

## YBaCuO계 초전도체 합성 및 특성에 미치는 분쇄효과

류 호 전

한국화학연구소 화학소재연구단  
(1997년 6월 24일 접수, 1997년 8월 26일 채택)

### Effect of Grinding on Preparation of YBaCuO-System and its Superconductivity

Hojin Ryu

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

(Received June 24, 1997, Accepted August 26, 1997)

**요약 :** 본 연구에서는 고상반응에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 계 고온 초전도체의 결정구조 및 초전도 특성에 미치는 원료분말의 분쇄효과를 명백히 할 목적으로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 의 혼합물을 유성볼밀을 사용하여 건식혼합분쇄를 행하였다. 얻어진 분쇄산물의 비표면적은 60분 분쇄할 때까지 증가하며, 그 후 분쇄시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 소결체의 임계온도는 분쇄시간에 의존하지 않고, 약 90K로 일정한 값을 나타내었다. 한편, 소결체의 임계전류밀도는 분쇄시간에 크게 의존하였으며, 60분 분쇄한 소결체에서 최대치  $150\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다.

**Abstract :** The present work describes the effect of dry grinding of a mixture composed of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{CuO}$  powders with a planetary ball mill before heat treatment on crystal structure and superconductivity in the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . The specific surface area of the ground product of mixture decreased with an increase in the grinding time, after showing an upward trend up to 60 minutes of grinding. The critical current density, which was influenced by the grinding time of mixture, indicates the maximum value of about  $150\text{ A}/\text{cm}^2$  in the case of 60 minutes grinding, while the critical temperature, which were around 90K, for the sintered bodies were almost independent of the grinding time.

### 1. 서 론

1987년에 임계온도( $T_c$ )가 90K인 YBaCuO계의 고온 초전도체가 발견[1]된 후, 많은 연구자들에 의해 그 특성이 여러 각도에서 검토 되어왔다[2, 3]. YBaCuO계 초전도체 합성에 있어서 출발물질은 공침법, sol-gel법, 분무건조법, 분무열분해법 등에 의해 얻을 수 있지만, 처음부터  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  등의 산화물 및 탄화물 결정질 고체를 사용하여, 이들을 어떤 방법으로든지 혼합하여 그 후의 처리에 의해 합성하는 프로세스도 충분히 생각할 수 있어, 그의 기초연구가 진행되어 왔다[4, 5]. 이 경우에 소결과정의 소결 분위기, 온도제어 등도 중요하지만, 소결전의 혼합물의 균일혼합·분산이 충분히 달성되어 있을 것이 요구되는 데, 이는 고상혼합 과정에서  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 의 형성, 치밀화, 소결체의 초전도성 등에 크게 영향을 미친다. 최근에는 재료 프로세스의 제어기술의 향상에 의해 초전도 특성(임계전류밀도,  $J_c$ )을 개선시킬 수 있는 것이 분명해지고 있지만[6], 세라믹 소결체의 미세구조 및 초전도 특성에 미치는 분쇄·혼합처리에 따른 영향에 대해서는 아직 많은 주의가 기울

여지지 않은 상태에 있다.

본 연구에서는 유성볼밀을 사용하여 출발물질( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ )을 건식으로 혼합분쇄하고, 이를 하소·소결함에 따라 얻어지는 YBaCuO계 고온 초전도체의 결정구조, 초전도 특성에 미치는 분쇄효과에 대하여 X선희절법, SEM, TEM, 임계온도, 임계전류밀도 등을 측정하여 검토했다.

### 2. 실험

Fig. 1은 고상반응에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 계 고온 초전도체 합성의 개략적인 공정도를 나타낸다. 출발원료는 특급의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (4N, Japan Yttrium K.K.),  $\text{BaCO}_3$  (3N, High Purity Chemicals Co., Ltd.) 및  $\text{CuO}$  (3N, Rare Metallic Co., Ltd.) 분말로,  $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$ 의 몰비가 되도록 원료분말을 잘 조합하여 분쇄 전의 혼합시료로 하였다. 본 연구에 사용한 분쇄기는 유성볼밀로, 용량  $45\text{cm}^3$ 인 실리카 성분의 밀 2개로 구성되었으며, 1개의 밀에는 직경  $15\text{mm}$ 의 실리카 성분의 볼 7개가 들어 있다. 각각의 밀에는 위의 혼합분말을  $4\text{g}$ 씩 넣고, 밀의 회전속도를 1,350

