

용융성장시 서냉시간과 후열처리시간에 따른 임계특성

11-4-12

The Critical Characteristics Attributed to the Slow Cooling and Annealing Time in the Melting Growth

임성훈*, 최명호**, 강형곤**, 정동철**, 박종광*, 한병성**

(Sung-Hun Lim, Myung-Ho Choi, Hyeon-Gon Kang, Dong-Chul Jung, Jong-Kwang Park, Byung-Sung Han)

Abstracts

The influence of slow cooling and annealing time in O_2 in MPMG process on J_c was investigated. From the measurement of J_c , SEM and XRD, it was observed that the critical current density was related with the slow cooling time and annealing time in O_2 . The value of J_c was the highest at slow cooling time of 40 hour. And also, the value of J_c along the annealing time in O_2 in the case of the slow cooling time of 40 hours was inclined to increase with annealing time. Consequently, it can be suggested that proper slow cooling time and annealing time after slow cooling in MPMG process be important to improve the critical characteristics.

Key Words(중요용어) : MPMG(melt powdered melt growth), Critical current density(임계전류밀도), Slow cooling time(서냉시간), Annealing time(후열처리시간), Critical characteristics(임계특성)

1. 서 론

산화물고온초전도체의 발견이후 보다 높은 임계온도를 갖는 새로운 고온초전도체를 개발하기 위한 노력으로 $T_c=90$ K인 $YBaCuO$, $T_c=105$ K인 $BiSrCaCuO$ 그리고 $T_c=120$ K인 $Tl-BaCaCuO$ 와 같은 고온초전도체가 개발되었다. 이 중 $YBaCuO$ 경우, 벌크와 박막의 형태에서 가장 높은 임계전류밀도를 나타낸다는 보고에 따라 이를 향상시키기 위한 연구로 MTG(Melt-Textured-Growth), QMG (Quench-Melt-Growth), MPMG (Melt-Powder-Melt-Growth)와 같은 용융법이 개발되었고 에너지저장을 위한 플라이휠이나 전력기기의 보호를 위한 전류제한기 그리고 이들을 응용하기 위해 필수적인 전류도입선 등으로 응용이 가능하게 되었다.¹⁻⁶⁾

800 $^{\circ}C$ 이상의 온도에서 소결한 $YBa_2Cu_3O_x$ 상의 결정구조는 비초전도체인 정방정상(tetragonal phase)이기 때문에 초전도상인 사방정상(orthorhombic phase)으로 상전이를 위해서는 450 $^{\circ}C$ 부근의 산소분위기하에서 열처리는 필수적이다.⁷⁾

고상반응법으로 제조한 시편의 경우 판상형의 초전도입자들이 비교적 불규칙하게 성장하게 된다. 그래서 다량의 고각입계나 개기공등이 존재하여 산소확산통로역할을 하게 되어 산소가 시편내부로 쉽게 확산된다. 그러나 액상공정으로 제조한 $YBaCuO$ 는 고밀도화된 치밀한 미세구조를 가지므로 기공이나 고각입계가 거의 존재하지 않아 산소확산이 더욱 어렵게 되고 확산속도 또한 느리게 되므로 시편내부에 산소함량이 부족하게 되어 T_c 값이 떨어지게 된다. 그래서 비교적 장시간의 열처리가 필요하게 된다.⁸⁻¹⁰⁾

최근의 연구 결과에 의하면 Y_2BaCuO_5 의 첨가는 불안정한 포정반응으로 인한 잔류액상의 발생을 억제하여 주고 상전이나 열충격으로 인한 미세균열의 생성 및 전파를 억제해줄 뿐 아니라 산소확산경로로 작용하는 초전도 판상입계(plate boundary)의 생성을

* : 전북대학교 전기공학과
(전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14, Fax: 0652-77-0918
E-mail : sunghun@electric.chonbuk.ac.kr
1997년 9월 23일 접수, 1997년 12월 26일 심사완료

