



## 원자력 신소재 개발

Advanced Nuclear Materials Development

## 초전도재료 응용기술 개발

Development of Superconductor Application  
Technology

연구기관

한국원자력연구소

과학기술처

# 제 출 문

## 과 학 기 술 처 장 관 귀 하

본 보고서를 “원자력 신소재 개발” 중장기 과제의 세부과제 “초전도 재료 응용기술개발”의 최종보고서로 제출합니다.

1997. 9.

주관연구기관명 : 한국원자력연구소

주관연구책임자 : 홍 계 원

연 구 원 : 이희균 이호진  
김찬중 김기백  
권선철 원동연  
박순동 김우곤  
장건익 김원주  
유재근 박해웅  
지영아 양석우  
이민형 이동만  
이이성 김종진  
최효상 추 용  
김연수 임대호

감 수 위 원 : 홍준화

## 원자력 신소재 개발 과제 구성표

세부과제명	연구책임자	연구기간
1. Zr합금 2. 니켈합금 3. 구조용강개발 4. 부식평가기술 5. 표면개질기술 6. 중성자빔이용 재료물성 연구 7. 연구로용 핵연료재료 8. 금속연료 재료 9. 정밀요업 재료 10. 초전도 재료 응용기술 11. 고분자 촉매공정 기술 12. 계장캡슐 활용기술	김영석 국일현 홍준화 김우철 김정수 이창희 김창규 강영호 김영석 홍계원 정홍석 강영환	92.9.-97.7.20

본 보고서는 원자력 신소재 개발(대과제명)의 초전도재료 응용기술 개발(세부과제명) 최종연구보고서 임.

# 요 약 문

## I. 제 목

초전도재료 응용기술개발

## II. 연구의 목적 및 중요성

1987년에 발견된 산화물 고온 초전도체는 전이온도가 77 K 이상으로, 저가인 액체질소를 사용하여 초전도 현상을 유지할 수 있는 특성으로 인해 많은 연구가 진행 되어오고 있다. 고온 초전도체는 높은 외부자장하에서 큰 전류를 저항 없이 흘릴 수 있는 전류 통전능력과 외부자장에 의한 자기부상특성을 가지고 있다. 초전도체의 높은 전류 통전능력은 산업적으로 큰 비중을 차지하게 될 대용량 장치, 예를 들어, 에너지 저장장치, 초전도를 이용한 송전, 모터 및 발전기 등에 응용될 수 있다. 최근에는 이들에의 실용화에 필수적인 통전 전류의 증가를 위한 연구가 진행되고 있으며 그 결과 몇몇 분야에서는 벌써 실용화 초기단계에 도달하고 있거나 수 년내에 실용화가 가능해질 것으로 예상된다. 그러나 고온 초전도체를 본격적으로 이용하기 위해서는 휨성, 유연성 등의 기계적 특성과 고자장하에서도 높은 임계 전류 밀도를 유지 할 수 있는 초전도성을 동시에 만족시킬수 있어야 한다.

본 연구의 최종목적은 고자력 및 고임계 전류 특성을 갖는 고온 초전도 벌크 및 선재의 전력분야 응용기술 개발이다. 우수한 자기적 특성을 갖는 고온 초전도체 벌크 및 고임계 전류 특성의 초전도 선재의 제작을 통하여 고온 초전도체 응용의 기반을 확립하고자 하였으며, 전력 분야에서 가장 필수적인 초전도 선재의 가공기술 확보 및 고자력 초전도 벌크 용융공정의 여러 변수들에 관하여 연구하였다. 또한, 에너지 저장용 플라이휠에 대한 기본 설계를 수행하였다. 산업의 발달에 의한 전력 수요의 급증은 대용량 고효율의 에너지 저장장치의 개발을 절실히 필요로 하고



있다. 고온 초전도체를 이용한 플라이휠 장치는 저장용량을 쉽게 조절할 수 있으며 환경을 오염시키지 않는다는 점에서 유망한 기술로 평가되고 있다.

대전력 분야에 사용되는 초전도 전력기기는 대부분 코일의 형태로 사용되고 있으므로 장선재의 개발은 절대적으로 필요하며 송전선의 경우에도 장선재의 개발이 필요하다. 본 연구에서는 송전선이나 초전도 코일에 사용이 가능한 초전도 장선재 제조 기술 개발을 최종 목표로 하였다. 초전도 분말 제조 기술, 열처리 기술, 선재 가공 기술, 초전도 특성 측정 기술 등을 체계적으로 연구하여 안정적이고 재현성 있는 초전도 장선재 제조를 위한 공정변수를 확립하고자 하였다. 이와 함께 개발된 선재를 응용하기 위한 저온조의 설계 및 시작품 제작을 위한 연구도 병행하여 초전도의 응용에 대비하고자 하였다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

#### 1. 고자력 Y-Ba-Cu-O 초전도체 제조

- 1)  $\text{CeO}_2$  첨가에 의한  $\text{BaCeO}_3$  생성과 초전도체의 미세조직
- 2) 용융공정으로 제조한 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 임계전류밀도
- 3) 포정반응후 Y211 입자크기와 Y123 결정립크기와의 관계
- 4) 용융공정 Y-계 초전도체에서 Y211 미세화 공정개발
- 5) Sm-Ba-Cu-O 계에서 Sm211 미세화

#### 2. 고온초전도 에너지 저장장치의 설계 및 제조

#### 3. 초전도 선재 제조 및 응용

- 1) 고온 초전도 선재의 제조
- 2) 고온 초전도 선재의 가공 기술 개발
- 3) 고온 초전도 선재의 응용 기술 개발

#### 4. 초전도 자석 설계 및 제작 평가

- 1) NMR용 저온 초전도 자석 제작 및 평가
- 2) 고온초전도 코일 제조

#### 5. 고온 초전도체의 운전특성 및 냉각

- 1) 저온 냉동기로 냉각된 Bi계 초전도 선재의 안정성
- 2) 저온 냉각된 YBCO 벌크 초전도체의 부상 특성
- 3) 초전도체-영구자석 부상시스템에서의 AC loss 측정
- 4) 초전도 코일 냉각용 액체 헬륨 저온조 해석

#### IV 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

Y-Ba-Cu-O 초전도체의 미세조직에 미치는 제 2 상 물질첨가 효과를 알아 보고자 Y-Ba-Cu-O 분말에 중량비로 5% CeO<sub>2</sub> 를 첨가하여 소결 및 용융공정으로 시료를 제작 후 미세조직을 관찰하였다. 첨가된 CeO<sub>2</sub> 는 약 930 °C 부근에서 초전도상과 반응하여 BaCeO<sub>3</sub> 를 생성하며, 반응의 결과로 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 와 CuO가 생성된다. CeO<sub>2</sub> 첨가는 액상 공정후 초전도상에 포획되는 2-1-1입자의 미세화에 효과적이다. 초전도상인 1-2-3 상이 (L + 211)으로 분해되는 포정반응시 첨가물이 없는 경우는 판상형 211입자가 생성되는 반면, CeO<sub>2</sub>를 첨가하면 침상형의 211이 생성된다. CeO<sub>2</sub> 첨가에 의해 침상형 211 입자가 생성되면 포정 반응중 211 의 용해가 촉진되어 211 입자가 미세화된다.

산소함량이 결정되도록 제조한 1-2-3 domain에 대하여 자화곡선을 조사한 결과 77K와 60K에서 자장이 증가함에 따라 제 2 차 peak가 나타나는 비정상적인 자화특성이 관찰되었다. 비정상자화특성은 77K에서는 약 1 T , 60K에서는 그 이상의 자장에서 관찰되는데, 이는 산소공공과 자장간의 상호작용에 따른 것으로 판단된다. 이보다 낮은 온도에서는 2 T 의 자장범위까지 비정상자화특성이 관찰되지 않는다. 이는 이 온도에서 flux pinning 기구가 변화하든지, 또는 제 2 차 peak가 나타나는 자장점이 고자장쪽으로 이동했을 가능성이 있다. 이 비정상자화특성을 이용하면 임의의 자장에서 높은 flux pinning force를 얻을 수 있다. 이 결과는 고자장용 bulk형 Y-Ba-Cu-O 초전도체 제조에 효과적으로 이용할 수 있다.

211 입자크기에 미치는 용융공정전의 123 결정크기의 영향을

Y-Ba-Cu-O 계에서 관찰하였다. 입도가 작은 123을 초기원료로 사용시 미세한 211입자가 액상에서 생성되는 반면, 입도가 큰 123를 사용할 경우 조대한 211 입자가 생성된다. 포정반응 후 집합조직 123에 포획된 211입자크기도 액상에서 생성된 211의 크기와 밀접한 관계를 보인다. 미세한 211 생성은 작은 123 입도에 해당하는 많은 123 계면적에 기인한 것으로 생각되며, 이것이 123의 분해 및 211 생성에 대한 핵생성을 촉진한 것으로 판단된다.

Y123 입도가 다른 두가지 시료를 사용하여 123의 211과 액상으로의 분해과정을 비교, 관찰하였다. 사용된 123 분말의 입도는 각각 8 마이크론과 4000 마이크론이었다. 두 시편 모두에서 123상의 용융은 시료표면에서 부터 시작하여 내부로 진전되었다. 미세 123분말시료의 경우, 123 결정입계가 123 주 분해위치로 작용하여 상대적으로 많은 211 입자가 생성되었다. 조대 123 입자를 사용할 경우에는 123 domain 계면, 211/123 계면, 미세균열등의 결합이 123상의 분해위치로 작용하였으며 조대한 211이 생성되었다. 결론적으로, 많은 결합을 포함한 123 분말을 용융공정 Y-계 초전도체의 원료로 사용할 경우 미세한 211을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

용융공정 Y-계에서 211을 미세화시킬 수 있는 새로운 공정을 개발하였다. 123/211 혼합체와 211 미세화 첨가물인  $\text{CeO}_2$ 를 attrition milling으로 분쇄, 혼합하면 다음과 같은 장점을 얻을 수 있다; (1) 123/211 혼합체 내에  $\text{CeO}_2$ 가 균일하게 분포한다, (2) 123 분말을 수십 나노미터 크기로 분쇄하여 용융시 211 핵생성을 촉진한다 (3) 123/211 혼합체의 211을 분쇄되어 그 크기와 수가 제어된다. 이 공정으로 균일한 미세조직과 미세한 211을 얻을 수 있었으며, 임계전류밀도도 향상되었다. 미세 211을 포함한 시료의 경우 77K 1 T에서  $1.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ , 2 T에서  $0.56 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 갖는 반면, 조대한 211을 포함한 시료의  $J_c$ 는 같은 온도 1, 2 T의 자장에서  $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  and  $1.16 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 이었다.

용융공정으로 제조한  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ 의 Sm211 미세화에 대한 분위기 산소분압( $\text{Po}_2 = 1, 0.2, 0.01, 0.001$ )과 시발물질을 영향에 대해 조사하였다. 첨가물 없이 제조된 Sm계의 Sm211 크기는 대략 수십 마이크론정도

로 조대하며 Sm211크기에 대한 분위기 산소압의 영향은 거의 없다. 용융공정 전에 출발물질인 Sm123/Sm211을 attrition milling 으로 분쇄할 경우 용융공정 후 Sm211이 균일하게 분포되며 및 입자크기가 약 1/2 정도로 감소된다. Attrition milling과 CeO<sub>2</sub>를 병행하여 제조한 분말로 용융공정을 할 경우 약 1-2 마이크론의 미세한 Sm211을 집합조직 Sm123에 분산시킬 수 있었다.

본 연구에서 seed growth 방법으로 제조된 초전도체를 이용하여 고온 초전도 플라이휠을 제작 및 운전하였다. 3.8 Kg 의 휠을 약 7000 rpm 정도로 진공 중에서 회전 시킬 수 있었으며, 그때 계산된 에너지는 약 0.63 Wh 정도였다. 에너지 입출력을 위한 모터의 경우 반경 방향 및 원주 방향으로 구속되어 있으므로 완전한 형태의 에너지 저장장치는 아니며, 다음 연구단계에서 무접촉 축이음을 통한 저장 효율 향상 및 고속 회전특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

고온 초전도 선재 제조에 대한 연구는 세계적으로 많은 연구그룹에 의해 진행되고 있으나 이를 실제 응용에 적용하기 위해서는 길이가 긴 선재에서 길이에 따른 초전도 성질의 변화가 적은 균일한 선재를 제조할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 선재 제조 공정에 있어 압연, 인발, 분말 충전, 분말 제조, 열처리 등 제반 제조 변수의 최적화에 대해 연구하였으며 선재의 가공 기술 및 선재의 응용 분야에 관한 연구를 수행하였다.

우선 선재 제조를 위한 장치를 설계 및 제작하였으며 초기 분말의 미세화 기술과 최적 조성에 관하여 연구하였다. 이를 통해 임계 전류밀도가 약 20,000 A/cm<sup>2</sup> 인 선재를 제조할 수 있었다. 하소 분말의 분쇄는 선재의 미세구조에서 이차상의 크기를 감소시키고 분포를 균일하게 함으로써 고온상으로의 상전이를 촉진시키며 조대한 이차상 주변에서 texturing이 방해받는 현상을 최소화함으로써 선재의 특성이 향상되었다. 그러나 과도한 분쇄는 상전이를 오히려 방해하여 선재의 전기적 특성에 악영향을 미치므로 분쇄 공정의 적절한 제어가 필요함을 알 수 있었다. 또한 반응성이 우수한 분말을 제조하기 위하여 emulsion drying 방법에 의해 BSCCO 계 초전도체 분말을 합성하였다. 이때의 최적 emulsion을 제조하기 위해 사용된 surfactant와 유기상등에 대한 제조공정 부피비와 시간변

화에 따라 분리가 발생하지 않는 실험 제조 조건등의 제반 변수를 확립하였다. 이때 얻어진 분말의 평균분말 크기는  $1\mu\text{m}$  이하의 구형 입자였으며 좁은 입도 분포를 나타내었다. 합성된 분말을 가지고 열처리를 실시한 결과 최적의 하소조건과 소결조건을 정하였으며  $840^{\circ}\text{C}$  온도에서 50시간 이상 소결함으로써 고온상을 얻을 수 있었다. 이때의 임계온도는 108 K를 나타내었다. 분말 충전에 있어서 정수압 방식의 Billet 장입은 은 튜브 내 분말의 충전 밀도와 초전도 Core의 단면적 분포를 대략 30% 가량 증가시켰으며, 두께  $130\mu\text{m}$ (Core 단면:  $45\mu\text{m}$ ), 폭 5.24mm pressing 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 34A,  $J_c$ 는  $16,700\text{A}/\text{cm}^2$ (77K, 0T)로 측정되었다. 또한 3회 압연한 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 7.2A,  $J_c$ 는  $11,000\text{A}/\text{cm}^2$ (77K, 0T)로 측정되었다.

Powder-in-tube 법의 단점을 해결한 powder-in-powder 법을 개발하였다. PIT 법은 압연방향에 직각인 면의 단면의 두께가 불균일한 단점을 가지며, 분말의 충전시 충전압력을 조절하기 힘들며 합금을 만들기 어렵다. 그러나 분말법을 사용하면 은합금을 분말야금으로 쉽게 만들 수 있을 뿐만 아니라 분말의 충전압력을 쉽게 조절할 수 있으며 폭이 넓은 시료를 쉽게 만들 수 있는 장점이 있다. 분말법을 이용해 제조한 초전도 판재의 경우 가공이 용이하여 산화물에서 비교적 가공이 어려운 H자 모양의 얇은 판을 제조할 수 있었으며 또한 자기 차폐용으로 사용할 수 있는  $40 \times 50 \text{ mm}^2$  크기의 타일을 제조하였다. 초전도체 타일의 자기 차폐 효율은 0.5 gauss에서 약 200으로 측정되었다.

Etching, pressing, annealing 공정을 통한 Ag/BSCCO 접합을 제작한 결과 접합하지 않은 원래의 선재에 비해 임계전류가 80%에 달하는 접합기술을 개발하였다. 초전도 접합의 전기적 특성은 사용 가능한 것으로 평가되나 기계적, 열적 성질에 관한 연구가 필요한 것으로 사료된다. 접합을 위해 은의 선택적인 etching이 필요하며 이는 도료를 시료에 도포함으로써 해결하였다.

임계전류가 크고 안정한 전기 흐름을 가지면서 다루기가 쉬운 고온 초전도 선재를 만들기 위해서 기존 개발된 장선 테이프들을 적층화하여, 선재에 충분한 강성과 원하는 전류를 흘릴 수 있는 단면적을 얻을 수 있

도록 하는 열간 적층 접합에 관한 연구를 실시하였다. 액체질소 온도에서 측정 결과 5 cm로 절단해낸 짧은 시편에서는 1.9 A 정도의 임계전류를 흘렸으며, 90 cm 의 긴 선재 테이프에서는 약 0.9 A ( $500 \text{ A/cm}^2$ ) 정도의 임계전류를 나타내었다. 본 방법을 이용하여 장선의 적층선재를 열간 접합한다면 pancake 형태의 고온 초전도 코일을 제조하는데 응용할 수 있을 것이다. 길이가 짧은 초전도 테이프 65장을 적층하였을 경우 통전 전류는 54 A로 측정되었다. 이 방법을 이용하여 총 60 A 의 전류를 통전할 수 있는 current lead 시제품을 제작하였다. 본 시제품을 H 형의 FRP 속에 적층된 각 선재를 묶어 전기 전도도가 좋은 구리 및 은판을 접합하여 제작하였다.

초전도 자석 응용을 위해 저온 초전도선재를 사용하는 정밀 자석을 제조하였다. 139 A 외부 전류 공급에 의해 quench 없이 4.01 Tesla 에 도달하였다. 자기장의 균질도를 향상시키기 위한 보정 (shim) 코일 설계 및 제작 그리고 안정도 향상을 위한 선재 접합 작업이 진행되었다. 자석 평가시험에서 자기장 deviation 은 z 축을 따라 5 cm길이에서 10ppm 이하의 균질도를 얻을 수 있었다. 5 시간 정도 자기장을 측정한 결과 거의 자기장의 변화가 없었으며 사양에서 제시한 0.1 ppm/ hour 의 안정도를 충분히 만족하였다. PIT 법으로 제조된 다심 장선재를 사용하여 0.1 T 의 고온초전도 솔레노이드의 단위 double pancake 코일의 권선 기술을 조사하고자 하였다. 권선 중 초전도선재의 변형을 최소화 하기 위한 방법들이 모색되었으며, 권선 장치를 제작하여 권선작업에 활용하였다.

Bi 계 고온 초전도선재의 온도에 따른 임계전류 변화를 측정하였다. 저온냉동기로 각각 23 K , 43 K 냉각된 시편의 경우 액체질소 속에서 측정된 각각의 임계전류에 비해 약 7배, 4 배 정도의 증가를 보였다. 43 K 로 냉각된 다심선재에 임계전류의 75%, 즉 9A 의 전류를 흘리며 heater 로 5.7 W 의 인위적인 열적 교란을 준 결과 상전도 영역이 발생하였으나, 교란 제거 후 초전도체로 회복되는 경향을 확인하였으며, 정량적 해석결과 전류의 sharing 이 일어난 것으로 예상되었다.

용융공정으로 제조된 YBCO 벌크초전도체를 저온 냉동기를 이용하여

액체질소이하의 저온으로 생각하였다. 부상력은 냉각온도가 낮을수록 높게 측정되었으며, 이력정도는 이와 반대로 냉각온도가 낮을수록 적게 측정되었다. 80 K- 85 K 영역에서 측정된 부상력은 급격히 감소하고 있으며, 이력정도는 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다.

초전도-자석 부상 시스템에서 진동하는 자석 아래에 있는 초전도 bulk 의 damping loss 를 측정하였다. 측정결과 부상력이 큰 시편일수록 상대적으로 damping 효과가 적음을 알 수 있었다. ac loss 에너지의 발생기구를 확인한 결과 ac loss 는 초전도체 뿐만 아니라 자석부분에서도 eddy current loss 형태로 발생하고 있음을 확인하였다.

본 연구에서 제시한 해석해를 이용한 저온조 열손실 계산 방법은 비교적 손쉽게 설계단계에 적용하여 높은 상품성을 갖는 저온조를 설계 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다.

# Summary

## I. Project Title

Development of superconductor application technology

## II. Objective and Importance of the Project

Since the discovery of high  $T_c$  oxide superconductor having transition temperature above 77K, the boiling temperature of liquid nitrogen, intensive studies have been carried out to develop the technology which can be applied to electric power system.

High  $T_c$  superconductor has two major characteristics: 1) large current carrying capabilities in high magnetic field and 2) high magnetic levitation as the external magnetic field is applied. The high current carrying capabilities of superconductor can be widely applied to large electrical devices such as SMES, high field superconducting magnet, electricity transmission cable, motor and generator, which are quite important in the future industries.

Recently the researches were mainly concentrated to increase the current carrying capacities for the future applications and finally many researchers report very promising results together with the development of primitive pilot scale devices. Therefore the applications by using high  $T_c$  superconductor seem to be realized in a few years. However, the most critical factors for the intensive applications using high  $T_c$  superconductor, high critical current density in high magnetic field should maintain as well as good mechanical properties such as bend strength and flexibility.

The final goal of this project is to develop the application



technology of high  $T_c$  superconductor for electric power system. Therefore the development of technologies to fabricate bulk superconductor with high magnetization and its application is necessary as well as the fabrication technologies for the long length of superconducting wire conductor, which is most essential for the application of electric power system.

High  $T_c$  bulk superconductor with high magnetization property was fabricated by using melt-process after investigating many process parameters and also the basic study for flywheel energy storage device was systematically carried out. With development of industry, the consumption of electric power steadily increased and finally require the energy storage device having large capacity and high efficiency.

The flywheel energy storage device using high  $T_c$  superconductor has many advantages: easy controllability of storage capacity and positive environmental characteristics, which were anticipated as a very promising technology for future industrialized society. The most of the superconducting electric power devices which can be used in large electric power system require the shape of magnet or coil. Therefore in order to meet this requirements, the development of long wire conductor is absolutely necessary and it is also true in case of electric power transmission cable.

Therefore the final target of this project has been set as the development technologies for long high  $T_c$  wire conductor. To accomplish this target successfully, various serial processing technologies, such as, starting from powder preparation, wire mechanical fabrication process, heat treatment and to analytical study for mechanical deformation during wire fabrication, were done systematically, for making long high quality superconducting wire with good process stability and reproducibility. Also the studies for design

and fabrication of cryostat for high  $T_c$  superconducting device were carried out in parallel with development of superconductor wire application.

### III. Scope and Content of the Project

1. Fabrication of high magnetization YBaCuO superconductors
  - 1) Formation of BaCeO<sub>3</sub> by CeO<sub>2</sub> addition and its influence on the microstructure
  - 2) Critical current density of melt-textured YBaCuO superconductor
  - 3) Dependence of 211 particle size on the 123 grain size
  - 4) Development of new process to refine 211 second phase particles
  - 5) Refinement of Sm211 in Sm-Ba-Cu-O system
2. Fabrication of high  $T_c$  superconductor flywheel
3. Fabrication and application of superconducting tapes
  - 1) Fabrication of high  $T_c$  superconducting tapes
  - 2) Development of manufacturing technology of Ag/BSCCO composite tapes
  - 3) Development of application technologies of high  $T_c$  superconducting tapes
4. Design, fabrication and evaluation of superconducting magnet
  - 1) Design, fabrication and evaluation of low  $T_c$  superconducting magnet for NMR
  - 2) Fabrication of high  $T_c$  superconducting coil
5. Operation characteristics and cooling of high  $T_c$  superconductor
  - 1) Stability of superconducting tapes cooled by cryostat
  - 2) Levitation characteristics of YBCO bulk superconductor
  - 3) Measurement of AC loss in superconductor-permanent magnet system

#### 4) Analysis of heat flow in cryostat for superconducting magnet

### IV. Result and Proposals for Applications

We investigated microstructure of sintered/melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides with 5 wt.% CeO<sub>2</sub> addition and various amount of 211. The added CeO<sub>2</sub> is converted to BaCeO<sub>3</sub> of fine particle form near 930 °C which is the conventional sintering temperature for Y-Ba-Cu-O and this particle is stable up to the melt texturing temperature. 211 and CuO phase are formed due to the formation reaction of BaCeO<sub>3</sub>. No decomposition of BaCeO<sub>3</sub> is observed during the high temperature thermal cycles which involves the peritectic reaction. The CeO<sub>2</sub> addition reduced the particle size of 211 trapped in the Y123 matrix after the melt-texture growth. During the peritectic decomposition stage of Y123 phase into (211 + liquid phase), the morphology of the decomposed 211 was changed from a blocky shape in undoped sample to a acicular shape in the CeO<sub>2</sub>-added sample. The formation of the highly anisotropic 211 particles appears to be responsible for the refinement of 211 phase after the melt-texture processing.

Magnetic hysteresis characteristics of oxygen-deficient Y123 domain, which was prepared by melt-texture processing and followed subsequent annealing in flowing oxygen at 450 °C for 72 h, was estimated at various temperatures (77 K, 60 K, 40 K and 20 K) and magnetic field up to 2 T. At 77 K, the anomalous magnetization, which seems to be due to the flux pinning by oxygen deficiency, is observed in the intermediate magnetic field near 1 T. The anomalous peak shifted to a higher magnetic field when the measuring temperature is lowered to 60 K. The anomaly is not observed at low

temperature of 40 K and 20 K, which indicates that the oxygen deficiency is not effective flux pinning site at these temperatures.

Influence of the grain size of a precursor material (123 phase) prior to melt processing on the particle size of 211 was investigated in melt-processed Y-Ba-Cu-O oxides. 123 powder compacts with various grain sizes were prepared by sintering at 880 °C, 910 °C and 930 °C in air. When the 123 sample of fine grain size was melt-processed, fine 211 particles are produced in the Ba-Cu-O liquid phase while coarse 211 particles were produced when the coarse grains 123 sample was used. The production of fine 211 particles appears to be due to the increased grain boundary area associated with small grain size of the 123 phase, which then provides more decomposition sites for 123 grains and nucleation sites for formation of 211 particles.

By heating and holding of 123 compacts above the peritectic temperature of Y-Ba-Cu-O, the decomposition process of a 123 phase into 211 and a Ba-Cu-O liquid was investigated. Two different samples of a fine-grained and large domain 123 sample were used so as to understand the effect of grain boundaries and internal defects within the domain on the 123 decomposition, respectively. In both samples, decomposition initiates at a sample surface and then goes on toward the center of the sample. In case of the fine-grained sample, the grain boundaries of the 123 phase act as dominant decomposition sites for a 123 phase and therein 211 particles nucleate. In case of the domain sample, together with 123 domain boundaries, high energy-state sites within 123 domains such as a 123/prior 211 interface, microcracks also act as the decomposition site. These results indicate that providing many decomposition sites for a Y123 phase is a key way to yield fine 211 particles during incongruent melting.

New process yielding fine 211 particles in melt-textured Y-Ba-Cu-O was developed by combining attrition milling of 123-211 powder and CeO<sub>2</sub> addition prior to the partial melting. Beneficial points of the attrition milling are as follows; (1) it allows uniform distribution of the 211 refiner (CeO<sub>2</sub>) in the 123-211 powder mixture, (2) produces nano-crystalline 123 powder with large surface area per volume which increases the possibility of 211 nucleation during incongruent melting and (3) controls the number and the size of 211 which was pre-formed at calcination/sintering stage of the off-stoichiometric powder of Y1.8 composition. The 211 particle of the melt-textured Y123 sample, which was prepared from the attrition-milled powder, was as fine as submicron and its distribution was quite uniform. Critical current density ( $J_c$ ) at 77K of melt-textured Y1.8 sample containing fine 211 (less than 1 $\mu$ m) was  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> and  $1.16 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 1 T and 2 T, respectively, which is twice than  $J_c$  of  $1.1 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (at 1 T) and  $0.56 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (at 2 T) of the Y1.8 sample containing coarse 211 (~5  $\mu$ m in average size).

Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Sm211) refinement was achieved in the Sm-Ba-Cu-O system melt-textured at various oxygen partial pressures ( $P_{O_2}$  = 0.001 atm - 1 atm) via 1 wt.% CeO<sub>2</sub> addition and size control of a precursor powder (a mixture of SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Sm123) plus Sm211 powder) by means of attrition milling. The resulting Sm211 of the Sm<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>y</sub> (Sm1.8) sample melt-textured without CeO<sub>2</sub> addition was as large as a few tens of microns while the Sm211 of the Sm1.8 sample melt-textured from the attrition-milled powder with 1 wt.% CeO<sub>2</sub> addition was as small as 1-2 microns, with uniform Sm211 distribution. The achieved Sm211 refinement is ascribable to both the controlled Sm211 nucleation during incongruent melting and the growth inhibition of the Sm211 in the partial melting

state. Furthermore, the Sm211 shape was changed from an equiaxed shape in the undoped sample to an anisotropic form in the samples containing CeO<sub>2</sub>. Effects of oxygen partial pressure on the Sm211 size and the shape was not significant in either the undoped Sm1.8 sample and the CeO<sub>2</sub>-added Sm1.8 sample.

Flywheel system using the bulk superconductors prepared by seed growth was fabricated. A wheel of 3.8 Kg was rotated at the velocity of 7000 rpm in a vacuum chamber. The calculated stored energy was about 0.63 Wh. Because the movement of motor spline shaft was constrained both radial and circumferential direction, the energy loss could be occurred in operation. In next step, shaft coupling without contact will be developed to get a high efficiency and high rotating velocity in the flywheel system.

Various serial processing technologies, such as powder preparation, wire mechanical fabrication process, heat treatment and analytical study for mechanical deformation during wire fabrication were done systematically for making long high quality superconducting wire with good process stability and reproducibility.

As a first step of wire fabrication, highly reactive superconducting BSCCO powder was synthesized by mechanical grinding, control of phase assemblage, and emulsion drying method. High quality superconducting tapes with  $J_c$  of 20,000 A/cm<sup>2</sup> were fabricated using the powder. The particle size of the calcined powder was reduced with milling time but a prolonged milling led to the degradation of crystallinity and the amorphisation of the precursor powder. The Ag/Bi-2223 tapes prepared from the milled powder had a uniform distribution of small second phases both in the as-rolled and sintered tapes. Maximum volume fraction of Bi-2223 phase in the Ag/Bi-2223 tapes was obtained with a proper milling condition whereas further milling resulted in the decrease of the 2223 phase and the degradation

of  $J_c$ . An appropriate milling condition is suggested to avoid the amorphisation of the powders by excessive milling.

Emulsion drying method was applied to obtain high purity of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powders and the powder characteristic and superconductor properties were systematically investigated. By carefully controlling the synthetic variables such mixing ratio between surfactants and oil phase, the experiment condition preventing from emulsion separation in terms of time variation, We could fabricate the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powder successfully. The obtained particle was spherical and sub-micron size and exhibited good particle size distribution. After heat-treatment, optimum calcination and sintering condition were confirmed. We can obtain the nearly 108 K superconducting phase at 840°C for 50 hours in optimum sintering condition.

Compared with vibration and ramming method of powder insertion into the silver tube, billet insertion technique processed by CIP cause the 30% increment of powder packing density as well as the homogeneity of core distribution. The short specimen with 130  $\mu\text{m}$  thickness (core thickness: 45  $\mu\text{m}$ ) and 5.24 cm width, processed at 840°C for 200 h, shows maximum 34 A for  $I_c$  and 16,700 A/cm<sup>2</sup> for  $J_c$  measured at 77 K and 0 T. The decrement of cross sectional area in superconducting core as a function of rolling steps brought the systematic increment of  $I_c$  and the sample rolled 3 times shows maximum 7.2 A for  $I_c$  and 11,000 A/cm<sup>2</sup> for  $J_c$  measured at 77 K and 0 T.

