

전기영동 초전도 선재의 크랙발생 억제

Control of Cracking on Superconducting Wire by Electrophoresis

소대화*, 이영매*, 조용준*, 김태완*, 박정철**, 코로보바 나탈리아***

Soh Deawha*, Li Yingmei*, Cho Yongjoon*, Kim Teawan*, Park Jungcheul**, Korobova N.***

Abstract

For the well-preparation of the superconducting wire by electrophoresis, the control of the cracking on the YBCO, BSCCO superconductor deposited on Ag wire in acetone and buthanol solution with PEG(poly-ethylenglycol) was investigated with XRD and SEM analysis. After deposition, drying and heat treatment process, the cracks on the deposited surface of YBCO and BSCCO samples was clearly removed and decreased, which was prepared in suspension with addition of PEG from 1 to 3ml.

However, in the case of the addition rate of PEG in acetone suspension was exceeded in 3ml, BSCCO superconductor deposited on Ag wire was slightly melted at 900°C which was the same heat treatment condition of other samples with different additin rate of PEG.

In the process of electrophoretic deposition, drying and heat treatment, PEG added into the suspension solution as a binder was very useful to prepare the crack-free thick film-wire of YBCO and BSCCO.

1. 서 론

1986 Bednorz와 Muller¹⁾가 La계 산화물 초전도체(superconductor)를 발견한 이래, 액체질소 온도에서 초전도체를 나타내는 Y계, Bi계, Ti계 산화물이 차례로 발견되었고, 현재 그 기초 연구와 함께 임계온도의 초전도체의 연구가 진행되고 있으며²⁾, 실용화를위한 박막, 후막, 선재의 제작에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 또한 그 응용으로써 전기적 특성이 우수한 초전도체를 이용하여 전자·전기부품 및 마이크로전자부품(microelectronics)의 연구도 병행되고 있다^{3,4)}.

산화물계 초전도체들을 금속계 초전도선재과 같은

방법으로 제조하는데는 여러 가지 어려움이 있고, 아직도 장치 선재에서 임계전류(I_c)등의 특성치가 실용화 수준에 미치지 못하기 때문에 선재 개발은 계속 진행되고 있다. 일반적으로 초전도선재의 실제적인 전기적 응용을 고려할 때, 임계온도(T_c), 임계자장(H_c), 임계전류밀도(J_c)의 세가지 파라미터가 중요하다고 할 수 있으나 제조공정에서는 임계전류밀도가 제일 중요하다.⁵⁾ 그것은 임계온도나 임계자장은 물질고유의 특성치로 제조 공정이 어느 정도 확립되면 그 값이 크게 변하지 않으나 임계전류밀도는 초전도체의 미세 조직에 따라 그 값이 크게 변화한다. 그러므로 초전도체의 미세 조직은 가공과 열처리가 매우 중요하다.

전기영동전착법에 의한 선재 제조기술은 비교적 간단한 장치를 사용하여, 균일하고 치밀한 전착 후

* 명지대학교 전자정보공학부

** 경원전문대 전자과

*** 카자흐스탄 C.P.I 연구소

막을 다양한 크기와 형상 및 제어 가능한 두께를 용이하게 얻을 수 있으며, 장선을 양산할 수 있는 장점이 있다⁶⁾. 본 논문에서는 원활한 전착막 형성을 위하여, 현탁액에 첨가한 용매의 종류 및 첨가량에 따른 표면균열 현상과 그에 대한 임계전류밀도를 향상시킬 수 있는 조건에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

선제제조를 위한 초전도분말 전착장치는 그림 1의 개략도와 같이 Ag선(-극) 주위에 스테인레스 망(+극, 1.0[φ])을 고정시켰다. 음극 주위에 균일한 전계 분포가 유지되도록 스테인레스 전극망을 사용한 것이다. 그림 1과 같이 장치를 설치한 후, 디지털 멀티미터로 측정된 전착 전류의 변화를 컴퓨터로 처리한 다음, 그래프로 재현시켜 시간 변화에 대한 전착전류 변화를 측정하였다⁷⁾.