촉진시켜 준다고 보고하였다.¹¹⁻¹²⁾

또한 Y_2BaCuO_5 을 제외한 제2상물질을 첨가함으로써 첨가물질이 자속고정점(flux pinning site)으로 작용하기 보다 소량의 첨가로 $YBa_2Cu_3O_x$ 상의 미세조직 향상이나 제2상물질과 $YBa_2Cu_3O_x$ 과 반응으로 생성되는 입자들주위의 미세결합을 촉진시켜 자속고정(flux pinning)을 향상시킬수 있다. 또한 Ag나 Ag_2O 는 초전도입계에 위치하여 $YBa_2Cu_3O_x$ 입자간의 약결합을 개선시켜 임계전류밀도를 향상시켜 주게 된다.¹³⁻¹⁵⁾

따라서 본 연구에서는 MPMG공정으로 Y_2BaCuO_5 와 Ag를 첨가하여 초전도체를 제조하였으며 액상과 Y_2BaCuO_5 영역에서 일정시간 유지한 후 서냉시간을 달리하였을 때 형성되는 미세조직의 변화를 SEM, EPMA, XRD를 통해 고찰하였고 각 서냉시간에서 상전이를 위한 열처리시간에 따른 임계전류밀도변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

99.99%의 순도를 갖는 Aldrich사제품의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO분말을 출발원료로 하여 MPMG공정으로 시편을 제작하였으며 제작과정은 그림 1과 같다. Y계초전도체내에 Y_2BaCuO_5 입자의 도입을 위한 초기조성으로서 $YBa_2Cu_3O_x$ 상과 Y_2BaCuO_5 상의 비가 1:0.0, 1:0.2, 1:0.4가 되도록 칭량한 후 알루미늄 타자사발에 알콜을 용매로 균일하게 혼합하여 상온에서 건조시켰다. 건조된 혼합분말들을 910 °C에서 36시간동안 하소처리한 후 다시 이들 시료를 분쇄하여 백금도가니에 넣고 (Y_2O_3+L (액상))의 영역에 도달하기 위해 1410 °C까지 가열을 실시하였고 40분간 유지한 후 즉시 노에서 꺼내어 구리판에 급랭하였다.

구리판에 급랭한 시료를 분쇄한 후 #230인 표준망체를 통과시켜 시료를 분류하였다. $YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 상의 비가 1:0.4인 분말에 AgO분말을 10 wt%, 20 wt%질량비가 되도록 첨가하였다.

이와 같이 분쇄와 AgO첨가가 끝난 분말들을 1 g 씩 칭량한 후 단위면적[1cm²]당 1 ton가량의 압력을 가해 2×3×30 mm³크기의 샘플을 제작하였다.

전기로의 온도가 900 °C일 때 펠렛들을 백금도가니에 담아 전기로에 넣어 이전의 실험을 통해 보고한 최적의 용융온도인 1120 °C까지 15분동안 상승시킨 후 20분간 유지하였다. 유지 후 시료를 포정반응의 직상온도인 1000°C까지 급냉시킨 다음 950 °C까지 각각 0, 15, 40, 80시간동안 서냉하였다.

다시 950 °C에서 상온까지 3시간정도에 걸쳐 냉각

한 후 500°C 산소분위기하에서 12, 24, 48시간동안 최종적으로 열처리하였다.

서냉시간에 따른 미세조직변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 Y_2BaCuO_5 와 Ag첨가시편의 파단면을 관찰한 후 비교분석하였고 결정구조와 상생성을 조사하기 위해, 시편을 분쇄하여 분말상태로 만든 후 X선회절분석을 실시하였다.