A new fabrication method of a Ag/BSCCO composite using silver powder has been successfully developed. Through repeated cold rolling and annealing at 840°C in air, Ag/BSCCO composite with a thickness of 0.1 mm and a width of 40 mm was obtained. The Ag/BSCCO composite with large dimension was fabricated into complex

H-patterned and helical shape having a high current carrying capacity ( $J_c=3,500 \text{ A/cm}^2$  at 77 K, 0 T,  $I_c=4.5 \text{ A}$  for a specimen with a width of 3 mm). The magnetic shielding efficiency,  $V(300\text{K})/V(77\text{K})$  under an external applied field of 0.3 gauss, was measured as about 200.

Joint between Ag/BSCCO superconducting tapes was successfully fabricated by a combination of etching, pressing and annealing techniques. Critical current of the joined area fabricated with a pressure of 10 tons showed 80% of that of the unjoined area.

The stacking method for joining the high  $T_c$  superconducting tapes was developed. The assembled conductor shows high critical current density and stable current flow and has good handability. The critical current of conductor was 0.9 A (critical current density:  $500 \text{ A/cm}^2$ ) between 90 cm voltage taps, and 1.9 A between 1 cm voltage taps. It is expected that the stack-bonding technique can be applied to fabricate pancake type coil in near future. Transport current of 54 A was measured at 77 K for a conductor fabricated by stacking-bonding 65 Ag/BSCCO tapes. A prototype current lead which can transport 60 A at 77 K was fabricated by stack-bonding technique. The stack-bonded conductors were connected with silver and copper and inserted to the H shape groove made of FRP.

Precise low  $T_c$  superconducting magnet was designed and fabricated to get a application technique for many kind of magnet. 4.0 Tesla was obtained at 139 A without quench. Shim coils were fabricated to get a high field homogeneity, and superconducting joining was performed to get a persistent mode. 10 ppm of field homogeneity was obtained along the z axis of 5 cm. The field stability of 0.1 ppm/hr was satisfied during the 5 hour operating test.

Winding technique for double pancake coil, module coil of 0.1 T high  $T_c$  superconducting solenoid, was checked. A winding fixture was designed and fabricated to reduce the deformation of wire as low



as possible during the winding.

The temperature dependency of a critical current of wire was measured. The critical current measured at 23 K was higher 7 times than that of measured in liquid nitrogen. The quench test was carried out by using a 5.7 W heater at the condition of 9 A transport current. The normal zone was occurred, but just recovered by a cryocooler.

The levitation force in a magnet-superconducting system was measured in low temperature range to get a temperature dependency. At low temperatures the levitation force was higher, but the damping was lower than that measured in liquid nitrogen. The range of 80-85 K the levitation force was reduced rapidly, but the damping was increased rapidly.

The damping loss of superconductors was measured by using a magnet-vibration-measuring system. The damping energy loss was low in case of superconductors having high levitation force. The ac loss was occurred in both superconductors and magnet.

The heat loss in a liquid He cryostat was calculated by using the analytical solution. This technique was simple and effective to find the main heat loss term in the design of the cryostat.

# Contents

Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. Main Subject .....	5
1. Application of bulk YBCO superconductors .....	5
1.1. Fabrication of high-T <sub>c</sub> superconductors .....	5
1.1.1 Solid state sintering .....	5
1.1.2 Melt processing .....	7
1.1.3 Seeded melt growth .....	11
1.1.4 Levitation properties of high-T <sub>c</sub> superconductors .....	13
1.1.5 Applications of bulk superconductors .....	16
1.2. Fabrication of high magnetization YBCO superconductor .....	29
1.2.1. Formation of BaCeO <sub>3</sub> and it influence on the microstructure .....	30
1.2.2. Critical current density of the melt-textured YBCO .....	48
1.2.3. Relationship between 211 size after peritectic reaction and the grain size of 123 phase .....	60
1.2.4. Decomposition of 123 phase during incongruent melting .....	69
1.2.5. Development of new process to refine the 211 size in melt processing .....	81
1.2.6. Refinement of Sm211 in SmBCCO system .....	101
1.3. Conclusions .....	116
References .....	119
2. Superconductor flywheel for energy storage .....	130
2.1. Introduction .....	130
2.2. High temperature superconductor flywheel .....	130
2.2.1. Storage capacity of flywheel .....	132
2.2.2. Application and research status of flywheel .....	133
2.3. Fabrication of high T <sub>c</sub> superconductor flywheel .....	135

2.3.1. Design and fabrication of superconductor flywheel .....	135
2.3.2. Operation of superconductor flywheel .....	143
2.4. Conclusions .....	145
References .....	146
3. Fabrication and application of superconducting tapes .....	147
3.1. Introduction .....	147
3.1.1. Fabrication of Ag/BSCCO superconducting tapes .....	150
3.1.2. Current status of research and development of Ag/BSCCO superconducting tapes .....	151
3.1.3. Applications of Ag/BSCCO superconducting tapes .....	162
3.2. Fabrication of high T <sub>c</sub> superconducting tapes .....	170
3.2.1. Facilities for fabrication .....	170
3.2.2. Wire fabrication by powder in powder method .....	174
3.2.3. Behavior of superconducting particles during heat treatment and mechanical process for Ag/BSCCO composite .....	181
3.2.4. Phase formation and development in Ag/BSCCO composite wire .....	189
3.2.5. Fabrication of mono- and multifilamentary superconducting tapes by billet insertion method .....	196
3.2.6. Preparation of BSCCO powder using emulsion drying method .....	223
3.2.7. Fabrication of ultrafine BSCCO powder by mechanical milling .....	244
3.2.8. Effect of phase assemblage of precursor powder on the properties of Ag/BSCCO tapes .....	259
3.2.9. Position dependence of the deformation state of ceramic core in Ag/Bi-2223 tapes .....	269
3.2.10. Effect of pressing on the microstructure and property of Ag/Bi-2223 tapes .....	285
3.3. Manufacturing technology of Ag/BSCCO composite tapes ....	297

3.3.1. Joining of Ag/BSCCO superconducting tapes .....	297
3.3.2. Preparation of wire using rectangular drawing die .....	306
3.4. Applications of high T <sub>c</sub> superconducting tapes .....	324
3.4.1. Magnetic shielding by Ag/BSCCO tapes .....	325
3.4.2. Fabrication of long superconducting conductors by hot stack bonding method .....	328
3.4.3. Fabrication of high current carrying conductor using Ag/BSCCO superconducting tapes. ....	340
3.5. Conclusions .....	345
References .....	349
4. Design, fabrication and evaluation of superconducting magnet ...	357
4.1. Design, fabrication and evaluation of low T <sub>c</sub> superconducting magnet for NMR .....	357
4.1.1. Introduction .....	357
4.1.2. Concept of magnet design .....	358
4.1.3. Design and fabrication of a precise superconducting magnet .....	362
4.1.4. Design and fabrication of shim coils and superconducting switches .....	375
4.1.5. Joining of superconducting wire .....	381
4.1.6. Second test of magnet system .....	382
4.1.7. Conclusions .....	385
4.2. Fabrication of high T <sub>c</sub> superconducting coil .....	389
4.2.1. Introduction .....	389
4.2.2. Fabrication of double pancake superconducting coil .....	390
4.2.3. Conclusions .....	395
References .....	397
5. Operation characteristics and cooling of high T <sub>c</sub> superconductor .....	398
5.1. Stability of superconducting tapes cooled by cryostat .....	398

5.1.1. Introduction .....	398
5.1.2. Experimental procedure .....	399
5.1.3. Measurement of critical current .....	404
5.1.4. Measurement of electrical resistivity ratio of sheath material .....	406
5.1.5. Stability against external heat disturbance .....	408
5.1.5. Conclusions .....	412
5.2. Levitation characteristics of YBCO bulk superconductor .....	413
5.2.1. Introduction .....	413
5.2.2. Levitation force of superconductor .....	414
5.2.3. Experimental procedure .....	414
5.2.4. Measurement of levitation force .....	415
5.2.5. Conclusions .....	420
5.3. Measurement of AC loss in superconductor-permanent magnet system .....	423
5.3.1. Introduction .....	423
5.3.2. Experimental procedure .....	423
5.3.3. Damping characteristics of superconductor-permanent magnet system .....	425
5.3.4. Conclusions .....	430
5.4. Analysis of heat flow in cryostat for superconducting magnet .....	430
5.4.1. Introduction .....	430
5.4.2. Heat flow within the liquid helium cryostat .....	433
5.4.3. Algorithm for calculating heat loss .....	437
5.4.4. Calculation of heat loss in wide-neck cryostat .....	439
5.4.5. Conclusions .....	446
References .....	448
Chapter 3. Conclusions .....	451
Appendices .....	459

## 목 차

제 1 장 서론 .....	1
제 2 장 본론 .....	5
제 1 절 Bulk형 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 응용 .....	5
1. 고온 초전도체의 제조공정 .....	5
가. 고상소결 (Solid state sintering) .....	5
나. 용융공정 (Melt processing) .....	7
다. 종자를 사용한 결정성장법 (Seeded melt growth) .....	11
라. 고온 초전도체의 부상특성 .....	13
마. 벌크 초전도체의 응용 .....	16
2. 고자력 Y-Ba-Cu-O 초전도체 제조 .....	29
가. $\text{CeO}_2$ 첨가에 따른 $\text{BaCeO}_3$ 생성과 Y-Ba-Cu-O의 미세조직에 미치는 영향 .....	30
나. 용융공정으로 제조한 Y-Ba-Cu-O 결정의 임계전류밀도 .....	48
다. 포정반응후의 211 입자크기와 123 결정립 크기와의 관계 .....	60
라. Incongruent 용융중 123의 분해 .....	69
마. 용융공정 Y-계 초전도체에서 211 미세화 공정개발 .....	81
바. Sm-Ba-Cu-O 계에서 Sm211 미세화 .....	101
3. 결 론 .....	116
참고문헌 .....	119
제 2 절 전력 저장용 초전도 플라이휠 .....	130
1. 서론 .....	130
2. 고온초전도 플라이휠 .....	130
가. 플라이휠의 저장에너지 .....	132
나. 플라이휠의 응용 및 연구현황 .....	133
3. 고온초전도 플라이휠 제작 .....	135
가. 초전도 플라이휠 설계 및 제작 .....	135
나. 초전도 플라이휠 운전 .....	143

4. 결론 .....	145
References .....	146
제 3 절 초전도 선재 제조 및 응용 .....	147
1. 서론 .....	147
가. Ag/BSCCO 고온 초전도 선재 제조 .....	150
나. Ag/BSCCO 고온 초전도 선재의 연구 현황 .....	151
다. Ag/BSCCO 고온 초전도 선재의 응용 .....	162
2. 고온 초전도 선재의 제조 .....	170
가. 선재 제조를 위한 장치의 설계 및 제작 .....	170
나. 분말법에 의한 선재 제조 방법 .....	174
다. Ag/BSCCO 선재에서 열처리 및 가공중의 입자 거동 .....	181
라. Ag/BSCCO 선재에서 상생성과 집합조직 형성 .....	189
마. 정수압 성형체의 장입에 의한 단심 및 다심 Ag/BSCCO 선재의 제조 .....	196
바. Emulsion drying 방법에 의한 BSCCO계 초전도체 분말 합성 .....	223
사. 기계적 분쇄에 의한 초미립 BSCCO계 분말의 제조 .....	244
아. 초기분말의 상조성이 Ag/BSCCO 선재의 특성에 미치는 영향 .....	259
자. Ag/Bi-2223 선재의 Bi-2223 core의 위치에 따른 변형 거동 변화 .....	269
차. Ag/Bi-2223 초전도선재에서 Pressing이 미세조직 및 초전도 특성에 미치는 영향 .....	285
3. 고온 초전도 선재의 가공 기술 .....	297
가. Ag/BSCCO 선재의 접합 .....	297
나. 사각 인발 die를 이용한 선재 제조 .....	306
4. 고온 초전도 선재의 응용 .....	324
가. Ag/BSCCO 선재의 자기 차폐 .....	325
나. 장선재의 열간 적층 접합 선재 제조 .....	328
다. Ag/BSCCO 초전도 선재를 이용한 대전류 통전 conductor	

제작 .....	340
5. 결론 .....	345
참고문헌 .....	349
제 4 절 초전도 자석 설계 및 제작 평가 .....	357
1. NMR용 저온 초전도 자석 제작 및 평가 .....	357
가. 서론 .....	357
나. 자석의 설계 개념 .....	358
다. 정밀 초전도 자석 설계 및 제조 .....	362
라. 초전도 보정 코일과 보정코일용 초전도 스위치 설계 제작 ....	375
마. 초전도 선재 접합 .....	381
바. 코일의 최종 평가 시험 .....	382
사. 결론 .....	385
2. 고온초전도 코일 제조 .....	389
가. 서론 .....	389
나. Double pancake 초전도 코일 제조 .....	390
다. 결론 .....	395
참고문헌 .....	397
제 5 절 고온 초전도체의 운전특성 및 냉각 .....	398
1. 저온 냉동기로 냉각된 Bi계 초전도 선재의 안정성 .....	398
가. 서론 .....	398
나. 실험방법 .....	399
다. 임계전류 측정 .....	404
라. 피복재의 전기 비저항 비 측정 .....	406
마. 열적 외부 교란에 대한 안정성 .....	408
바. 결론 .....	412
2. 저온 냉각된 YBCO 벌크 초전도체의 부상 특성 .....	413
가. 서론 .....	413
나. 초전도체의 부상력 .....	414
다. 실험방법 .....	414
라. 온도에 따른 부상력 측정 .....	415



마. 결론 .....	420
3. 초전도체-영구자석 부상시스템에서의 AC loss 측정 .....	423
가. 서론 .....	423
나. 실험방법 .....	423
다. 초전도체-영구자석 시스템의 damping 특성 .....	425
라. 결론 .....	430
4. 초전도 코일 냉각용 액체 헬륨 저온조 해석 .....	430
가. 서론 .....	430
나. 액체 헬륨 저온조에서의 열유동 .....	433
다. 열손실 계산을 위한 알고리즘 .....	437
라. Wide-neck 액체 헬륨 저온조의 열손실 계산 .....	439
마. 결론 .....	446
참고문헌 .....	448
제 3 장 결 론 .....	451
부 록 .....	459

# 제 1 장 서 론

1987년 일련의 고온초전도체들이 발견된 이후 이들 재료들에 대한 과학적, 경제적 중요성이 매우 크게 부각되어 세계적으로 많은 연구가 수행되고 있다. 따라서 이러한 우수한 전기적 특성을 가지는 고온초전도재료를 실제 전력시스템에 응용하기 위하여 실제로 응용에 사용될 여러 가지 형태로 가공하는 기술이 집중적으로 연구되고 있다. 고온초전도 재료를 사용하여 전력기기의 효율을 크게 증가시키기 위해서는 만들어 지는 재료의 초전도 임계온도, 임계전류밀도, 재료의 기계적 강도 등의 특성이 향상되어야 한다. 이러한 고온초전도체들은 각각의 응용되는 분야의 특성에 따라 박막, 벌크, 선재등의 형태로 가공되고 있다.

본 연구에서는 전력분야의 응용에 중점을 두어 고자력 특성을 가지는 벌크형 초전도체의 제작과 그의 응용, 그리고 전력분야에서 가장 응용범위가 많은 선재의 가공기술 개발에 중점을 두고 연구를 수행하였으며 장래의 고온초전도 전력기기개발에서 가장 중요한 초전도 자석 제작기술에 대하여도 연구를 수행하여 기본적인 솔레노이드 형태의 자석의 설계, 제작 및 특성해석기술을 확보하였다. 따라서 고 임계 전류밀도체를 얻기 위한 미세구조제어의 연구와 산화물 초전도체합성에 대한 초기분말의 특성평가, 은/고온초전도산화물 복합 선재제작에서의 분말준비 및 가공공정에 대한 수많은 공정변수의 확립 및 Ag와의 상생성과 접합조직에 관한 연구등을 수행하고자 하였으며 초전도 선재제작에 대한 기계공정에 대한 해석을 실시하여 특성향상에 미치는 인자들을 고려하여 보았다. 또한 초전도체의 응용분야가 확대되고 수요가 신장됨에 따라 효율적인 저온장치 및 냉각방법에 대한 필요성도 대두되고 있는바 일반적인 저온조 형태에 대한 열유동현상을 해석하여 실제 저온조 적용시 응용가능성을 분석하였다.

우선 덩어리형 Y-계 초전도체를 고임계전류밀도체로 제조하기 위한 방법으로 미세조직을 개선하고 자기적 특성을 향상시키기 위한 방향성 성장기술과 초기분말 조성 및 준비방법등에 관한 연구를 수행하여 높은

자기적 성질을 가지는 Y 계 초전도체의 제조에 성공하였다. 이와 함께 이를 응용하기 위한 연구의 첫단계로 에너지 저장용 플라이휠의 개념설계 및 1차 시제품을 제작 및 특성평가를 통하여 에너지 저장개념을 확인하였고 개선사항을 도출하였고 향후 연구를 수행할 수 있는 기반기술을 확립하였다. 이 장치는 장차 전력에너지의 최대의 약점인 저장성을 보완할 수 있는 기술로서 전기에너지의 활용도를 크게 증가시킬 수 있는 기술로 생각된다.

한편 고온 초전도체의 궁극적인 응용은 선재의 형태가 요구되며 이를 이용하여 전력케이블 및 자석의 코일 형태로 제작되어야만 한다. 이로써 고온초전도체를 이용하는 소규모 초전도자석 및 대전류 통전 전도체를 개발할 수가 있고 핵융합 연구와 연계되어 전력공급 및 효율성을 향상시킬수가 있다. 세라믹 고온 초전도체는 고유의 취성으로 인하여 원하는 형태의 가공에 어려움이 있어 그 응용에 적합한 형태로의 가공을 위하여 선재로 제작되어 응용되고 있다. 선재로의 제작은 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 고온초전도체가 적합하며 이계의 고온상의 장선재 제조에 앞서 사용원료에 대한 구체적인 이해와 특성평가가 뒷받침되어야 한다. 따라서 선재제작의 첫단계인 초전도 분말제조에 관하여 고상분말합성법, emulsion을 이용한 액상분말합성법, 그리고 고상분말의 기계적 milling을 통한 초미립 분말합성법 등으로 분말을 제조하여 열처리조건에 따른 고온상형성기구를 고찰하였고, 실제 선재제작을 위한 대표적인 PIT 공정중에서 내포하고 있는 여러공정변수중 초기단계의 분말거동, 충전밀도와 분말의 특성에 따른 유동성 및 입자분포가 최종임계전류밀도특성에 미치는 영향을 냉각정수압 방식에 의한 분말성형법으로 고찰하여 보았다. 또한 다심 선재 제조시 가공중의 초전도 core와 은 피복합금과의 상호작용에 의한 기계적 변형 및 소성의 흐름, 가공압력에 의한 초전도 core 의 변형과 상변태에 의한 재결정과정등에 대한 실험을 수행하였다. 이러한 연구를 통하여 피복재인 은과 분말과의 반응기구를 재정립하고, 선재의 피복과 core부분의 기하학적인 면을 고려함으로써 표면적 및 균일성의 향상에 의하여 고온상 유지의 기여도를 고려할 수 있어 높은 전기적 특성의 다심선재개발에 효율적으로 응용가능하리라 예측할 수 있다. 또한 이렇게 얻어진 초전도선재의

가공기술에 대한 연구로서 은과 Bi 계복합선재에서의 상생성과 집합조직 형성에 대한 연구도 실시하여 높은 임계전류밀도값을 지니는 선재의 전력선 전력인입선 코일등의 사용을 위한 공정변수를 밝히고자 하였고 완성된 선재의 응용시 필요한 기술로서 선재의 접합에 대한 연구도 수행하였다. 그리고 선재의 종단면 조절을 통한 미세구조 및 전기적 성질의 향상을 도모하였다.

이러한 고온 초전도 선재는 산화물 분말과 피복금속과의 복합체이기 때문에 기계가공 소성해석이 상대적으로 힘들고 많은 공정변수들이 서로 비독립적으로 관계되기 때문에 이러한 현상을 규명하기 위해서는 통계적인 해석이 필요하게 된다. 따라서 유한요소법과 같은 수치해석적인 방법을 이용하여 우선 압연 선재에 대한 소성흐름을 실시하여 선재에서 발생하는 불완전한 소성흐름을 해석함으로써 실제 초전도 선재제작에 필요한 기계공정변수를 축적시키어 초전도 선재특성향상에 기여함을 목적으로 하였다.

위에서 언급되는 모든 초전도체들의 응용분야가 점차 현실화됨으로써 점차 수요가 증가되고 있고 이에따라 효율적인 저온장치 및 냉각방식에 대해서도 관심이 고조되고 있다. 초전도체를 냉각하는 방식은 대상이나 사용목적에 따라 다르기 때문에 냉매의 순환이나 외부와의 단절법등이 서로 다르게 연구되고 있으며 또한 열손실을 최소화하기 위해서는 수학적인 해석을 통한 설계가 필수적으로 따르게 된다. 이러한 연구의 일환으로 본 연구에서는 일반적인 형태의 저온조로써 액체헬륨을 담아 코일을 냉각하는 형태의 저온조를 선택하여 열유동 현상에 대한 해석을 수행하여 pc를 이용한 전산알고리즘과 source program을 제시하여 실제 저온조에 적용시키어 그 결과를 분석하여 보았다. 또한 고온초전도체를 이용한 전력기기에 사용하기 위하여 액체헬륨을 사용하지 않더라도 소형의 냉동기를 사용하여 현재의 고온초전도선재가 금속계 저온초전도 선재보다 우수한 전기적 특성을 보이는 20K 정도까지 냉각이 가능한 냉기 순환식 및 접촉식 저온조를 설계하였으며 시제품 저온조를 제작하였다.

## 제 2 장 본 론

### 제 1 절 Bulk형 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 응용

#### 1. 고온 초전도체의 제조공정

##### 가. 고상소결 (Solid state sintering)

고온 초전도체를 제조하는 가장 쉽고 오래된 방법은 일반적인 세라믹 공정과 같이 고상소결을 이용하는 것이다. 원료분말을 섞어 하소하여 초전도 분말을 만들고 이를 적당한 온도에서 소결하면 Fig. 1-1과 같이 길쭉한 모양을 가진 입자들로 이루어진 초전도체를 얻을 수 있다. 그러나 고상소결을 통하여 제조한 초전도체의 물성은 임계전류밀도나 자기부상력 등에서 응용 가능한 수준에 미치지 못한다. 고온 산화물 초전도 재료는 전자기적 성질의 이방성이 크다. 예를 들어 사방정결정구조인 Y-계 초전도체는 결정구조의 c 축 방향으로의 임계전류밀도는 a, b 축 방향에 비해 훨씬 낮은 값을 보이며 외부 자장이 c 면에 수직하게 작용할 때 임계전류밀도가 급격히 감소한다. 또 결정내에서 전자가 상호 이동할 수 있는 거리인 coherence length가 짧아서 초전도 전류가 결정입계를 넘어서 흐르기 어렵고 특히, 이 현상은 c축 방향으로 더 심해서 입계의 약접합 현상을 유발한다. 따라서, 입계가 많고 입자들의 결정방위가 무작위적으로 배열되어 있는 소결조직에서는 좋은 물성을 기대하기 어렵다. 또한 소결공정을 통하여 만든 초전도체에는 외부자장을 속박해 주는 역할을 하는 미소결함이나 2차상 입자들의 밀도가 적기 때문에 고온이나 자장하에서 쉽게 초전도상태가 깨지게 된다. 이러한 여러가지 문제들은 물질 고유의 특성이기도 하지만 미세조직 조절이나 공정의 개선으로 상당부분 극복이 가능하기 때문에 지금까지 많은 연구가 이 분야에 집중되어 왔으며 또 좋은 성과를 얻고 있다. 특히, 고상소결공정으로 금속-산화물

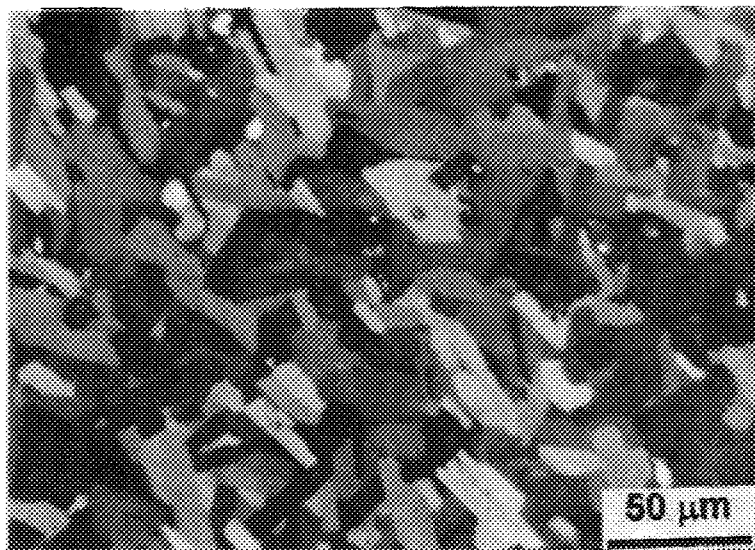


Fig. 1-1 Microstructure of sintered YBCO sample

의 복합 초전도체를 만들면 재료의 통전특성 및 기계적 성질을 향상시킬 수 있다.

#### 나. 용융공정 (Melt processing)

위에 언급한 바와 같이 초전도체의 임계전류밀도를 향상시키기 위해서는 입계의 면적을 최소한으로 줄이고 특히 전류가 흐르는 방향에 c 축이 놓이지 않게 하는 일이 중요하다. 용융공정은 이러한 관점에서 소결공정의 단점을 상당부분 개선할 수 있었다. 용융 공정은 초전도 재료를 일단 용융시켰다가 재결정 시키는 방법으로, 용융된 상태에서 온도구배를 주어 서서히 응고시키면 온도구배의 방향으로 단결정이 형성되는 현상을 이용한 것이다. Fig. 1-2의 상태도에서와 같이 123 초전도상을 포정반응 온도 이상의 온도로 올리면 (211 + 액상)의 영역으로 부분 용융되는데, 여기서부터 오랜 시간에 걸쳐 서냉하면 Fig. 1-3과 같이 입자크기가 크고 한 방향으로 배열된 조직을 얻을 수 있다.

이 방법을 사용하여 개선된 사항들은 크게 두가지로 볼 수 있다. 첫 번째로 입자들을 c축 방향으로 적층시켜 전류가 흐르는 방향에 고각 입계가 놓이지 않게 함으로써, 전자기적 성질의 이방성이나 짧은 coherence length로 인해 유발된 입계의 약점합 문제를 어느 정도 극복할 수 있었다. 두 번째, (211+액상)으로 부분 용융된 상태에서 다시 123가 형성되는 과정에서 미반응된 211 입자들이 123 결정립내에 포획된다. 이 211 입자들은 123의 미세조직을 향상시키며, 정확한 기구는 판명되지 않았지만 flux pinning에도 기여하여 임계전류밀도와 자기부상력에 유익한 것으로 알려져 있다. Figure 1-4는 용융공정으로 제조된 123의 미세조직을 나타내는 것으로 a,b-면 방향으로 길게 배열된 결정립과 그 내부에 포획된 211 입자들을 볼 수 있다.

이 방법은 Jin 등에 의해 용융집합공정(MTG: melt texture growth)라는 이름으로 처음 개발되었으며 [1], 그 이후에 여러가지로 변형되어 연구되었다. 서냉 시에 온도구배를 주면 MTG에서와 같이 한 방향으로 길게 자란 미세조직을 얻을 수 있지만, 온도구배 없이 서냉할 경우에는 결

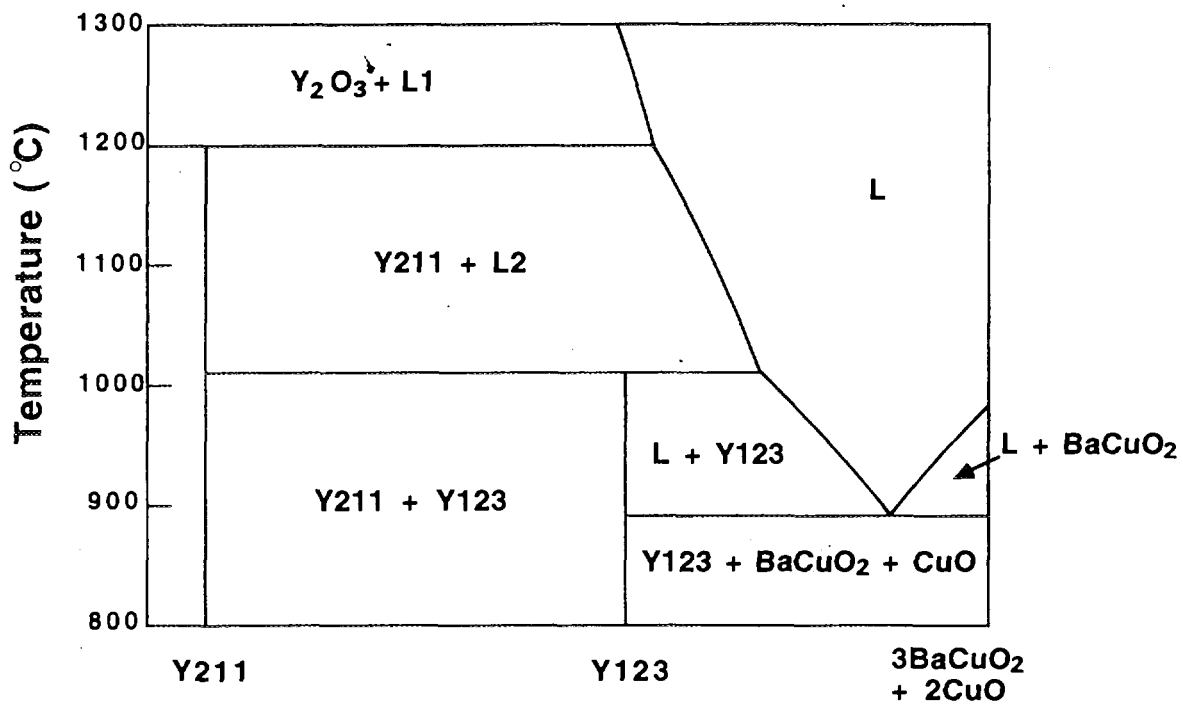


Fig. 1-2 Pseudo-binary phase diagram of YBCO system



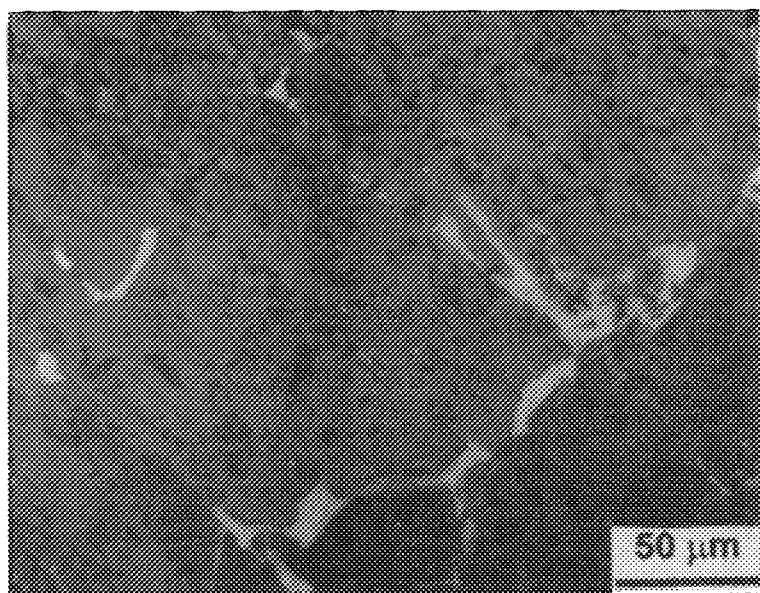


Fig. 1-3 Microstructure of melt-textured YBCO sample

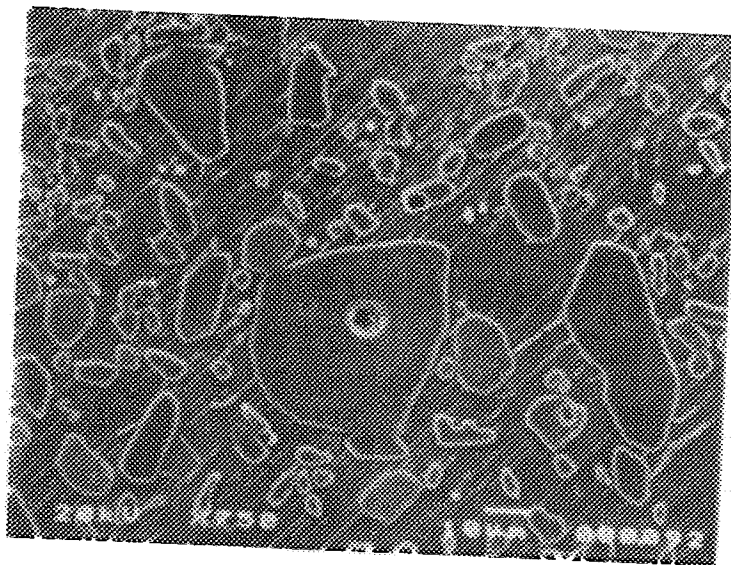


Fig. 1-4 Aligned 123 platelets and the trapped 211 inclusion

정의 방향성은 없으나 그 크기가 cm 단위에 이르는 큰 결정립들을 얻을 수 있다. 또 123 상을 1200 °C 이상의 ( $Y_2O_3$ +액상) 영역으로 용융시켜서  $Y_2O_3$  단계에서부터 211과 123의 형성을 제어하고자 하는 방법도 시도되었으며, 제 3의 원소를 첨가하여 211의 분포를 조절하려는 연구도 있었다. 이러한 방법들은 모두 123 결정립의 방향성을 향상시키고, 자장속박에 기여하는 211 입자들을 미세화, 균일화하기 위하여 비롯된 것이다.