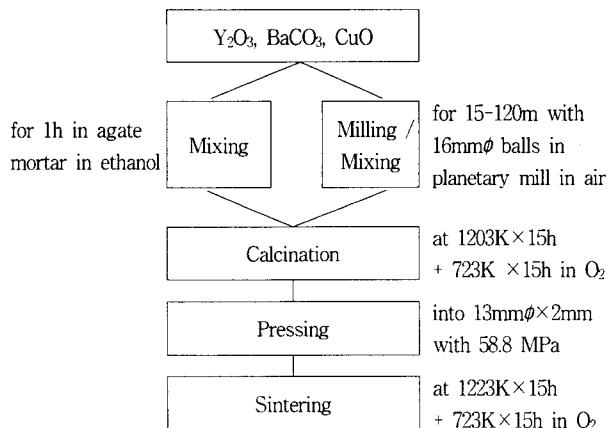


Fig. 1. Flowsheet of process for preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (undetermined) superconductor by solid state reaction.

rpm으로 하여 120분까지 분쇄하였다[7]. 한편, 자동유발에 혼합분말을  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 에 첨가하여, 60분 동안 혼합한 것을 분쇄시간 0분의 시료로 하였다. 하소는 각각의 분쇄시간 후의 산물을 산소분위기로에 넣은 후, 10 K/min으로 상온에서 1203K까지 승온시켰다. 이 온도에서 15시간 동안 유지시킨 후 723K까지 1 K/min로 냉각시키고, 이 온도에서 15시간 유지시킨 후 다시 1 K/min로 상온까지 냉각시켰다. 하소한 시료를 disc형의 펠릿으로 제작하였다. 소결은 펠릿을 산소분위기로에 넣은 후, 1 K/min으로 상온에서 1223K까지 승온시켰다. 이 온도에서 15시간 동안 유지시킨 후 723K까지 0.5 K/min로 냉각시키고, 이 온도에서 15시간 유지시킨 후 다시 0.5 K/min로 상온까지 냉각시켜  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  초전도체를 제조하였다. 분쇄산물의 비표면적은 BET법에 의해 측정하였으며, 분말의 입형은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 조사하였다. 또한, 분쇄산물 및 열처리 후의 시료에 대한 결정구조, 조직관찰, 초전도 특성 등의 해석 및 분석은 X선회절법(XRD), 투과전자현미경(TEM) 분석법, 4 단자법에 의해 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 비표면적 변화를 나타낸다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 분쇄산물의 비표면적은 분쇄시간이 0분부터 60분까지는 선형적으로 증가하지만, 그 후에는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 분쇄과정에서 미립자의 응집이 일어나고 있는 것을 나타낸다. 즉, 건식 중의 미분쇄 과정에서 잘 일어나는 역분쇄 현상이 나타났다. 과다한 기계적 에너지에 의한 장시간의 분쇄조작은 활성화된 입자에 의한 강한 응집체의 형성을 수반한다. 이는 장시간 분쇄에 의해 분쇄산물의 응집을 증가시키는 데 기인한다. Fig. 3은 원료분말 및 분쇄산물에 대한 SEM 사진을 나타낸다. 원료분말의 입자크기는 단지 15분 분쇄에 의해 매우 급격히 감소하였다. 그 후, 분쇄산물의 입자크기는 60분 분쇄할 때 까지 분쇄시간이 증가함에 따라 점진적으로 감소하였다. 120분간 분쇄한 시료의 입자크기는 60분간 분쇄한 시료에 비하여 커진 것으로 관찰되었는데, 이는 미세입자의 응집을 나타낸다. 이와 같이

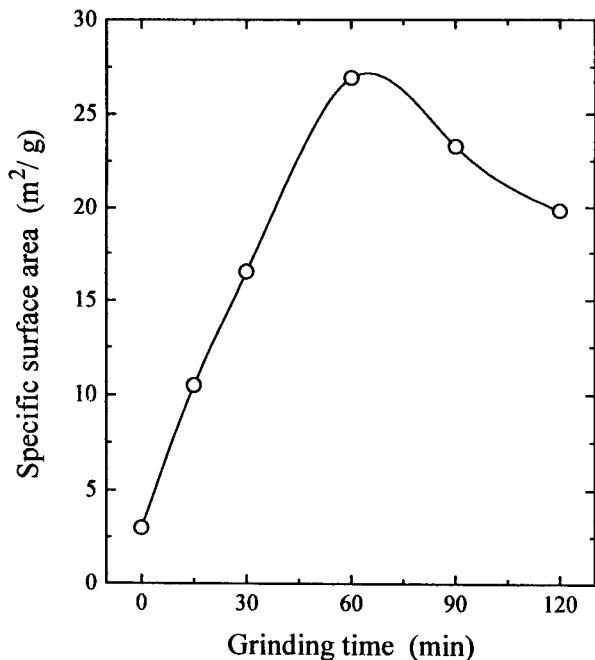


Fig. 2. Specific surface area of mixed powders as a function of grinding time.