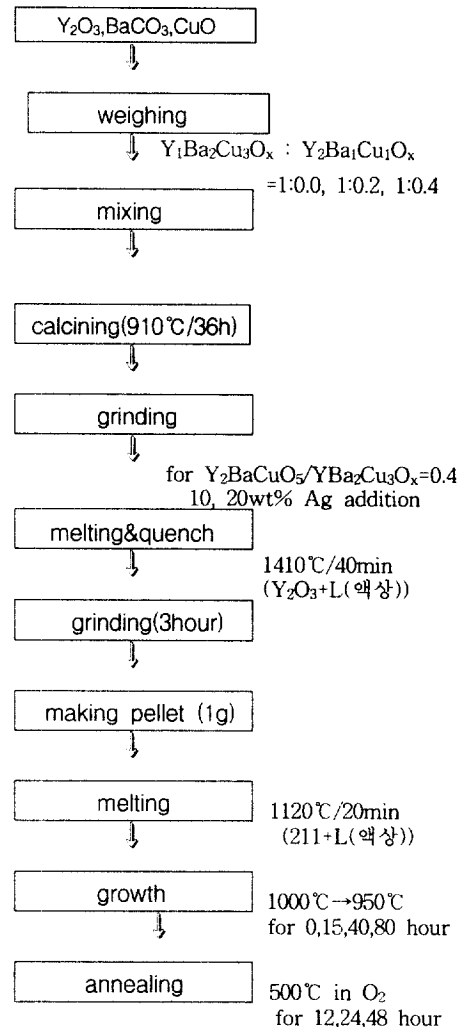


그림 1. MPMG시편 제작공정도
Fig. 1. Block diagram for sample preparation

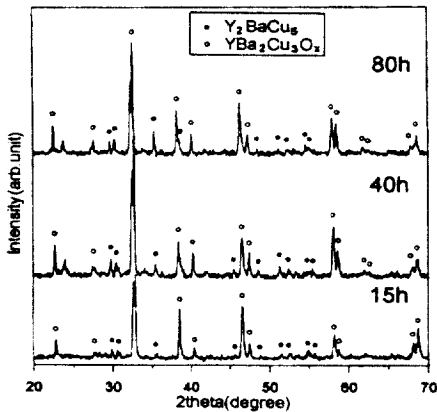
$YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 의 초기조성비와 Ag첨가량을 달리한 각각의 시편에 대해 전체피크강도에 대한 Y_2BaCuO_5 의 피크강도비를 계산하여 %값으로 나

타내었다. 임계전류밀도는 직류전류원과 미세전압측정기(nanometer)를 이용하여 4단자법으로 측정하였다.

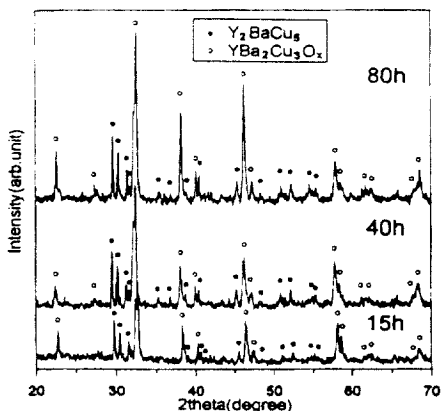
3. 결 과 및 고 찰

MPMG법으로 제조시 ($Y_2BaCuO_5 + L$) 영역에서 적절한 시간동안 유지한 후 제2포정반응온도까지 급냉시킨 다음 용융성장을 위한 서냉시간이 초전도벌크의 결정구조 및 임계특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 서냉시간을 각각 15, 40, 80시간으로 달리한 후 동일한 시간인 24시간동안 산소열처리한 시편의 X선회절패턴을 그림 2에 나타내었다.

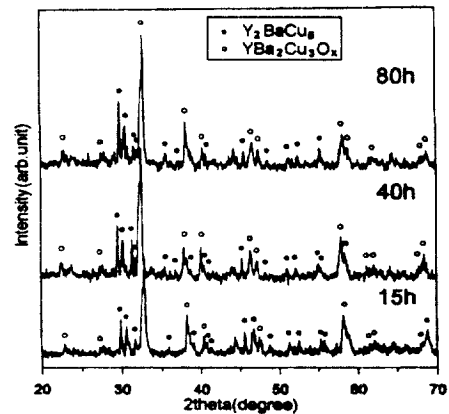
서냉시간이 증가함에 따라 $YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 을 1:0.4로 첨가한 시편(그림 2(b))에서의 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 피크강도가 순수한 $YBa_2Cu_3O_x$ 시편(그림 2(a))에 비해 점점 강하게 나타남을 볼 수 있었다. 이는 Y_2BaCuO_5 의 첨가로, 다음과 같은 제2포정반응으로



