

세라믹 YBaCuO계 초전도 선재의 제조

The Preparation of Ceramic YBaCuO System Superconducting wire

朴 晟 鎭* · 韓 太 熙* · 韓 秉 誠** · 金 洋 洙***
 (Sung-Jin Park · Tae-Heui Han · Byoung-Sung Han · Yang-Soo Kim)

Abstract - YBaCuO oxide superconductor - shows superconductive at Liquid Nitrogen temperature - must be preparate wire or thin film form for utility. The wiring is possible with heat treatment after appropriate mixture of polymeric binder and YBaCuO oxide superconductor has fabricated. This study, analyzed the characteristics of fabricated superconductor and extruded wire after application to each of a mixed at different rate in the superconductor and compared with an original pure sample. From the result, we knew that the binder component influences superconducting characteristics. The best condition for superconductivity occurred at a critical temperature of 86.4 K (8:2 rate) and at a critical current density of 100.27 A/cm² with a binder packing ratio of about 20~25 percent.

1. 서 론

1908년 네덜란드 Leiden대학의 Kamerlingh Onnes교수는 He의 액화에 성공한 후 액체 He에 의해 냉각된 금속의 저항을 측정하던 중 4.2K(-269°C)에서 수은의 전기 저항이 zero가 되는 초전도 현상을 발견하게 되었다. 그후 1986년에는 K. A. Müller와 J.W. Bednorz가 임계온도 35K를 갖는 LaBaCuO 산화물계 고온 초전도체를 발견하여 노벨상의 수상하였고, 현재는 임계온도가 액체질소온도를 넘는 120K까지 상승하고 있다. [1, 2]

초전도체가 갖는 무손실, 고자성, 무접점등의

특성은 에너지 운송 및 저장 분야, 정보통신, 의료, 우주탐사 및 해양개발등 산업분야에서 부분적으로 응용되고 있으나 주로 값비싼 액체 He을 냉각제로 사용해야만 하는 합금계 초전도체가 대부분이었다. 한편 합금계 초전도체에 비하여 산화물 초전도체는 임계온도가 액체질소온도범위에 있어서 액체질소를 냉각제로 사용할 수 있기 때문에 운용비의 절감은 물론, 그 응용면에서도 지금까지의 제약을 벗어날 수 있어 새로운 산화물 초전도체의 개발과 응용에 대한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

산화물계 초전도체를 실제 시스템에 적용하기 위해서는 선재 또는 박막으로 만들어져야 하는데 산화물계 초전도체는 응집력과 신축성이 약하기 때문에 직경이 가는 전선 형태로 제작하는데는 해결해야 할 난문제들이 많은 실정이다.

산화물계 초전도체의 선재화 방법으로는 구리,

*正 會 員 : 全北大 大學院 電氣工學科 碩士課程
 **正 會 員 : 全北大 工大 電子工學科 副教授 · 工博
 ***正 會 員 : 全北大 大學院 金屬工學科 碩士課程 · 修了

接受日字 : 1991年 5月 15日
 1次修正 : 1991年 8月 12日

은, 합금등의 금속관내에 열처리된 pellet을 채워 넣고 압력을 가해 전선을 뽑아내는 신선법(drawing), 사출 성형법, melting-quenching법등이 있는데, 본 연구에서는 산화물계 초전도체를 직경이 일정한 전선으로 합성 제조하는데 비교적 손쉽고 용이하도록 시료를 여러 합성 조건하에서 solgel상태로 제작하고 이를 사출성형법[3]을 이용하여 선재화한 후 그 특성 변화를 비교 분석하여 합성의 최적 조건을 찾아내었다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

