

산화물 고온초전도체 벌크의 기계적특성 평가 연구의 현황

신형섭¹, Katagiri Kazumune²
¹안동대 기계공학부, ²Iwate Univ.

1. 서 론

용융응고법에 의한 단결정 희토류계 벌크 초전도체 즉 R123 ($\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 여기서 R은 Y 혹은 희토류로, 이하에서 간단히 벌크로 부른다.)는 자속 피닝에 근거한 강력한 영구자석으로, 또한 대용량 전류리드, 한류기, 플라이휠 에너지저장 및 자기부상운송, 자기차폐 등 여러 분야에서 응용이 이루어져 오고 있다. 용융응고 산화물 벌크 초전도체의 제조 및 응용, 기계적 특성 평가와 관련하여 최근 일본, 독일을 중심으로 국내외적으로 많은 연구가 이루어져 오고 있다[1,2]. 이러한 벌크 초전도체의 응용과 관련하여 극저온에서 착자할 때 발생하는 큰 전자력, 온도변화에 따른 열응력, 사용중 기계적 진동 등에 의해 손상이 발생한다고 알려져 있다. 벌크 응용 기기의 신뢰성 확보를 위해서는 기계적 성질을 실온 및 극저온에서 평가하는 것이 필요하다. 그러나 다수의 기공이나 미시균열을 갖는 단결정 세라믹스인 초전도체 벌크의 기계적 제반 성질을 평가하는 기술은 아직 충분히 확립되어 있지 않고, 설계에 이용할 수 있는 데이터도 극히 제한적이다.

본 해설에서는 벌크의 실온 및 극저온에서 인장, 굽힘, 압축, 파괴인성 및 피로 등 각종 시험과 평가법의 현재까지 진행된 상황에 대하여 기술한다. 기계적 특성 평가의 파라미터는 각종 부하 모드에서 파괴강도, 경도, 열응력이나 임의 형상의 벌크내 응력해석에 필요한 영률 및 포아송 비 등 탄성계수이다. 또한 서로 다른 평가방법에 의해 얻어진 기계적 특성 파라미터 간 상호관계와 그것에 미치는 조직 등의 영향에 대하여 알아보고자 한다.

취성재료인 초전도체 벌크의 기계적 특성 평가는, 착자에 따른 전자력에 의해 균열이 벌크 전체의 <100>방향으로 발생하여 파괴에 이른다는 것이 보고되어 있지만[1,3], 일반적으로 벌크에서 잘라낸 시험편을 사용한 굽힘시험[4-20]과 벌크에 Indenter를 압입하는 경도시험[21-25]등에 의해 행해지고 있다. 굽힘시험에는 통상적으로 인스트론형 혹은 전기유압식 재료시험기를, 경도시험에는 비커스 혹은 벨코비치 경도시험기가 사용되고 있다. 그림 1에 인장시험용 치구와 시험편의 모양을 나타내고 있다. 종래 기계적 특성의 평가는 실온에서 간편하게 이루어졌지만, 액체질소 중에서 3점 굽힘시험[11,13,15,18,20]이나 냉동기 전도냉각방식에 의한 극저온 비커스경도계[23-25]에 의한 40K에 이르는 극저온에서 평가도 행해지게 되었다. 벌크 내부에는 결함(기공 및 미시균열)이나 R211 (R_2BaCuO_5) 제2상 입자 등 미시조직의 변동이 있기 때문에 벌크에서 잘라낸 소형 시험편의 인장시험에 의한 국부적인 평가도 행해지게 되었다[14,17,19,26].

