:**  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ , Superconducting bulk, Specimen, c-axis, Magnet, Melt process

### 1. 서론

단결정  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (yttrium barium copper oxide, YBCO) 고온초전도체는 임계전류밀도가 높고, 초전도 전력 기기에 활용되는 자기부상력과 포획 자력이 크다 [1-3]. YBCO 벌크 초전도체는 높은 전기자기특성으로 인하여 초전도 전력용 에너지 저장장치의 초전도 베어링등으로 응용되고 있다 [4-6]. 효과적인 전기적특성의 향상에도 불구하고 주원료가 희토류계인 YBCO 고온초전도체의 제작에는 벌크를 단결정으로 성장시키는데 많은 열처리 시간을 필요로 하기 때문에, 단결정 벌크의 제작에 따른 해결하여야 할 많은 공정 변수가 존재하고, 열처리 시간이 많이 소

요된다. 따라서 YBCO 초전도 제작에는 장시간의 열처리 공정이 필요하므로, 초전도 단결정 벌크 제작에 따른 경제적 비용이 상승하게 된다. 특히, YBCO 단결정 제작에 유효한 종자결정성장에는 장시간 열처리에 따른 경제적 비용의 절감 원인의 해결이 시급하다. 종자 결정 성장으로 제작한 4 cm급의 초전도 단결정 벌크는 200만원으로 고가이며, 초전도 전력 기기용 에너지저장장치의 구성에는 약 200개를 상회하는 초전도 벌크가 필요하게 되므로, 에너지 저장장치 1대당 약 4억의 단결정 벌크가 필요하게 된다. 따라서 초전도 전력 기기의 개발 자체가 중요하지만 개발이 완료된 후에도 경제성을 확보하기 위해서는 초전도 단결정 벌크의 가격을 낮추기 위한 노력이 요구된다. 본 연구에서는 초전도 산업의 핵심 소재인 초전도 벌크의 경제성을 확보하기 위하여, 종자성장결정의 장시간 열처리 공정에 따른 비용 감소를 위하여 초전도 단결정 제작에 특화된 인테리어 시딩 프로세스를 제안하였다. 본 공정은 기존에 한 개의 시편을 이용하여 TSMG (top seed melting growth)

✉ Sang Heon Lee; [shlee@sunmoon.ac.kr](mailto:shlee@sunmoon.ac.kr)

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

프로세스로 초전도를 제작하는 방법을 보완하기 위하여 ISMG (interior seed melting growth) 프로세스를 적용하여 초전도 벌크를 사이에 두고 초전도 벌크의 내부에 종자를 위치시킬 공간을 제작하고 두 개의 시편 사이에 종자를 놓는 것으로 초전도 단결정 벌크를 성장시키고자 한다. 터널을 이용한 내부의 공간을 확보하여 단결정 벌크 제작시 벌크 내부에서 발생하는 가스 분출물의 통로도 활용하고자 한다. 초전도 상부 펠렛과 하부 펠렛을 종자에 맞게 구성해야 같은 성장 속도의 초전도 단결정이 성장하므로, 단결정 제작에는 종자의 높이가 중요한 요인으로 판단된다. 2개의 초전도 시편을 동시에 성장시킴으로써 결론적으로 장시간의 열처리 시간을 보완하는 효과를 얻을 수 있었으며, 같은 시간에 기존의 단결정 제작 보다 2배의 생산량을 얻게 되어 결국 초전도 단결정 벌크 제작에 소요되는 시간을 감축하는 효과를 얻을 수 있었다.

### 2. 실험방법

YBCO원료 분말은 원통형의 벌크 초전도 펠렛을 만들기 위해 성형체를 제조하였다. 산화이트륨 분말에 Ag를 5 wt.%를 칭량하여 첨가한 후 건식혼합공정으로 통해 초전도 혼합 분말을 제조하였다.

칭량 된 분말을 40 mm steel mold에 넣었다. 분말 사이의 밀착시키기 위해 몰드를 평형으로 하였다. 분말을 넣은 몰드를 일축가압으로 5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압하였다. 그림 1에서 melt growth 공정으로 200°C/h의 승온 속도로 1,055°C까지 가열하여 1시간 동안 유지시켜준 뒤 1,043°C까지 온도를 내려준 후에 0.3°C/h의 냉각 속도로 1,022°C까지 냉각하였다. 초전도 단결정성장구간 온도인 1,022°C에서 988°C까지 0.2°C/h의 냉각 속도로 서서히 냉각시키며 결정을 성장시킨 후, 상온까지 냉각하였다. 초전도 Cu-O결합에 필요한 산소를 공급하는 목적으로 균

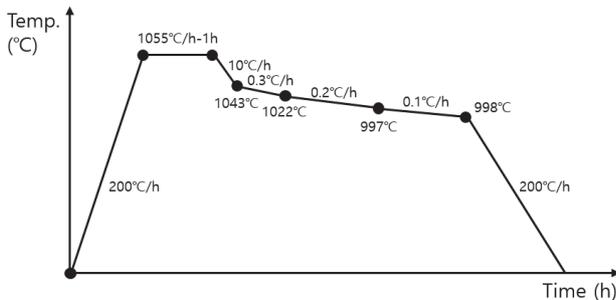


Fig. 1. Heat treatment time for superconducting bulk fabrication.