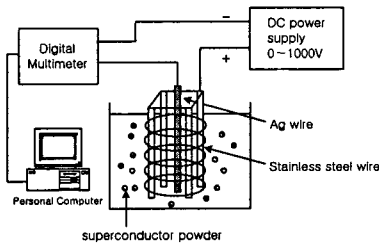


Fig. 1 Schematic diagram of electrophoretic deposition system.

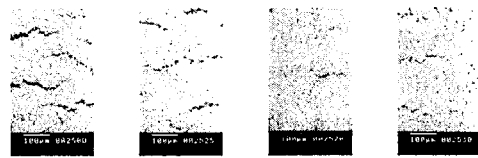
초전도 선제제작 방법은 먼저 현탁 용매인 아세톤에 YBCO 초전도 분말을 혼합하여 초음파 진동기를 이용하여 현탁시켜 제조하였다. 그리고 DC전압을 100[V]에서 450[V]까지 인가하여 전착시킨 후 전착된 시편을 자연건조 시킨 후 930℃, 24시간 소결 처리한 후 표면을 관찰하였다.

3.결과 및 고찰

3-1.YBCO 전착막의 표면관찰

그림 2와 3은 I₂를 200[mg/l], BaF₂를 0~3 [wt.%] 첨가한 경우이다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 표면에 많은 크랙이 발생되었으나, I₂ 첨가로 인하여 전착량과 두께가 증가되었고, 첨가제 BaF₂의 첨가량이 증가할수록 크랙이 감소되는 것을 알 수 있다. 여기서 BaF₂ 첨가량이 2~3[wt.%] 인 시편

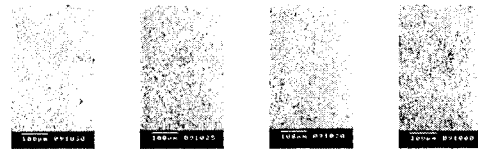
에서 크랙 발생수가 적은 것을 볼 수 있으며, 이것은 BaF₂의 농도에 의해 크랙 감소와 입계 밀착현상에 의하여 J_c가 증가한다는 다른 연구 발표의 결과와 일치되었다. Ag선과 YBCO층이 서로 다른 열팽창 계수를 지니고 있으므로, 첨가제 BaF₂는 YBCO분말의 수축을 감소시키므로서 크랙을 감소시키는 것으로 예측된다. 그러나 이 경우에서 크랙이 많은 점에 대해서는 또 다른 분석이 필요하다. 이를 위하여 전착 두께가 보다 두꺼운 시편을 만들어 조사하였으며, 동일한 시편에서도 두꺼운 부분과 얇게 전착된 부분을 함께 만들어 조사하였다. 그 결과, 크랙의 발생은 두꺼운 시편에서 그리고 동일 시편 내에서도 두꺼운 부분에서 현저하게 나타남을 확인하였다.



(a) 0[wt.%] (b) 1[wt.%] (c) 2[wt.%] (d) 3[wt.%]

Fig. 2 SEM photographs of 1st deposited wire added with I₂(BaF₂ : 0, 1, 2, 3[wt.%])

또한, 그림 2의 시편 위에 같은 방법으로 2차 전착을 수행하여 얻은 시편을 SEM으로 관찰하였다. 그림 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 그림 2에서 볼 수 있던 미세한 크랙들은 전혀 찾아 볼 수 없으며, 특히 BaF₂를 2[wt.%] 와 3[wt.%] 첨가한 시편에서 기공이나 크랙이 전혀 없이 균일하고 치밀하게 전착된 선재를 얻을 수 있었다. 이는 첨가제의 효과와 함께 이중 전착을 수행함으로써, 2차 전착 시 분말들이 1차 전착 때 발생된 크랙 사이에 충전되어진 것을 의미한다.



(a) 0[wt.%] (b) 1[wt.%] (c) 2[wt.%] (d) 3[wt.%]

Fig. 3 SEM photographs of 2nd deposited wire added with I₂. (BaF₂ 0, 1, 2, 3[wt.%])

그림 4는 현탁액에 BaF₂를 첨가하지 않고 PEG (1wt.%)를 0~3[ml] 씩 각각 첨가한 시편의 표면을 나

타낸 것으로 이 결과에서 PEG가 3[mℓ]일 때 크랙 발생이 가장 낮은 것을 알 수가 있다. 이 현상은 PEG가 입자간의 접착을 도와 전착입자의 밀도를 증가시켜 균일성을 높이는 역할을 한 것으로 해석된다.