YBa₂Cu₃O_{7-δ} 초전도체 제작을 위해 99.999%의 순도를 가진 Alrich사 제품의 Y₂O₃, BaCO₃, CuO 분말을 사용하였고, 이들 원소들의 분자량을 계산하여 Y : Ba : Cu의 비가 1 : 2 : 3이 되도록 정확한 몰비로 칭량한 후 좋은 혼합을 위하여 아세톤을 용매로 하고 막자 사발을 이용하여 갈아주었다. 이들 혼합된 시료는 입자들간의 상호반응을 좋게 하기 위하여 산소 분위기에서 900℃의 온도로 12시간 하소시킨 후 더욱 미세하게 분쇄하여 950℃의 온도에서 10시간 재열처리 하였다. [4]

9000kg/cm²의 압력으로 압축하여 두께 0.5cm, 직경 1cm의 원형 pellet으로 제작된 시편의 임계 온도 및 특성조사를 통하여 초전도성이 우수함을 확인하였다.

2.2 선재 추출

초전도체의 선재화를 위하여 이미 제작한 시편을 다시 잘 갈아 분말로 만든 후 표1과 같은 성분을 갖는 binder를 첨가하였다. 가장 최적의 혼합비율을 찾기 위해 각각 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2의 비로 혼합하였고, 이때 binder성분이 초전도 입자들 사이에 더욱 균일하게 분포될 수 있도록 약 600℃의 열을 가하면서 합성하였다. 이를 다시 실내온도로

표 1 binder성분

Table 1 Binder components

성분	분자식	분자량
Epoxy (YD-128type)		
Polyethylene glycol	(HC-CH ₂ CH ₂ O-) nOH	6000
Stearic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	284.48
Ethylenediamine	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	60.10

표 2 YBa₂Cu₃O_{7-δ}에 첨가된 binder성분의 충전비율

Table 2 Mixed rates of binder components in YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductor (단위 : %)

성분	비율	6 : 4	7 : 3	8 : 2
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}		60	70	80
Epoxy		28	21	14
Stearic Acid		4	3	2
Polyethylene Glycol		4	3	2
Ethylenediamine		4	3	2

냉각 시킨후 압력을 가하면서[5] 선재화 하였다. 초전도분말에 첨가된 binder의 충전비율은 표2에 나타내었다.

추출된 선재로부터 binder성분 제거시 binder가 산화되면서 균열을 최소로 하고 시료에 손상을 주는것을 피하기 위하여 Ar gas분위기를 조성하여 주었으며 binder제거후 초전도성을 향상시키기 위한 annealing은 O₂분위기 조성하에서 3℃/min의 비율로 600℃의 온도에서 480분 동안 가열한 후 5℃/3min의 비로 상온까지 서냉하였다. [5, 6]

3. 결과 및 고찰

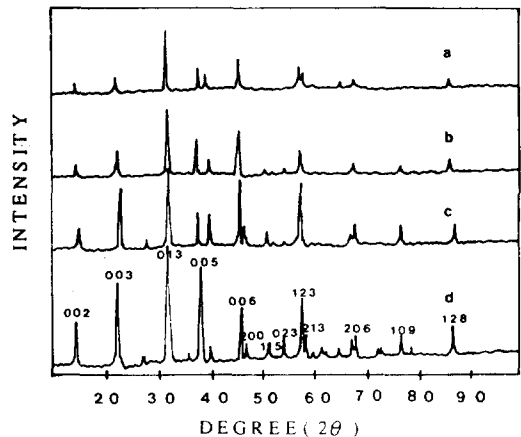


그림 1 binder가 혼합된 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 X선 회절

- (a) 8 : 2
- (b) 7 : 3
- (c) 6 : 4
- (d) YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the YBa₂Cu₃O_{7-δ} and specimens added binder.