질한 초전도 상을 얻기 위하여 YBCO 초전도 펠렛을 전기로에 넣고 500°C, 30 ml/min의 산소를 흘려주며 산소 열처리를 진행하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

자기 부상력은 무 자력 냉각법(zero-field cooling, ZFC)을 이용하여 측정할 초전도체를 액체질소(77 K)하에서 냉각시킨다. 냉각시킨 초전도체에 표면 자력이 5.27 kG 값을 갖는 Nd-B-Fe 영구 자석을 이용하여 영구 자석을 초전도체에 가까이할 때 초전도체가 밀어내는 힘과 초전도체 내부에 포획되는 자력이 자석을 잡아당기는 힘을 측정하였다.

포획 자력 측정을 위하여 melt growth 시편을 제작하였

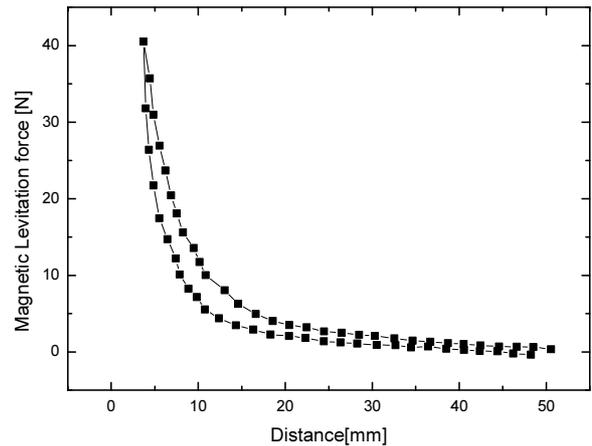


Fig. 2. Magnetic levitation force-distance curves for YBCO superconducting bulk.

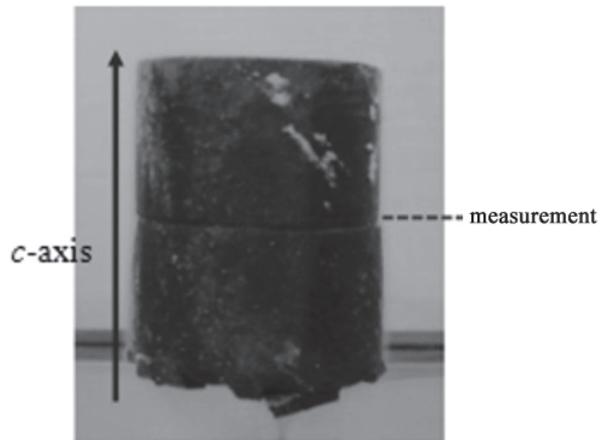


Fig. 3. ISMG specimen for trapped magnetic field.

다. 포획 자력의 측정은 액체 질소 주위 온도 77 K에서 상부 표면과 종자와 맞닿는 면에서 진행하였다. 포획 자력 측정을 위하여 사용한 초전도 벌크체를 그림 3에서 제시한다.

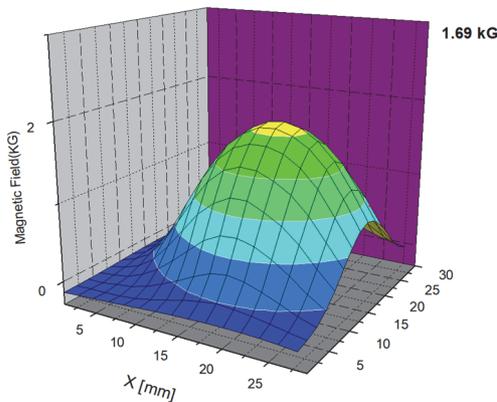
포획 자력의 측정 결과값은 3D mapping으로 도식화하여 그림 4에 나타내었다. 포획 자력 측정 결과 자기 부상력의 측정 결과와 마찬가지로 종자를 성장시킬 때 시편이 종자와 맞닿는 면의 포획 자력이 상대적으로 종자에서 거리가 먼 상부 표면에서의 포획 자력 측정값보다 높게 측정되었다.

그림 4에서 YBCO 초전도 시편의 중심부의 포획 자력은 높게 나타났으며, 시편 중심부의 포획 자력은 1.69 KG이었다. 자기 부상력이 상부 표면보다 높게 나타내었다. 이와 같은 현상은 자장을 trap하는 flux pinning center가 많을 때 나타나는 현상으로 사료되며, YBCO 초전도 시편의 내부에는 flux pinning center가 많이 형성되었음을 의미한다.