#### 다. 종자를 사용한 결정성장법 (Seeded melt growth)

일반적으로 온도구배를 이용한 용융공정은 rod 형태의 초전도체 제조에 이용되고 자기부상 분야에 사용되는 덩어리형 초전도체는 온도구배 없는 상태에서 제조된다. 온도구배가 없는 상태에서 용융공정만을 이용하면 입자크기가 큰 다결정이 만들어지는데, 플라이휠 저장장치 등에 필수적인 강한 자기부상력을 얻기 위해서는 미세한 211 입자들이 균일하게 분포된 단결정을 제조하는 것이 목표가 된다. 종자결정성장법은 가장 간단하게 123 단결정을 제조하는 방법이다. 이 방법은 123 성형체위에 그보다 녹는점이 높은 결정을 종자로 올려놓고 용융공정에서와 같은 방법으로 열처리함으로써 종자의 결정 방위와 같은 방향을 갖는 123 단결정을 제조하는 것이다. 종자로서는 보통 123보다 녹는점이 높고 격자상수가 비슷한  $Sm123$ 나  $Nd123$  단결정이 사용된다. 123 성형체를 211+액상 상태로 용융시키더라도 종자는 용융되지 않고 남아 있다가, 이어서 서냉하거나 또는 undercooling 하는 과정에서 123가 종자로부터 핵생성되어 단결정으로 자라난다. 이렇게 자라난 단결정은 크기가 수 cm에 이르며 강력한 자기부상력을 나타낸다. Figure 1-5는 top seeded melt growth 방법으로 만든 단결정을 위에서 본 모습이다. 사각형 모양의 123 단결정이 성장된 모습을 보여준다. 이 방법에 의해 제조된 단결정의 물성은 용융공정에서와 마찬가지로 열처리온도나 조성, 종자결정을 123 성형체위에 올려 놓는 방법 등의 여러가지 공정 변수에 따라 좌우되며 현재 이에 대한 연구가 진행중이다.

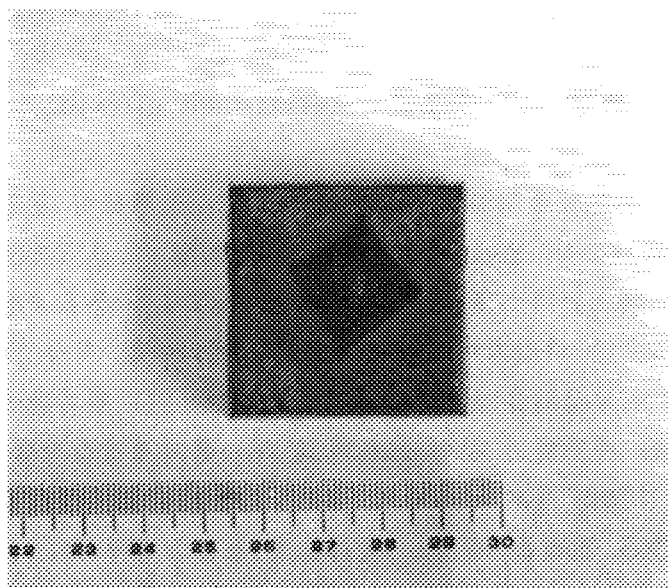


Fig. 1-5 Photo of the 123 crystal grown by the top seeded melt growth technique

## 라. 고온 초전도체의 부상특성

초전도온도 이하로 냉각된 초전도체를 영구자석 위에 올려 놓으면 초전도체가 부상한다. 이는 초전도체가 외부자장을 배척하는 Meissner 효과 때문이다. 외부자장이 고온 초전도체의 1차 자력한계( $H_{c1}$ )보다 작을 때에는 Meissner 효과에 의해 초전도체가 부상한다. 반면, 외부자장이 초전도체의 1차 자력한계( $H_{c1}$ )와 2차 자력한계( $H_{c2}$ ) 사이에 있으면 (영구자석은 자력은 대부분 이 구간에 속한다) 자력이 초전도체 안으로 침투하게 된다. 이 때 초전도체내에 이 자력선들을 속박하는 미세결함들이 존재하면 자력선을 초전도체 내에 포획할 수 있다. 용융법으로 제조한 초전도체와 같이 임계전류밀도가 높고 강력한 자력 속박성을 갖는 재료는 플럭스 피닝에 의해 초전도체 안에 외부자장을 포획한다. 이 경우의 초전도체의 부상력은 Meissner 효과에 의한 것이 아니라 포획된 플럭스에 기인한다. 플럭스 피닝에 의한 부상력은 Meissner 효과에 의한 부상력보다 상대적으로 크다. 또한 초전도체의 부상력은 포획된 자장의 크기와 외부자장, 즉 영구자석의 자력에 비례한다. Meissner 효과에 의한 부상력은 물체를 밀쳐내는 단순한 반발력인 반면 플럭스 피닝에 의한 부상력은 반발력과 인력의 두 성분으로 구성된다. Figure 1-6은 영구자석 밑에 매달린 Y-계 초전도체를 보여준다. 이 그림에서 보는 바와 같이 영구자석과 초전도체가 일정한 거리를 유지하며 서로 당기고 있다. 이는 초전도체내에 포획된 자력의 인력성분이 영구자석의 자력과 서로 작용하고 있기 때문이다. 초전도체 위에서 부상시킬 수 있는 무게를 증가 시키거나 회전체의 속도를 높이면 플라이휠에 저장할 수 있는 에너지도 많아진다. 또한 초전도체내에 포획된 인력성분으로 인해 회전체를 초전도체 위에서 안정적 위치에 고정시킬 수 있다.

Figure 1-7은 용융공정으로 제조한 초전도체와 영구자석 간의 거리에 대한 힘을 나타낸다. 자석과 초전도체와의 간격이 가까울수록 반발력이 증가함을 알 수 있다. 반대로 초전도체를 자석에서 멀리하게 되면 반발력은 작아지면서 상대적으로 인력이 증가하게 된다. 실험에 사용된 초전도체는 일방향성장법으로 성장시킨 단결정형 시료로 3500 G 외부자

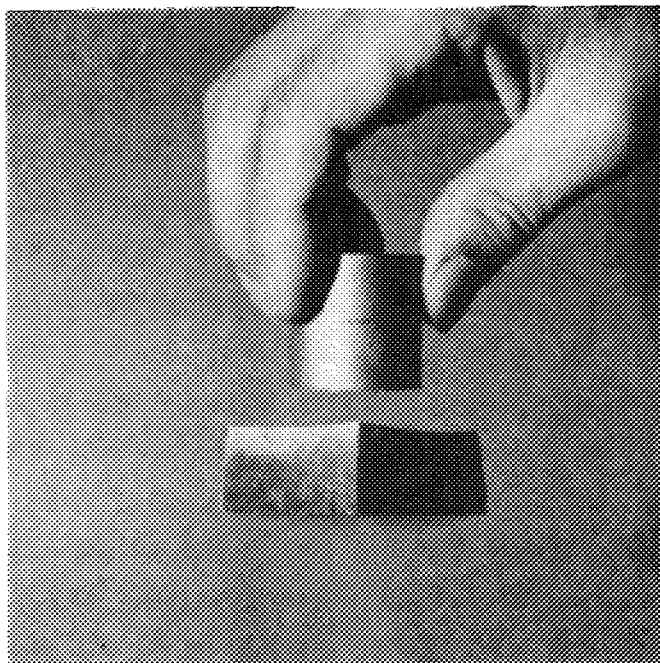


Fig. 1-6 Suspension of melt-textured 123 sample below a permanent magnet

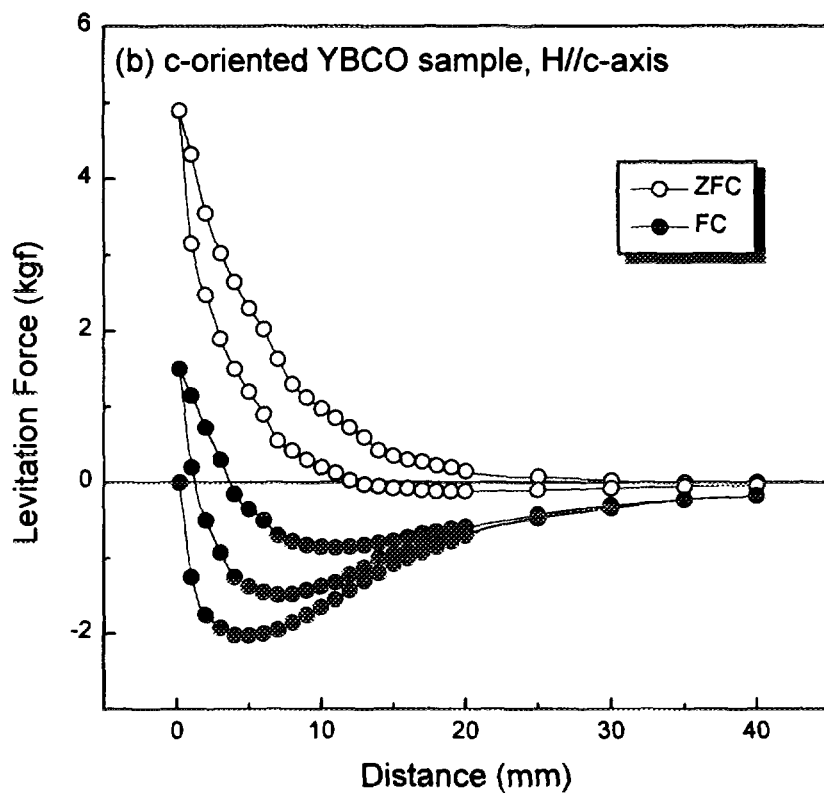


Fig. 1-7 Force-distance curve of the melt-textured YBCO sample

장에 대해 1 mm 간격에서 약 5 kg의 반발력 갖는다. 간단히 계산해서 100개 가량의 초전도체와 같은 수의 영구자석을 사용하면 약 1 mm 간격에서 500 Kgf 무게를 부상할 수 있다. 초전도체를 영구자석에 접촉하여 냉각시키면, 초전도체내에 많은 자력을 속박시킬 수 있게 되며, 따라서 큰 인력성분을 얻게 된다. 반면 초전도체를 외부자장이 없는 상태에서 냉각시키면 반발력은 큰 대신 인력성분은 작다. 이 두가지 현상을 적절히 잘 조화하면 초전도체 위에 다량의 무게를 안정적으로 회전시킬 수 있게 된다.

#### 마. 벌크 초전도체의 응용

##### (1) 자기차폐 (magnetic shielding)

초전도체는 외부자장을 차폐, 속박하는 효과가 있다 [2]. 속박정도는 초전도체의 임계전류밀도와 비례한다. 초전도 양자간섭기(SQUID : superconducting quantum interference device)와 같이 미세한 자력을 측정하는장비에는 자력을 차폐하는 기술이 필요하다. 인간의 신체부위에서 발생하는 자력은 대단히 미약하기 때문에 그것을 측정하기 위해서는 외부로 부터 오는 잡음신호를 차폐하여야 한다. 금속재보다는 초전도 재료를 이용하여 차폐하여야 완벽하게 외부자장을 차폐할 수 있으므로 미세한 자장을 탐지할 수 있다 [3,4]. BSCCO 초전도체를 이용하여 최초로 자기차폐가 성공적으로 시도되었다 [4]. 인체를 수용할 수 있는 크기(내경 65 cm, 길이 200 cm)의 실린더형 초전도 용기를 제작하여 측정한 결과 우수한 자기차폐성능을 보였다 [5]. 초전도체로 제작한 차폐용기는 SQUID를 이용한 neuromagnetic 측정에 사용될 수 있을 것으로 전망된다 [6].

##### (2) 초전도 영구자석 (Superconducting magnet)

용융법으로 제조된 초전도체는 flux pinning에 의해 외부에서 작용하는 자력을 속박할 수 있다. 영구자석위에 초전도체를 올려 놓고 77 K 까지 온도를 서서히 내리면 초전도체는 영구자석으로 부터 발생하는 자



력을 속박하게 된다. 이 현상은 초전도체가 자석이 될 수 있음을 의미한다. 초전도체의 임계전류밀도가 높을수록 속박되는 자력의 양은 커지므로 가능한한 임계전류밀도가 높은 초전도체를 만들면 강력한 bulk용 초전도체 자석을 제작할 수 있다. MPMG 공정으로 제조한 시편에 대해 측정된 결과 [7]에 의하면, 초전도체를 0.5 T의 자석위에 위치한 후 77K까지 냉각시킬 경우 초전도체의 중심부분에는 0.5 T의 자력이 속박되며 중심에서 외부로 갈수록 속박되는 자력의 양이 점진적으로 감소한다. 이는 영구자석에서 발생하는 자력의 분포가 균일하지 않아 이 자력분포에 대해 작용하는 flux pinning force가 초전도체내에서 상대적으로 불균일하게 형성되기 때문이다. Bulk 형 초전도체를 초전도 자석으로 사용하게 되면 초전도체를 선재로 제작할 필요가 없으므로 가공이 단순하다는 잇점이 있다. 용융법으로 제조된 초전도체를 자석으로 이용한 경우 77 K에서 1.35 T의 자력을 발생할 수 있다고 보고된 바 있다 [8]. 낮은 온도에서 작동할 경우에는 초전도체의 임계전류밀도가 상대적으로 높으므로 높은 자장을 발생시킬 수 있다. 예를들어, 용융법으로 제조한 Y-Ba-Cu-O 단결정의 경우 4.2 K에서 6 T 이상의 자력을 발생시킬 수 있다 [9]. Bulk 형 초전도 자석은 비자성체나 약자성체에 일정한 자력을 공급하는 MRI(magnetic resonance image)와 같은 장비에 이용될 수 있을 것이다.

### (3) 무접점 베어링 (Contactless bearing)

베어링은 회전축의 처짐을 방지하고 회전력의 손실을 최소화하고자 사용되는 기계부품이다. 일반적으로 사용되는 베어링은 회전축과 접촉하여 축을 지지하므로 접촉에 의한 에너지 손실이 있게 된다. 이러한 손실을 줄이기 위해 윤활재를 사용하거나 구름마찰을 이용하고 있다. 영구자석의 반발력을 이용하여 베어링을 만들면 접촉에 의한 마찰을 줄일 수 있으나 이 경우 회전자의 위치를 고정하기 위한 특수한 제어장치가 필요하다. 만일, 초전도체를 고정자로 사용하여 그 위에 회전자를 부상, 회전시킨다면 접촉에 의한 에너지 손실이 발생하지 않으므로 고속으로 회전자를 회전시킬 수 있다. 용융법으로 제조된 초전도체는

반발력과 인력을 동시에 보유하므로 회전자를 임의의 위치에 접촉 없이 고정시킬 수 있다. Bulk 형 초전도체를 이용한 베어링 시스템에 대한 연구들 [10-13]이 발표된 바 있으며 가능한 부상력을 증진시켜 많은 무게를 회전시키려는 노력이 진행 중이다. Figure 1-8은 한국원자력 연구소에서 개발한 초전도체 베어링 시스템의 개략도이다. 전자석의 극성을 연속적으로 변화시켜 줌으로서 영구자석을 포함한 회전축을 회전시키며 이 때 회전체의 위치를 고정하는 고정자로 초전도체를 사용한다. Figure 1-9는 초전도베어링의 실물 사진으로, 현재 공기중에서 약 73,500 RPM의 회전속도를 기록하였다 [13]. 베어링을 진공중에서 사용한다면 대기마찰에 의한 에너지 손실을 줄일 수 있으므로 회전속도를 증진시킬 수 있을 것이다.

#### (4) 전류단자 (Current lead)

의료기기로 상용화되고 있는 MRI(Magnetic Resonance Image Analyzer)에 사용되는 자석이나 실험용 초전도자석은 Nb<sub>3</sub>Ti나 Nb<sub>3</sub>Sn의 화합물 초전도선재를 solenoid 형태로 감아서 제작된다. 초전도자석을 가동하려면 외부에서 전류를 공급해 주어야 하는데, 소규모 실험용 solenoid는 30 A 정도의 전류를, MHD발전용 자석의 경우는 10000 A의 많은 전류를 공급하게 된다. 초전도자석을 가동하려면 초전도자석에 전류를 공급해야 하는데, 이 때 전류공급선으로 구리나 황동으로 제작한 전류단자를 사용한다. 이러한 금속재료의 단자들은 열전달이 빠를 뿐만 아니라 전류가 도선에 흐를 시 전류단자에 전기저항이 발생하므로 이곳을 통해 냉각계의 열이 외부로 방출된다. 냉매(액체헬륨)사용비와 냉각기 가동비가 초전도자석의 운용비중 상당한 비중을 차지함을 고려시 열방출의 원인이 되는 전류단자의 재료선택이나 설계가 중요하다. 세라믹 고온 초전도체를 전류단자로 사용하면 저항발생에 따른 열손실이 없으며 작은 단면적에 많은 전류를 흘릴 수 있다. Y-Ba-Cu-O 초전도체를 전류단자로 사용하려는 연구 [14-16]가 시도되었다. Dorri 등[14]은 자장을 이용하여 일방향 성장시킨 Y-Ba-Cu-O 초전도체를 전류단자로 사용하고자 제반특성을 측정하였다. 1 x 6 x 20

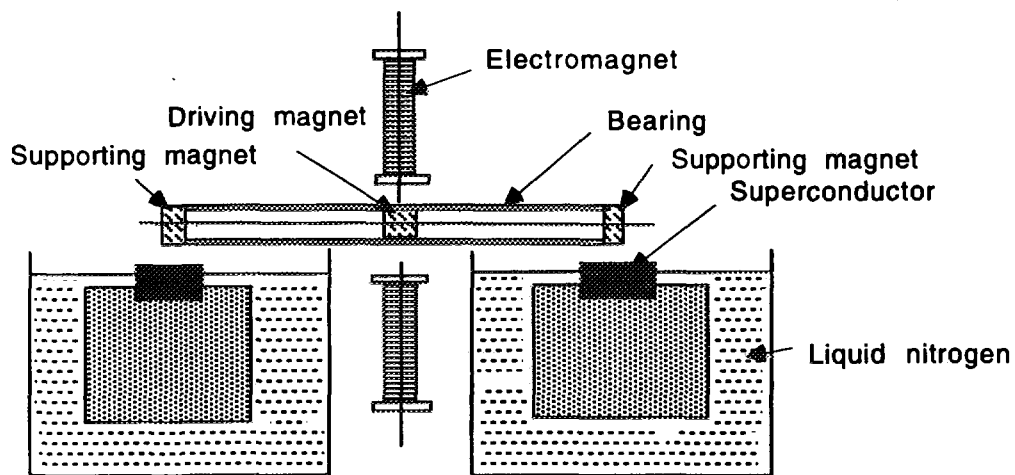


Fig. 1-8 Schematic of superconducting bearing system

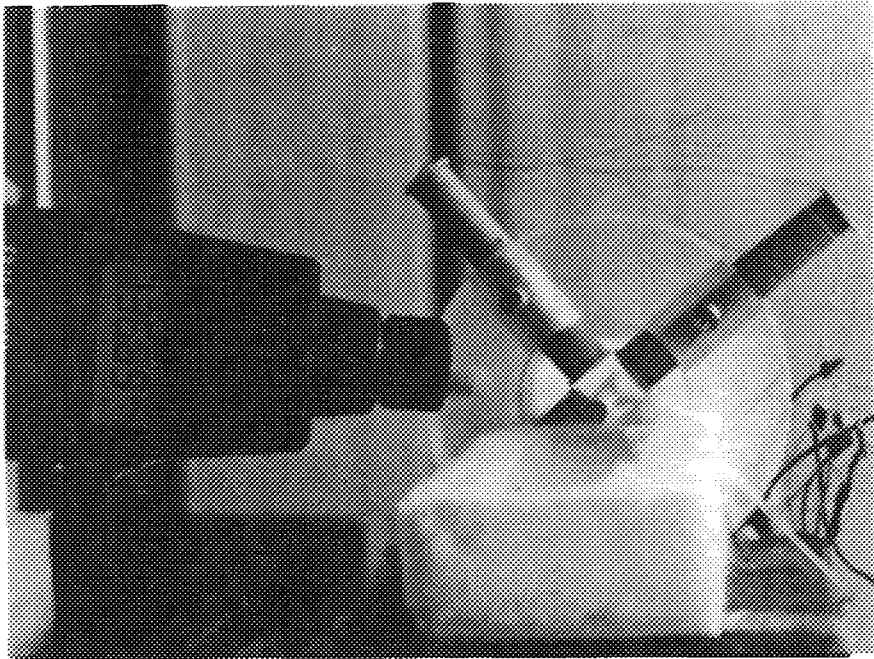


Fig. 1-9 Photo of superconducting bearing rotating at a speed of 75000 rpm

cm 크기 시편의 임계전류는 30 K, 0.1 T에서 380 A로 전류단자로의 응용 가능성이 입증되었다. 세라믹 초전도체는 초전도전이온도가 액체 질소온도 부근이므로 전류단자 전체를 초전도체로 제작하기 위해서는 또 다른 냉각장치가 필요하게 된다. 따라서 한 재질로 전체 전류단자를 만들기 보다는 상온에서 77K까지는 구리나 황동의 전도성 재질, 77K 이하에서 자석의 가동온도까지는 세라믹 초전도체를 사용하는 hybrid 형의 전류단자가 바람직하다. Argon National Lab.에서 구리선과 BSCCO를 이용하여 hybrid형 초전도 전류단자를 제작하였으며, 이 경우 1000 A 전류를 지속적으로 흘릴 수 있었으며 열손실은 기존의 전류단자에 비해 약 30 %정도 감소시킨 결과를 얻었다 [17].

#### (5) 플라이휠 에너지저장 (Fly wheel energy storage)

초전도를 이용하여 전력을 저장하는 방법에는 초전도 자석으로 구성된 폐쇄된 회로에 전류를 공급하여 저장한 후 원하는 시기에 저장된 전력을 외부로 추출하여 사용하는 SMES (superconducting magnetic energy storage)와 초전도체와 영구자석을 이용하여 원판체를 초전도체 위에서 회전시켜 에너지를 저장한 후 저장된 운동에너지를 다시 전력으로 변환시키는 플라이휠 에너지 저장장치가 있다. 초전도 자석을 이용하는 에너지 저장방식은 전력의 입출력이 빠르고 에너지 손실이 극히 적은 방식으로 기존의 NbTi 나 Nb<sub>3</sub>Sn 등의 저온초전도 선재를 이용한 솔레노이드 형식의 전자석으로부터 toroidal 형식의 초전도 자석을 이용하는 소형의 SMES 장치가 개발 시험되었다. 그러나 초전도 자석을 이용하는 에너지 저장은 대형장치에서 발생하는 고자장의 영향, 냉각설비의 비용 및 적합한 선재특성의 확보에 대한 어려움 때문에 대형장치 개발에 한계를 보이고 있으며 실용화에 많은 어려움이 예상되고 있다. 고온초전도 선재를 이용하는 경우 냉각비용을 어느 정도 절약할 수 있으며 적당한 온도를 선택하는 경우(20 K-30 K) 선재의 자기특성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 생각되며 따라서 대형화를 이룰 수도 있을 것으로 기대된다. 이에 비하여 플라이휠을 이용하는 에너지 저장장치는 현재 개발된 벌크형 재료가 이용가능한 수준이며 대형의 실용화 장치를 적은 용량의 장치

를 병렬 연결하는 방식으로 해결하는 것이 초전도 자석을 이용하는 경우보다 용이하기 때문에 실용화가 가능성이 높다고 예상되고 있다.

고온 초전도체를 이용한 플라이휠 에너지 저장장치는 초전도체위에 영구자석을 내장한 원판형 몸체를 회전시켜 에너지를 저장한 후 저장된 운동 에너지를 다시 전력으로 바꾸는 장치이다. Figure 1-10에서 보는 바와 같이, 플라이휠에너지 저장장치는 크게 3 부분으로 구성되어 있는데, 초전도체와 영구자석을 내장한 디스크로 구성되어 있는 베어링, 회전에 의해 운동 에너지를 발생시키는 회전체, 그리고 동력발생 및 플라이휠 회전을 담당하고 에너지 전환을 위한 모터와 발전기(generator)이다. 이외에도 진공, 냉각, 그리고 제어장치 등이 필요하다. 초전도체를 이용하여 에너지를 저장할 경우에는 1) 마찰에 의한 에너지 손실이 거의 없고 2) 임계온도 이하에서 자체 자장을 발생함으로서 외부 자장 침투를 억제하는 마이스너(Meissner)현상 및 영구자석을 플럭스를 속박하여 발생하는 플럭스 피닝에 의한 인력으로 인해 자기부상의 안정성(stiffness)이 향상되는 장점이 있다. 기존의 플라이휠 시스템은 영구자석 간의 반발력을 이용하여 회전체를 부상시키므로, 외부 자장 하에서 자석, 즉 회전자의 안정화를 위하여 특수한 제어장치가 반드시 필요하다. 이 경우 베어링에 의한 마찰을 어느 정도 줄일 수 있으나, 결과적으로 자석간의 마찰과 제어장치등에 의한 에너지 효율 저하로 인해 시간당 최소한 1 %, 즉 하루에 저장된 에너지의 약 25 % 이상이 손실된다. 반면에 고온초전도체의 경우 저장된 에너지의 손실은 시간당 약 0.1 %, 즉 하루에 약 2 % 에 지나지 않는다. 특히 고온 초전도체의 경우 임계 자기장이 10(77 K)-100(4 K) Telsa 에 이르므로 보다 광범위한 외부 자기장하에서도 응용이 가능하다.

#### (가) 플라이휠의 응용

잉여 전력을 저장하기 위한 에너지 저장장치가 성공적으로 실용화 되기 위해서는 대규모 에너지 저장능력, 기존의 송전 설비와의 호환성, 저렴한 비용, 환경 오염 방지, 그리고 높은 내구성 등을 갖추어야만 한다. 표 1은 현재 실용 가능하거나 또는 개발 중에 있는 여러 가지 전기 에너지

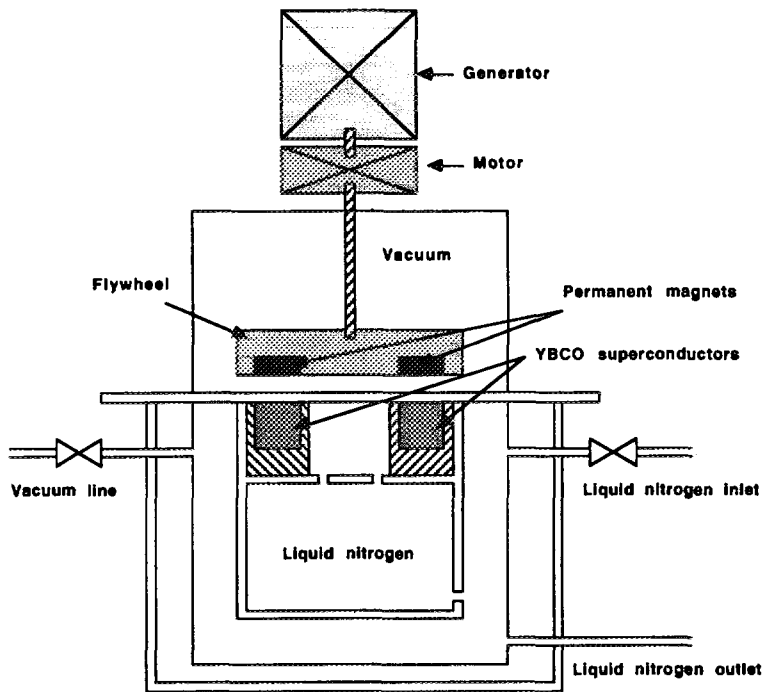


Fig. 1-10 Schematic of a flywheel energy storage system using high- $T_c$  superconductor

	<b>Flywheel Energy Storage</b>	<b>Batteries</b>	<b>Pumped Hydro</b>	<b>Comp- ressed Air/Gas</b>	<b>Micro- SMES</b>	<b>SMES</b>	<b>Com- bustion Turbine</b>
Efficiency	~90%	~70%	~60%	<50%	~90%	~90%	~50%
Energy	high	Medium	high	high	very low	high	N/A
Modular	yes	Yes	no	no	yes	no	>30MW
Cycle Life	unlimite	x100	x1000	x1000	unlimite	unlimite	x1000
Charging Time	minutes	Hours	hours	hours	minutes	hours	medium
Site Availability	very high	Medium	low	low	high	very low	medium
Stored Energy Measurement	excellent	Poor	excellent	excellent	excellent	excellent	N/A
Construction Time	weeks	Months	years	years	weeks	years	months
Environmental Impact	benign	Large	very large	very large	benign	very large	large
Accident Consequence	low	Medium	high	medium	low	high	medium
Environmental Controls	none	Significan t	some	some	none	none	some
Thermal Requirements	LN2	Elevated	none	high	LHe	LHe	high
Availability	under develop- ment	Now	now Geo limited	now Geo limited	under develop- ment	under develop- ment	now

Table 1-1. Comparison of the various energy storage systems.