(a) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.0$



(b) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$



(c) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$

Ag addition amount : Ag20 wt%

그림 2. 서냉시간에 따른 X-ray 회절패턴

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of superconducting bulk relied on the slow cooling time

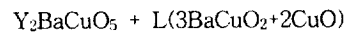
(a) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.0$

(b) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$

(c) $YBa_2Cu_3O_x:Y_2BaCuO_5=1:0.4$

Ag addition amount : Ag20 wt%

$YBa_2Cu_3O_x$ 의 생성이 더욱 촉진된 것으로 사료되며 또한 Y_2BaCuO_5 의 역할로 인해 33° 부근의 상전이를 보여주는 이중피크가 사라짐을 관찰할 수 있었다.



X선회절분석에서처럼 Y_2BaCuO_5 를 첨가한 시편의 주사전자현미경사진(그림 3(b), 4(b))을 보면 Y_2BaCuO_5 이 더욱더 침상으로 성장하고 조밀해지는 것을 볼 수 있으며 용이한 산소확산으로 정방정에서 사방정으로의 천이로 보이는 줄무늬를 관찰할 수 있었다.

한편 초기조성이 1:0.4인 시료에 Ag20 wt%를 첨가한 시편(그림 2(c))에서는 서냉시간이 증가됨에 따라 Y_2BaCuO_5 의 피크강도가 다소 증가함을 관찰할 수 있었고 서냉시간별로 관찰한 주사전자현미경사진(그림 3(c), 4(c))에서 볼 수 있는 것처럼 Ag첨가로 40시간의 서냉시간까지는 비교적 침상으로 성장한 Y_2BaCuO_5 입자들을 볼 수 있었다. 그러나 장시간에 걸친 80시간의 서냉시간의 경우에는 $YBa_2Cu_3O_x$ 피크 강도에는 별다른 변화가 없는 것으로 보아 Ag첨가