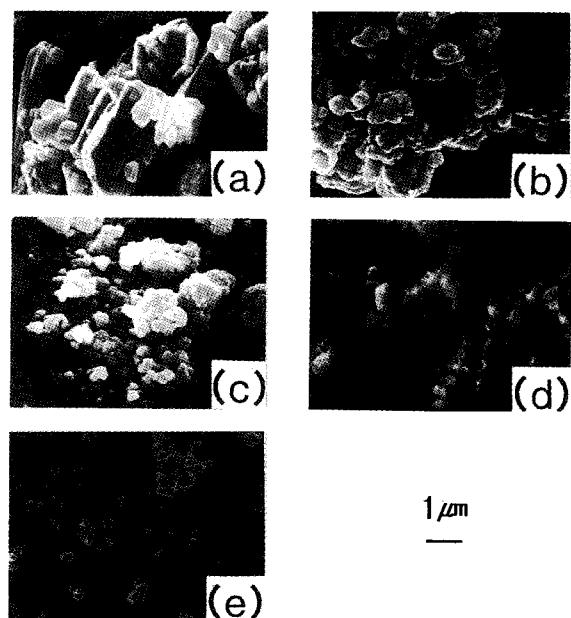


Fig. 3. SEM micrographs of mixed powders:  
 (a) 0-min ground mixture; (b) 15-min ground mixture;  
 (c) 30-min ground mixture; (d) 60-min ground mixture;  
 (e) 120-min ground mixture.

분쇄에 의하여 생긴 응집현상은 장시간 분쇄에 의하여 나타난 mechanical activation에 의한 것으로 생각된다[7]. 이는 Fig. 2에서 나타난 분쇄시간에 따른 시료의 비표면적 변화의 결과와 잘 일치하고 있다. 즉, 응집성이 크기 때문에 분쇄평형이 작은 한계입자크기에서 일어났음을 의미한다. 한편, 혼합분말의 입

자의 모양은 분쇄시간이 증가함에 따라 판상형에서 구형으로 변하는 것이 관찰되었다. 원료분말의 각각에 대하여 동일한 조건에서 분쇄를 하여도 혼합분말의 경우와 같은 결과를 보였다.

Fig. 4는 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 밀도변화를 나타낸다. 이들의 혼합물에 대한 성형밀도는 toluene 중에서 Archimedes 법에 의하여 측정하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 30분 분쇄한 시료의 밀도가 15분 분쇄한 시료보다 약간 커지만, 분쇄시간이 증가함에 따라 분쇄산물의 밀도는 감소하는 경향을 보였다. 120분 분쇄한 시료의 밀도 감소율은 약 7%를 나타내었다. 이와 같은 분쇄산물의 밀도 감소는 분쇄과정에서 생긴 원료분말의 결정구조가 파괴됨에 의한 것으로 생각된다. 따라서, 밀도는 시료내부 및 적층변화에 따라 달라지며, 이는 상대적인 결정화도와 관계가 있으므로 분쇄에 따른 혼합물의 성형밀도 변화는 결정학도의 변화를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 5는 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 X선회절패턴을 나타낸다. 이 그림으로 부터 알 수 있듯이, 원료분말의 회절피크의 강도는 분쇄시간이 증가함에 따라 현저하게 감소하는 것이 관찰되었다. 이와 같은 회절피크의 강도 변화는 원료분말이 분쇄가 진행되는 동안 입자크기의 감소와 일부의 결정구조의 파괴에 기인된 것이다. 그러나, 120분까지 분쇄하여도 각 분말의 결정질 상태가 완전히 비정질 상태까지는 도달하지 않는 것이 확인되었다[8].