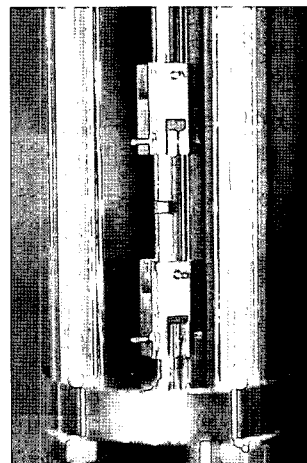


그림 1. 인장시험용 치구와 장착된 시험편

2. 평가법과 그 동향

이 경우, 시험편을 알루미늄합금으로 만든 그립에 에폭시계 접착제를 사용하여 접착한 후, 유니버설 조인트를 거쳐서 하중을 가하게 된다. 또한 벌크에는 제작단계의 상변태에 의해 c축에 수직인 미시균열을 다수 포함하고 있기 때문에 상기의 각 시험은, 통상 단결정 시료의 경우 이방성 이상으로 부하방향, 압입자의 누르는 방향, 균열의 진전방향 등을 고려하여 수행하여야 한다.

탄성계수로는, 영률 및 포아송 비 등을 평가하였고, 그것들을 사용하면 전단탄성계수(G)도 계산으로 구할 수 있다. 탄성계수의 평가는, 인장이나 굽힘 시험 중 가해지는 하중으로부터 구한 응력과 스트레인 게이지 등을 사용하여 측정된 변형률과의 관계로부터 구한다. 경도시험중의 압입하중과 압입깊이와의 관계를 사용하여 국부적인 평가도 시도되고 있다[21]. 동적 탄성계수 평가법으로, 초음파 펄스의 전파속도를 측정(초음파펄스법)하여 구하는 방법도 행해지고 있다[33].

파단에 이르는 과정에서 걸린 가장 높은 응력이 굽힘, 인장, 압축강도로 표시된다. 시험편내부의 응력상태가 인장 시험시는 균일하지만, 굽힘 시험시는 구배를 갖기 때문에 굽힘강도가 인장강도보다 일반적으로 높은 값을 갖는다. 이것은 취성과파괴에서 파괴확률에 관한 Weibull 통계의 유효체적 개념으로부터 설명할 수 있다. 또한 굽힘에 의한 피로 시험에 관한 데이터도 보고되기 시작하고 있어[12,18,20], 일정응력을 반복하여 부하한 경우, 어떤 반복수에서도 파단하지 않는 최대응력을 내구한도(endurance limit)라고 하여 피로강도로 나타내고 있다.

파괴인성(fracture toughness)은 균열의 진전에 대한 저항을 나타내는데, 균열길이와 응력으로부터 정해지는 응력확대계수를 써서 나타낸다. 굽힘시험시는, 예비균열(혹은 예리한 노치)을 도입한 시험편의 파괴하중, 예비균열 길이, 시험편 치수, 지지점간 거리 등으로, 또한 비커스 경도시험에서는 압입하중, 압흔의 대각선 및 압흔에서부터 발생한 균열의 길이, 탄성계수 등으로부터 각각 구한다. 전자는 SENB(single edge notched beam)법, 후자는 IF(indentation fracture)법으로 불리어, 두 평가결과의 상관관계를 포함하는 데이터가 축적되기 시작하였다[19].

3. 탄성계수

실온 인장시험에 의한 Gd123 초전도체 벌크의 c축 및 그것에 수직방향의 응력-변형률 선도를 그림 2에 나타내었다[17,29]. 그림 중의 점은 파단점을 나타낸다. c축에 수직방향의 응력-변형률 선도는 파단에 이를 때까지 거의 선형적이지만, c축 방향은 비선형적인 거동을 나타내면서, 영률은 전자의 1/2~1/3정도가 된다. 후자는 c축에 수직인 미시균열의 개구, 응력 선도의 비선형성 및 부하에 따른 균열의 저속 진전 등에 기인한 것으로 생각된다. Gd211 제2상 입자의 양이 증가함에 따라서 영률은 109에서 118GPa로 상승하고 있다. 뒤에 언급되는 R123메트릭스의 영률과 제2상 입자의 영률과의 관계를 반영하고 있다고 생각된다. (Nd, Eu, Gd)123 벌크에서도 마찬가지로 경향이 보이지만[27], Sm123 벌크에서는 그런 경향은 보이지 않고, 균열이나 편재되어 있는 제2상 입자 등 결함의 영향이 크게 나타났기 때문으로 생각된다[32]. c축에 수직방향 부하에 의한 응력-변형률 선도에 이방성이 나타나, c축방향 횡변형률에 의한 횡방향 탄성계수는, c축에 수직인 방향의 횡변형률에 의한 그것보다도 높고, 그것에 따른 포아송비도 다르다[29,32].