지 저장방법과 그들의 장,단점을 요약하였다. Table 1-1에서 보는 바와 같이 초전도체를 이용한 플라이휠 장치는 전기 발전 비용 절감, 에너지의 효율적인 저장, 그리고 환경오염의 최소화를 통한, 새로운 발전소의 건설이나 비상 전력 공급을 위한 설비를 줄일 수 있다. 이외에도 플라이휠을 에너지 저장장치에 응용할 경우 여러 가지 장점들이 있다. 예를 들면, 1) 응용범위가 광범위 하며 목적에 따라 용량과 규모를 조절할 수 있다. 2) 에너지 입출력의 양과 시간을 자유롭게 조절할 수 있다. 3) 장소설정에 제한이 없으므로 에너지를 필요로 하는 장소에 자유롭게 설치할 수 있다. 4) 에너지밀도가 다른 시스템에 비해 상대적으로 높다. 이러한 장점들을 활용함으로써 플라이휠 에너지 저장장치는 Table 1-2에서 보는 바와 같이, 여러 분야에서 응용될 수 있다. 또한 전철의 전력저장, 컴퓨터에의 안정된 전류공급, 대용량설비 (핵융합 tokamak등)에의 순간적 전력공급, 그리고 대규모의 잉여전력 저장등에도 사용될 수 있다.

#### (나) 각국의 연구동향

선진각국에서는 용융공정 초전도체를 이용하여 소규모 플라이휠의 설계, 제작 및 성능실험을 진행중이거나 완성하였고, 제 2 단계 목표로서 실용화를 위한 보다 큰 규모의 설계 및 제작에 대한 연구를 진행중이다. 일본 초전도 공학 연구소에서는 알루미늄으로 제작된 직경 30 cm의 회전부를 33개의 초전도체로 약 1 cm 부상시킨 후 분당 3600회의 속도로 회전시켜서 100 wh의 전력을 저장하는데 성공하였다 [18]. 직경 3 cm, 중량 500 kg의 원반을 회전시킴으로서 10 kwh의 전력을 안정하게 저장할 수 있을 것으로 예상하고 있다. 일본 시코크 전력회사와 미쓰비시 전기에서는 직경 6.45 m, 무게 225 t의 고합금 금속과 직경 6.7 m, 무게 103 톤의 탄소섬유강화 플라스틱을 이용하여 각각 8 Mwh의 저장능력을 가진 플라이휠을 설계중에 있다. 이 경우 모든 손실을 고려할 때 예상되는 에너지 효율은 하루동안 84 %가 가능할 것으로 예측되었다.

미국에서는 현재 Commonwealth 전기와 알콘연구소에서 2 - 5 Kwh의 전력 저장능력을 가진 초기단계의 플라이휠을 개발중에 있으며 1997년 까지 1 - 5 Mwh 용량의 에너지 저장장치를 제작, 시험할 목표로

에너지의 입출력 주기	유지시간	응용분야
비상시	장시간	디젤엔진의 비상 가동시 건물의 비상전원
각종 실험시	단시간	핵융합 실험 등의 순간적인 전력원
1 - 2 회/일	수시간 - 수십시간	양수발전 저장의 대체
수 - 수십회/일	수분 - 수시간	전기로, 밀링기계
수십 - 수백회/일	수분 - 수십분	전기 자동차
수십 - 수백회/일	수십초 - 수분	전기 자동차 또는 자동차의 전원
계속 사용	단기간	엔진, 압축기

Table 1-2. Usage of the flywheel energy storage system.

연구가 진행중이다 [19]. 텍사스대학 초전도 연구팀에서는 플라이휠의 자기부상력과 안정성(stiffness)을 향상시키기 위해 2개의 초전도 플라이휠을 회전체의 상하단부에 설치하였다. 상단부의 플라이휠에서는 초전도체와 영구자석사이에 인력이 작용하고 하단부에서는 척력이 작용하도록 설계함으로서 자기부상력을 배가 시켰다. 설계 제작된 플라이휠은  $7 \times 10^{-3}$  torr의 진공에서 19 kg의 회전체를 2000 rpm속도로 회전시킨 결과 시간당 에너지 손실은 5 % 미만인 것으로 보고되었다. 현재 에너지 효율을 향상시키고 저장에너지의 용량을 증가시키기 위한 연구가 진행중이다.

독일 원자력연구소(KFK)에서는 용융공정으로 제조된 덩어리형 고온 초전도체와 디스크형의 영구자석을 사용하여  $1 \times 10^{-5}$  mbar의 진공에서  $1.6 \times 10^{-9}$ 의 마찰계수를 나타내며, 40 Hertz의 회전수에서 시간당 0.36 %의 에너지가 손실되는 플라이휠을 제작하였다 [20]. 또한 플라이휠 초기실험으로서 19 x 30 cm의 회전체를 15000 rpm으로 회전시켜 3.8 Wh의 전력을 저장하는데 성공하였으며, 현재 직경 20 cm, 무게 10 kg의 회전체를 50000 rpm의 속도로 회전시켜 총 에너지 용량 300 Wh, 출력 10 KVA의 2 차 시제품을 제작하였다. 현재는 Kg 당 100Wh의 에너지저장 밀도를 가지며 총 저장능력이 900 Wh 출력 10 KVA 급의 플라이휠 개발을 다음 목표로 연구가 진행중이다. 이들 연구자들의 개발방향은 무게 3 ton의 CFC 플라이휠 4개로 구성된 4,500 rpm으로 회전시켜 0.5 MWh/10MW 급의 저장장치를 개발한 후 이 단위 시스템 10개를 병렬 연계하여 총 저장용량이 5 MWh 이고 출력이 100 MW 급인 에너지 저장 시스템을 개발하는 것이다.

국내에서도 플라이휠의 효율과 저장용량을 증가시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 원자력 연구소 초전도연구팀에서는 초전도 베어링을 제작하여 공기중에서 수만 rpm의 회전속도를 기록하였다 (Fig. 1-11 참조). 또한, 지름 3.5 cm 두께 2.5 cm의 초전도체를 제작하여 수 kg의 알루미늄 회전체를 부상하는데 성공하였다. 현재 직경 30 cm 이상의 알루미늄 회전 디스크를 진공에서 회전시킬 수 있는 초기단계 플라이휠 장치를 설계하여 제작 중이며 2 단계 목표로서 100 kg 이상의 회전체를 이용한 플라이휠 장치의 설계와 개발을 추진하고 있다.



Fig. 1-11 Photo of flywheel energy storage system made by KAERI

## 2. 고자력 Y-Ba-Cu-O 초전도체 제조

고온 산화물초전도체를 응용하기 위해 많은 연구들이 수행되어 왔지만, 낮은 임계전류밀도와 빈약한 기계적성질로 인하여 실제로 산화물 초전도체를 응용하기에는 많은 문제점이 있다. Y-Ba-Cu-O 초전도체의 전기적, 기계적성질은 재료의 미세조직에 따라 민감하게 의존하므로 재료의 제조공정개선 및 균질한 원료의 선택이 무엇보다 중요하다. 초전도체의 영향을 주는 중요한 인자로 조성의 불균질성과 입계에 존재하는 액상을 들 수 있는데, 이들은 분말의 혼합이나 원료조성의 선택과정에서 야기될 수 있는 문제들로 적절한 공정관리를 통하여 개선될 수 있다. 반면 Y-Ba-Cu-O 초전도체 고유의 특성인 전류의 이방성과 열처리중 발생하는 미세균열과 같은 결함은 초전도 입자를 일방향으로 배열할 수 있는 공정의 개발이나 열처리 기술의 개선을 통하여 해결될 문제점이다. 최근에 보고된 제조공정중 팔목할 만한 방법들은 액상을 이용한 공정들로는 Melt-Texture-Growth (MTG) [1], Melt-Powder-Melt-Growth (MPMG) [21]와 Liquid-Phase-Processing (LPP) [22]이 있는데, 이들 공정의 공통점은 포정반응을 통해 초전도 입자의 일방향 배열을 유도한 점이다. 이와같이 초전도 입자들을 전류가 많이 흐를 수 있는 방향 (c 축)으로 배열하면, 약 수만  $A/cm^2$ 의 많은 전류를 흘릴 수 있게 된다. 이 결과들은 일반적인 고상반응법으로 제조한 Y-Ba-Cu-O 다결정 시편의  $J_c$  값인 수백내지 천  $A/cm^2$ 과 비교하면 대단히 높은 수치임을 알 수 있다. 그러나 이 공정으로 선재를 제작하기에는 많은 문제점이 있다. 또한 세라믹 초전도체가 갖는 단점인 취약한 기계적성질로 인하여 초전도체를 응용하기 위해서는 이를 향상시키는 노력이 요구된다.

자장하에서의 초전도체의 임계전류밀도와 기계적 성질을 향상하고자 초전도체에 제 2 상물질을 첨가하는 연구들이 활발히 진행 중이며, 첨가되는 물질은 금속이나 산화물들이 사용된다. 초전도체에 이 물질을 첨가

할시의 고려하여야 할 점은 첨가되는 물질과 초전도체간의 반응이 없어야 하며, 가능한 첨가물질을 제 2 상형태로 초전도 기지내에 미세하게 분산시켜야 한다는 점이다. 초전도체의 특성을 향상시키기 위한 연구나 새로운 초전도를 합성하기 위한 연구들을 통한 결과에 의하면, 특별한 경우를 제외하고는 대부분의 첨가물질들은 고상반응시 초전도상과 반응하여 초전도성을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 반면 포정반응을 포함한 액상공정을 이용할 시에는 첨가물질을 초전도상과 반응 없이 초전도 기지내에 미세하게 분산시킬 수 있다. 대표적인 첨가물질은  $Y_2BaCuO_5$  [23],  $BaSnO_3$  [24,25],  $BaTiO_3$  [26,27],  $BaCeO_3$  [28]와  $PtO_2$  [29,30]를 들 수 있는데, 첨가물이 초전도 기지내에 미세하게 분산되면 초전도체의 임계전류특성 및 제반성질을 향상시킨다. 특히분산된 제 2 상 입자들은 자장하에서도 고임계전류밀도를 유지할 수 있도록 하여 주는 flux pinning center의 농도를 증가시킬 수 있다.

가.  $CeO_2$  첨가에 따른  $BaCeO_3$  생성과 Y-Ba-Cu-O의 미세조직에 미치는 영향

초전도체의 전류밀도는 그 물질의 제조공정에 따라 달라지며, 이는 열처리조건에 따라 얻어지는 미세조직이 달라지기 때문이다. 예를 들어, 초전도입자들이 전류가 흐르는 방위로 일정하게 배열되면 초전도체의 전류밀도가 상승한다. 이는 초전도 전류흐름의 방해물로 작용하는 저각입계의 형성이 억제되기 때문으로, 수 Tesla의 고자장하에서도 수만  $A/cm^2$ 의 임계전류밀도를 얻을 수 있다 [1,21,22]. 초전도입자의 방향성배열과 더불어 초전도체에 제 2 상입자들을 미세분산시켜 초전도/비초전도의 복합체를 만들면 전류밀도가 향상된다. 제 2상입자들이 초전도기지내에 미세분산되면 제 2상/초전도기지의 계면 [23]이나 제 2 상입자 주변에 형성되는 결함들[31]이 flux pinning center로 작용하기 때문에 초전도체의 전류밀도가 상승한다.

본 실험실에서는 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 전류특성과 기계적 강도를

향상시킬 목적으로 다양한 산화물을 첨가하는 실험을 수행하여 왔는데 [32], 이 실험결과에 의하면,  $\text{CeO}_2$ 가 매우 효과적이었다.  $\text{CeO}_2$ 를 첨가하여 고상반응법으로 초전도체를 제조하면 재료의 초전도 전이온도가 감소하나 [32,33], 액상공정을 적용하면 다시 초전도성을 회복한다 [34,35]. 이는 액상공정중  $\text{CeO}_2$ 가  $\text{BaCeO}_3$ 를 형성하면서 초전도상으로부터 분리되기 때문이다. 또한  $\text{CeO}_2$ 를 첨가하면 초전도체의 임계전류밀도가 향상된다. 약 1%  $\text{CeO}_2$ 를 첨가시 시료의 임계전류밀도는 15000 A/cm<sup>2</sup>으로 순수 Y-Ba-Cu-O의 2 배가 된다 [36]. 본 연구에서는  $\text{CeO}_2$  첨가에 따른 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 미세조직변화를 연구하였다.  $\text{CeO}_2$  첨가에 따른 소결조직과 용융공정조직 변화, 특히 211 입자크기 변화에 대한 조사를 통해 균일한 미세조직을 얻을 수 있는 제조조건을 확립하였다.

#### (1) 실험방법

99.9%의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ 와 CuO 분말을 사용하여 일반적인 고상반응법으로 초전도 분말을 제조하였다. 분말들을 ball-milling 공정으로 혼합한 후 공기중 920 °C에서 24 시간 하소하였다. 하소한 분말은 알루미나 mortar와 pestle로 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 200 mesh까지 채질하여 그 이상 크기가 되는 분말을 분리하였다. 211 분말도 고상반응법으로 제조하였으며 940 °C에서 24 시간 하소 후 공기중에서 냉각하였다. 주사전자 현미경관찰 결과에 의하면, 생성된 2-1-1 분말의 크기는 약 1 마이크론이었다. 이렇게 제조한 압분체는 공기중 950 °C에서 24시간 소결 후 공냉하였다. 2-1-1 분말도 agglomeration을 제거하기 위하여 채질하였다. 채질한 1-2-3 분말과 2-1-1 분말, 또는  $\text{CeO}_2$ 를 적당한 무게비로 혼합한 후, 300 MPa로 일축 압축하여 성형체로 만들고, 다시 정수압으로 가압하여 원판형으로 만들었다. 성형체는 공기중 950 °C에서 소결하였다. Figure. 1-12에 제시한 용융 열처리 공정으로 초전도 입자들이 일방향으로 성장된 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 액체질소중에서 냉각시켜 정방정 구조를 그대로 유지하게 한 다음, 다시 산

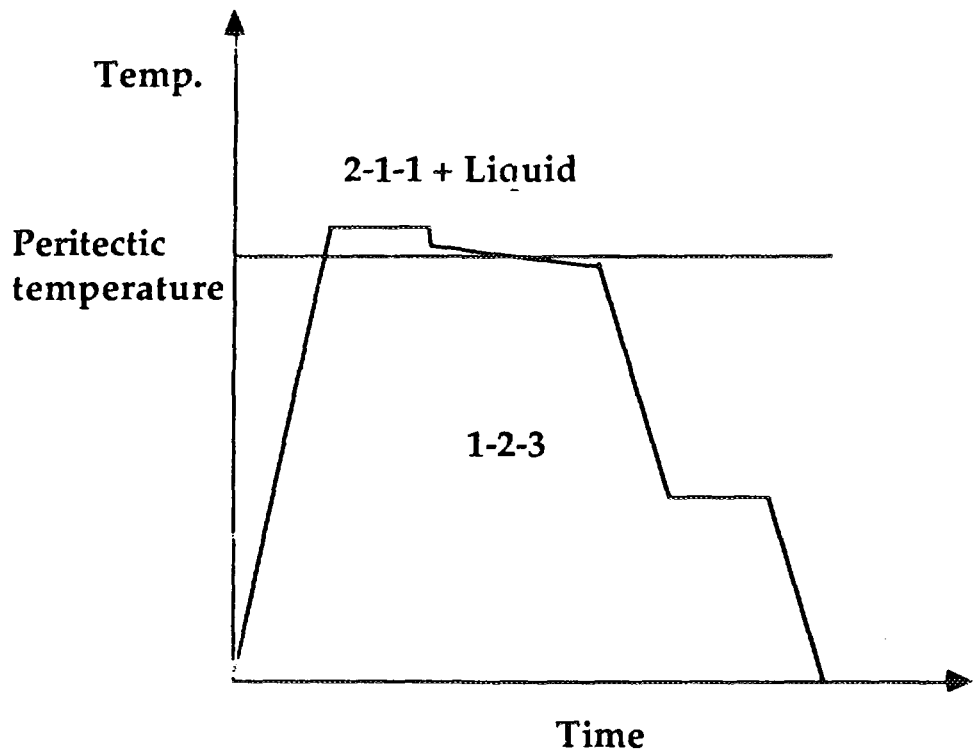


Fig. 1-12 Schematic of applied melt texture growth process



소분위기 중에서 열처리하여 사방정 구조로 변태시켰다. 이 때의 열처리는 공기중 450 °C에서 진행하였으며 산소확산 경로를 단계적으로 관찰하기 위하여 열처리 시간을 달리하였다. 미세조직은 0.05 마이크론까지 미세 연마와 화학에칭을 거친 단면에 대하여 편광광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

## (2) 실험결과

### (가) DSC 곡선분석

첨가된  $\text{CeO}_2$  와 초전도체와의 반응과정을 알아 보고자 3 종류의 분말 혼합체, 123 분말, 5 wt. %  $\text{CeO}_2$  첨가분말과 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  와 20 wt.% 211 첨가분말에 대하여 DSC (Differential scanning calorimetry) 분석을 하였다. Figure 1-13은 공기중에서 측정한 각분말에 대한 DSC 곡선이다. 시료 (a) 에서는 920 °C 와 1010 °C 에서 peak가 관찰된다. 저온에서 관찰되는 peak는 강도가 낮은 반면 고온에서의 peak는 매우 강하다. 고온에서의 peak은 123상의 211과  $\text{BaCuO}_2$ 로의 incongruent 용융에 의한 것이나 저온 peak의 원인은 확실치 않다. 그 원인으로두가지 가능성을 생각할 수 있는데, 첫번째는 미반응된 원료분말들이 서로 반응하여 123 상이 생성되는 경우이고, 또 다른 하나는 국부적인 eutectic melting에 의해  $\text{CuO}$  와  $\text{BaCuO}_2$ 의 생성되는 경우이다. 반면, 시료 (b) 와 (c)에서도 유사한 온도에서 각각 두 peak가 관찰되나 저온에서 관찰되는 peak는 그 강도가 시료 (a) 에 비하여 상대적으로 강하다. Peak가 나타나는 온도도 930 °C로 시료 (a) 의 것보다 10 °C 높다. 이 흡열반응은 첨가된  $\text{CeO}_2$ 와 123 상과의 반응에 의한 액상생성 때문인 것으로 추정된다. 고온에서 관찰되는 peak의 경우는 모든 시편에서 그 위치나 peak 강도가 거의 동일하다. 이 peak들은 시료 (a)에서와 마찬가지로 123 의 incongruent melting에 의한 것으로 판단된다. DSC 측정결과로부터,  $\text{CeO}_2$  첨가에 따라 930 °C에서 123 상과의 반응이 있음을 알 수 있었다. 그러나  $\text{CeO}_2$  첨가가 계의 peritectic reaction에는 그다지 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

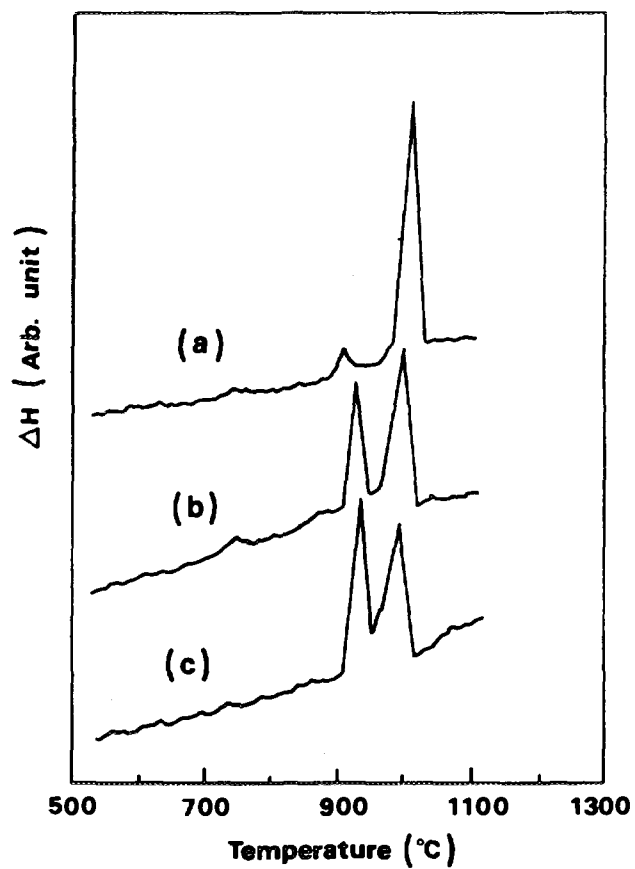


Fig. 1-13 Differential scanning calorimetry curve of calcined 123 powder mixed with (c) no addition, (b) 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  and (c) (5 wt.%  $\text{CeO}_2$  + 20 wt.% 211) addition.

#### (나) 미세조직

DSC 결과를 이해하기 위하여 위의 하소분말로 부터 제조된 소결시편에 대하여 미세조직을 조사하였다. Figure 1-14는 (a) 123 시편, (b) 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  첨가시편과 (c) (5 wt.%  $\text{CeO}_2$  + 15 wt.% 211) 첨가시편의 미세조직이다. 이 미세조직은 공기중 950 °C에서 24시간 소결 후 다시 공기중, 450 °C에서 24 시간 열처리한 시편에 대해 얻은 것이다. 즉 이 미세조직은 사방정 123에 대한 것이다. 시료 (a)는 전형적인 사방정 결정의 미세조직으로, 판상형 결정립내부에 상전이에 의한 쌍정들이 발달된 모습을 보인다. 이 조직에서 다른 제 2 상 입자들은 관찰되지 않는다.

반면, 시료 (b)와 (c)에서는 123 결정입계 주변에 액상이 관찰되는데, 이는 첨가한  $\text{CeO}_2$ 와 123 상의 반응에 의하여 생성된 것으로 추정된다. 이와 더불어, 액상 주변에 수 마이크로 크기의 미세한 제 2 상 입자들이 관찰된다. 생성상을 분석하고자 각 시편에 대하여 주사전자 현미경검사를 실시하였다. 대표적으로 (a) 123 시편과 (b) 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  첨가시편의 미세조직을 Fig. 1-15 에 나타내었다. 시료 (a)에서는 판상의 1-2-3 결정들과 그 내부에 정방정-사방정 상전이나 냉각시의 열충격에 의한 미세균열이 관찰된다. 반면 시료 (b)에서는 액상과 더불어 주변에 다량의 미세한 제 2 상들이 관찰된다. EDS(Energy dispersive x-ray spectroscopy) 검사에 따르면, 미세조직에서 밝고 각진 입자들은  $\text{BaCeO}_3$ , 둥글고 어두운 입자들은 211이다.  $\text{BaCeO}_3$  입자들중 어떤 것들은  $\text{CuO}$ 내부에 위치하는데, 이는  $\text{CuO}$  생성이  $\text{CeO}_2$ 와 123의 반응에 의한 것임을 의미한다.

#### (다) X-선 분석

각시료들에서  $\text{CeO}_2$  첨가에 의해 생성된 상들을 확인하고 그 부피분율을 알고자 (a) 123 시편, (b) 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  첨가시편과 (c) (5 wt.%  $\text{CeO}_2$  + 10 wt.% 211) 첨가시편에 대하여 분말 x-선 회절검사를 하였고, 그 결과가 Fig. 1-16이다. 시료 (a)의 회절선은 단상의 사방정상의 회절선이나 (b)와 (c)의 회절선에서는 123 회절선과 더불어 211과  $\text{BaCeO}_3$

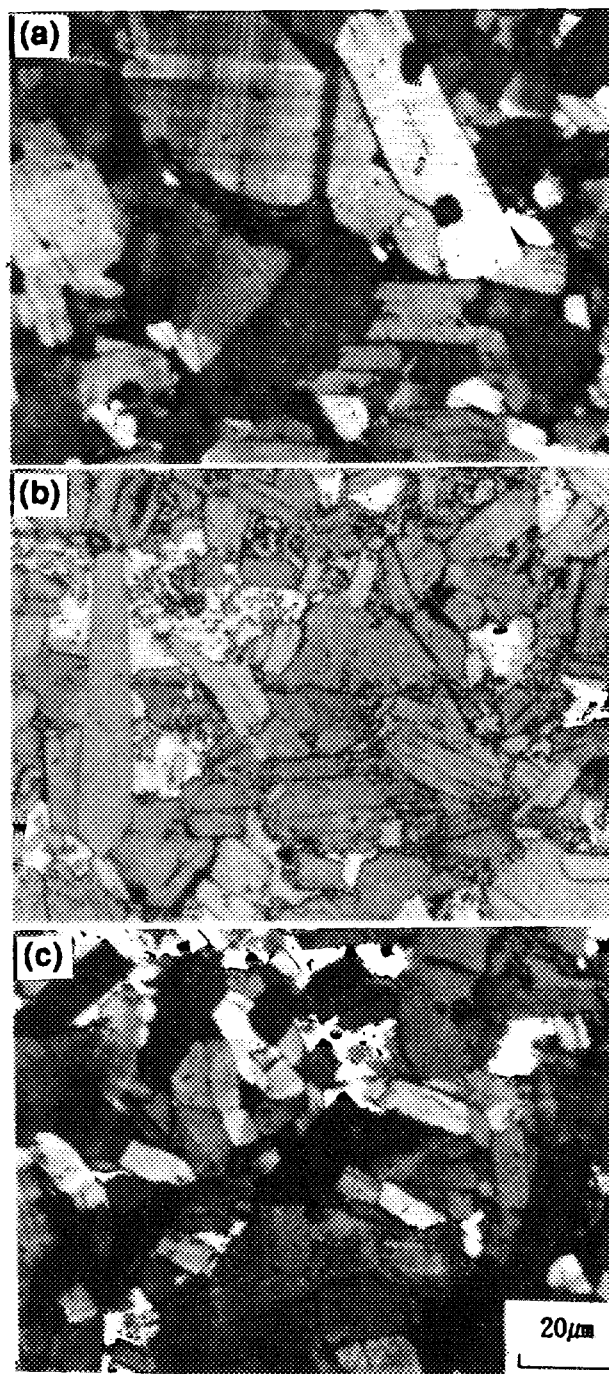


Fig. 1-14 Optical micrographs for a polished surface of a sintered sample with (a) no addition, (b) 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  and (c) (5 wt.%  $\text{CeO}_2$  + 15 wt.% 211) addition. Note the decomposition of 123 phase into liquid phase and second phase in the vicinity of grain junction due to the reaction of  $\text{CeO}_2$  with the 123 phase.

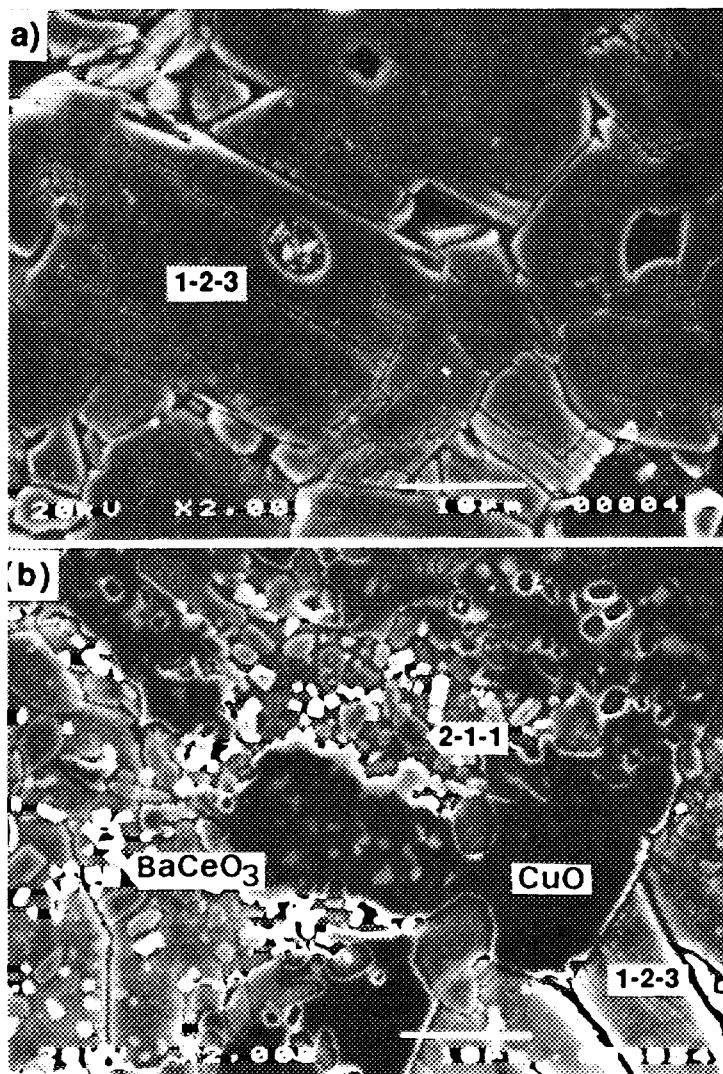


Fig. 1-15 SEM micrographs of (a) undoped 123 sample and (b) 5 wt.%  $\text{CeO}_2$ -added sample showing the formation of second particles and liquid phase as a result of  $\text{CeO}_2$  addition.

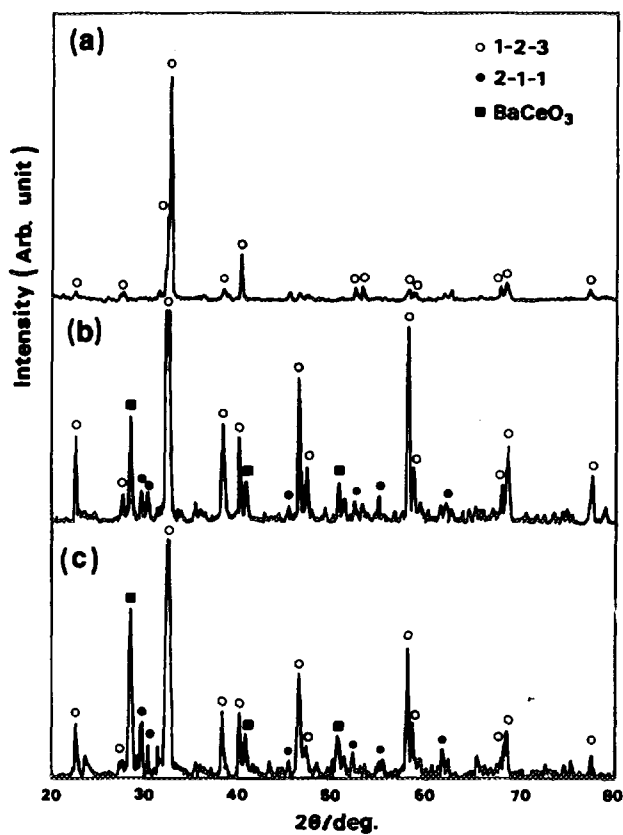


Fig. 1-16 Powder X-ray diffraction pattern of a sintered 123 sample with (a) no addition, (b) 5 wt.% CeO<sub>2</sub> and (c) (5 wt.% CeO<sub>2</sub> and 10 wt.% 211) addition showing the formation of 211 due to the reaction of CeO<sub>2</sub> with a 123 phase.