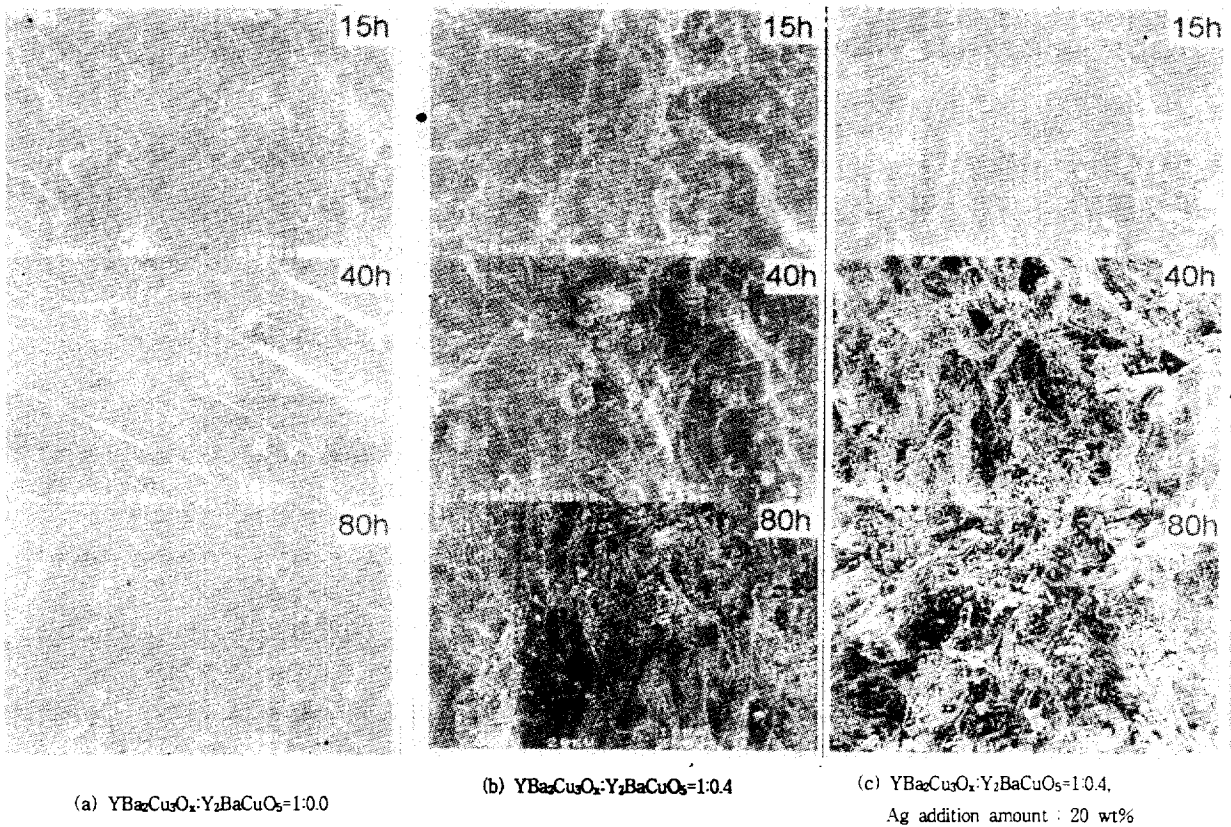


그림 3. 서냉시간에 따른 초전도벌크 파단면의 주사전자현미경사진

Fig. 3. SEM photographs of fracture surface of superconducting bulk dependent on slow cooling time (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{:Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.0$ (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{:Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.4$ (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{:Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.4$, Ag addition amount : 20 wt%

와 포정반응을 위한 액상과의 불안정한 반응으로 인해 Y_2BaCuO_5 입자가 조대해지고 장시간의 서냉시간으로 잔류된 액상과 Y_2BaCuO_5 가 증가된 것임을 서냉시간별 주사전자현미경(그림 3(c))에서 확인할 수 있었다.

Y_2BaCuO_5 를 첨가하지 않은 순수한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 시편(그림 3(a))의 경우, 서냉시간이 증가함에 따라 액상과 Y_2BaCuO_5 의 불일치된 조성으로 인해 미반응한 것으로 보이는 Y_2BaCuO_5 입자들과 액상들을 관찰할 수 있었지만 80시간에서는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 생성으로 인한 Y_2BaCuO_5 와 액상의 감소로 부분적으로 생성된 공극들을 관찰할 수 있었다.

반면 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 와 Y_2BaCuO_5 을 1:0.4로 첨가한 시편(그림 3(b))에서는 15시간의 서냉시간의 경우 상전이로 보이는 무늬가 부분적으로 분포된 것을 볼 수

있었고 40시간의 경우에는 더욱 뚜렷해지면서 80시간에서는 천이무늬수가 줄어들었고 희미해지는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 용융후 성장시 서냉시간이 장시간이 되면 Y_2BaCuO_5 의 미세조직의 변화뿐 아니라 상전이를 위한 후열처리시간에도 영향을 주는 것으로 사료된다.

이를 관찰하기 위해 산소분위기하에서 같은 시간인 24시간의 후열처리 후 측정한 서냉시간별 임계전류밀도(그림 5)에서 대체로 40시간의 서냉시간에서 가장 큰 임계전류밀도를 보이지만 80시간의 경우, 상당한 저하를 보였는데 장시간의 서냉시간과 포정반응에 의한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 생성의 속도차로 인해 불안정한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 생성과 불충분한 산소공급때문에 그 값이 저하되는 것으로 생각된다.