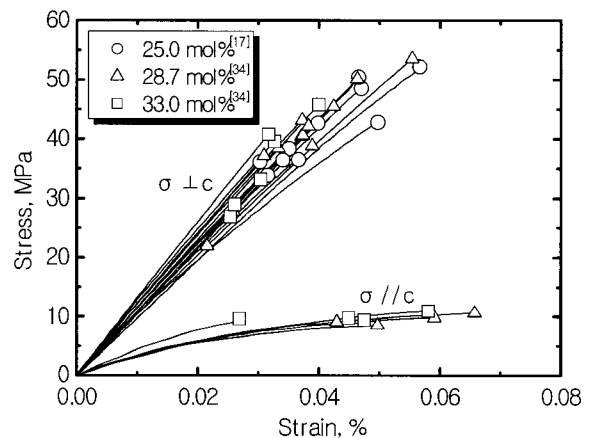


그림 2. Gd123벌크의 실온에서 인장응력-변형률곡선(이방성과 Gd211 제2상입자의 영향)

5절에서 언급하는 파괴강도와 마찬가지로, 시험법에 따른 차이가 영률에도 보이고 있다. 굽힘시험에 의한 영률은 인장시험에 의

한 것보다도 높다는 것이 동일 벌크에 대하여 얻어진 결과의 비교로부터 명확하게 되었다[14,17]. 압축하중에 의한 영률도 인장하중에 의한 경우보다 높고, 또한 미시균열이 폐구하는 c축방향 부하시의 영률은 c축에 수직인 방향의 경우보다도 낮다[34]. 또한 압입자를 누르는 시험에 의해서 Y123매트릭스의 국부적인 영률에는 이방성이 존재하여, c축에 수직 방향으로 압입한 경우는 182 GPa로, c축 방향으로 압입한 경우의 143 GPa보다는 높고, Y211 제2상 입자의 213GPa보다는 낮다는 것이 명확하게 되어 있다[21].

영률의 온도의존성도 명확히 되어, Y123 벌크의 액체질소온도에서의 굽힘시험에 의한 영률은, 실온의 값보다도 높고[18], 초음파 펄스법에 의한 결과[33]와 일치한다. 이것은 온도의 저하에 따른 결정의 격자간격이 작게 되기 때문이다. 한편, Gd123에 관해서는 그런 경향이 보이지 않는데[20], 아직 그 이유는 알지 못한다. 벌크에 뛰어난 초전도특성을 부여하기 위해 행해지는 산소어닐링에 의해, Y123벌크의 다공도는 8.8 %로, 실시하지 않은 경우의 6.7 %보다도 높아, 정미 단면적이 감소하기 때문에 앞의 영률 128 GPa은 뒤의 130GPa보다도 약간 낮다는 것도 굽힘시험에 의해 명확히 밝혀져 있다[6].

4. 파괴강도

그림 2에서 알 수 있듯이, c축에 수직인 미시균열의 존재에 의해, 벌크의 c축 방향 인장강도는 c축에 수직 방향의 경우보다 낮다. 한편, c축 방향의 압축강도는, 좌굴에 의해 파괴가 지배되는 c축에 수직인 방향의 경우보다 높다[33,34]. 접합부의 강도특성 등에 대한 연구도 보고되기 시작하여, Er소결체를 접합재로 한 Y123벌크에서 <110>방향의 접합강도는 Y123벌크의 60 %에 해당하는 강도를 유지하는 것이 밝혀졌다.