과 CuO의 회절선이 관찰된다. 시료 (b)에서 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 생성된 211과 BaCeO<sub>3</sub>의 123에 대한 상대적인 부피분율은 각각 10 %와 6 %이었다. 즉 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 적당량의 제 2 상들이 생성된다. 시료 (c)의 경우에도 211 회절선강도가 시료 (b)에 비하여 상대적으로 높은 것을 제외하고는 별다른 차이가 없다. 이는 초기분말에 인위적으로 211을 10 % 첨가했기 때문이다. 이상의 미세조직 검사로 부터, CeO<sub>2</sub>와 123 상과의 반응에 의해 BaCeO<sub>3</sub>가 생성되고 이 반응에 의한 국부적 조성변화에 의해 211과 CuO 액상의 생성됨을 알 수 있었다.

각 시료에 대한 저항이 제로가 되는 온도 (T<sub>c</sub>)를 4 단자법으로 측정하였으며 그 결과를 Table 1-3에 나타냈다. 순수한 123 시편의 T<sub>c</sub>는 90 K인 반면에 CeO<sub>2</sub>와 211을 첨가한 경우 211첨가함량에 따라 T<sub>c</sub>가 감소한다. 예를 들어, 5 wt.% 211첨가의 경우는 T<sub>c</sub>가 87 K인 반면, 20 wt.% 211 첨가의 경우는 77 K까지 제로저항이 얻어지지 않는다. 첨가물의 함량에 따른 T<sub>c</sub>의 감소는 Figs. 1-14 와 1-15 에서 관찰된 바와 같이, CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 123 초전도상 입계에 생성된 CuO와 제 2 상들이 결정립간의 전자의 흐름을 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

#### (라) 용융집합조직

용융공정후의 미세조직에 대한 CeO<sub>2</sub> 첨가영향을 알아보기로 하자 CeO<sub>2</sub> 함량을 5 wt.%로 고정하고 211 함량을 변화시켜 시편을 용융공정으로 제조한 후 각 시료에 대한 미세조직을 검사하였다. 이 실험에서의 관심은 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 포정반응 후 123상에 포획되는 211 입자들의 크기가 달라지나 하는 점이다. 왜냐하면 211 입자를 미세화시키면 초전도체의 전류밀도를 향상시킬 수 있기 때문이다. Figure 1-17은 (a) CeO<sub>2</sub> 첨가없이 211 만 20 wt.% 첨가한 시편과 (b) 5 wt.% CeO<sub>2</sub>와 20 wt.% 211을 첨가하여 용융공정으로 열처리한 시편의 미세조직이다. 두 경우 모두 123 결정들이 큰 크기로 잘 발달되어 있으며 결정내부에는 211 입자들이 포획되어 있다. CeO<sub>2</sub> 첨가없이 제조한 시편은 포획된 211 입자들의 크기가 매우 조대하다. 입도분포가 1 마이크로에서 22 마이크로로 넓은 분포를 가지며 평균입도가 8 마이크로이다. 이는 일반적

$\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ content (wt. %)	Undoped	5	10	15	20
$T_c$ (K)	90	87	86	80	...

Table 1-3. Supeconducting transition temperature vs 211 content of the sintered 123 samples with 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  addition.



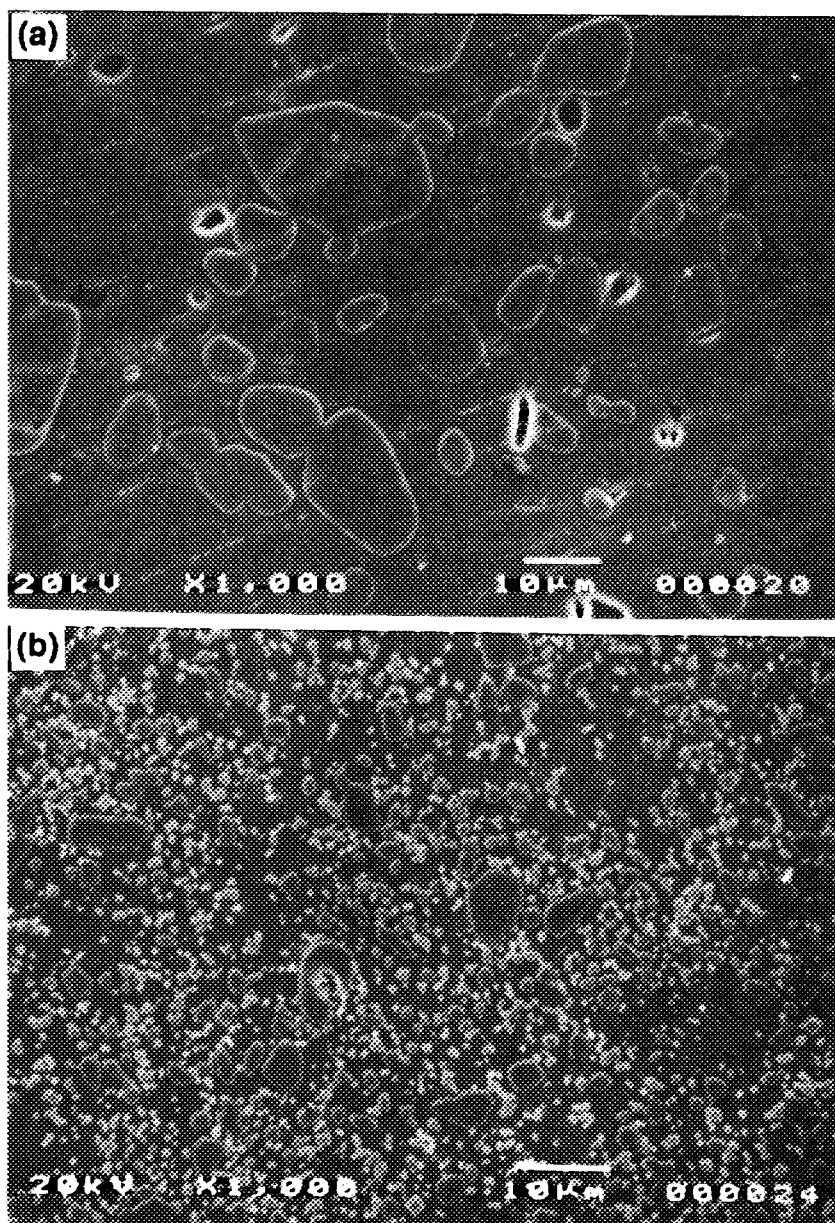


Fig. 1-17 SEM micrograph for the etched surface in 1 % HCl solution of the 123 sample melt-textured with (a) 20 wt.% 211 without  $\text{CeO}_2$  and (b) (5 wt.%  $\text{CeO}_2$  + 20 wt.% 211) addition. Note the homogeneous distribution of fine particles in sample (b) due to the addition of  $\text{CeO}_2$ .

인 용융공정에서 보고된 것과 비슷한 값이다 [37]. 입자형태는 둥근모양이며 어떤입자들은 서로 접촉하여 성장한 모습을 보이기도 한다. 반면에  $\text{CeO}_2$  를 첨가하여 제조한 시편의 경우는 매우 미세한 211 입자들이 123 결정내에 포획된다. 이 시편에서 211 입도분포는 1 마이크로론에서 8 마이크로론이고 평균입자크기는 1.75 마이크로론이었다. 이 미세조직에는 211 입자와 더불어 또다른 미세입자들이 관찰되는데, 이들은  $\text{BaCeO}_3$  입자들로 앞의 고상소결한 시편에서 이미 관찰되었던 것이다. 주목할만한 점은 용융공정후에도 이 입자들의 크기가 고상소결시와 마찬가지로 매우 미세하다는 점이다. 이 점에 대해서는 입자미세화 기구의 고찰에서 다시 자세히 언급될 것이다. 211 함량에 따른 평균 211 입도를 Table 1-4에 나타내었다. 용융공정후 123 결정내에 포획되는 211 입자들의 크기는 첨가되는 211 함량에 비례할 수 있다, 이는 211 입자들이 기존에 존재하는 211 입자들위에서 성장하기 때문이다 [38]. 그러나 Table. 1-4에서 알 수 있듯이, 본 실험결과에 의하면, 첨가된 211 함량과 123결정에 포획되는 211 입자의 크기는 서로 무관하다. 단지  $\text{CeO}_2$  첨가시편에서 211 첨가량과 관계없이 211 입자들이 서로 비슷한 크기로 미세화될 뿐이다. 따라서 본 연구에서 관찰된 211 미세화는 단순히  $\text{CeO}_2$  첨가에 기인한 것으로 판단된다.

#### (마) 초전도 전이온도

Table 1-5에 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  와 211 을 첨가하여 용융공정으로 제조한 시료의  $T_c$ 를 나타냈다. 순수한 123 시료의  $T_c$ 는 90 K로 고상소결한 123 시료의 값과 같다.  $\text{CeO}_2$  와 211을 첨가한 시료의 경우에는  $T_c$ 가 약간 감소하나  $\text{CeO}_2$ 를 첨가하여 고상소결로 제조한 시료에서 얻은 값과 비교하면 감소정도는 미약하다. 예를들어, 5 wt.%  $\text{CeO}_2$  와 20 wt.% 211을 첨가한 시편에서도  $T_c$ 가 89 K로 순수 123 시료의 값과 거의 유사하다. 이는 첨가물에의해 초전도결정이 손상되거나 생성된 제 2 상들이 초전도결정입계에 존재하지 않고 초전도상과 분리되어 초전도 결정내에 독립적으로 존재하기 때문으로 사료된다.

Amount of additive			
CeO <sub>2</sub> (wt. %)	Y <sub>2</sub> Ba <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> O <sub>5</sub> (wt. %)	Particle size of Y <sub>2</sub> Ba <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> O <sub>5</sub> (μm)	Particle size of BaCeO <sub>3</sub> (μm)
5	0	...	1.15
5	5	1.95	0.95
5	10	1.85	1.10
5	15	2.00	1.00
5	20	1.75	1.05
0	20	8.00	...

Table 1-4. Average particle size of 211 and BaCeO<sub>3</sub> in melt-textured YBCO with 5 wt.% CeO<sub>2</sub> and various amount of 211.

$\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ content (wt. %)	Undoped	5	10	15	20
$T_c$ (K)	90	88	88	86	89

Table 1-5. Superconducting transition temperature vs 211 content of the melt-textured 123 samples.

### (3) 고 찰

Y-Ba-Cu-O 의 용융공정은 211 상과 액상 (Ba-Cu-O)이 반응하여 123 초전도상을 생성하는 포정반응을 포함하고 있다. 소결한 123 소결체를 이 계의 포정온도인 1000 °C이상으로 가열하면 123 상이 211 과 액상으로 분해되며, 다시 123 상이 안정한 온도영역으로 서서히 냉각하면 집합조직이 발달된 123 상 초전도체가 얻어진다. 포정반응시 123 상이 생성되려면 211 이 액상에 용해되어야 하며 [39], 액상에서의 211 입자의 성장이나 분해속도에 따라 미세조직이 달라질 수 있다.

고상소결과 용융공정의 미세조직 분석으로 부터 3 종류의 211 이 존재함을 알 수 있었는데, (1) 분말혼합시 외부로 부터 첨가되는 211(첨가 211), (2) 첨가된  $\text{CeO}_2$  와 123 상과의 반응부산물로서 생성되는 211 (반응 211)과 (3) 시료의 용융시 123 상이 211과 액상으로 분해될 때 생성되는 211 (분해 211)이다. 첨가물이 없는 순수 123 의 경우에는 분해 211만이,  $\text{CeO}_2$  만을 첨가한 경우는 분해 211과 반응 211, 211과  $\text{CeO}_2$ 를 동시에 첨가한 경우는 3가지 모두가 생성된다. 211입자의 미세화 기구를 고려할 때, 첨가한 211과 반응 211의 초기 입자크기가 중요할 것이다.

왜냐하면 123 상이 211과 액상으로 분해될 때 기존에 존재하는 이들 211에서 분해 211이 생성될 수 있기 때문이다. 방향성용고 Y-Ba-Cu-O 의 결과 [38]에 의하면, 123 분말에 211을 첨가할 경우 최종적으로 얻어지는 211의 입도가 감소되며 그 정도는 첨가량과 비례했다. 또한 Er211을 1-2-3상에 첨가한 실험에서는 123 상이 분해될 때 첨가한 Er211입자위에서 Y211이 성장함이 관찰되었다 [40]. 이는 123 상이 211과 액상으로 분해될 때 외부에서 첨가된 211이 incongruent melting 으로 생성되는 211의 heterogeneous 핵생성 자리로 작용했음을 의미한다. 그러나, 이 때 얻어지는 211 입자의 크기는  $\text{PtO}_2$ 와 같은 제 2 상 물질을 첨가하여 얻어지는 211입도 [29,30]에 비해 상대적으로 조대하다. Figure 1-17(a)에서 관찰된 바와 같이, 첨가되는 211의 초기 입도가 매우 작더라도  $\text{CeO}_2$ 가 첨가되지 않은 시편에서는 211 입자성장이 쉽게 일어나 최종적인 211 입자는 조대해진다. 즉, 분해 211에 대한 핵생성을 촉진하고자 외부에서 미세한 211을 첨가하더라도 액상에서 성장하는

211의 성장거동을 제어하는 인자, 입자성장 억제 혹은 211 형상변화요인이 없다면 211의 성장이 억제되지 않는다.

인위적으로 첨가되는 211과 더불어, 첨가한  $\text{CeO}_2$ 와 123 상과 반응에 의해 미세한 211이 생성된다. 이때 생성되는 반응 211 역시도 123 상이 211과 액상으로 분해될 때 211의 핵생성 자리로 작용할 수 있다. 그러나, 이 반응 211의 부피분율은 123 전체 부피에 대해 약 10 %로 매우 적다. 또한 이들 역시도 액상 중에서 성장하게 되므로 첨가 211과 마찬가지로 쉽게 성장하게 될 것이다. 따라서 211 입자 미세화에 미치는 역할은 그다지 크지 않은 것으로 추정된다. 결국, 211 미세화에 미치는  $\text{CeO}_2$ 의 역할에 관심이 모아진다. 123 상이 211으로 분해될 때 대부분의 211 상이 생성되고 이 211의 특성이 123 생성 포정반응과 이 때 포획되는 모든 211 입자의 입도에도 영향을 줄 것이다.  $\text{CeO}_2$  첨가로 인한 211의 미세화의 원인은 2 가지로, (1)  $\text{CeO}_2$  첨가로 생성된  $\text{BaCeO}_3$ 가 211의 핵생성자리로 작용하는 경우와 (2) 211 입자의 성장거동에 영향을 주는 경우이다. 만약  $\text{CeO}_2$  첨가로 생성된  $\text{BaCeO}_3$ 가 211의 핵생성 자리로 작용한다면 미세조직상에서 그 흔적을 찾을 수 있을 것이다. 이 경우  $\text{BaCeO}_3$  입자들이 211과 서로 접촉하고 있거나 성장한 211 입자내부에  $\text{BaCeO}_3$  입자가 포함될 것이다. 예를 들어  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 이물질을 123 분말과 혼합하여 용융 공정 열처리를 하면 123 입자들이 이  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자에서 성장한다 [41]. 이 경우 성장한 123 결정의 중앙부에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자가 위치한다. Figure 1-18 은 211과  $\text{BaCeO}_3$  입자의 분포와 성장양상을 잘 보여 주는 미세조직으로 어둡고 둥근 입자들이 211 이고 밝고 각진 입자들이  $\text{BaCeO}_3$  이다. Figure 에서 알 수 있듯이, 이 두 입자들은 서로 독립적으로 성장한 것 같으며 서로 접촉하고 있는 입자들은 관찰되지 않는다. 따라서  $\text{BaCeO}_3$  입자가 211의 핵생성 자리로 작용한 것 같지는 않다.

앞의 DSC 결과에서 알 수 있었듯이, 첨가된  $\text{CeO}_2$  는 123 와 반응하여  $\text{BaCeO}_3$ 를 형성하고 부생성물로  $\text{CuO}$ 와 211이 생성된다. 만약, 123가 211과 액상으로 분해되는 고온에서  $\text{BaCeO}_3$ 가 분해되어 액상에 녹는다면 이는 액상의 화학 포텐셜을 변화시킬 수 있고, 이는 211의 성장

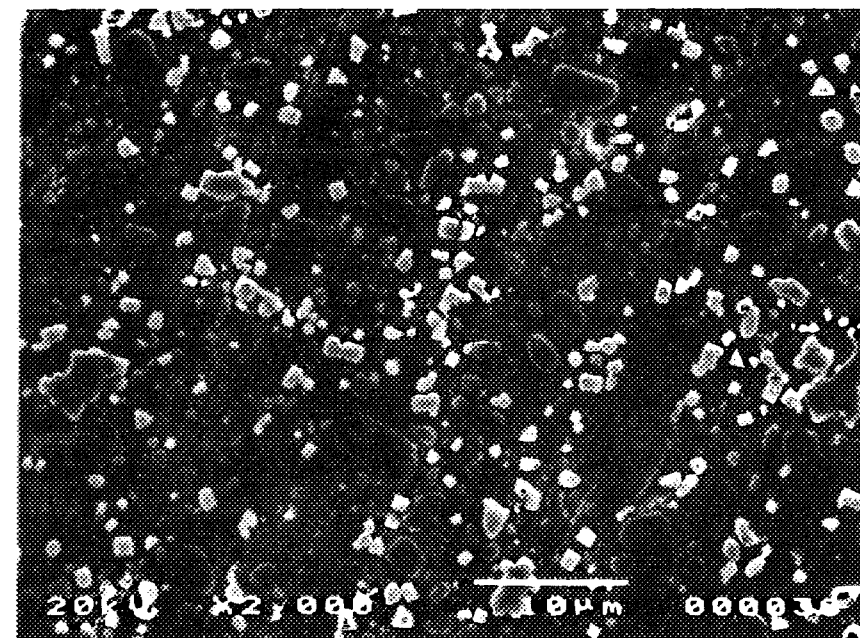


Fig. 1-18 SEM micrographs of the 123 sample melt-textured with 5 wt.% CeO<sub>2</sub> and 15 wt.% 211. The bright phase of an angular shape is BaCeO<sub>3</sub> and the dark and round phase is 211.

거동에 영향을 줄 수 있다. 이를 확인하고자 123 와 123/CeO<sub>2</sub> 혼합분말을 1040 °C에서 30 분간 유지 후 액체질소에서 급냉하였다. 이 때의 미세조직은 액상과 211으로 구성되는데, Fig. 1-19에서 알 수 있듯이, 첨가물이 없는 경우에는 매우 조대하며 판상형의 211 입자들이 성장한다. 그 크기는 약 두께가 10 마이크론, 길이가 30-50 마이크론이다. 반면에 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 시편에서는 매우 이방성이 심한 침상형 211 입자들이 성장한다. 어떤 경우에는 CeO<sub>2</sub> 를 첨가해도 211 입자의 형상변화 없이 그 크기만 감소시킨다는 보고[36]가 있는데, 이는 아마 본 연구와 제조공정이 서로 다르기 때문에 발생한 차이로 생각된다. 본 실험에서 관찰된 211입자형상의 변화로부터 CeO<sub>2</sub> 첨가가 211입자의 계면 에너지를 바꾸거나 211을 둘러 쌓고 있는 액상의 조성변화를 유발함을 알 수 있다. 이를 확인하고자 급냉한 시편에 대한 X-선회절분석을 실시하였으며 그 결과가 Fig. 1-20이다. 123시편과 123/CeO<sub>2</sub> 시편 모두 완전히 211과 액상으로 분해되었다. 특이할 만한 점은 BaCeO<sub>3</sub>가 분해되지 않고 이온도에서 안정하게 존재한다는 점이다. 액상중으로 BaCeO<sub>3</sub> 분해는 관찰되지 않지만 소량의 Ce이 액상중에 용해될 가능성을 완전히 배제할 수 없다. 왜냐하면 BaCeO<sub>3</sub> 의 입자 성장이 일어나기 위해서는 액상으로 원소들의 이동이 있어야 되고 이 과정에서 액상의 화학 포텐셜이 영향을 받을 수 있기 때문이다.

#### 나. 용융공정으로 제조한 Y-Ba-Cu-O 결정의 임계전류밀도

용융공정의 특징은 (1) 초전도 결정이 전류가 흐르는 방향으로 배열되며[1,21,22], (2) flux pinning center로 작용할 수 있는 비초전도물질인 211 입자들이 초전도 결정내에 포획되고 [23] (3) 이 211 입자 주변에 저각입계형태의 결정입계가 형성된다는 점이다 [1]. 211이나 저각입계 같은 결정학적 결함들은 123 시료를 산소분위기에서 열처리할 때 산소 원자들의 확산경로로 작용할 수 있다 [42-44]. 그러나 용융공정으로 제조한 초전도체의 결함밀도는 고상소결로 제작한 시료의 경우(고각입계, 개기공, [45,46])과 비교하면 상대적으로 적다. 이렇듯 낮은 결함밀도로



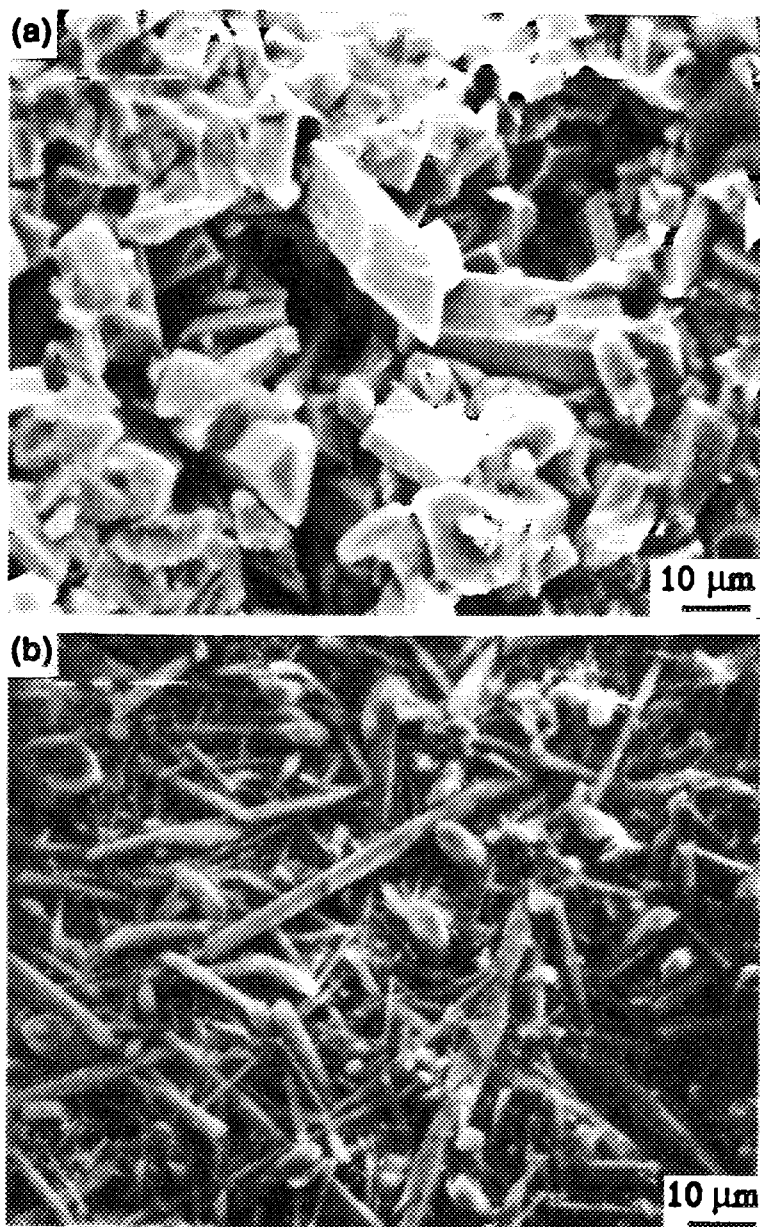


Fig. 1-19 SEM microstructure of a quenched 123 sample with (a) no addition and (b) 5 wt.% CeO<sub>2</sub> addition. Note the morphology change of 211 as result of CeO<sub>2</sub> addition.

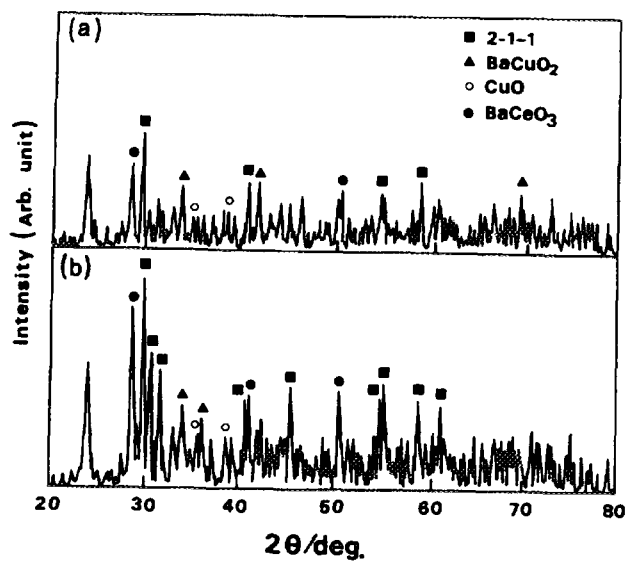


Fig. 1-20 Powder X-ray diffraction pattern of a sample with (a) 5 wt.% CeO<sub>2</sub> and (c) (5 wt.% CeO<sub>2</sub> + 10 wt.% 211) addition quenched into a liquid nitrogen bath after holding at 1040 °C for 30 min.

인하여 산소원자들이 초전도체내로 확산하기 어렵다.

CuO flux를 이용하여 제조한 123 단결정에 대한 자화특성연구 [47]에 의하면, 초전도상태에서 작용자장에 대한 강력한 flux pinning 효과가 관찰되며, 이는 자화특성곡선에서 비정상 peak로 나타난다. 이 현상은 211을 첨가하여 용융공정으로 제조 시편에서도 관찰되나 이 경우 그 정도는 매우 미약하다 [48]. 첨가물이 없는 순수 123 결정은 장시간 산소열처리를 할 경우에도 이 비정상 자화특성은 제거되지 않는다 [47-49]. 이는 211 같은 제 2 상 입자들이 산소확산의 경로를 제공함으로써 시료 내의 산소농도를 균일하게 하여 주지만, 결함이 적은 경우에는 산소확산이 용이하지 않았음을 의미한다. 본 연구에서는 초전도내의 산소결핍과 자화특성의 관계를 이해하고자 하였다. 용융공정으로 제조된 123 초전도 결정에 대한 자화특성을 관찰하였고, 이 결과를 산소확산과 관련된 미세조직과 관련하여 설명하였다. 또한 측정된 자화곡선으로 부터 초전도체에 흐르는 임계전류밀도 값을 자장변화에 대해 구하였다.

#### (1) 실험방법

본 실험에서 사용된 123 분말은 SSC사 것으로 입도가 2-3 마이크론의 단상 123 초전도분말이다. 이 분말을 300 MPa로 일축 압축하여 성형체로 만든 다음, 다시 정수압으로 가압하여 원판형으로 만들었다. 성형체는 공기중 950 °C에서 소결하였다. 이 후 다시 시편을 용융공정(MTG: Melt-texture growth)으로 열처리하여 초전도 입자들이 일방향으로 성장된 시편을 제조하였다. 이 때 시편의 substrate로 (001) MgO단결정을 사용하였다. 이는 MgO가 초전도체와 반응하지 않을 뿐 만 아니라, 기공이 없는 치밀체이기 때문에 열처리 중 액상이 substrate 쪽으로 빠져 나가서 생기는 조성변화가 없기 때문이다. 시편은 1040 °C까지 1 시간에 가열한 후, 이 온도에서 약 30분간 유지 후, 3 °C/h의 냉각속도로 980 °C까지 냉각하였다. 제조된 시편은 액체질소중에서 냉각시켜 정방정 구조를 그대로 유지하게 한 다음, 산소분위기 중에서 열처리하여 사방정 구조로 변태시켰다. 이 때 시편은 산소를 흘려 주면서 450 °C에서 72 시간동안 유지하였다.

Fig. 1-21은 (a) 다결정 123 분말과 (b) 용융공정으로 제조한 단결정형 123 domain 의 XRD pattern 이다. 다결정 분말 회절선과 달리, 용융공정으로 제조한 단결정형 123 회절선에서는 (001) 회절선만이 나타난다. 이는 이 단결정형 시료가 c-축으로 잘 성장되었음을 의미한다. 용융공정으로 얻어진 123 domain (크기 : 2.75 x 2.75 x 0.8 mm)에 대해 20 K 에서 77 K 까지 온도를 변화시키면서 VSM(Vibration sample magnetometer)를 사용하여 자화특성을 측정하였다. 미세조직은 0.05 마이크로까지 미세 연마한 후 화학에칭된 단면에 대하여 편광 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다.

## (2) 연구결과 및 고찰

### (가) 온도에 따른 자화곡선

Figure 1-22은 용융공정으로 제조한 단결정형 123 domain의 온도 (77K, 60K, 40K, 20K) 에 따른 자화특성곡선이다. 이 자화곡선들은 자장을 123 domain의 c-축에 평행하게 작용하여 얻어진 것이다. 왜냐하면 비정상 자화특성은 이 방위에서 두드러진다는 보고 [49]가 있어 왔기 때문이다. 산소원자들을 123 시료내로 확산시키기 위한 산소 열처리 시간은 시편내에 존재하는 결함량에 따라 달라지지만, 일반적으로 용융공정으로 제조된 결정에 대한 산소열처리 시간은 최소한 수백시간이 요구된다 [47-49]. 본 실험에서는 산소를 흘려 주면서 450 °C에서 72 시간동안 열처리 했는데, 이는 산소 열처리 시간으로 충분한 것은 아니다. 즉 인위적으로 시편내에 적당량의 산소결핍을 만들어 주기 위함이었다. 77 K에서 측정된 자화특성을 살펴 보면,  $\Delta M = (M^+ - M^-)$  이 자장이 증가함에 따라 0.25 T까지 감소하다 다시 증가하여 1 T에서 최대치를 나타낸다. 이와같이 자장에 대해 어떤 특정 자장치에서 최대치를 보이는 현상은 대단히 독특한 현상이다. 일반적인 자화특성곡선에서는 자장이 증가할수록  $\Delta M$  이 단순히 감소한다. 이러한 형태의 자화특성곡선은 Daeumling등에 의하여 처음 보고되었다 [47]. 이들은 이 자화특성곡선이 결정내 산소가 결핍되기 때문에 나타난다고 주장하였다. 본 실험

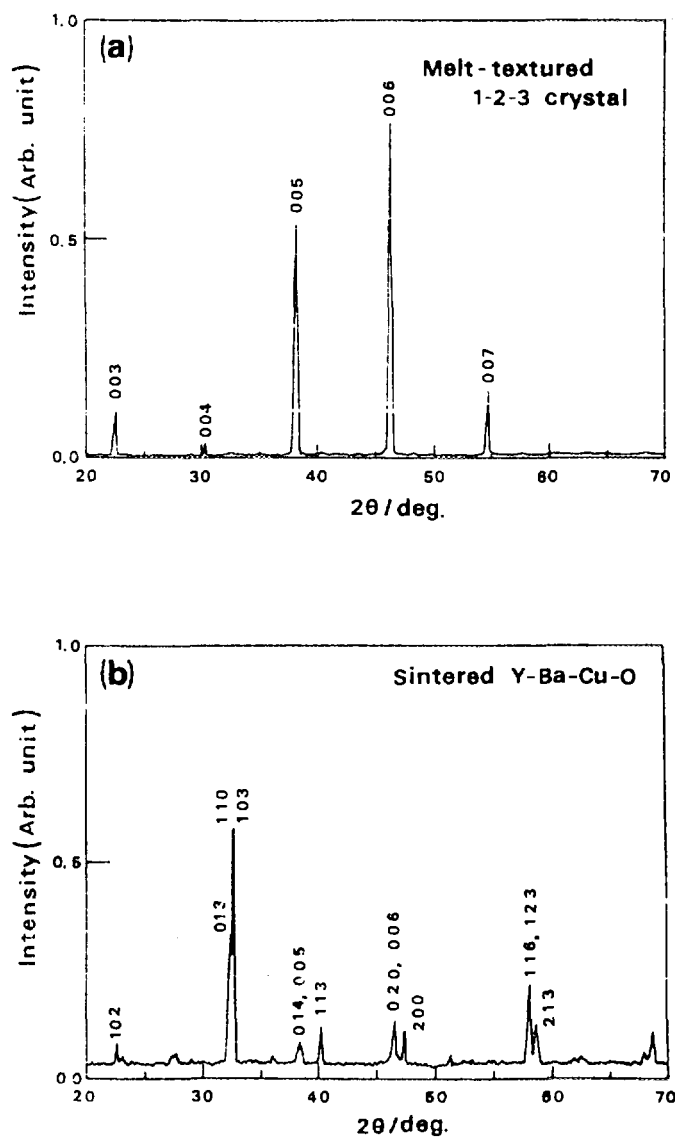


Fig. 1-21 X-ray diffraction pattern of (a) melt-textured Y-Ba-Cu-O and (b) conventionally sintered Y-Ba-Cu-O showing the c-axis orientation in the pattern (a).