한편 Ag를 첨가한 서냉시간별 미세조직의 경우

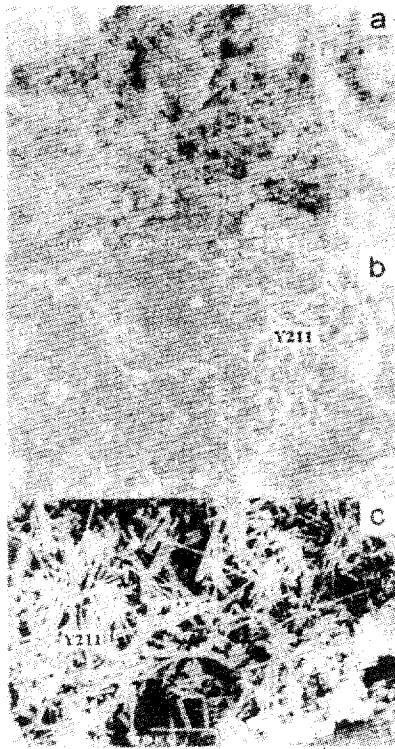


그림 4. 40시간의 서냉시간시 초전도벌크 파단면의 주사전자현미경사진

- (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x:\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.0$
 (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x:\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.4$
 (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x:\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.4$,
 with Ag addition amount : 20 wt%

Fig. 4. SEM photographs of fracture surface of superconducting bulk at the 40 hour slow cooling time

- (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x:\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.0$
 (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x:\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.4$
 (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x:\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=1:0.4$,
 with Ag addition amount : 20 wt%

(그림 3(c)), 40시간의 서냉시간시 침상으로 미세하게 성장한 Y_2BaCuO_5 를 볼 수 있었지만 80시간의 서냉시간에서는 Ag와 반응한 것으로 보이는 조대한 구상들을 관찰할 수 있는 것으로 보아 장시간의 서냉시간은 임계전류밀도의 저하요인이 되는 것을 확인할 수 있었다.

Y_2BaCuO_5 함량과 Ag첨가량을 달리한 시편의 서냉

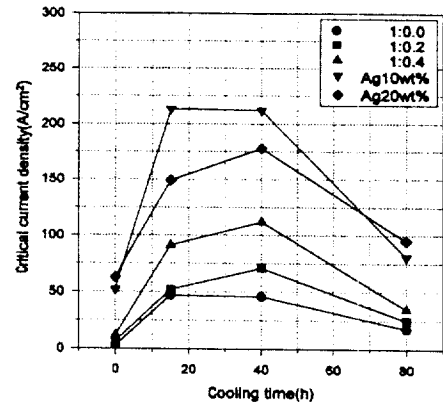


그림 5. 서냉시간에 따른 임계전류밀도

Fig. 5. Critical current density of superconducting bulk resulted from the slow cooling time

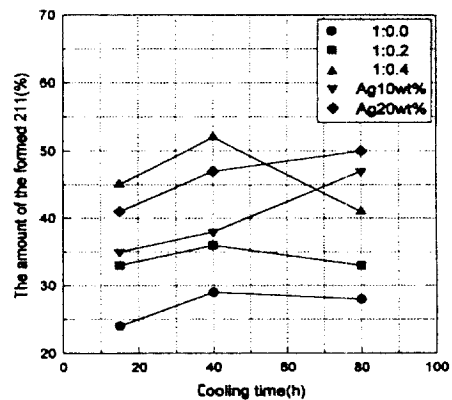


그림 6. Ag, Y_2BaCuO_5 첨가량을 달리한 시편의 서냉시간에 따라 형성된 Y_2BaCuO_5 상의 체적비

Fig. 6. Volume ratio of Y_2BaCuO_5 phase formed from different slow cooling time in the sample with different Ag and Y_2BaCuO_5 addition amount

시간에 따른 Y_2BaCuO_5 의 체적비(그림 6)에서도 앞서 설명한 그림 2, 3, 4에서의 결과와 일치함을 확인할 수 있었고 전체적으로 초기조성으로 Y_2BaCuO_5 를 0 %, 20 %, 40 %포함시킨 시편의 경우 40시간의 서냉시간까지는 그 함량이 증가하지만 80시간의 경우에는 감소되는 것을 볼 수 있는데 이는 ($\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{L}$) 영역에서 일정시간 유지후 서냉시간이 길게 되면 포정반응에 의한 액상과 Y_2BaCuO_5 의 반응으로

$YBa_2Cu_3O_x$ 의 생성이 촉진되기 때문으로 보여진다.