- (a) 8 : 2
- (b) 7 : 3
- (c) 6 : 4
- (d) YBa₂Cu₃O_{7-δ}

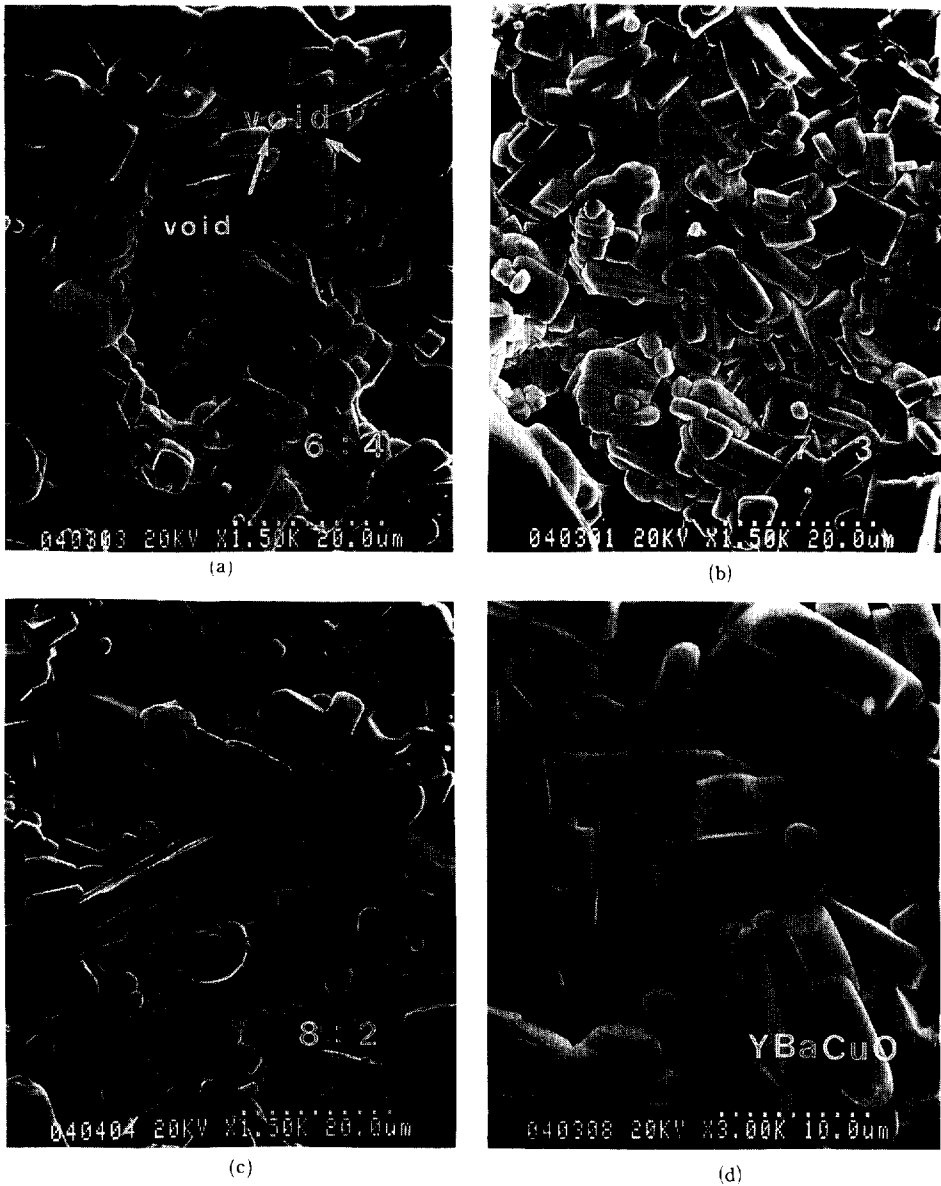


그림 2 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 및 binder가 혼합된 시료의 미세구조

(a) 6 : 4 (b) 7 : 3 (c) 8 : 2 (d) YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Fig. 2 Microstructure of YBa₂Cu₃O_{7-δ} and specimens added binder