초전도 특성 차이에 따른 비교 분석을 위하여 각 시편의 미세조직을 관찰하였다. 미세조직 관찰은 광학현미경을 이용하여 분석하였다. 관찰하고자 하는 시편을 먼저 다이

아몬드 커터를 이용하여 절단하였다. 그 후 에폭시를 이용하여 마운팅하고 건조시켰다. 건조시킨 시편은 사포를 이용하여 연마하고 최종적으로 알루미나 분말로 연마를 진행하였다. 그림 5는 YBCO 초전도 벌크 시편의 미세조직 관찰 결과이다. 미세조직을 관찰해보았을 때, 중심인 종자에서부터 성장하면서 표면으로 갈수록 기공이 형성되는 것을 알 수 있다.

초전도 결정 성장 과정에서 seed로부터 초전도 벌크가 성장하여 c축 방향으로 성장하다 보면, 열처리과정에서 많은 가스가 발생한다. 초전도 벌크 내부에서 발생한 많은 가스들은 고온 특히 준용융상태에서는 초전도 벌크 내부의 점성으로 인하여, 열처리과정에서 발생한 산소 가스의 일부가 성형체 외부로 배출되지 못하고, 초전도 성형체 내부에 남아있게 된다. 초전도체 내부에 발생한 pore 나 기공은 벌크의 바깥 부분이면 열처리중에 빠져나가는데, 안쪽 부분에 발생한 기공은 강한 점성으로 초전도체 내부에 남게 된다. 기공의 밀도를 낮추는 것이 전자기적, 기계적으로 건전한 초전도체를 제조하는데 있어서 매우 중요하다. 초전도 벌트의 기공 억제는 초전도 벌크에 자력을 포함시킬 경우, 플레밍의 법칙으로 자속이 움직이게 되어 초전도 벌크가 파손되는 현상을 예방할 수 있을 것으로 판단된다.



**Fig. 4.** Trapped magnetic field curves of YBCO bulk measurement on 77 K.



**Fig. 6.** Result of YBCO superconductor microstructure observation.



**Fig. 5.** The result of YBCO superconductor microstructure observation.

그림 6에서 Y211 입자가 진한 색으로 관찰되며 Y211 입자의 개수에 따른 경향성을 나타내었다. Y211 입자 개수가 a-b sector에 걸쳐 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 Y211 입자의 발생은 초전도 벌크의 자기력을 향상시키는 결과를 가져오며, 초전도 벌크 내부에 많은 자속을 포함할 수 있는 플럭스 피닝의 역할로도 유효한 결과로 판단된다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 YBCO 초전도 단 결정을 제작함에 있어 기존의 TSMG 공법의 단점을 보완하기 위하여 ISMG 공법을 적용하여 시편을 제작하였다. YBCO 초전도 단결정 시편을 제작하였을 때, 자기 부상력, 포획 자력과 같은 초전도 물성은 종자와 맞닿는 부분에서 더 높게 나타난다. 초전도 벌크 표면에 나타난 area와 초전도 물성과의 관계를 규명하기 위하여 자기 부상력, 포획 자력 측정을 진행하였고, Y123 격자 내부의 Y211 입자의 분포도에 따른 영향으로 파악하고 미세조직의 관찰을 통하여 이에 대한 경향성을 확인하였다. 초전도 결정 성장 과정에서 초전도 벌크 내부에서 발생한 많은 가스들은 고온상태에서는 초전도 벌크 내부의 점성으로 인하여 산소 가스의 일부가 성형체 외부로 배출되지 못하여, 초전도 성형체 내부에 남아있게 되어 pore 나 기공을 발생하게 된다. 초전도 벌크 제작시, 초전도 벌크 내부의 산소가 배출될 수 있는 경로를 제공하여 초전도 벌크 내부의 기공 밀도를 개선하는 효과적인 YBCO 초전도 단결정 벌크 제작의 요소 기술을 제안할 수 있었다. 본 효과는 초전도 벌크에 자력을 포함시킬 경우, 초전도 벌크가 파손되는 현상을 예방하는 효과적인 제작공정으로 제안될 수 있을 것으로 판단된다.

#### ORCID

Sang Heon Lee

<https://orcid.org/0000-0002-7400-9564>

#### 감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-고온초전도마그네틱기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2022M3I9A1073924).

#### REFERENCES

- [1] J. H. Durrell, M. D. Ainslie, D. Zhou, P. Vanderbemden, T. Bradshaw, S. Speller, M. Filipenko, and D. A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.*, **31**, 103501 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aad7ce>]
- [2] M. D. Ainslie, J. Srpcic, D. Zhou, H. Fujishiro, K. Takahashi, D. A. Cardwell, J. H. Durrell, *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, **28**, 1 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TASC.2017.2788924>]
- [3] D. K. Namburi, Y. Shi, and D. A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.*, **34**, 053002 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6668/abde88>]
- [4] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, T. Taguchi, S. Gotoh, Y. Shiohara, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1991 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L1991>]
- [5] D. A. Cardwell and N. Hari Babu, *Physica C*, **445**, 1 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2006.03.065>]
- [6] P. Diko, G. Krabbes, and C. Wende, *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, 486 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-2048/14/7/311>]