각각의 분쇄산물에 대하여 하소한 시료에 대하여 X선회절분석을 한 결과,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온 초전도상 이외의 상이 나타났다. 그리고 이들의 하소한 시료들의 회절패턴에는 큰 차이가 없었다. 한편, 분쇄시간을 달리한 산물의 소결체의 X선회절실험에 의하면, 모두  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 의 초전도상 만이 관찰되었다. 이에 대한 예로서, 60분 분쇄에서 얻어진 산물을 하소한 시료 및 소결체의 X선회절패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에 나타난

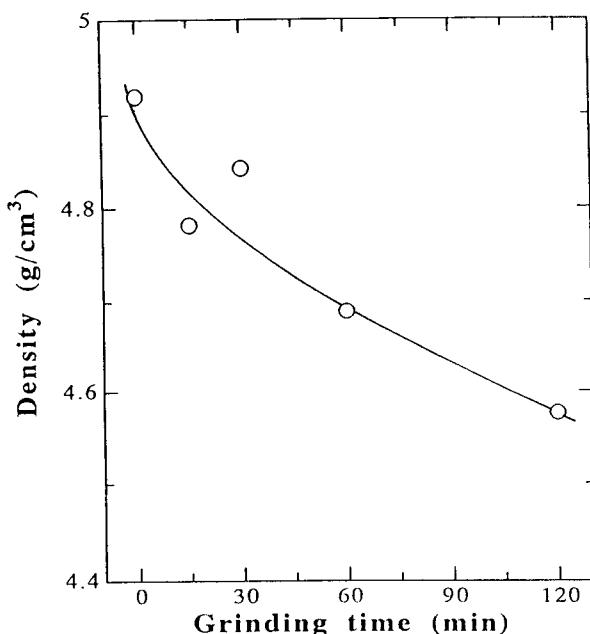


Fig. 4. Density of mixed powders as a function of grinding time.

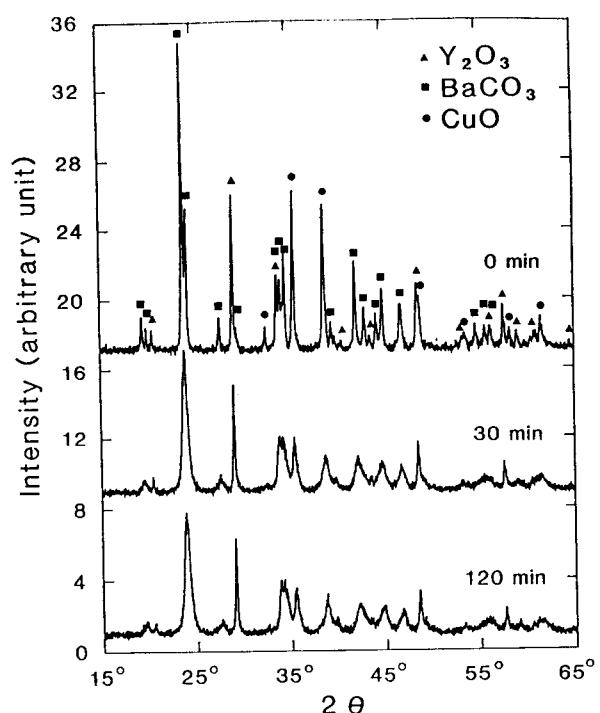


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of mixed powders as a function of grinding time.

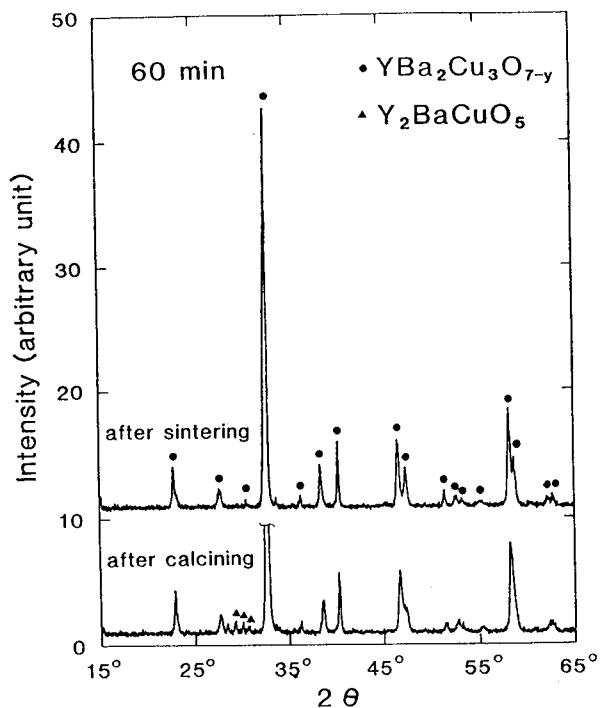


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of calcined and sintered samples for 60 minutes ground mixture.