앞의 영률과 마찬가지로, 다공도 차이로 인해 어닐링처리한 Y123벌크의 3점 굽힘강도 (77 MPa)는, 처리하지 않은 경우(111 MPa)보다도 꽤 낮다[6]. 또한 어닐링 처리하지 않은 Y123벌크의 다공도는, 벌크의 윗면에서부터 멀리 떨어질수록 상승하여 굽힘강도는 저하하지만, 어닐링처리한 벌크의 다

공도는 표면에서 약간 떨어진 영역에서 낮고, 굽힘강도의 최대치는 그 영역에서 얻어진다는 것도 보고되고 있다[6]. 파괴강도는 제작 분위기에도 영향을 받아서, 순 산소 중에서 만든 Sm123 벌크의 다공도는 1 %의 산소중에서 만든 것보다도 낮기 때문에, 전자의 인장강도가 후자의 강도보다 높다[26].

벌크의 강도를 향상시키는 방안으로서 Ag첨가[10,26,28,31]가 효과적이라 여겨지고 있다. 굽힘강도에 미치는 Ag첨가량의 영향을 시험온도의 영향과 함께 그림 3에 나타내었다[10,11,13-16,18,20]. Ag의 첨가에 따른 파괴강도는 상승을 나타내, Gd123벌크에서는 10wt%를 넘어서면 거의 포화를 나타내고 있다. 기공이나 c축 방향 미시균열의 밀도가 감소하는 것, Ag가 균열 진전을 억제하는 것 등이 강도 상승의 이유로 되어 있다. Ag의 첨가에 따른 강도의 상승은 열충격에 대한 저항을 높이기 때문에, 열사이클에 따른 임계전류밀도의 저하가 억제된다는 것도 보고되어 있다[8]. Ag를 20wt%첨가한 Nd123벌크의 인장강도의 Weibull계수는 13.18로, 10wt%첨가한 경우의 3.68과 비교하여 현저하게 큰 값이지만[28,31], 10wt%첨가한 Sm123벌크에서 3.03은 첨가하지 않은 경우의 3.98보다도 약간 작다[28]. 액체질소 온도에서 벌크의 3점 굽힘강도는 실온에서의 그것보다도 높고, Weibull계수는 비슷한 정도이거나 혹은 낮다[11,13,18,20].

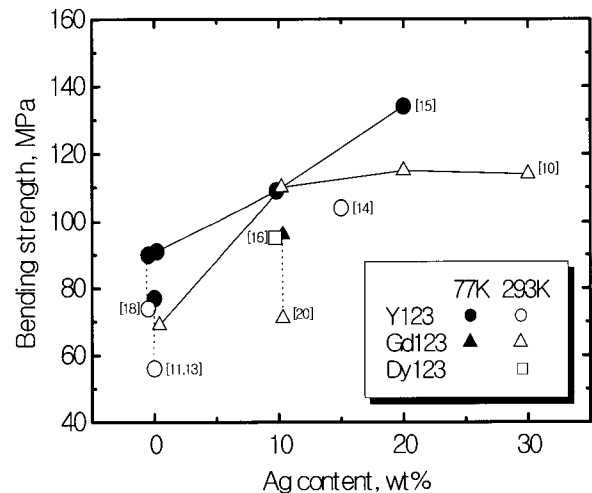


그림 3. 굽힘강도에 미치는 Ag첨가 및 시험 온도의 영향

에폭시수지 함침도 강도향상에 유효하다. Y123벌크는 액체질소온도에서 3점 굽힘강도가 77 MPa에서 115 MPa로 상승하였고, Weibull 계수도 5.6에서 16.0까지 증가한다는 것이 보고되어 있다[11,13]. 반복하중에 대한 피로강도 향상에도 효과적이어서, 최대응력이 37 MPa의 片振 굽힘피로시험에서는, 2×10^4 회 미만의 반복수에서 파단에 달한 Y123벌크의 피로수명이 에폭시수지 함침에 의해 105회까지 늘어났다[12].