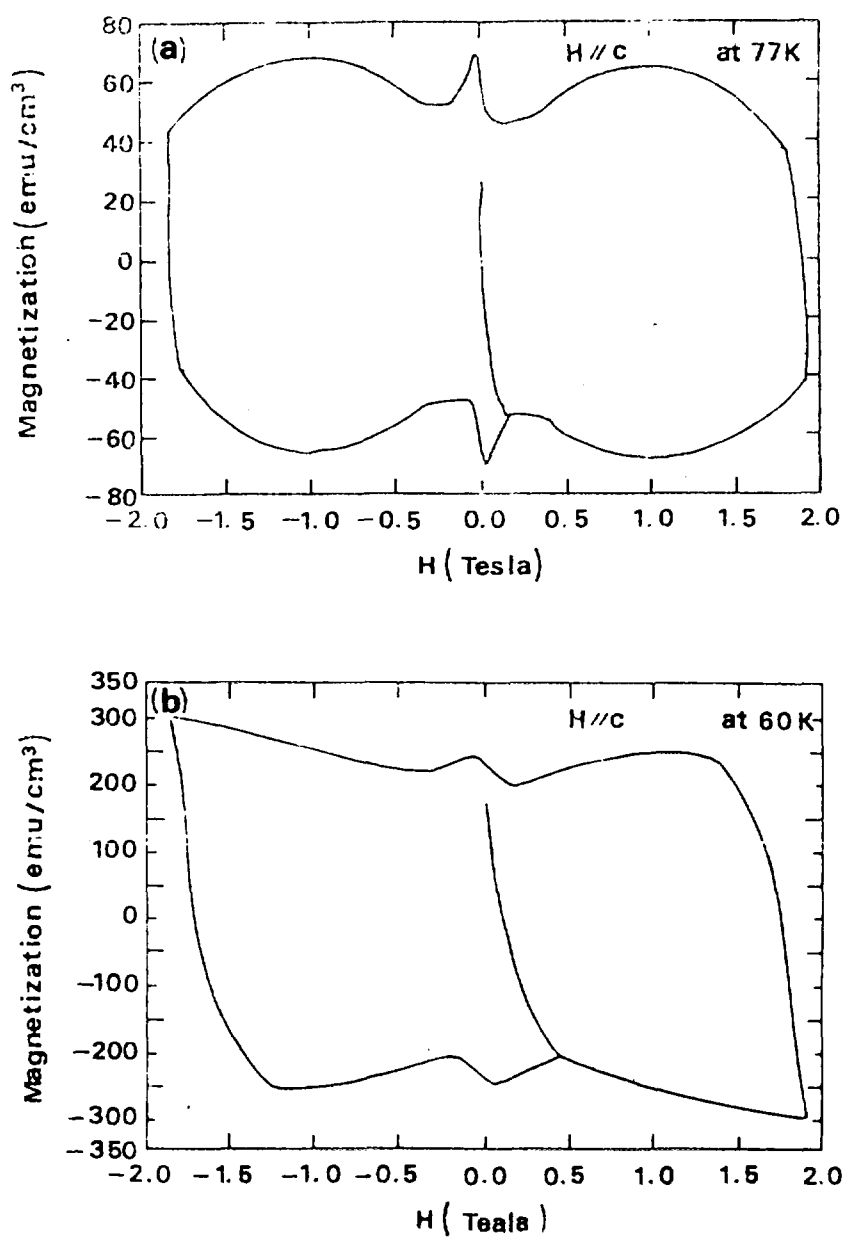
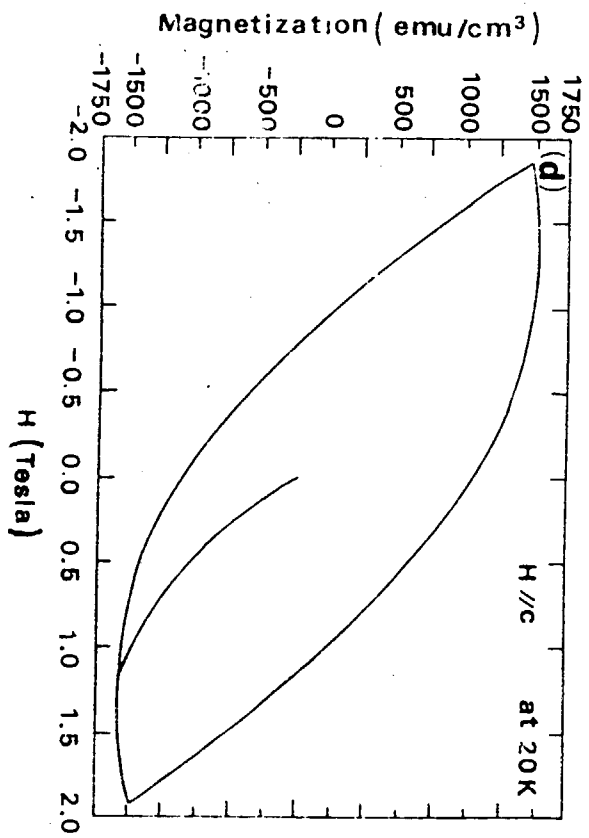
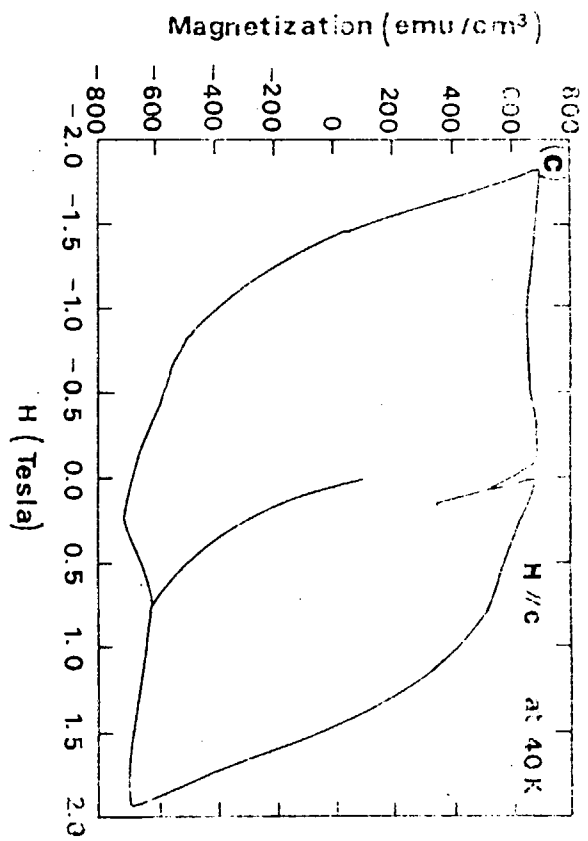


Fig. 1-22 Magnetization hysteresis curves measured at (a) 77 K, (b) 60 K, (c) 40 K and (d) 20 K of the melt-textured 123 domain annealed in flowing oxygen at 450 °C for 72 h after the peritectic heat treatment.



여기에서  $\Delta M$  은 일정 자장하에서의 자화차이, 임계전류밀도 ( $J_c$ )의 단위는  $A/cm^2$ ,  $M$  은  $emu/cm^2$ ,  $a$ 와  $b$  는  $cm$ . Figure 1-23는 각 온도의 자화곡선에 대해 위에서 부터 계산된 임계전류밀도치이다. 77 K, 1 T에서 임계전류밀도는  $3 \times 10^4 A/cm^2$  로 0 T에서의 값과 비슷하다.

$$J_c = 20\Delta M/b(1-b/3a) \quad (1-1)$$

(나) 임계전류밀도

조건도재료의 임계전류 밀도값은 자화특성곡선으로부터 계산할 수 있다. 기본적으로 Bean's criteria [51]를 사용하게 되며,  $2a \times 2b \times t$  의 치수를 갖는 직사각형 bar · 시료의 경우 임계전류밀도는 아래와 같다.

소공공이 flux pinning center 작용하지 않을 가능성도 존재한다.

관찰되지 않는다. 좀더 높은 자장에서 나타나든지, 혹은 이 온도에서 산 수 있듯이, 이 온도에서는 작용자장범위(2 T)안에서 비정상 자화곡선이 비례할 것이다. Fig. 1-22(c)와 (d)의 저온(40 K, 20 K)측정결과에서 알 된다. 최대  $\Delta M$  이 나타나는 자장값은 조건도체내의 산소공공농도와 공이 77 K보다 더욱 효과적인 flux pinning center로 작용한 것으로 판단 은 관점에서 위 실험결과를 고려할 때 낮은 온도 (60 K)에서는 산소공 1-2-3절정내의 산소공공과의 상호작용에 따른 것으로 여겨진다. 이와같 flux pinning기구는 확실하게 밝혀지지 않았지만 기본적으로 외부자장과 Pt)를 첨가하여 용융공정으로 제조한 시편에서도 관찰된다 [50]. 정확한 이 2 T에서 5 T로 증가하였다 [47]. 또한, 유사한 결과가 불순물(Pt, 측정온도를 80 K에서 70 K로 내렸을 때 최대  $\Delta M$  이 관찰되는 자장값 것으로 예상된다. 다른 연구에서도 이와 유사한 결과가 보고되었는데, T 까지 계속 증가한다. 2 T 의 높은 자장하에서 최대  $\Delta M$  이 나타났 증가함에 따라 초기에  $\Delta M$  이 감소하다가 0.5 T부터 다시 증가하여 2 60K에서도 관찰되나 그 양상은 77 K의 결과와는 다소 다르다. 자장이 비정상자화특성이 나타난 것으로 생각할 수 있다. 이 비자장특성은 에 사용된 시료도 산소 열처리시간이 짧았기 때문에 산소결편에 의한



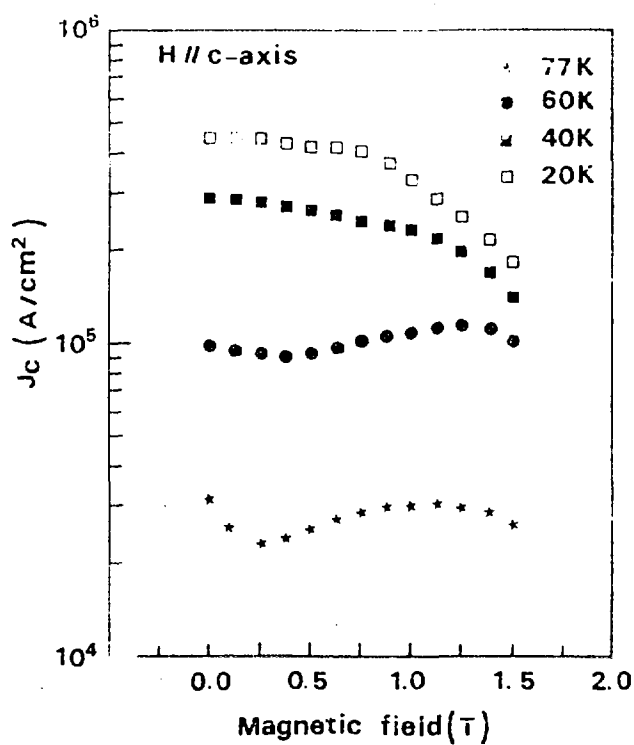


Fig. 1-23 Magnetic  $J_c$  with applied magnetic field at various temperatures of the melt-textured 123 domain.

이 결과는 용융공정으로 제조한 123 시편은 고자장하에서도 충분히 사용할 수 있음을 의미한다. 용융공정 후 산소 열처리 시 시료내의 산소함량을 조절함으로써 결정내부에 적당량의 산소공공을 갖게 한다면 고자하에서도 높은 전류밀도를 가질 수 있다.

Daeumling등은 CuO flux (FG)로 부터 성장시킨 123 결정[52]과 LLP(Liquid phase processing) [53]로 제작한 123 domain의 미세조직을 비정상 자화특성과 관련하여 조사하였다 [47]. 이 관찰결과에 의하면, 비정상자화특성이 LPP 결정보다 FG 결정에서 뚜렷하게 나타났다. 이는 두 결정의 미세조직 차이에 의한 것으로 여겨지는데, 두 결정을 비교해 볼 때 LPP 결정은 FG결정에 비하여 초전도상 내부에 다량의 211 입자들이 포함된다. 그들의 연구에서 211 상의 생성원인에 대해 자세히 언급하지 않았지만, 아마도 LPP 공정시 다공질의 세라믹 substrate를 사용함으로써 다량의 액상이 substrate 쪽으로 흘러 전체시편의 조성이 123 조성에서 벗어났기 때문일 것이다 [54]. 이 경우 시편내에 다량의 211이 필연적으로 생성되며 123 domain 성장시 초과분에 해당되는 양만큼의 211이 123 내부에 포획된다. 123 domain 내부에 포획된 211 입자들은 입자들 주변에 많은 결함, platelet boundary나 123/211 계면을 동반하므로 이들을 통하여 산소원자의 확산이 용이하게 이루어 질 수 있다. 따라서 LPP 공정으로 제조한 123 결정에서는 산소결함에 의한 anomaly가 나타나지 않을 가능성이 크다.

#### (다) 미세조직

본 실험에서 사용된 123 domain의 미세조직은, Fig. 1-24에 나타난 바와 같이, 123 domain 내에 211이 거의 관찰되지 않는다. 정방정-사방정 상전이에 의한 미세균열과 쌍정조직이 관찰된다. 본 실험에서 적용한 용융공정은 앞에서 언급한 LPP 공정과 같으나 미세조직의 특성은 LPP 공정 보다 FG 공정의 그것과 유사하다. 이는 본 실험에서는 substrate 재료로 다공질의 재료가 아닌 치밀한 MgO 단결정을 사용하였기 때문에 용융공정중 액상의 손실이 전혀 없었기 때문이다. 123 domain 내에 포획된 211 함량이 5 % 이내로, 이들의 산소확산에 대

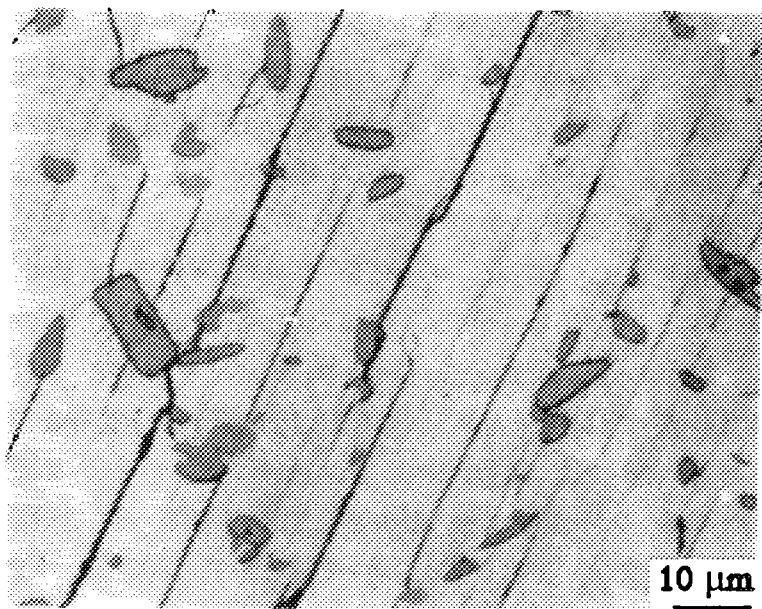


Fig. 1-24 Optical microstructure of the melt-textured 123 domain.

한 기여도는 매우 미약할 것으로 판단된다. 따라서 이 시료에 대한 자화 특성도 LPP결정보다는 FG결정과 유사하게 나타난 것으로 판단된다.

#### 다. 포정반응후의 211 입자크기와 123 결정립 크기와의 관계

123 계에 211 첨가는 Y-계 초전도체의 임계전류밀도 및 기계적성질을 증진시키는 연구의 주된 과제가 되어왔다[55-60]. 아직까지 211의 플럭스피닝 기구에 대해서는 여러 이견이 있으나[59,60], 123의 미세조직의 균질화를 통해  $J_c$  향상에 부분적으로 기여하는 것으로 여겨지고 있다[57, 61]. 123의  $J_c$ 에 심각한 영향 [62,63]을 주는 211 입자의 형상과 크기는  $PtO_2$  [63-66]나  $CeO_2$  [67]의 제 2 상 물질의 첨가로 조절이 가능하다. 이 첨가물들은 211의 입자형상을 변화시킬 뿐 만 아니라 입자성장을 억제한다. 즉 123가 211과 Ba-Cu-O의 액상으로 분해되는 동안 생성되는 211 입자형상을 좀더 이방성으로 만든다 [66,67]. 211 입자를 미세화시키는 또 다른 방법은 211 입자성장에 관련된 열처리 공정을 조절하는 것이다. 집합조직을 갖는 123 상을 용융공정으로 제조할 시, 일반적으로, 123 분말을 초기원료로 사용하여 이 계의 포정온도인 1000 °C 이상으로 가열하여 이 온도에서 적당시간 유지후 서냉시킨다. 이 때 포정온도에서 123가 211과 액상으로 분해된다. 이 후 123 생성온도로 서냉하면 123 집합조직이 발달하게 된다 [69-71]. 열처리 공정중, (211 + 액상) 온도에서 유지시간을 단축하거나 유지온도를 내리면 211의 Oswald ripening이 어느정도 억제된다 [70]. 또한, 상온에서 포정온도까지 가열할 때의 승온속도도 211 입자크기에 영향을 미친다. 123 분말 성형체를 용융온도까지 급속히 승온시키면 서서히 승온한 경우에 비해 211 입자가 미세하다. 이 경우, 211 미세화가 입자들의 핵생성과 관련이 있어 보인다. 이 결과들은 용융열처리 전의 사용된 분말의 특성이 용융공정 후의 211 입자와 관련된 미세조직에 영향을 주고 있음을 의미한다.

최근의 몇몇 연구결과들은 미세 123 분말을 원료로 사용할 시 미세한 211 입자가 생성됨을 보여 주었다[72,73]. 이들의 연구에서 123의 결정입계가 211의 핵생성을 위한 123상의 분해위치로 작용한다고 제안되었으나,

실제적인 미세조직적 관찰은 이루어지지 않았다. 즉 이는 123 입계에서의 211 입자의 heterogeneous 핵생성을 의미한다. 본 연구에서는 211 입자형상에 미치는 123 입자크기의 영향을 재조사하고 용융공정전의 분말 특성과 211 입자크기의 관계를 확립하고자 했다.

#### (1) 실험방법

사용된 123 분말은 99.9% 순도의  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  와  $CuO$  분말을 고상 반응법으로 제조한 것이다. 원료분말을 123 조성이 되도록 정량한 후 아세톤을 용매로 사용하여 40시간동안 ball milling한 후 공기중에서 건조하였다. 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어서 공기중 850 °C에서 40 시간 하소후 다시 880 °C에서 20 시간 하소하였다. 하소중 매 10 시간마다 알루미늄 mortar에서 분쇄하였고 최종 열처리 후 공기중에서 냉각하였다. 하소분말은 알루미늄 mortar에서 다시 분쇄한 후 steel 몰드에서 성형하여 압분체로 제작하였다. 123 결정립크기를 달리하기 위해 각 압분체를 공기중 880 °C, 910 °C, 930 °C에서 10시간 소결한 후 냉각하였다. Fig. 1-25(a)에서 알 수 있듯이, 880 °C 소결시편은 123 결정의 평균입도가 약 2 마이크로론으로 대단히 미세하다. 반면 910 °C 소결시편의 123 입자는 장축이 수십 마이크로론, 단축이 수 마이크로론으로 880 °C 시편과 비교하여 대단히 조대하다 (Fig. 1-25(b) 참조). Figure 에 나타내지 않았지만, 930 °C 소결시편에서는 위 시편들과 비교하여 좀더 조대한 123 결정들이 생성되었다. 이들 소결시편들을 MgO 단결정위에 올려 놓은 다음 1040 °C 로 1000 °C/h의 승온속도로 가열한 다음, 이온도에서 0.5 시간 유지하였다. 이후 다시 40 °C/h로 1010 °C 까지 내린 다음, 980 °C 까지 1 °C/h 속도로 냉각시켰다. 액상에서의 211의 분포 및 성장을 관찰하기 위해서 몇몇 시료들은 (211 + 액상)상태에서 유지 후 공기중에서 급냉하였다. 광학현미경과 주사전자 현미경을 사용하여 미세연마 및 에칭한 표면에 대해 미세조직을 검사하였다.

#### (2) 소결온도에 따른 123 결정립 크기

123가 211과 액상으로 분해시의 211 입자크기에 대한 초기 123 입자

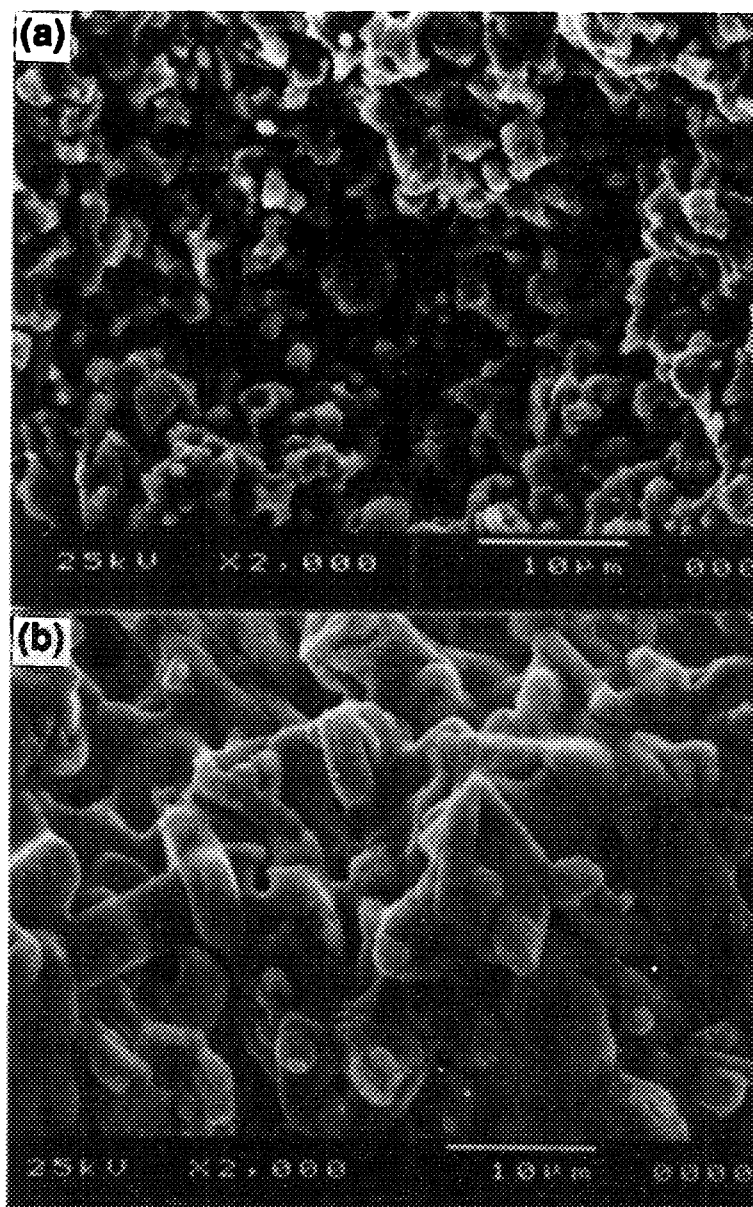


Fig. 1-25. Scanning electron micrographs of a fractured surface of the sintered 123 sample at (a) 880 °C and (b) 910 °C for 10 h in air. Note the difference size of the 123 grains.

크기영향을 검사하고자, 여러온도 (880 °C, 910 °C와 930 °C)에서 소결한 123 시편을 1040 °C에서 0.5 시간 가열유지 후 급냉하였다. Figure 1-26 는 급냉시료의 에칭한 표면에 대한 관학현미경 사진이다. 액상에서 성장한 많은 211 입자들을 볼 수 있는데, 대체적으로 표면은 각이 져 있으며 이방성 성장형상을 보인다. 주목할 만한 점은 880 °C 시편의 211이 910 °C시편의 211에 비해 크기가 작으며 액상에서의 밀도도 높다. 이 결과는 123 결정크기가 123 이 분해될때 생성되는 211 입자의 핵생성에 영향을 주고 있음을 의미한다.

### (3) 용융집합조직에서의 211 입자크기

123 집합조직에서의 211 입자크기를 살펴 보고자 880 °C, 910 °C와 930 °C 시편을 포정반응을 포함한 용융공정으로 제조 후 미세조직을 검사하였으며, 그 결과가 Fig. 1-27이다. 두 시료 모두에서 123 집합조직 내에 많은 211이 포획되어 있다. 예상했던대로, 880 °C 시편의 211 이 910 °C 시편의 211에 비해 상대적으로 미세하다. 액상에서 관찰된 211과 비교할 때, 이 211 입자들의 표면은 적당한 곡률을 갖는다. 이는 포정반응 중 211 입자들의 표면의 각진부분이 (이 부분은 다른 부분과 비교해서 에너지적으로 높은 상태에 있다.) 우선적으로 액상에 녹았기 때문이다 [74,75]. 이와같은 용해과정의 또 다른 증거로 123 집합조직내에 포획된 211 입자들의 크기를 들 수 있는데, 그 크기가 액상에서 관찰된 211보다 상대적으로 작다. Figure 1-28은 각 시료들의 집합조직 123에 포획된 211 입자의 장축과 단축의 크기를 보여주는 histogram이다. 조대한 123 입자를 사용시 조대한 211이 생성됨을 알 수 있다. 이 결과들은 초기 원료 123 분말입자크기가 액상에서의 211 크기와 포정반응 후 포획되는 211 크기에 직접적으로 영향을 미치고 있음을 의미한다.

### (4) 고찰

포정온도까지의 승온속도와 생성 211 입자크기 관계를 조사한 Ringnalda 등의 연구[68]에 의하면, 액상생성온도까지의 승온속도가 높을 수록 집합조직 123에 포획된 211 입자크기는 작았다. 급속가열로 인

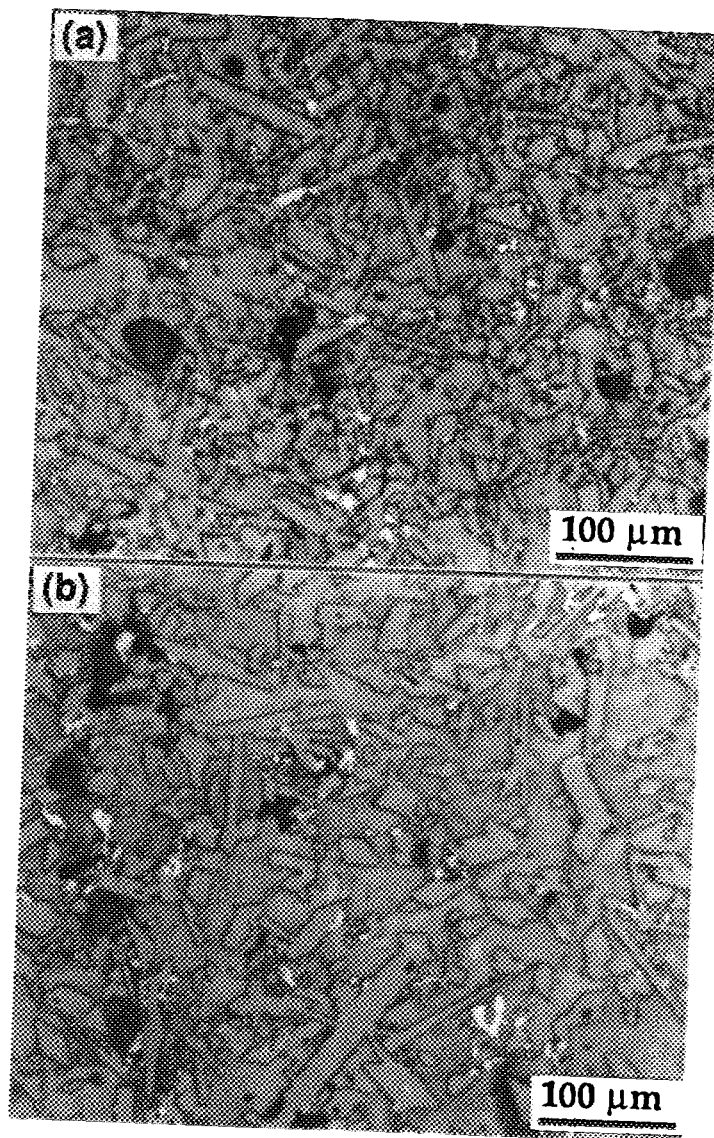


Fig. 1-26. Microstructures of a polished and etched surface of the sample quenched from the (Ba-Cu-O liquid + 211) region after holding at 1040 °C for 0.5 h. The 123 powders used were prepared at (a) 880 °C and (b) 910 °C.