바와 같이, 하소한 시료의 X선회절패턴에서는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도상 이외의 상( $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ )이 나타났지만, 소결체에서는 거

의  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도상만의 피크가 확인되었다.

Fig. 7은 소결체에 대한 TEM 사진 관찰 결과를 나타낸다. 각각의 분쇄시간 후의 산물로부터 얻어진 소결체의 TEM에 의한 사진 관찰에서 알 수 있듯이, 소결체 중에  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도상인 쌍정(C)이 나타났지만, 매우 적은 양이지만 초전도상 이외의 불순물(A, B)이 확인되었으며, 그 양은 분쇄시간의 증가와 함께 적어지는 경향을 보였다[9, 10].

초전도 특성은 펠릿인 소결체를  $3.0 \times 1.5 \times 10 \text{ mm}^3$ 인 bar로 가공하여 측정하였다. 한편, 임계전류밀도는 자장이 없는 상태의 액체질소 중에서 4 단자법에 의하여 측정하였다.

Fig. 8은 각각의 소결체에 대한 임계온도( $T_c$ )의 변화를 나타낸다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 각 소결체는 92~93K에서  $T_c$ 의 개시점(onset)을 보였으며, 88~90K에서 제로저항을 보였다. 이 결과로부터, 각 소결체는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온 초전도체의 특성을 나타내는 것을 알았다. 이는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온 초전도체의  $T_c$ 가 약 90K를 얻은 많은 연구 결과와 잘 일치하고 있다 [11, 12]. 분쇄시간의 변화에 따른 소결체의  $T_c$ 값에 있어서 분쇄시간의 효과는 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 그 이유로서  $T_c$ 는 소결과정 동안에 조절되는 산소 농도에 의해서 결정되기 때문에[13], 원료분말의 분쇄는  $T_c$ 에 영향을 주지 않은 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 9는 소결체의 임계전류밀도와 원료분말의 분쇄시간과의 관계를 나타낸다. Fig. 8 및 9에서 알 수 있듯이, 소결체의 임계온도는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체 고유의 약 90K 정도의 값으로 일정하지만, 임계전류밀도는 분쇄조건에 따라 크게 다른 값을 나타내었다. 분쇄처리를 하지 않은 원료분말의 소결체의 임계전류밀도는 단지  $55 \text{ A/cm}^2$ 를 보였다. 그러나, 분쇄산물의 소결체의 임계전류밀도는 이에 비하여 증가된 값을 보이며, 60분 분쇄한 시료에서 최대치  $150 \text{ A/cm}^2$ 를 나타내고, 이보다 장시간 분쇄한 시료에서는 역으로 그 값이 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 장시간 분쇄한 시료의 경우에 소결체의 임계전류밀도가 감소한 이유는 소결체의 결정립계의 증가를 수반하는 과정한 분쇄조작이 그 원인이 된 것으로 생각된다.

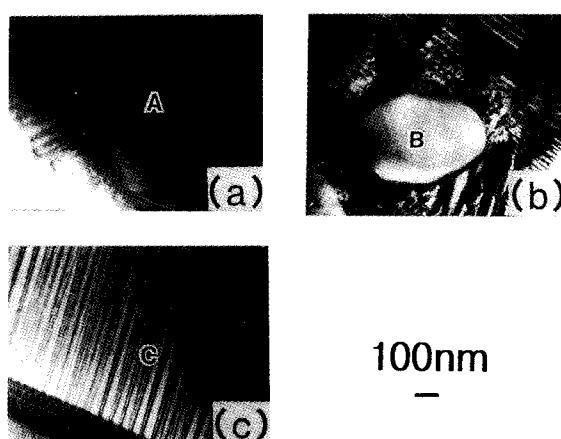


Fig. 7. TEM micrographs of sintered bodies for ground mixtures: (a) 0-min, (b) 15-min, (c) 60-min.

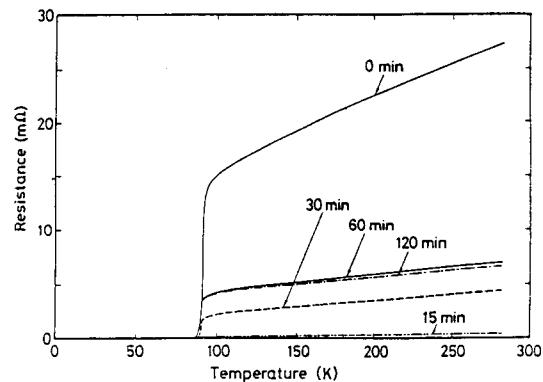


Fig. 8. Temperature dependence of resistivity in sintered bodies for various grinding times.