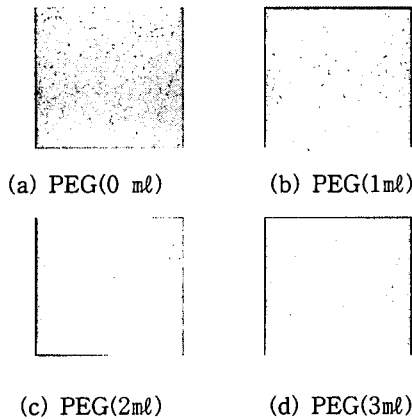


Fig. 4 SEM photographs of samples added with PEG(0~3ml).

3-1 BSCCO 전착막의 표면관찰

톨루엔 용매는 표 1에 나타낸 것과 같이 매우 낮은 전기이동도 등에 기인하여 BSCCO 분말의 전착 속도가 매우 느렸으며, 에탄올의 경우는 전착 상태가 불균일하고 기공율이 커서 I₂를 첨가하여 전착상태를 어느 정도 완화할 수 있었다.

Table 1. Physical properties of solvent solution

용매	제타 퍼텐셜 [mV]	전기이동도 [$m^2s^{-1}V^{-1}$]	점도 [$10^{-3}Pas$]	유전상수 [F/m]
아세톤	+27.5	1.56×10^{-8}	0.322	20.7
톨루엔	+1.7	6.11×10^{-11}	0.586	2.379
에탄올	+39.1	7.06×10^{-9}	1.19	24.3
i-부탄올	+50.9	2.02×10^{-9}	3.95	17.7

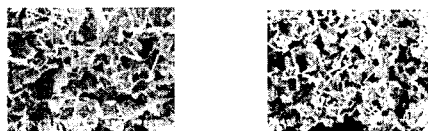
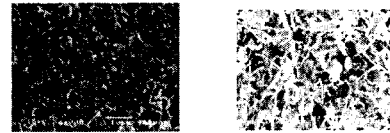


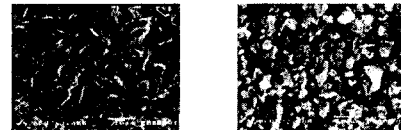
Fig. 5 SEM photographs of samples deposited in buthanol solvent.

에탄올 및 부탄올 용매에 현탁시킨 BSCCO분말을 인가전압 200[V], 10초 동안 전착시켰다. 전착된 시편을 10^{-3} [Torr]의 진공 하에서 200[°C], 24시간 예열처리하여 잔류용매를 제거한 후, 소결처리한 시편의 표면을 그림 5(a)와 6(a)에 나타냈고, 진공처리를 거치지 않고 대기압 상태에서 건조시킨 시편을 그림 5(b)와 6(b)에 나타냈다. 그 결과, 진공처리한 시편이 진공처리 하지 않은 시편보다 밀도가 더 높고 크랙 또한 적게 관찰되었다. 이것은 J_c의 증가에 중요한 변수이다. 발생된 크랙은 소결된 시편을 이중전착시키므로써 제거할 수 있었다.

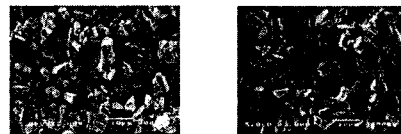


(a) heat-treated in vacuum (b) heat-treated in atmosphere

Fig. 6 SEM photographs of samples deposited in ethanol solvent.



(a) PEG(0[mℓ]) (b) PEG(1[mℓ])



(c) PEG(2[mℓ]) (d) PEG(3[mℓ])

Fig. 7 SEM photographs of samples dried in vacuum.

부탄올 용매에 PEG를 첨가하고 진공에서 예열처리한 시편의 표면사진을 그림 7에, 진공처리를 하지 않은 시편 표면사진을 그림 8에 각각 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있듯이, PEG를 첨가 할 수록 크랙은 감소하였으나, 입자의 밀도는 오히려 감소하는 현상을 나타냈다.