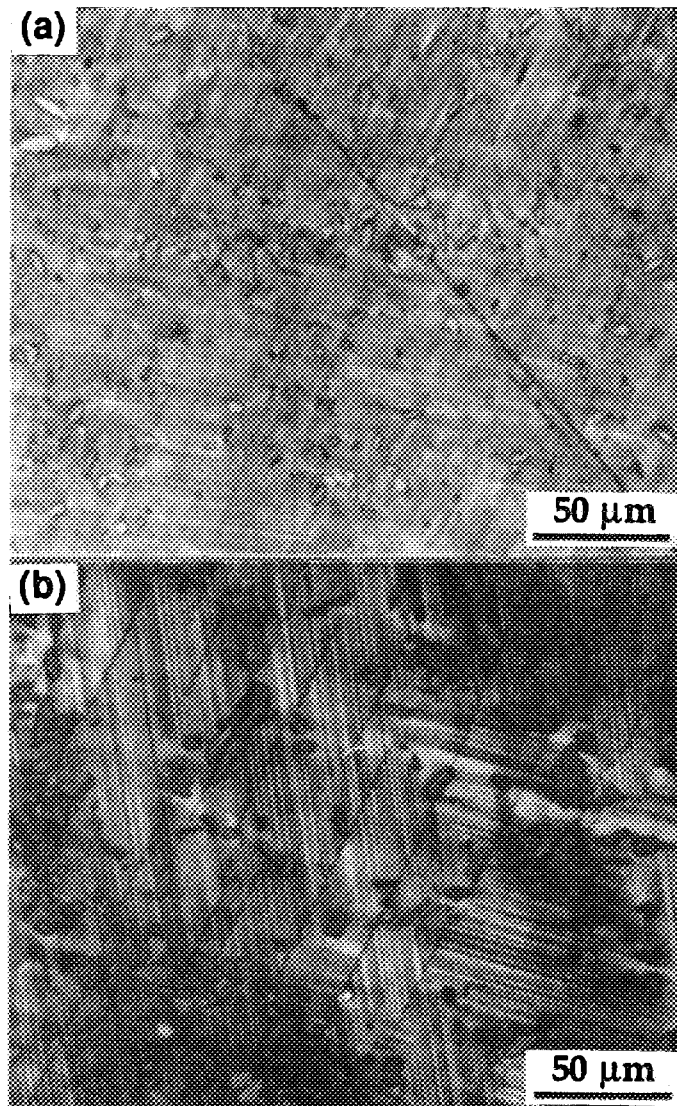


Fig. 1-27. Optical polarized microstructures of the melt-processed 123 samples when using samples containing different 123 grain sizes, prepared at (a) 880 °C and (b) 910 °C. Note that the trapped 211 particles in sample (a) are much finer than those in sample (b).

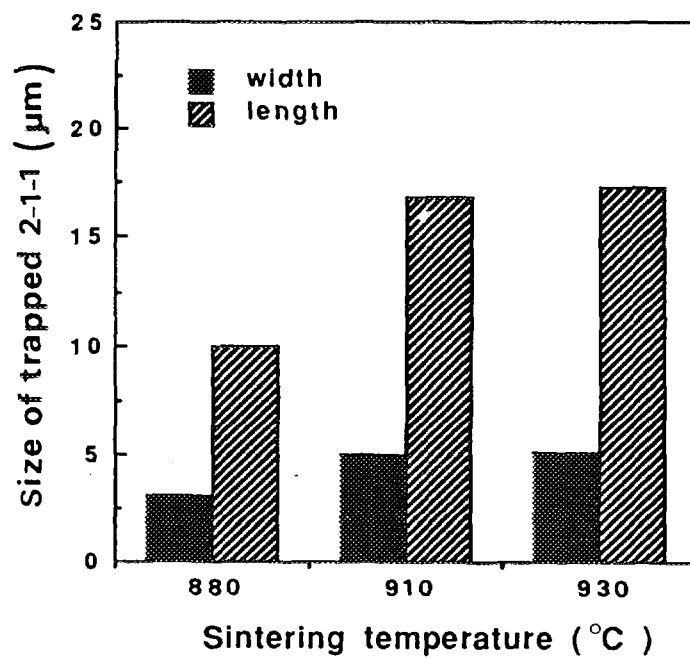


Fig. 1-28. Histogram of the size of the trapped 211 particle as a function of sintering temperature.

해 123상이 열역학적으로 불안정하게 되면, 이로인해 211의 핵생성 확률이 높아진다고 제안하였다[68]. 이들의 논의중 가열중에 변할 수 있는 123의 미세조직에 대한 고려는 없었다. 아마도 급속가열 시편의 경우에는 가열중 123 입자성장이 적은 반면, 서서히 가열한 시편에서는 어느정도 123 입자성장이 일어났을 것이다. 결과적으로, 급속가열시편이 승온속도가 느린 시편에 비해 123 계면이 많기 때문에 211의 핵생성을 촉진할 수 있었을 것이다. 본 실험결과에서 용융공정전 123 입자크기가 작을수록 123 집합조직내에 포획된 211 입자의 크기가 작았다. 이는 123 상이 211과 Ba-Cu-O 액상으로 분해시 211 상생성에 대한 핵생성 자리를 많이 제공되었기 때문이라 여겨진다. 이 과정을 이해하기 위해서는 123 상의 분해과정에 대한 미세조직을 주의깊게 이해해야 한다. 그러나 일반적으로 포징온도이상으로 급속히 가열할 경우에는 123의 분해가 급속히 진행되므로 미세조직상에서 123의 분해과정을 관찰하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 123 시료를 Y-계의 포징온도 부근으로 상승시킨 다음 짧은시간 유지 후 급냉한 시료에서 123 분해과정을 관찰하였다. 이를 위해 123 시료를 930 °C에서 20 시간 소결한 후 3000 °C/h의 승온속도로 1000 °C까지 가열하여 0.5 시간 유지 후 공기중에서 냉각하였다. Figure 1-29는 이렇게 준비한 시료의 주사전자 현미경사진이다; Figure 1-29(a)는 시료의 표면부위의 미세조직이고 Fig. 1-29(b)는 Fig. 1-29(a)의 중앙부위에 대한 확대사진이다. Figure 1-29(a)의 왼쪽에서 볼 수 있듯이, 시료의 표면쪽에서 부터 211 입자들이 생성된 반면, 시편의 내부에서는 123 상이 분해되어 다량의 액상이 생성이 되었다. 시료 표면에서 부터 211이 생성됨은 이 재료의 열전도가 낮기 때문이다. Figure 1-29(b)에서 알 수 있듯이, 123상은 123결정입계나 미세균열과 같은 결합주위에서 우선적으로 분해된다. 123 분해된 영역에서는 BaCuO<sub>2</sub>와 CuO의 공정액상이 관찰된다. 이 결과는 123 결정입계가 211의 핵생성 자리로 작용할 것이라고 한 Varanaci와 McGinn의 주장[72]과 잘 일치한다. 일단 123 상이 결정입계에서 우선적으로 분해되면, 이곳에서 부터 소량의 이트륨을 포함하는 액상이 형성되고 이 액상에서 211이 성장할 것이다. 비록 211 핵생성의 초기단계에 대한 정확한 이해는 없지만, 결정입계나 결합부위와

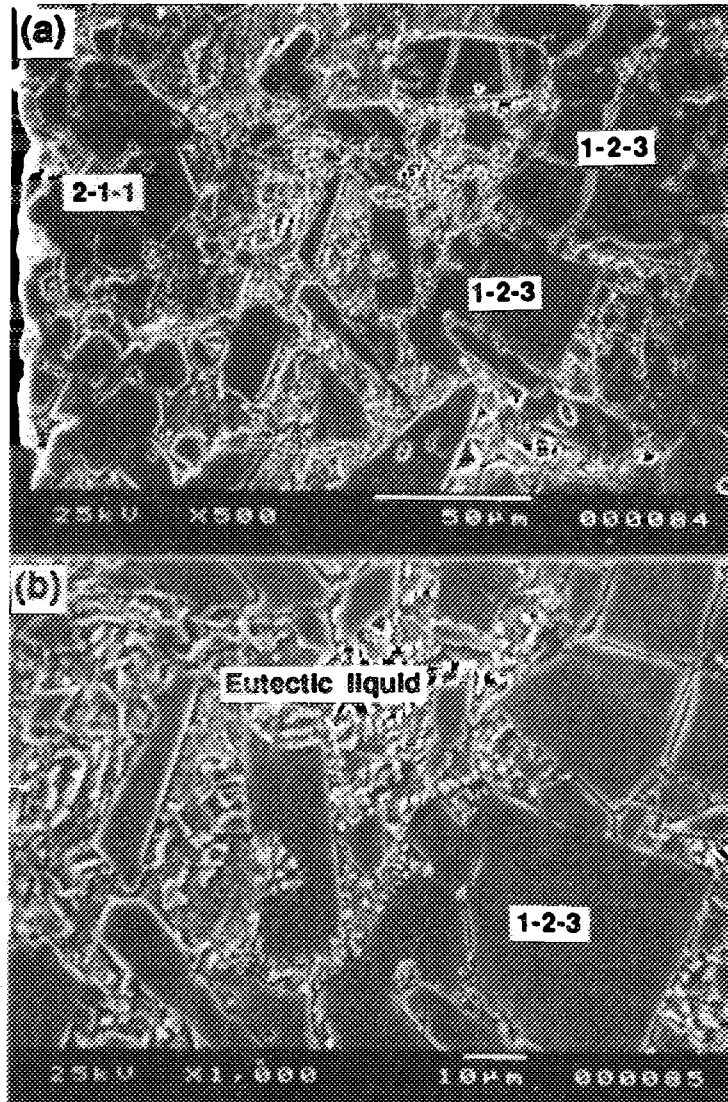


Fig. 1-29. Microstructures of the 123 sample heat-treated just below the peritectic decomposition temperature. Note the decomposition of 123 phase at the grain boundaries and the formation of 211 particles near the sample surface (left side of Fig. 1-29a). (b) is the high magnification of the center region of Fig. 1-29(a).

같은 높은 에너지 상태의 자리의 양에 의해 211의 핵생성과 성장이 제어되었을 것이다. 입계에서의 123 분해가 관찰된 미세조직시편의 열처리 사이클이 실제의 용융공정의 그것과는 다르지만, 이 결과는 123 결정입계가 많을 수록 123의 분해와 211 핵생성이 촉진된다는 것을 의미한다.

이상과 같은 미세조직관찰을 통해 초기 원료분말의 특성이 용융공정 후 미세조직, 특히 211 크기 및 밀도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 현재까지 이 분야에 있어서 많은 연구들이 제 2 상원소 첨가에 의한 211 미세화에 집중되어 있었다. 이와 더불어, 211 미세화기구를 이해하기 위해서 123의 분해기구에 대한 체계적인 연구(원료분말의 입도 및 특성에 따른 123 분해에 대한 연구)가 수행되어야 할 것이다.

#### 라. Incongruent 용융중 123의 분해

Jin등에 의해 개발된 용융집합조직성장법(Melt-textured growth; 이하 MTG로 칭함) [76]은 고임계전류밀도 Y-Ba-Cu-O 초전도체를 제조할 수 있는 기술로 널리 알려져 있다. 이 공정은 123상을 211과 Ba-Cu-O 액상의 부분용융상태로 만든 후, 서냉하여 포정반응을 통해 123 집합조직을 형성하는 열처리과정을 포함한다. 이후, 여러 개선된 MTG 공정, 급냉용융체성장법(QMG: quench-melt growth) [77], 용융분말용융성장법(MPMG: melt-powder-melt growth) [78], 분말용융체성장법 (PMP: powder-melt process) [79], 액상공정법(LLP; liquid phase processing) [80]이 좀더  $J_c$ 를 향상시키기 위한 목적으로 개발되었다. 용융공정의 첫단계 열처리에서는 원료분말을 Y-계의 포정온도인 1010 °C 이상으로 가열 후 적당시간 유지하여 211상과 액상을 생성시킨다. 이후 부분용융체를 123 생성온도로 서냉하여 집합조직 123를 얻게 된다. 이 공정으로 제조된 시편에서 초전도입자들은 특정결정학적 방향으로 배열되며, 따라서 산화물 초전도체의 단점인 입계 약결합(weak link)을 줄일 수 있다.

123 초전도결정의 집합조직과 더불어, 123 기지내에 비초전도물질인 211 입자의 미세분산으로 123의 미세조직을 개선하거나 [81,82], 플럭스 피닝을 증기시켜 [83] Y-계 초전도체의  $J_c$ 를 향상시킬 수 있다. 균일한

123 미세조직을 얻기 위해서는 211입자를 미세화하여야 하는데, 이를 위해서는 211의 핵생성과 성장을 제어해야한다. 211 입자크기를 감소시키는 공정중에서 123 분해에 관련된 열처리사이클의 적정화 [80,84] 및  $\text{PtO}_2$  [85-87] 나  $\text{CeO}_2$  [88,89]와 같은 제 2 상형성물질의 첨가가 효과적인 것으로 알려져 있다. 더불어, 원료분말의 특성(상, 입도)제어가 211 밀도를 증가시키는데 필수적이다. 예를들어 입도가 작은 123 분말을 원료로 사용하면 조대한 123 분말을 사용하는 경우와 비교해서 상대적으로 미세한 211을 얻을 수 있다 [90-92]. 이전의 우리의 연구결과[92]와 다른 유사한 연구[90,91]에서 123의 결정입계가 211의 핵생성 자리로 작용한다고 제안되었다. 123에 외부에서 211을 첨가하거나[93]  $\text{Y}_{1.6}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$  와 같이 211 rich 조성 [94]으로 용융공정을 실시하면, 생성되는 211의 형상은 외부에서 첨가한 211의 형상과 동일한데, 이는 123의 분해에 의해 생성되는 211이 이미 고상반응에서 생성된 211위에서 heterogeneous하게 핵생성됨을 의미한다. 그러나 아직까지 123 분해과정에 대한 체계적인 연구는 미약한 실정이다

본 연구에서는 incongruent 용융중의 211의 핵생성을 이해하기 위해 123 분해에 미치는 원료분말의 미세조직의 영향을 조사하였다. 다결정과 집합조직 123의 두가지 시료를 사용하여 각경우에서 123의 분해과정을 비교, 조사하였다. 미세조직과 123 분해 및 211 생성의 관련성에 대하여 검토하였다.

#### (1) 실험방법

두가지 형태의 123 시료를 고상소결법과 MTG 공정으로 제조하였다. 먼저, 원료분말인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  와  $\text{CuO}$  분말을 123 조성으로 정량한 다음 소결하여 123 분말로 제조하였다. 이 123 분말을 steel 몰드에서 가압하여 압분체로 만들었다. 이 압분체를 공기중 950 °C에서 20 시간 소결한 후 다시 450 °C에서 20 시간 열처리 후 공랭하였다. 이 공정으로 제조된 소결 123 시편은, Fig.1-30(a)에서 알 수 있듯이, 다수의 막대형 123 결정들로 구성되어 있다 (이제부터 이 시료를 grain 시료라 칭함). 평균입도는 8 마이크론이고 결정입계에는 소량의 공정조성의 액상이 존

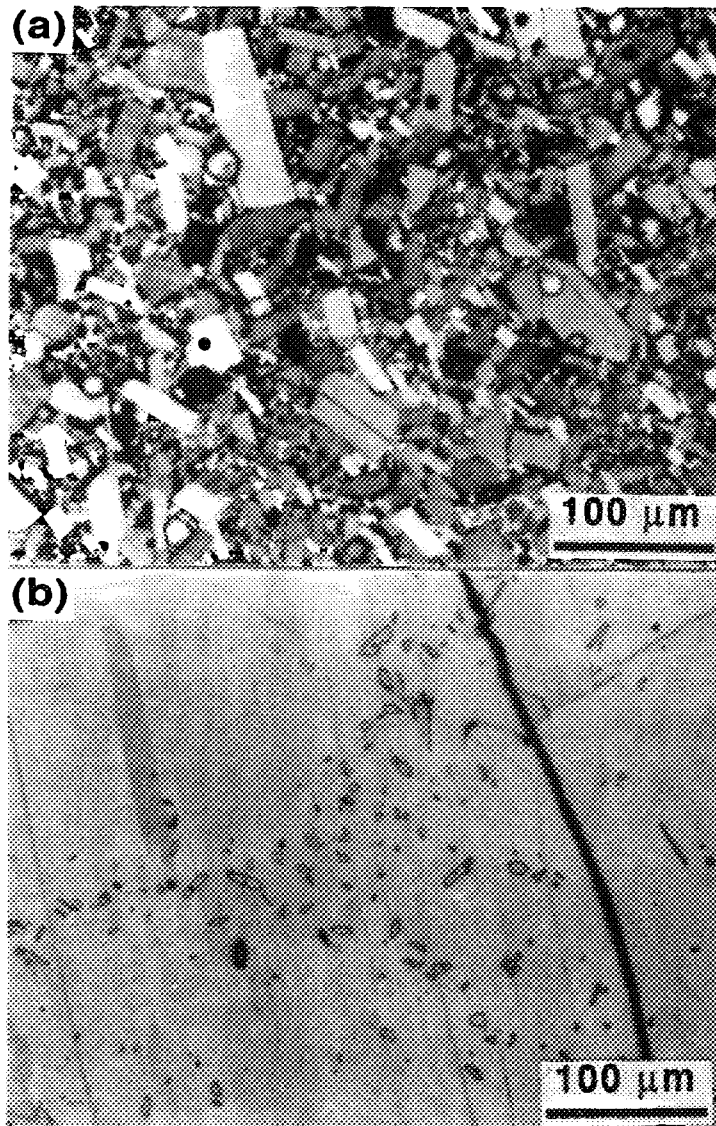


Fig. 1-30. Optical micrograph of the used samples; (a) fine grain and (b) large domain 123 sample. Note a lot of grain boundary in sample (a) and the trapped 211 particles with tracks within the 123 domain in sample (b).

재한다. 반면 이전의 연구에서 기술한 MTG공정 [95]으로 제조한 집합 조직 123 시편은 3-4 mm 크기의 123 domain 들로 구성되며, 그 내부에는 Fig.1-30(b)와 같이 미반응된 211 입자들이 특정결정방위로 선형패턴을 이루며 123 기지에 포획되어 있다. 또한 제조 후 냉각중 열충격에 의한 균열들도 123 domain 내부에 포함되어 있다 (domain 시료라 칭함). 두시료를 비교해 볼 때, domain 시편의 결정크기가 grain 시료의 입도의 약 400 배 가량된다. 결국, 두 시료에서 incongruent 용융시 123의 분해위치 및 211의 핵생성 위치로 여겨지는 123 결정계면적에 커다란 차이가 있다. 이들 두 가지 시료를, Fig. 1-31 에 나타낸 것과 같이, Y-계의 포정온도인 1005 °C 부근으로 가열한 후 적당시간 유지하는 동일한 열처리를 수행하였다. 미세조직은 시료의 미세연마 및 에칭한 표면에 대하여 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 검사하였다.

Y-계의 포정온도인 1000 °C 부근에서 123상은 211상과 Ba-Cu-O 액상으로 분해된다. 어떤 고체물질이 용융될 때, 일반적으로 물질의 표면에서 용융이 시작되어 내부로 서서히 진행된다 [96]. 자유표면과 더불어, 원료물질의 입계같은 곳이, 이들이 높은 에너지 상태에 있으므로, 시료의 내부보다 우선적으로 용융될 것이다. 123 의 분해과정에 대한 123 계면적 효과를 이해하고자, 우선 grain 시료의 용융과정을 관찰하였다. 다수의 막대형 123 결정들로 구성된 grain 시료를 1005 °C 까지 가열한 후 0. 0.5. 1. 20 시간 유지 후 공기중에서 급냉하였다. 0 시간 유지 시료의 경우에는 용융-급냉 열처리전과 후의 미세조직에 특이할 만한 변화가 관찰되지 않았다. 유지시간이 증가하면 시료의 표면에서 용융이 시작되어 시료의 내부로 진행되었다.

## (2) Grain 시편에서의 123 상 분해과정

Figure 1-32은 1 시간 유지 시편의 미세조직으로, (a)는 123 상의 분해가 진행되고 있는 부위의 편광광학 현미경 사진, (b)는 미세조직 (a)에서 123상 영역에 대한 주사전자 현미경사진, (c)는 미세조직 (a)에서 'A'로 표기한 123 결정주변에 대한 주사전자 현미경 사진이다. 일반 광학 현미경에서는 123 상과 분해된 211 상을 구별하기가 어려웠다. 따라서



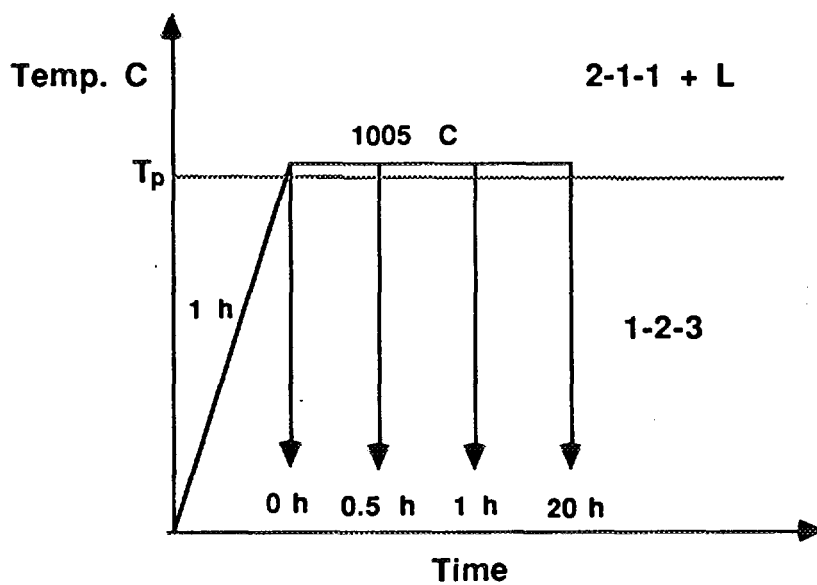


Fig. 1-31. Schematic illustration of the applied melt-quench experiment.  $T_p$  denotes peritectic temperature of Y-Ba-Cu-O system.

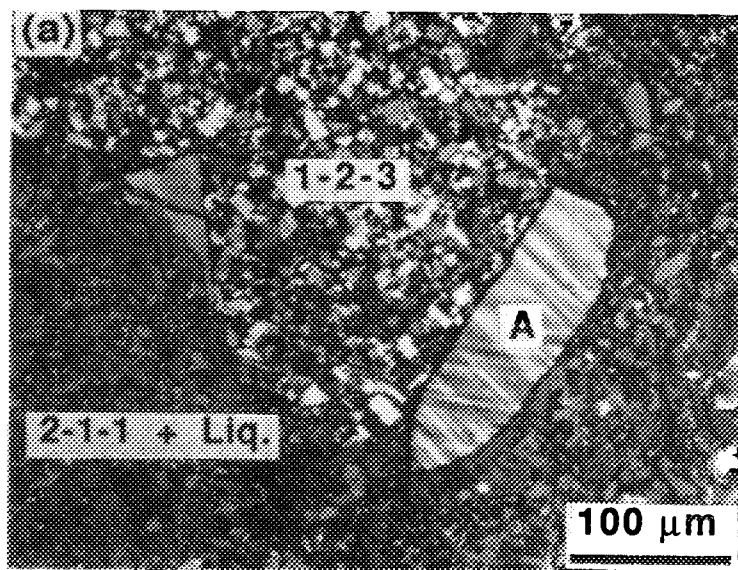
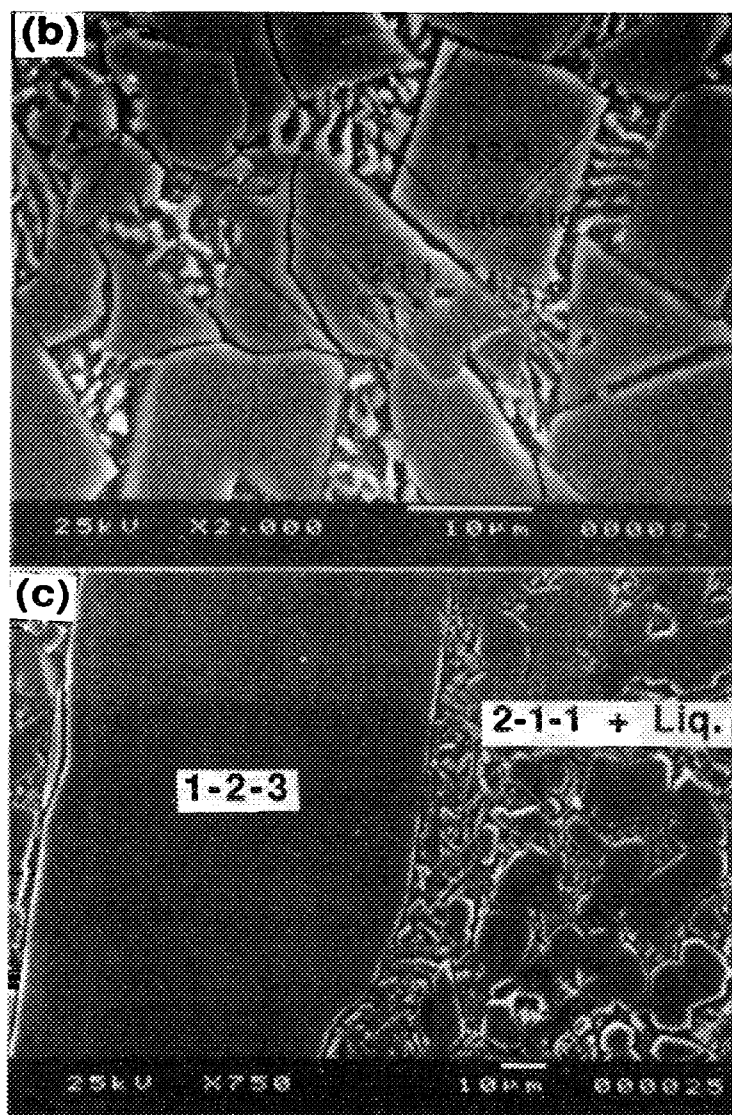


Fig. 1-32. Microstructures of a fine-grain 123 sample held at 1005 °C for 1 h, quenched and then heat-treated at 450 °C for 20 h in air for oxygenation. (a) optical polarized micrograph of the mixed phase region formed as a result of the decomposition of a 123 phase, (b) SEM micrograph of the 123 phase region of microstructure (a) and (c) the region near the 123 grain marked as 'A' of Fig. 1-32(a).



본 실험에서는 두 상을 구별하기 위해 용융-급냉 열처리 후 다시 시료를 450 °C에서 20 시간 유지하여 123 상에 쌍정구조가 발달하게 하였다. Figure 1-32(a)에서 알 수 있듯이, 중앙과 상단의 결정들은 입자내에 쌍정을 포함한다. 이는 이들 입자들이 123 상임을 의미한다. Figure 1-30에서 관찰된 소결 당시의 결정형상 (각진 형상)과는 달리, 입자들의 형상이 불규칙적인데, 이는 이들 입자들이 액상에 용해되고 있기 때문이다. 이 미세조직의 어두운 부분은 액상과 그곳에서 성장하고 있는 211 입자들로 구성된다. 123 입자들로 구성된 부분을 자세히 관찰해 보면 (Fig. 1-32(b)참조), 123 결정입계가 우선적으로 분해된 것을 알 수 있다. 결정입계 주변에는 공정액상인  $\text{BaCuO}_2$ 와  $\text{CuO}$  상이 lamellar 형태로 관찰된다. 주목할 만한 점은 등방형의 211 입자들이 분해가 진행중인 123/액상 계면부근에서 관찰된다는 점이다 (이 figure의 왼쪽 부위 참조). 어떤 211 입자는 123/액상계면에서 직접 생성되어 123 입자내부로 성장하는 듯한 모습을 보인다 (이 figure의 중앙 부위). 또 다른 211은 123 입자내부에서 관찰되며 액상과는 접해있지 않다. 그러나 이 211 입들이 123상 분해 과정에서 생성된 것인지, 아니면 고상소결중 국부적 조성변화에 의해 생성된 것인지는 확실치 않다. Figure 1-32(c)는 미세조직 (a)에서 'A'로 표기한 123 입자주변에서 다수의 211 입자들이 성장을 보여 준다. 이들 211 입자들은 각진 표면을 갖고 있으며 이방성 성장의 결과로 장경비가 크다. 평균입도는 10 마이크론 정도이다. 분해되는 123와 생성되는 211간의 특별한 방위관계는 없어 보인다.

### (3) Domain 시편에서의 123 상 분해과정

123 상의 분해와 211 생성에 대한 내부결합의 영향을 이해하고자, domain 시료에 대해 같은 열처리를 수행한 다음 미세조직 변화를 관찰하였다. 0 시간 열처리 시편의 경우, grain 시료와 마찬가지로, 용융-급냉 열처리 전 후에 미세조직변화는 관찰되지 않는다. 1005 °C에서 유지시간이 길어지면 시료의 표면에서 부터 용융이 시작되어 시편내부로 진행된다. Figure 1-33은 0.5 시간 유지한 시료의 미세조직이다; (a) 시료표면 (b) 시료의 내부, 특히 포획된 211/123 계면주위와 (c) 미세균열주변.