또한 Ag를 첨가한 시편에서는 서냉시간이 증가됨에 따라 Y_2BaCuO_5 의 생성이 많아지는 것을 관찰할 수 있는데 Ag증가에 따라 생성된 Y_2BaCuO_5 가 미반응으로 입자가 조대해지고 잔류된 Y_2BaCuO_5 가 증가된 것임을 그림 3(c)에서 확인할 수 있었다.

그림 7, 8은 15시간과 40시간의 서냉시간 후 산소분위기하에서 열처리시간에 따른 임계전류밀도로 각각의 서냉시간에서 열처리시간에 따른 임계전류밀도값의 변화가 다른 경향을 보여줄 수 있다. 15시간의 서냉시간(그림 7)에서는 제2포정반응으로 충분한 시간동안 성장하지 못한 $YBa_2Cu_3O_x$ 와 Y_2BaCuO_5 으로 인해 중간정도의 열처리시간에서 최대값을 보이다가 더 이상의 열처리시간은 오히려 저하되는 경향을 보인 반면 40시간동안 서냉시킨 시편(그림 8)은 Y_2BaCuO_5 나 Ag를 첨가한 시편모두가 열처리시간에 따라 임계전류밀도가 향상되는 것을 볼 수 있으며 48시간에서 최대값에 도달되는 것을 볼 수 있다.

위 결과로부터 용융법공정단계 중 서냉시간이 산소분위기하에서 후열처리시간과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었고 MPMG법으로 고온초전도체를 제작하고자 할 때, 이에 적합한 서냉시간은 40시간이고 40시간의 서냉시 적합한 산소열처리시간은 48시간인 것으로 결론지을 수 있다.

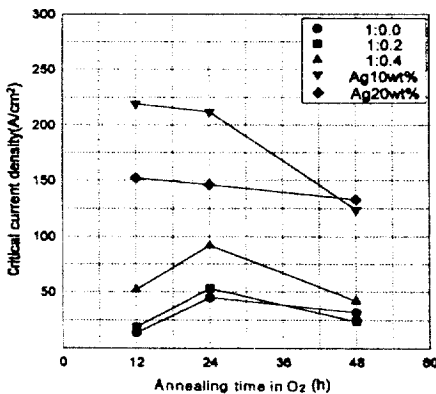


그림 7. 15시간 서냉시 산소분위기하에서 열처리시간에 따른 임계전류밀도

Fig. 7. Critical current density of superconducting bulk resulted from the increase of annealing time in O_2 when slow cooling time was 15 hour

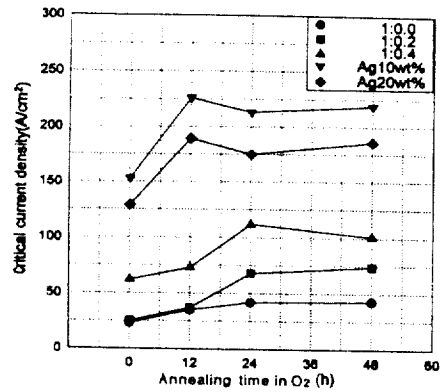


그림 8. 40시간 서냉시 산소분위기하에서 열처리시간에 따른 임계전류밀도

Fig. 8. Critical current density of superconducting bulk resulted from the increase of annealing time in O_2 when slow cooling time was 40 hour

4. 결 론

MPMG법을 이용하여 YBCO고온초전도벌크를 제작시 용융 후 서냉시간에 따른 Y_2BaCuO_5 의 형상과 분포 그리고 임계전류밀도에 미치는 영향을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1)서냉시간에 따른 임계전류밀도값은 산소분위기하에서 24시간열처리시 Y_2BaCuO_5 와 Ag를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편 모두에서 40시간이 최적의 서냉시간이었다.