실온에서 강도에 미치는 제2상입자의 영향을 그림 4에 나타내었다[5,16,17,27,29-31,32]. 여기서 속이 빈 기호는 인장에 의한, 속이 찬 기호는 3점 굽힘에 의한 결과를 나타낸다. Nd123벌크에서는 제2상이 13에서부터 20mol% 까지 증가함에 따라서, c축 방향 균열의 밀도는 감소하였고, 인장강도는 상승하지만, 23mol%에서는 균열의 밀도가 증가해 인장강도가 저하하고 있다. Nd123이외의 벌크에서도 마찬가지로의 경향이 보이지만, Dy123벌크에서는 20mol%를 넘어도 굽힘강도는 상승하고 있다. Weibull계수도 강도와 마찬가지로 20mol%정도의 첨가량에서 피크가 보이고 있다[30,31].

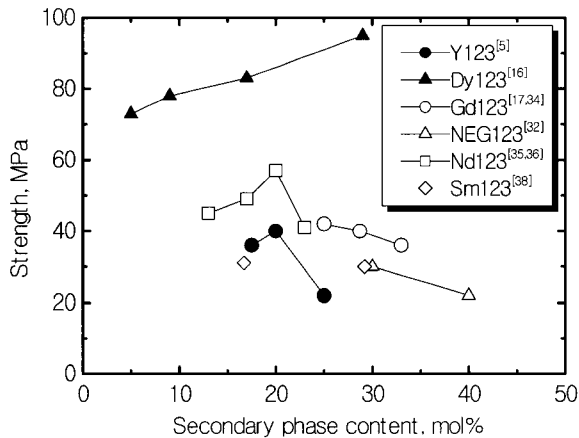


그림 4. 실온 강도에 미치는 제2상입자의 영향

5. 파괴인성과 경도

Y123벌크의 실온에서 파괴인성치의 V-노치선단 곡률반경 의존성을 그림 5에 나타내고 있다[14]. V-노치선단의 곡률반경이 10~40 μm , 시험편두께와 균열깊이의 비가 0.25에서 0.6정도이면, V-노치를 도입한 벌

크 시험편을 사용하여 파괴인성은 적절하게 평가할 수 있어, 3점굽힘시험에서는 $1.5 \sim 2.2 \text{ MPam}^{1/2}$ 정도의 값이 얻어지고 있다. 인장시험에 의한 평균치는 3점 굽힘시험에 의한 그것과 거의 같지만, 분산은 크다[14,19]. 또한, Sm123벌크에서는 IF법에 의해서도 이것

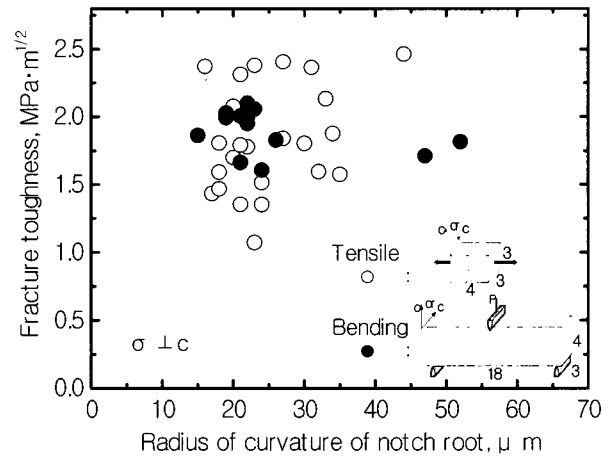


그림 5. Y123벌크의 실온 파괴인성치에 미치는 V-노치선단 곡률반경 의존성

과 거의 같은 값을 얻을 수 있다[19].

(001)면 및 (100)/(010)면에 압입자 압입시의 a-b면을 따라 발생하는 균열에 의한 파괴인성은, 모두 $1.5 \text{ MPam}^{1/2}$ 정도이다[6]. 한편, (100)/(010)면에 압입시 c축방향 균열에 의한 값은 $2.1 \text{ MPam}^{1/2}$ 으로 크고, 그것은 c축에 수직인 미시균열이 균열진행을 방해하기 때문으로 생각된다. 3점 굽힘시험 및 인장시험에서도 마찬가지로, 균열이 c축에 수직인 미시균열에 대하여 수직으로 진전하는 경우의 파괴인성은 약간 높은 경향이 보이고 있다[14]. Ag의 첨가는 파괴인성의 향상에도 효과적이다[9]. 또한 제2상의 증가에 의해서도 파괴인성은 상승한다[22]. 파괴인성에 관해서는, 제2상이 20mol%정도에서 피크는 보이지 않아서[22], 앞에서 언급한 파괴강도와는 다르다.