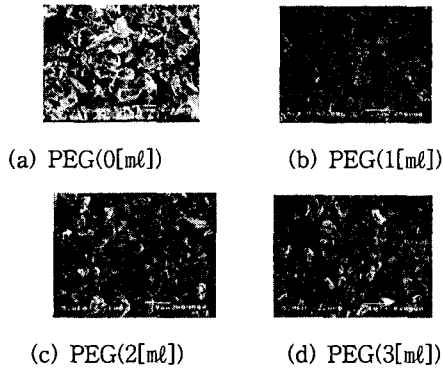


Fig. 8 SEM photographs of samples dried in atmosphere.

또한, 동일한 소결 온도 하에서 제작된 시편은 PEG첨가의 유·무에 따라서 표면현상이 다르게 나타났다. PEG가 첨가된 시편에서는 액상상태의 표면현상이 관찰되었으나, PEG가 첨가되지 않은 시편에서는 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 PEG첨가로 인하여 소결에 필요한 온도가 기존의 온도(845°C)와 차이가 나타나는 것으로 판단된다. 또한 PEG를 첨가한 시편에서는 진공처리된 것과 자연건조처리된 시편의 차이점은 나타나지 않았다. 이 결과로부터 PEG가 첨가된 시편은, 표면의 밀도증가와 크랙제거를 위한 진공 예열처리를 하지 않아도 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 논문은 전기영동전착법을 이용하여 Ag 모선 위에 Y계, Bi계 초전도분말을 전착시켜, 초전도후막 및 선재제작을 수행한 연구로서, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 아세톤에 $I_2(200[mg/l])$ 를 첨가시켜 YBCO를 현탁시킨 후, BaF_2 가 3[wt.%]일 때, 표면기공은 감소되었고, 1차 전착시 표면에 발생된 미세 균열현상은 2차 전착으로 제거되었다.
2. 현탁액에 BaF_2 를 첨가하지 않고, PEG(1wt.%)를 0~3[mL]씩 각각 첨가하였을 때, 첨가량이 증가할수록 치밀한 전착막을 얻을 수 있으며, 균열현상이 감소하였다.
3. BSCCO 초전도 분말에 에탄올, 톨루엔, 부탄올, 아세톤을 각각 사용하여 시편을 제작한 결과, 부탄올 용매가 전착시간이 빠르고 표면상태가 우수하였다.

4. 부탄올 용매에서 제작된 BSCCO 초전도 시편을 진공분위기(10^{-3} [Torr])하에서 예열(200°C) 처리하여 잔류용매를 제거한 후, 소결 처리한 시편의 표면은 자연 건조시킨 시편보다 밀도가 크고 크랙 또한 적게 관찰되었다.
5. 부탄올 용매에 PEG 첨가량을 증가시킬수록 표면의 균열 현상은 감소되었다.

Acknowledgement

This work was accomplished by KISTEP grant of '99RU10-015 for exchange scientist program.

참고문헌

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z."New High -Tc Superconductor" Phys. Vol.64, p.189, 1986.
2. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, "超低溫の物性物理" Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, No.L209, 1988
3. P. Krishnaraj, M. Lelovic, N.G. Eror and U. Balachandran, "Oxygen Stoichiometry, Structure and Superconductivity in $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}O_{8+x}$ ", Physica C., Vol.246, pp.271-276, 1995
4. S. K. Remillard, et al., "electrophoretic deposition of Ti-Ba- Ca-Cu-O and $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ thick films", Physica C., Vol.177, pp.345-350, 1991
5. Shinichi Sugiyama, et al., "(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Films by Multiple Electrophoretic Deposition/Sintering Processing", Jap. J. of Appl. Phys., Vol.30, No.9b, pp.2170-2173, 1991
6. S. Cho, Y.T. Yao, J.B. Ketterson, "J_c enhancement of electrophoretically deposited $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting wire by BaF_2 addition", Appl. Phys., Lett.67(6), 1995
7. Naotaka Minami, Nobuyuki Koura, et al., "Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductor Coating on Austenitic Steel by electrophoretic Deposition Method - Study on Buffer Layers", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31. pp.L784-L786, 1992