(2)서냉시간이 15시간인 경우, Ag를 첨가하지 않은 시편에서는 상전이를 위한 산소열처리시간이 12시간에서 24시간으로 증가함에 따라 임계전류밀도가 증가하는 경향을 보이다가 48시간에서는 오히려 감소하는 비정상적인 특성을 보였다. 반면에 Ag첨가한 시편에서는 산소열처리시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 서냉시간이 짧을 경우 포정반응에 의해 액상과 Y_2BaCuO_5 로부터 형성되는 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 불충분한 생성으로 과다한 산소공급은 임계전류밀도를 저하시키고 적정의 산소공급이 필요한 것을 확인할 수 있었다.

(3)40시간 동안 서냉시킨 시편은 Ag나 Y_2BaCuO_5 를 첨가한 시편 모두에서 산소분위기하에서 열처리시간의 증가에 따라 임계전류밀도가 향상되는 것을 볼 수 있었고 48시간에서 최대값에 도달되는 것을 볼 수 있었다.

결론적으로 MPMG법으로 Y계고온초전도 벌크제작시 산소분위기하에서 열처리시간과 함께 적정의 서냉시간이 임계전류밀도향상을 위해 중요함을 알 수 있었다.

감 사 의 글

본 연구는 1997년도기초전력공학공동연구소(과제 번호 : 97-071)연구비의 지원하에 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. D. U. Gubser, et al., "Superconducting current leads of YBCO and Pb-BSCCO", *IEEE Trans. Mag.*, pp. 1854-1857, 1991. 3.
2. Yu. A. Bashkirov et al., "Current limiting Reactor Based on High T_c Superconductors", *IEEE Trans on Magnetics*, Vol.27, pp.1089-1092, 1992.1.
3. J. Azero, L. et al., "Current limiter Based on Melt processed YBCO bulk superconductors", *IEEE Trans. on Applied superconductivity*, Vol. 5, No.2, 1996. 6.
4. 진흥범, 외, "20Cm상온보아를 갖는 MRI용 초전도마그네트에 관한 연구(I)-설계 및 제작", *대한전기학회 논문지*, pp.1004-1010, 1997. 7.
5. I. Monot, et al., "High performance in bulk melt textured $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ceramic", *Supercond. sci. Technol.*, pp.712-718, 1992. 5.
6. J. R. Wang, et al., "bulk pinning force density of YBCO superconductors by powder Melting process", *Supercond. sci. Technol.*, pp.S336-S339, 1992.5.
7. M. Murakami, "processing of bulk $YBaCuO$ ", *Supercond. sci. Technol.*, pp.185-202, 1992. 4.
8. Kamel Salama and Dominic F Lee, "progress in melt texturing of $YBa_2Cu_3O_x$ Superconductor", *Supercond. sci. technol.* pp.177-193, 1994.7.
9. P. X. Zhang, et al., "The effect of annealing on stacking faults and J_c values of PMP processed YBCO", *Supercond. sci. Technol.*, pp. 15-19, 1995.1.
10. P. Jacques, et al., "Critical assessment of the process of growth of a $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ layer on Y_2BaCuO_5 ", *Supercond. sci. Technol.*, pp.176-183, 1996. 9.
11. M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, "Flux pinning by nonsuperconducting inclusions in melt-processed $YBaCuO$ superconductors", *Cryogenics.*, pp.930-935, 1992.
12. Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Dong-Yeou Won, Gye-Won Hong, "Dissolution of Y_2BaCuO_5 through the peritectic reaction rim formed at the front of growing $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ crystal", *Materials Letters*, pp. 283-287, 1994.8.
13. I Monot, T Higuchi, N Sakai and Murakami, "possibility of T_c and J_c enhancement in 10% $BaSnO_3$ doped MPMG processed YBCO", *Supercond. sci. Technol.*, pp.783-787, 1994. 6.
14. Chan-Joong Kim, et al., "Microstructure of melt-textured $YBaCuO$ oxides with CeO_2 addition and the formation mechanism of the Ba-Cu-O platelet structure", *Supercond. sci. Technol.*, pp.76-87, 1996. 9.
15. Yi Song and James R Gaines, " Addition of $BaSnO_3$ to melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", *Supercond. sci. Technol.*, pp.761-764, 1993. 6.