극저온하에서 온도저하에 따른 비커스경도는 상승한다. 예를 들면, 실온에서부터 40 K 까지 온도저하에 의해 Y123의 <010>방향 압입의 경우, 8 GPa에서 15 GPa까지, <110>방향의 경우는 8 GPa에서 11 GPa까지 상승하고 있다[22-25]. 파괴인성의 온도 의존성에 대하여는, 아직 명확하지 않고, 인장시험 결과에 따르면 약간 상승하는 경우가

많지만[19], 경도시험의 결과에서는 낮게 되는 것이 많이 보인다[23-25].

6. 끝내면서

그간 기계적 특성 평가의 연구결과가 외국에서는 일본을 중심으로 꽤 많이 축적되어, 데이터베이스도 구축되어 벌크 응용기기 설계용으로 제공뿐만 아니라 벌크 제조프로세스에 피드백을 피할 수 있지만, 아직 충분하다고 할 수는 없다[35]. 위에서 언급해 온 기계적 성질을 대표하는 각종 특성치의 벌크 내 분포에 대하여도 영향인자와 관련하여 계통적인 경향이 명확히 밝혀져 오고 있지만, 그 중에는 서로 모순되는 것도 포함되어 있다. 또한 압축시험이나 길이가 짧은 시험편의 인장시험에서는, 시험편 단부 구속의 영향이 크게 나타난다는 것, 더욱이 금속봉에 접합한 인장시험의 경우, 특히 극저온에서는 벌크-금속 양자간의 열팽창계수의 차이로 인해 생기는 열응력이 크고, 현저하게 과소 평가되게 된다는 것이 보고되어 있다. 이들 시험법에 따른 불일치의 주요한 원인으로는, 1) 평가방법의 원리적인 차이에 의한 평가대상의 차, 2) 평가과정상 미묘한 절차나 방법의 차이, 3) 벌크의 제조프로세스나 시험편 채취위치의 차이에 의한 조직의 차이 등을 들 수 있겠다.

따라서 이러한 것을 바탕으로 국내에서도 앞으로 벌크 초전도체의 실기에 응용을 위한 기계적 특성평가 기술 개발이 필요하고, 이를 위한 국내 연구기반 구축 및 선진외국의 연구기관과 연구협력을 통한 평가기법의 표준화와 데이터베이스의 확충이 향후 필요하다고 하겠다.

참고문헌

[1] T. Miyamoto, J. Katagiri, K. Nagashima and M. Murakami, IEEE Trans. Appl. Supercond., 9 (1999) 2066.
 [2] 김찬중, Y-계 벌크 초전도체의 제조기술과 응용, 재료마당, 14 (2001) 2.
 [3] T. Miyamoto, K. Nagashima, N. Sakai and M. Murakami, Physica C, 340 (2000) 41.