(a) 6 : 4 (b) 7 : 4 (c) 8 : 2 (d) YBa₂Cu₃O_{7-δ}

3.1 X선 분석

그림1(d)는 본실험에서 제작한 binder첨가전의 순수 YBa₂Cu₃O_{7-δ}계 초전도체의 X선 회절패턴(pattern)으로써 2θ가 22.8°에서 003면의 강한 피크가 나타나는 것을 시작으로 몇개의 이중피크를 포함한 많은 피크가 생성되었으며 32.53°에서 013면의 최대피크가 나타났다. 합성된 초전도체의 격

자상수는 a=3.867, b=3.8874, c=11.6932로 이들 피크로부터 구할 수 있었으며, 특히 이들 시료는 YBa₂Cu₃O_{7-δ}계 초전도체 특성인 orthorhombic 구조의 양호한 초전도성을 띠고 있음을 알 수 있었다. 또한 산소 함유량을 결정하는 식(1)[7]을 이용하여 δ(=0.3)의 값을 구하였다.

$$7 - \delta = -5.454c + 70.512 \quad (1)$$

YBa₂Cu₃O_{6.7}계 초전도체에 binder를 각각 8:2, 7:3, 6:4의 비로 혼합하여 선재화한 시료의 X선 분석 결과 6:4로 혼합한 시료(그림1-a)의 경우는 미처 제거되지 않은 binder로 인하여 순수 시료 피크(그림 d)에서보다 15.2°, 47.5°, 58.2°등의 초전도 피크가 거의 사라졌음을 볼 수 있었으며 7:3의 경우(그림1-b) 2θ=52.5°, 77.6°등에서 6:4에서는 볼 수 없었던 피크가 나타났다. 또한 8:2의 비율로 혼합한 시료의 경우(그림1-c)를 그림1-d와 비교해보면 피크의 크기가 다소 감소되기는 했지만 거의 동일한 각도에서 초전도피크가 존재하였고 이들 피크들은 시료에 혼합된 binder가 거의 제거되었다는 것을 의미한다. 이들 결과로부터 binder제거후 binder성분이 보다 적게 함유된 시료에서 더욱 좋은 초전도 피크가 나타남을 알 수있다.

3.2 전자 현미경 관찰

그림2는 순수한 YBa₂Cu₃O_{6.7}계 초전도체와 binder의 충전비율을 각기 다르게 하여 선재화한 시료의 전자 현미경 사진이다.

혼합비 6:4(그림2-a)의 경우를 살펴보면 열처리때 binder성분이 제거되면서 연소된 자리에 void가 형성되었으며 7:3(그림2-b)의 경우에서 그림2-a의 경우에 비교하여 볼때 void를 적게 함유하고 있었고 더욱 많은 단결정이 성장되어 있는 것을 볼 수 있었다. 8:2(그림2-c)에서는 결정들이 YBa₂Cu₃O_{6.7}계 초전도체 특성인 막대형 구조의 입자들로서 매끄러운 단결정을 이루고 있는것을 확실하게 알 수 있었으며 순수 YBa₂Cu₃O_{6.7}의 경우(그림2-d)와 비교해 보아도 매우 비슷한 구조를 띠고 있음을 알 수 있었다. 그림3은 binder가 첨가된 시료를 wire로 추출하여 제작된 초전도 코일의 모습이다.

3.3 임계온도 및 임계전류 밀도

그림4-a, b, c는 4단계법을 이용하여 측정 한 순수시료 및 binder를 8:2, 7:3의 비율로 혼합한

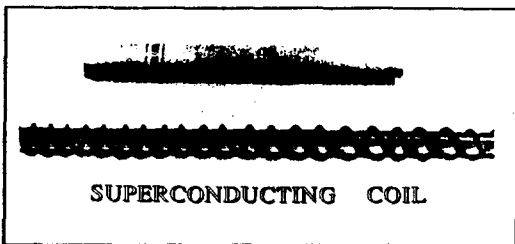


그림 3 초전도 코일
Fig. 3 Extruded superconducting coil.