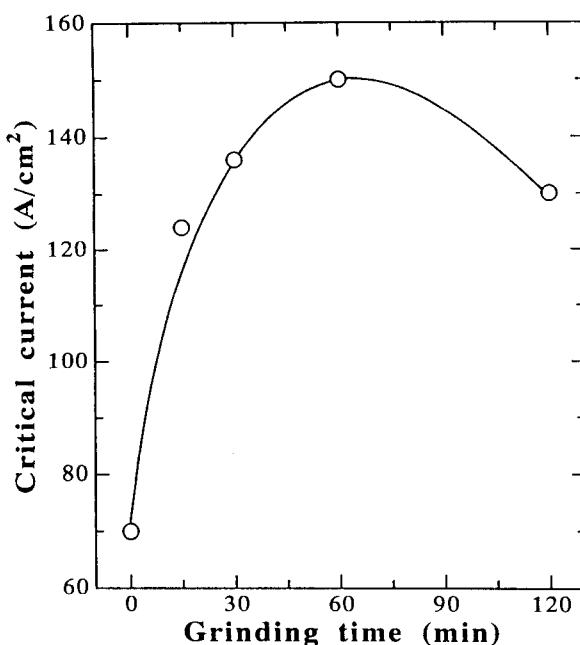


Fig. 9. Critical current density of sintered bodies as a function of grinding time.

#### 4. 결 론

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온 초전도체의 합성과정에 있어서, 전식 유성 볼밀에 의한 원료분말의 분쇄처리가 최종 소결체의 초전도 특성에 미치는 영향에 대하여 실험적으로 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합분말의 비표면적은 분쇄시간의 증가와 함께 초기에는 증가하지만, 60분 분쇄한 시료를 기점으로 감소하여 미립자의 응집을 일으켰다.

2. X선회절강도패턴으로부터, 소결체는 초전도상 만으로 구성되어 있는 것으로 나타났고, TEM 관찰에 의하면, 초전도상 이외의 상이 미소영역에서 확인되었지만, 그 양은 분쇄의 진행과 함께 적어졌다.

3. 소결체의 임계온도는 분쇄의 과정에 의존하지 않고 약 90K

로 일정하였다. 한편, 임계전류밀도는 분쇄시간과 함께 증가하여 60분 분쇄한 시료의 소결체에서 최대치인 약  $150A/cm^2$ 를 보였지만, 그 이상 분쇄한 시료의 소결체는 역으로 그 값이 감소하였다.

### 참 고 문 헌

1. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908(1987).
2. J. J. Rha, K. J. Yoon, S. J. Kang and D. N. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C328(1988).
3. A. P. Clarke, R. B. Schwarz and J. D. Thompson, *J. Less. Com. Metals*, **168**, 1(1991).
4. 樽友信, 一ノ瀬昇, 日本セラミックス協会學術論文誌, **96**, 373 (1988).
5. 内藤牧男, 吉川雅浩, 四谷任, 粉體および粉末冶金, **37**, 131 (1990).
6. J. Nishino, H. Murakami, S. Yaegashi and Y. Shiohara, 日本セラミックス協会學術論文誌, **98**, 1177(1990).
7. H. J. Ryu, E. Kasai and F. Saito : *MMIJ*, **108**, 221(1992).
8. I. J. Lin and P. Somasundaran : *Powder Technol.*, **6**, 171 (1972).
9. X. P. Jiang, J. S. Zhang, J. G. Huang, M. Jiang, G. W. Qiao, Z. Q. Hu and X. Shi, *Mater. Lett.*, **7**, 250(1988).
10. M. Kao, *Mater. Lett.*, **6**, 53(1987).
11. Y. Yamada, S. Murasaki, M. Suganuma and U. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L802(1988).
12. T. Yokoyama, Y. Yoshida, A. Kondo, M. Naito, M. Yoshikawa, H. Kamiya and G. Jimbo, *Soc. Powder and Powder Metal.*, **28**, 501(1991).
13. R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, V. Y. Lee, M. L. Ramire, R. J. Savoy, C. C. Tsuei, S. I. Park, M. W. Shafer and W. Gallagher, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 614(1987).