[4] D. Lee and K. Salama, Japan. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2017.
 [5] T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, H. Tanaka, S. Takashima, Y. Yamada and U. Mizutani, Physica C, 200(1992) 55.
 [6] F. Yu, K.W. White and R. Meng, Physica C, 276 (1997) 295.
 [7] K.C. Goretta, P. Diko, M. Jiang and M. M. Cuber, IEEE Trans. Appl. Supercond., 9 (1999) 2081.
 [8] J. Joo, S.B. Jung, W. Nah, J.Y. Kim and T.S. Kim, Cryogenics, 39 (1999) 107.
 [9] P. Schatzle, G. Krabbes, S. Gru and G. Fuchs, IEEE Tran. Appl. Supercond., 9 (1999) 2022.
 [10] S. Nariki, N. Sakai, M. Tomita and M. Murakami, Physica C, 378 (2002) 779.
 [11] M. Tomita, M. Murakami and K. Katagiri, Physica C, 378 (2002) 783.
 [12] M. Tomita and M. Murakami, Physica C, 378-381 (2002) 842.
 [13] M. Tomita, M. Murakami, Supercond. Sci. Technol., 15 (2002) 808.
 [14] T. Okudera, A. Murakami, K. Katagiri, et al., Physica C, 392-396 (2003) 628.
 [15] H. Fujimoto, Supercond. Sci. Technol., 16 (2003) 1115.
 [16] S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami et al., Physica C, 412-414 (2004) 651.
 [17] K. Katagiri, A. Murakami, Y. Shoji, H. Teshima, M. Sawamura, A. Iwamoto, T.Mito and M. Murakami, Physica C, 412-414 (2004) 633.
 [18] A. Murakami, K. Katagiri, K. Kasaba, K. Noto, H. Teshima, M. Sawamura, N. Sakai and M. Murakami, Physica C, 412-414 (2004) 673.
 [19] K. Katagiri, A. Murakami, T. Okudera, Y. Yoshino, et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 14 (2004) 1046.
 [20] A. Murakami, K. Katagiri, K. Kasaba, et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 14 (2004) 1050.
 [21] A. Goyal, W.C. Oliver, P.D. Funkenbusch, D.M. Kroeger and S. J. Burns, Physica C, 183 (1991) 221.
 [22] A. Leenders, M. Ullrich and H. C. Freyhardt,

IEEE Tran. Appl. Supercond., 9 (1999) 2074.
 [23] Y. Yoshino, A. Iwabuchi, K. Noto, N. Sakai and M. Murakami, Physica C, 357-360 (2001) 796.
 [24] Y. Yoshino, A. Iwabuchi, K. Katagiri, K. Noto, N. Sakai and M. Murakami, IEEE Trans. Appl. Supercond. 12(2002) 1755.
 [25] Y. Yoshino, A. Iwabuchi, N. Takahashi, et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 14 (2004) 1118.
 [26] N. Sakai, A. Mase, H. Ikuta, S.J Seo, U. Mizutani and M. Murakami, Supercond. Sci. Technol., 13 (2000) 770.
 [27] A. Murakami, K. Katagiri, K. Noto, Physica C, 378-381 (2002) 794.
 [28] M. Matsui, N. Sakai and M. Murakami, Supercond. Sci. Technol., 15 (2002) 1092.
 [29] A. Murakami, K. Katagiri, K. Kasaba, et al., Cryogenics 43 (2003) 345.
 [30] M. Matsui, N. Sakai and M. Murakami, Physic a C, 384 (2003) 391.
 [31] M. Matsui, N. Sakai, M. Murakami and K. Osamura, Supercond. Sci. Technol., 16 (2003) 1086.
 [32] A. Murakami, K. Katagiri, K. Kasaba, Y. Shoji, K. Noto, N. Sakai and M. Murakami, Physica C, 392-396 (2003) 557.
 [33] R. R. Reddy, M. Murakami, S. Tanaka and P.V. Reddy, Physica C, 257 (1996) 137.
 [34] R. Kan, K. Katagiri, A. Murakami, K. Kasaba, Y. Shoji, K. Noto, N. Sakai, M. Murakami, IEEE Trans. Appl. Supercond., 14 (2004) 1114.
 [35] <http://paris.mech.iwate-u.ac.jp/sc-bulk/database.html>

저자이력



신형섭(申亨燮)

1977년-1983년 경북대학교 기계공학과, 1988년-1991 Tohoku Univ. 기계공학과 박사, 1993년-1995년 Iwate Univ. 기계공학과 Assistant Professor, 1995년-현재 안동대학교 기계공학부 교수



片桐一宗(Katagiri, Kazumune)

1964年 岡山大学工学部 機械工学科卒業, 1969年 大阪大学大学院博士課程機械工学専攻修了, 工学博士, 同年大阪大学産業科学研究所助手, 1990年-現在 岩手大学工学部教授