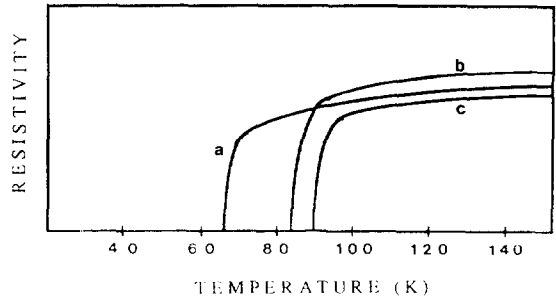


그림 4 시료의 임계온도
(a) 7:3 (b) 8:2 (c) YBa₂Cu₃O_{7-δ}
Fig. 4 Critical temperature of specimens.
(a) 7:3 (b) 8:2 (c) YBa₂Cu₃O_{7-δ}

표 3 임계온도 및 임계전류밀도

Table 3 Critical temperature and critical current density

	8:2	7:3	순수시료
임계온도(K)	86	68	90
임계전류밀도(A/cm ²)	100.27	74.5	270

시료의 임계온도이다. 약 90K의 임계온도값을 갖는 순수시료에 비하여 wire로 제조된 시료는 binder제거시 발생한 void로 인하여 임계온도가 감소하였으며, 6:4의 경우 임계온도가 액체질소 온도의 측정범위를 벗어났다. 또한 이들 시료의 전류밀도값은 상호 격리된 불규칙한 입자들과 void로 인하여 매우 낮게 나타났으며 이들 임계온도 및 임계전류밀도 관계를 표3에 표시하였다.

4. 결론

응집력과 신축성이 약한 YBa₂Cu₃O_{7-δ}계 산화물 초전도체를 sol-gel법에 의하여 선재화 하는경우 동일 열처리 조건에서 binder혼합조건이 초전도 특성에 중요한 변수가 되는 것을 알 수 있었으며 다음과 같은 몇가지 결론을 얻었다.

- 1) 선재화를 위한 YBa₂Cu₃O_{7-δ}계 powder에 첨가하는 가장 최적의 binder 충전율은 20~25%이고 이때 임계온도는 약 86K정도였으며 전류밀도는 약 100A/cm²였다.
- 2) Binder가 다량 첨가 될수록 양질의 선재를 추출하기 곤란하며 동일 조건하에서 열처리 시 binder 함유량이 많을수록 nonsuperconducting상이 많이 존재한다.
- 3) Binder제거시 시료의 손상을 방지하기 위해

서는 Ar gas 분위기 조성이 필요하다.

본 실험에서 제조한 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 계 wire의 임계온도 및 임계전류밀도가 순수시료에 비하여 낮지만 열처리 조건을 고려한 지속적인 연구가 진행된다면 높은 임계온도와 전류밀도를 갖는 초전도 선재의 생산이 가능하며, 다른 산화물계통의 초전도체도 sol-gel방법을 이용하므로써 선재화가 가능할 것으로 사료된다.

본 논문은 1990년 산학 협동재단 연구비에 의하여 수행 되었음

참 고 문 헌

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B, Vol. 64, pp. 189(1986)
- [2] M.K. Mu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Heng, I. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu Phys. Rev. Lett., Vol. 58, pp. 908(1987)
- [3] S. Jin, R.C. Sherwood, R.B. Van Dover, T. H. Tiefel and D.W. Johnson, J. of Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 203(1987)
- [4] Tanaka Y. Yamada K and Sano T Japan J. Apply. Phys. Vol. 27, No. 5, May, pp. L799~L801(1988)
- [5] Supercond. Sci. Technol. Vol. 1, pp. 137~140(1988)
- [6] Kung J, Yen H, chen Y, Wnag C and W_n P and M Brodsky, R. Dynes, K. Koichizawa, H. Tuller(Boston MRS) Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 99, pp. 785~788(1987)
- [7] Akira Ono, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, No. 7, July, pp. L1223~L1225(1987)