Figure 1-33(a)에서 알 수 있듯이, 전체적인 123의 분해과정은 grain 시료와 유사하다. 표면에서 시작한 용융은 시료의 domain 계면을 따라 진행된다. 또한 domain 내부에서는 포획된 211입자들 주변에서 분해가 우선적으로 진행된다. 이러한 211 입자들은 123 domain 내의 특정 결 [88,97,98]. Figure 1-33(b)는 123 domain내에 포획된 211 track의 삼중점에서의 123상이 분해된 모습을 보여준다. 211/123 계면이 우선적으로 분해되면서 주변에 액상이 생성된다. Wang 등의 211에 대한 투과전자 현미경관찰[99]에 따르면, 123 domain 내에 포획된 211입자주변에는 전위나 적층결함의 농도가 123 기지에 비해 상대적으로 높다. 이는 포획된 211 주변이 123 내부에 비해 에너지적으로 높은 상태에 있음을 의미한다. 따라서 이들 결함들이 123의 분해를 촉진하는 역할을 했을 것으로 추정된다. 또한 이 경우에는 123상이 분해된 곳에서 새로운 211이 생성되기 보다는 기존의 포획된 211이 성장한다. Figure 1-33(b)의 하단에서 알 수 있듯이, 처음 성장하는 211 입자('A'로 표시한 입자)는 123에 포획된 당시와 유사한 형상(불규칙한 형상)을 갖고 있지만 (Fig.1-30(b) 참조), 어느정도 성장한 211 입자('B'로 표기한 211)는 각진 표면을 갖고 있다. 이는 포획된 211이 액상에서 성장을 통하여 원래의 성장형상을 회복하였기 때문이다. 이 결과는 액상에서 211이 성장할 때 기존에 존재한 211위에서 성장하고, 따라서 incongruent 용융으로 생성되는 211 형상이 기존에 존재했던 211 입자형상에 직접적인 의존성을 갖게 된다는 보고들 [91,93,94]과 잘 일치한다. 이와같은 211 성장특성으로 인해 123 결정입계가 적은 경우에는 새로운 211 핵생성이 제한되며, 따라서 211 밀도는 낮고 성장은 빨라서 최종 211 크기가 수십 마이크로론에서 수백 마이크로론으로 상당히 조대하다. Fig. 1-33(c)에서 알 수 있듯이, 211/123 계면과 더불어 미세균열과 같은 자유표면에서도 액상이 생성된다. 어떤 경우에는 구형의 액상이 미세균열 근처에서 생성되기도 한다. Domain시료를 1005 °C에서 더 유지하면 123 상이 완전히 211 상과 액상으로 분해되고, 이 때 생성되는 211 입자크기는 백 마이크로론 이상이 된다. 이와 같은 결과는 자유표면이나 미세결함과 같이 높은 에너지 상태에 있는 곳의 밀도가 낮을 경우 211의 핵생성은 억제되고 211 성장이 촉진됨을 의

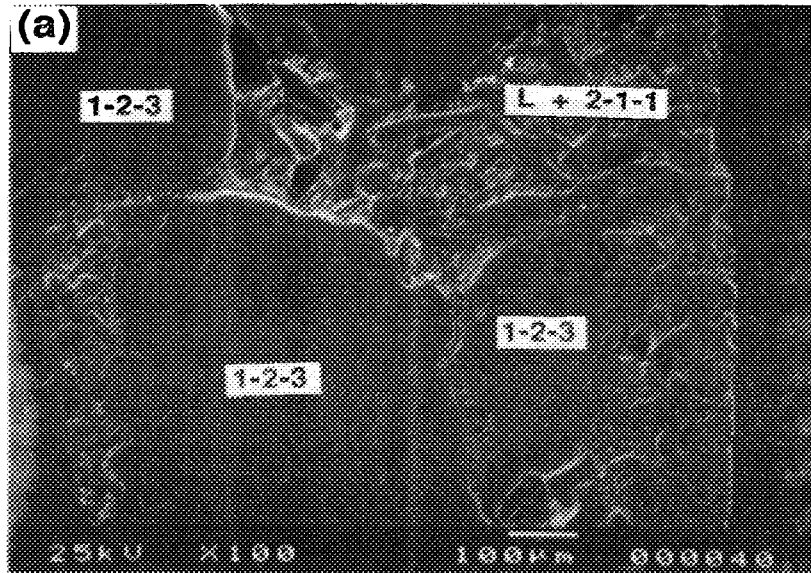
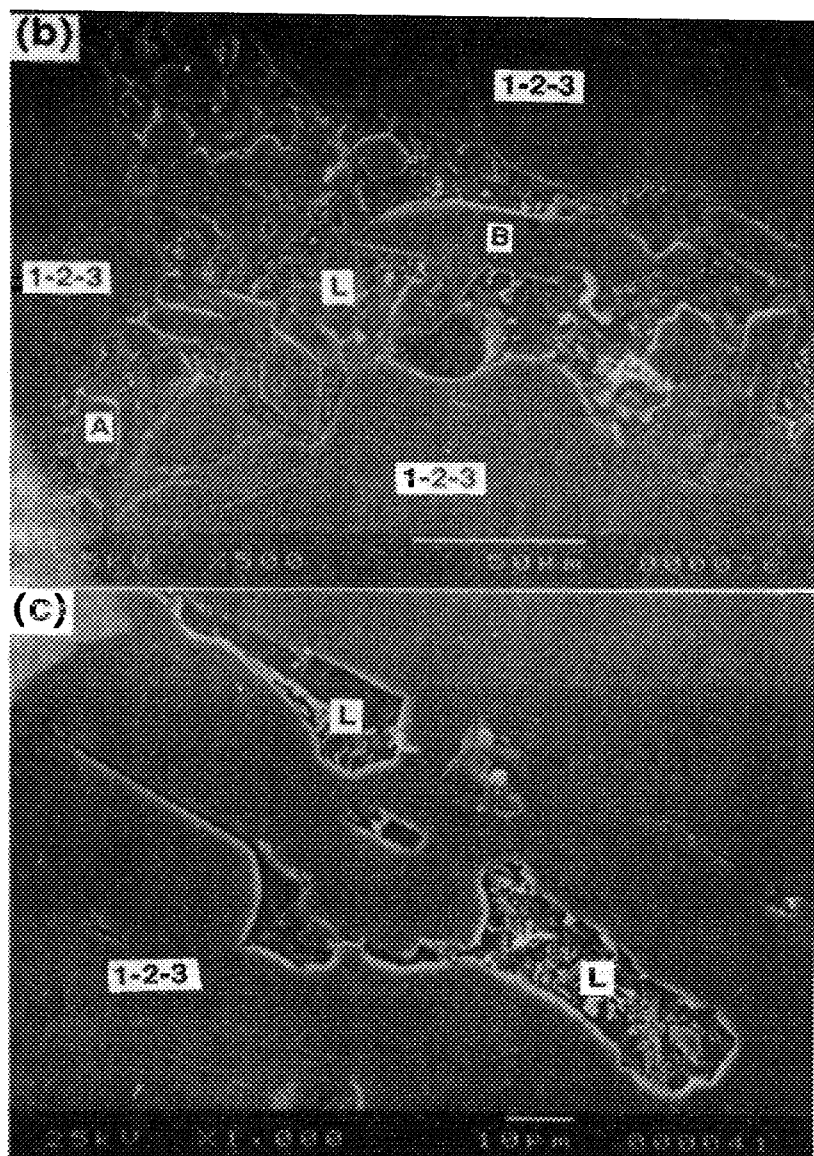


Fig. 1-33. Microstructure of a domain 123 sample maintained at 1005 °C for 0.5 h and then quenched in air; (a) the sample surface, (b) the interior of the 123 domain, especially near the 123/trapped 211 interface, and (c) the region near the microcracks. L denotes a liquid phase.



미한다.

#### (4) 고찰

두가지 서로 다른 미세조직 특성을 갖는 시편에 대한 용융-급냉 열처리 시험결과, 용융시 높은 에너지 상태에 있는 123 결정입계, 123 domain 계면, 211/123 계면, 미세균열에서 우선적으로 123상이 분해됨을 알 수 있었다. 두 시료 모두에서 일반적인 현상은 시료의 표면에서 용융이 시작되어 내부로 진행된다는 점이다. 그러나 grain 시료에서 생성된 211이 domain 시료에서 생성된 211에 비해 상대적으로 미세하다. 이는 grain 시료에는 다량의 imperfection sites 가 포함되어 있기 때문이다. 일반적으로 소결한 123 시료에는 123 결정입계에 액상들이 관찰되는데, 이들은 국부적 공정반응 [100]이나 공기중 소결시 공기중에 포함된  $\text{CO}_2$  와 123 반응에 의해 생성된  $\text{CuO}$ 를 기초로 한 액상들이다[101]. 본 실험에 사용된 시료에서도 123 결정입계에 액상들이 포함되어 있음이 관찰되었다 (Fig. 1-30(a) 참조). 결정내 존재하는 결함 뿐 만 아니라, 이들 액상들이 결정입계에서의 123 분해를 촉진하였을 것으로 여겨진다. 123 결정입계에서의 액상생성은 제조공정에 의해 제어될 수 있다. 원료조성을 잘 제어하고 제조중 일어날 수 있는 반응들을 철저히 차단한다면 결정입계에서의 액상형성은 억제될 수 있고, 이 경우 결정입계에서 123 분해가 그다지 쉽지 않을 수도 있다.

본 실험결과만으로 123상의 incongruent 용융시 211 핵생성기구가 완전히 이해되진 않지만, 211 핵생성기구로 두가지 가능한 기구를 고려할 수 있다; (1) 123/액상 계면에서 직접적인 211의 핵생성과 (2) 액상에서 열적불안정과 같은 heterogeneity에 의한 211 핵생성기구이다. Figure 1-32(b)의 미세조직관찰에 의하면, 어떤 211 입자들은 123/액상계면에서 직접생성된 것 처럼 보인다. 그러나, 이 미세조직은 핵생성 단계에 대한 것이 아니라 입자성장단계에 의한 것이므로, 211 입자들이 123/액상 계면에서 생성되는 것인지, 혹은 분해되는 123 계면 주변의 액상에서 생성되는 것인지는 확실치 않다. 핵생성기구가 무엇이든간에, 분말표면적이 211 핵생성과 관련된다는 점에서, 초기원료로 입자크기가 작은



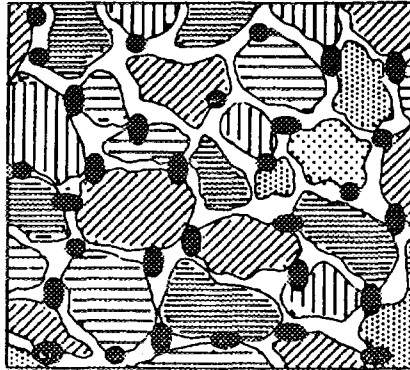
123 분말을 사용하는 것이 큰 123 분말을 사용하는 것 보다 211 미세화에 유리하다. 따라서, 이 결과는 용융공정의 원료분말설계에 가치있는 정보를 제공한다. Figure 1-34에 원료분말이 작은 경우와 큰 경우에 대한 211 생성을 모식적으로 나타내었다.

그러나 실제의 용융공정의 열처리 공정은 본 실험과 동일하지 않기 때문에 실제의 123 분해과정이 본 실험결과와 동일하지 않을 수도 있다. Ringnalda등은 포정온도까지의 승온속도가 211 입자크기에 미치는 영향을 검토하였다 [84]. 승온속도가 빠를수록 미세한 211이 생성되었다. 그들은 승온속도가 빠를수록 123상이 영역학적으로 불안정해져서, 이에 의해 211 핵생성이 촉진된 것으로 설명하였다. 결과적으로 본실험에서 관찰된 미세결합농도와 더불어, 이와같은 불안정성도 211 미세화에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다. 또한 본실험에서는 원료분말인 123 입계에 액상이 관찰되었는데, 이들 액상이 123의 용해를 촉진했을 가능성도 있다. 결론적으로, 211 핵생성기구를 이해하는 것이 211 미세화와 관련된 123 미세조직 제어에 중요하다 할 수 있다.

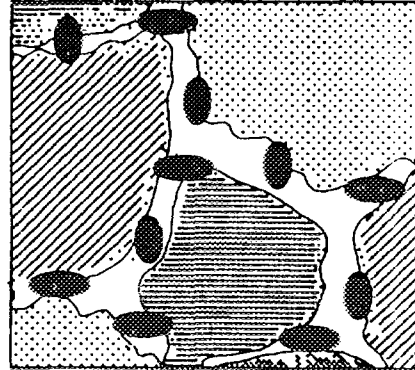
#### 마. 용융공정 Y-계 초전도체에서 211 미세화 공정개발

일반적인 세라믹제조공정으로 제작된 고온초전도체는 낮은 임계전류밀도 ( $J_c$ )를 보이는데, 이는 결정입계의 약결합특성과 결정구조내 이방성 전류흐름에 기인한다 [102]. 고온 산화물 초전도체를 실제응용에 활용하려면, 기계적성질 향상과 더불어 임계전류밀도를 향상시켜야 한다.

최근에 부분용융상태에서 123 초전도상을 제조하는 용융공정성장 (MTG : melt-texture growth) 공정법의 개발 [103]로 Y-계 초전도체의  $J_c$ 를 응용가능한 수준으로 상승시킬 수 있었다. 211과 액상의 부분용융상태로 만든 후 123 상형성온도로 서냉하면 초전도결정들을 최대 전류흐름방향인 a-b 방위로 배열된다. 이로 인해 수 T의 자장에서도  $J_c$ 가  $10^4 A/cm^2$  이상으로 상승되었다. 123 집합조직형성과 더불어, 초전도기지인 123 상에 미세한 211을 균일 분산시키면  $J_c$ 가 향상된다 [104]. 비록 아직까지 211의 플럭스 피닝기구에 대해서는 많은 논란이 있지만 [105,



Fine-grained sample



Coarse-grained sample

● 2-1-1 particle

▨ 1-2-3 grain

Fig. 1-34. Schematic illustration for a decomposition process of a 123 and nucleation of 211 for a fine-grained and a coarse-grained 123 structure.

106], 211 첨가로 기계적성질과 임계전류특성이 증진된다는 점에는 이견이 없다 [107,108].  $J_c$  특성향상의 주원인으로 211 첨가로 인한 미세조직 균질화 [142]와 211 입자주변에 플럭스 고정자로 작용가능한 미세결합의 생성 [105]을 들 수 있다. 플럭스 피닝을 향상시키려면 123 기지내에 211 입자를 미세하게 분산시켜야 한다. 211 미세화와 더불어, 입자의 형상 및 분포제어도 중요하다. 123 내 포획, 분산되는 211 상의 부피분율은 초기원료분말의 조성을 제어하거나 123분말에 적당량의 211을 섞어서 조절할 수 있다. 이 때, 초기 원료분말을 어떤 것을 사용하느냐에 따라 [111-114], 어떤 열처리과정을 거치느냐에 따라 [114] 최종적으로 생성되는 211의 특성이 변한다. 이전의 Kim등의 연구 [113,114]와 다른 유사한 연구[111,112]에서 초기분말로 작은 입도의 123 분말을 사용할 시 미세한 211 입자를 얻을 수 있음을 보여 주었다. 작은 입자를 사용하면 표면적이 많기 때문에 incongruent 용융시 123 입자의 분해가 쉽고 따라서 많은 211 이 생성된다 [114]. 열처리 공정을 조절해서 211 입자성장을 제어할 수도 있지만, 이 경우 액상에서의 211 입자성장이 대단히 빠르기 때문에 그다지 효과적이지 않다. 211를 미세화할 수 있는 또 다른 공정은  $PtO_2$  [117-119]나  $CeO_2$  [120-122]와 같은 제 2 상형성 원소를 미량 첨가하는 방법이다. 이들원소는 액상에서의 211 입자성장을 억제할 뿐 만 아니라, 그 성장형상을 변화시킨다. 특히,  $CeO_2$ 는  $PtO_2$ 에 비해 가격이 저렴하기 때문에 경제적 측면에서 유리하다.

본 연구에서는 Y-계의  $J_c$  미세조직 균일화를 목적으로, 용융공정의 원료분말 (123, 211과  $CeO_2$  첨가)의 입도를 attrition milling 으로 조절하였다. 이 공정으로 미세한 211과 향상된  $J_c$ 를 얻을 수 있었다. 211 미세화공정과 관련된 공정변수, 미세조직, 임계전류밀도를 보고한다.

#### (1) 실험방법

99.9 % 순도의  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ 와  $CuO$  분말하여 123와 211분말을 고전적 고상반응법으로 제조하였다. 분말의 조성이  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_y$  (이하  $Y_{1.8}$ 로 표기)이 되도록 정량하여 아세톤 용액을 용매로 10 시간 ball milling 한 다음 공기 중에서 건조하였다. 건조된 분말은 알루미나 도

가에 넣어서 공기중 880 °C에서 50 시간 하소하였다. 균일한 상생성을 위해 하소중 매 10 시간마다 로에서 꺼내어 분쇄한 후 다시 로에 장입하였다. 최종 열처리 후 공기중에서 냉각하였다. 하소한 분말에 대한 X-선회절분석을 통해 원료분말의 대부분이 123와 211상으로 전환되었음을 알 수 있었다. 하소분말은 다시 중량비로 1% CeO<sub>2</sub> (99.9% 순도, -325 mesh, CERAC Incorp.)분말과 attrition milling 으로 혼합하였다. 이공정의 주안점은 211 미세화재로 CeO<sub>2</sub>를 첨가하였다는 점과 이 CeO<sub>2</sub>를 출발 물질인 123/211 혼합체와 섞어서 attrition milling으로 미세하게 분쇄했다는 점이다. Y1.8 분말과 CeO<sub>2</sub> 혼합체를 지르코니아 용기와 볼(직경 5mm)를 사용해서 알코올 용매에서 0.5-5시간 attrition milling한 후 공기중에서 건조하였다. 회전속도는 700 RPM이었다. 분쇄된 분말은 steel 다이에서 일축가압하여 성형체로 만든 다음 다시 유압몰드에서 등축가압하였다. 용융공정을 위해 성형체를 단결정 (001) MgO 모재에 올려놓은 다음, MTG 공정을 실시하였다. MgO 단결정을 모재로 사용한 이유는 용융중 모재와 액상간에 wetting 이 없어서 액상의 손실이 적고 반응도 거의 없기 때문이다[122,123]. 성형체를 1050 °C로 1 시간에 상승시킨 다음, 이온도에서 1 시간 유지한 후, 40 °C/h의 냉각속도로 1010 °C까지 냉각시켰다. 다시 970 °C 까지 1 °C/h 냉각속도로 서냉한 다음, 100 °C/h 속도로 실온까지 냉각하였다. 자세한 실험공정은 Fig. 1-35에 나타내었다.

시료의 자화율 측정을 위하여, 용융공정으로 제조한 Y1.8 시료들을 알루미늄 mortar에서 분쇄하여 단결정형 domain 시료들을 채취하였다. 정방정상을 초전도상인 사방정상으로 만들기 위해 다시 산소분위기에서 열처리하였다. 산소를 흘려주면서 관상로에서 50 °C/h 속도로 600 °C로 가열한 다음 20 시간 유지, 500 °C로 냉각시켜서 20 시간 유지한 후, 다시 400 °C로 냉각시켜서 400 시간 유지한 다음 로냉하였다. 이 시료들에 대한 자화율을 상업용 초전도양자간섭기(SQUID; superconducting quantum interference device, MPMS, Quantum Design Co.)를 사용하여 77K, 0-2T 의 자장하에서 측정하였다. 하소, 소결, 용융공정후 생성된 상들은 X-선회절검사로 분석하였다. 미세조직은 미세연마 및 에칭한 표

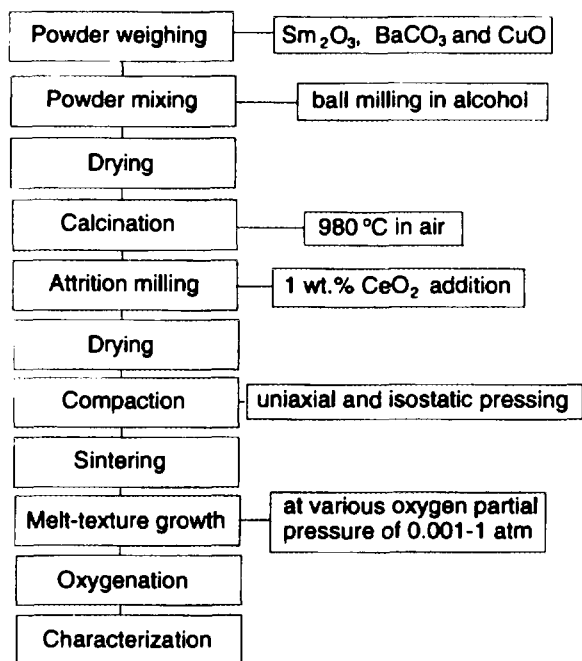


Fig. 1-35. Block diagram of the experimental procedure.

면에 대해 광학현미경, 주사전자현미경(SEM, JSM-5200, JEOL)과 투과전자현미경(TEM, 2000 FX2, JEOL)을 사용하여 분석하였다.

## (2) 분쇄된 분말의 미세조직

이전의 연구결과 [113,146]에 의하면, 미세한 123 분말을 용융공정의 시발물질로 사용하면 용융공정 후 미세한 211을 얻을 수 있다고 보고되었다. 이러한 관점에서 부분용융상태에서의 211 밀도를 높이기 위해 시발물질을 attrition milling 으로 분쇄하였다. Attrition milling의 장점은 다른 기계적 분쇄법에 비해 짧은 시간내에 피분쇄물을 미세하게 분쇄할 수 있다는 점이다. 123 상의 결정성(crystallinity)에 대한 attrition milling 효과를 알고자 하소한 123 분말과 1 시간, 5 시간 attrition milling 한 123 분말의 X-선회절패턴을 비교하였다. 상호비교를 위해 X-선회절들을 동일한 강도 기준하에 나타냈다. Figure 1-36에서 알 수 있듯이, 하소한 123 분의 X-선회절 패턴은 단상의 123 상의 회절선을 보여준다. 이 패턴의 회절선들은 상당히 날카로운데, 이는 생성된 123상의 결정도가 높음을 의미한다. 반면에 attrition milling한 123 분말의 회절패턴을 살펴보면, 하소한 123 회절선과 비교해 회절강도가 약할 뿐만 아니라 회절선의 폭이 넓어지는 peak broadening 효과도 관찰된다. 이러한 현상은 123 입자크기가 작아지거나 결정에 잔유응력이 많을 경우에 발생할 수 있다 [125]. 이 결과는 attrition milling에 의한 123 상의 결정도 및 입자크기가 감소함을 의미한다.

Figure 1-37은 (a) 하소한 123 분말 (b) 하소후 1 시간동안 attrition milling한 123 분말의 주사전자현미경 사진이다. Attrition milling한 분말의 입도가 하소한 123상의 입도에 비해 대단히 작다. 하소한 123 입자들은 약 2-3 마이크로 정도인 반면, attrition milling 한 123 입자들은 1 마이크로 이하로 매우 작다.

Attrition milling한 123 분말의 입자들을 검사하기 위해 1 시간과 5 시간 attrition milling한 분말에 대해 투과전자현미경 관찰을 실시하였다. Figure 1-38은 (a) 1 시간, (b) 5 시간 attrition milling한 123 분말의 투과전자 현미경 사진이다. 분말 (a)의 경우에는 수백 nm의 커다란 결정

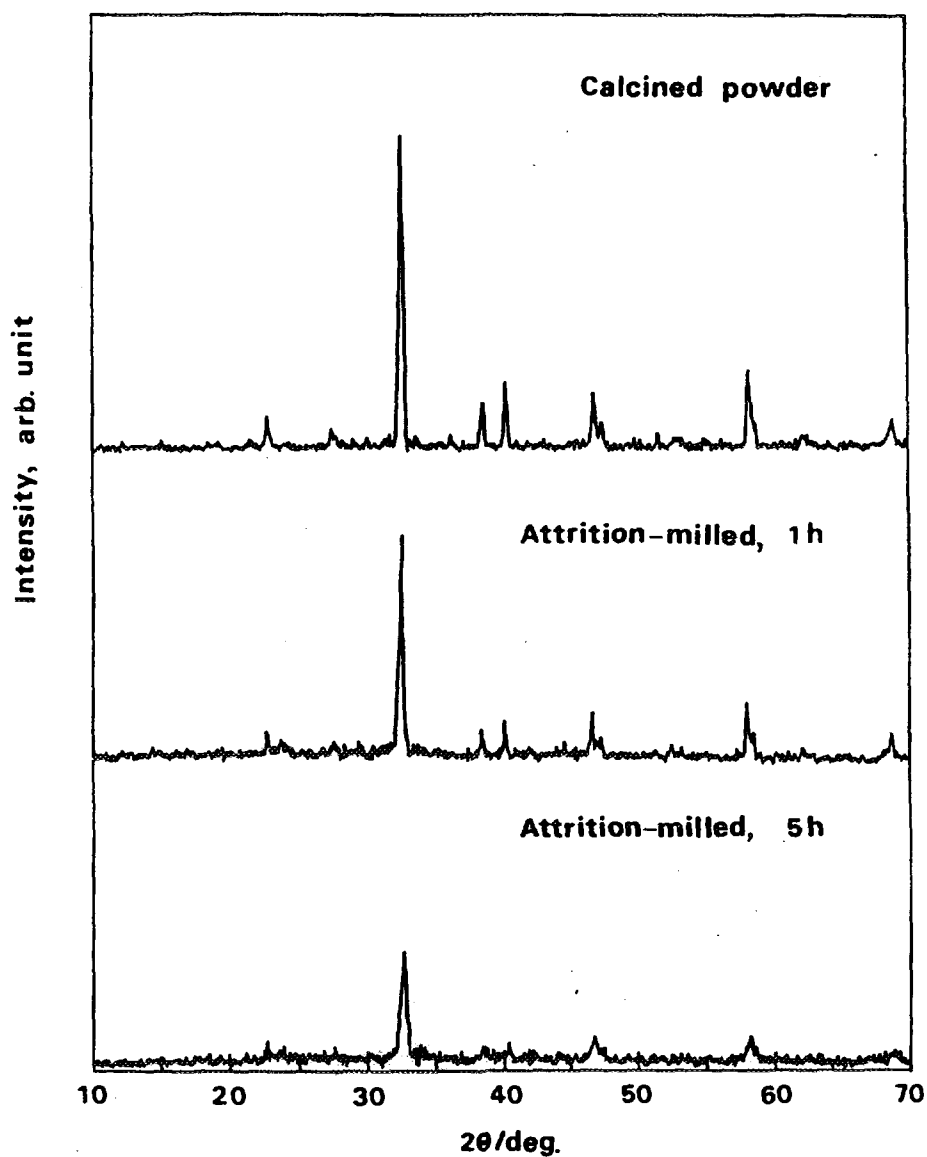


Fig. 1-36. Powder x-ray diffraction pattern of the as-calcined 123 powder and the 123 powders attrition-milled for 1 h and 5h after calcination. Note the reduced peak intensity in the attrition-milled powders.

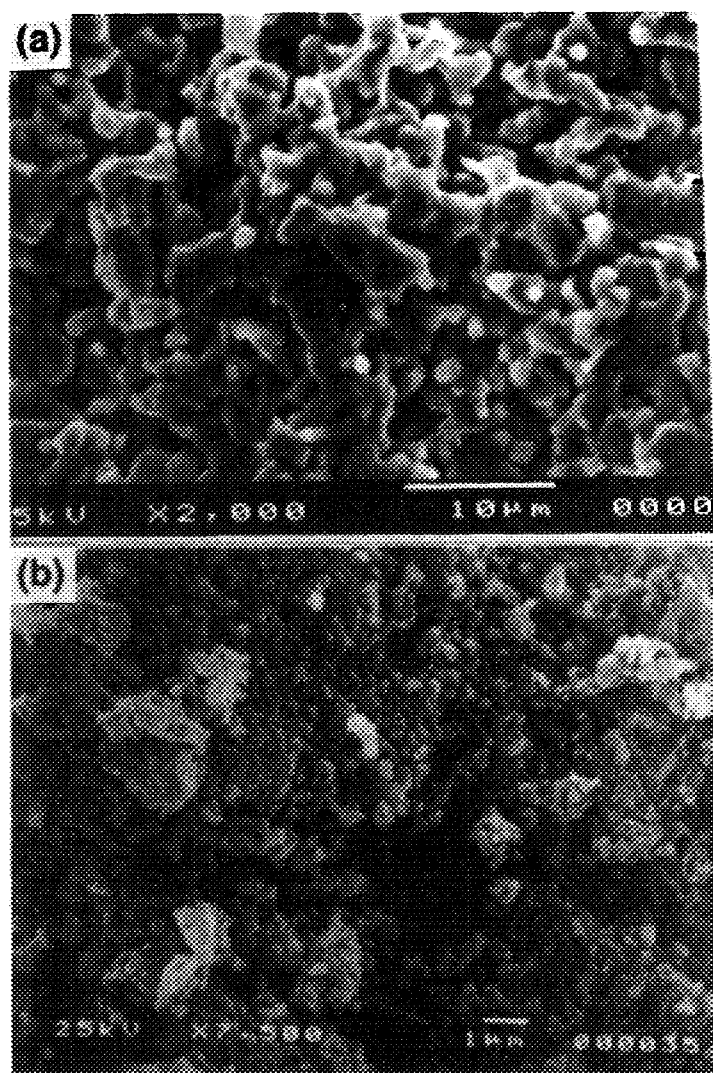
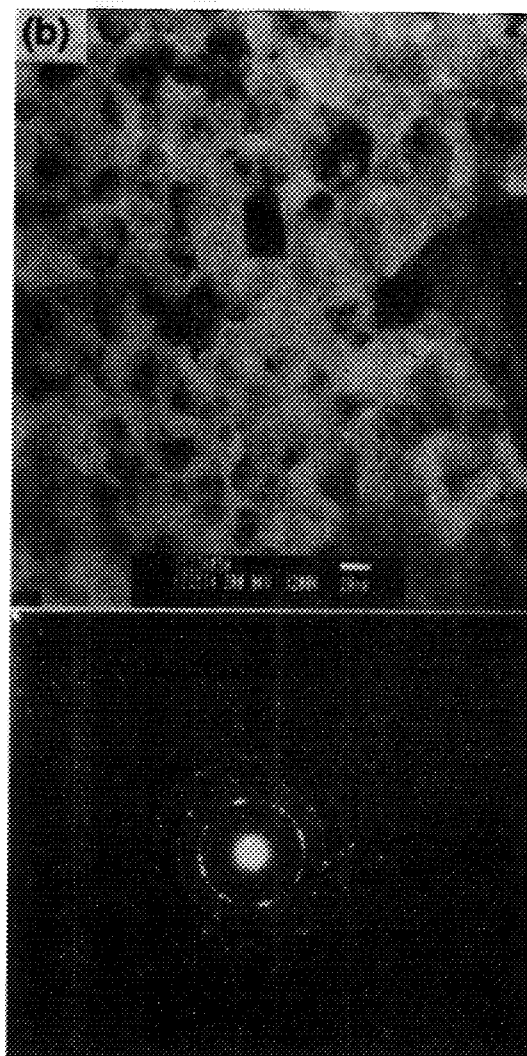


Fig. 1-37. SEM micrograph of (a) the as-calcined 123 powder and (b) the 123 powder attrition-milled for 1 h after calcination. Note the fine 123 particles in the attrition-milled 123 powder.





Fig. 1-38. TEM bright image and SAD pattern of the 123 powder attrition-milled for (a) 1 h and (b) 5 h. Note the ring patterns due to the formation of nano-crystalline 123 powders by attrition milling.



편들과 수십 nm 크기의 작은 결정편들로 구성됨을 알 수 있다. 이 부위에 대한 회절패턴은 큰결정편의 회절에 의한 격자회절패턴과 미세 결정들에 의한 링패턴이 동시에 나타난다. 이 결과는 하소시 생성된 커다란 123 결정입자들중 다수가 attrition milling에 의해 수십 nm 크기의 미세분말들로 분쇄되었음을 의미한다. 분말 (b)의 미세조직은 분말 (a)와 유사하나, 이 경우에는 커다란 결정편들이 많이 줄어들고 수십 nm 크기의 미세한 결정편들의 부피가 증가한다. 이 미세조직에 대한 Fig. 1-38(b)의 회절패턴은 완전한 링패턴을 나타낸다. 비록 많은 123 입자들이 attrition milling에 의해 미세화 되지만 5 시간 attrition milling 분말에서도 여전히 수백 nm 크기의 결정편들이 포함된다.

### (3) 용융집합조직에서의 211 상 분포

본 실험에서는 두가지 출발분말, 하소한 Y1.8 분말과 하소 후 1 wt.% CeO<sub>2</sub> 를 첨가하여 1 시간 attrition milling한 Y1.8 분말을 MTG열처리한 다음 집합조직 123 내에 포획된 211 입자의 크기 및 분포를 비교하였다. Figure 1-39는 제조된 집합조직 Y1.8 시편의 광학 현미경 사진이다. Figure 1-39(a)에 알 수 있듯이, 하소한 Y1.8 분말로 제조한 시편의 211입자들은 큰 것이 20 마이크로 정도, 작은 것은 수 마이크로로 넓은 크기분포를 보인다. 또한, 부분적으로 211이 없는 곳도 관찰된다. 이러한 부분들은 용융공정중에 생성된 기공과 액상유동과 관계된 것으로 그 기구는 본 연구팀의 다른 연구결과에 잘 설명되어 있다. 반면, attrition milling한 분말을 시발물질로 제조한 경우에는, 비록 211이 없는 곳이 있기는 하지만, 전반적으로 211 입자가 미세하며 그 크기분포도 균일해 보인다.

Figure 1-40은 위에서 관찰된 시료들의 주사 전자현미경사진이다. Fig. 1-40(a)에서 알 수 있듯이, 하소한 Y1.8 분말로 제조한 시편에서는 용융조직내에 포획된 211 입자는 장단축의 차이가 큰 이방성 형상을 보인다. 평균입자크기는 5 마이크로였다. 반면, 하소 후 1 wt.% CeO<sub>2</sub> 를 첨가하여 1 시간 attrition milling한 Y1.8 분말로 MTG 처리한 시편의 211은 대체적으로 구형이며, 큰입자는 2 마이크로 작은 입자는 1 마이크로

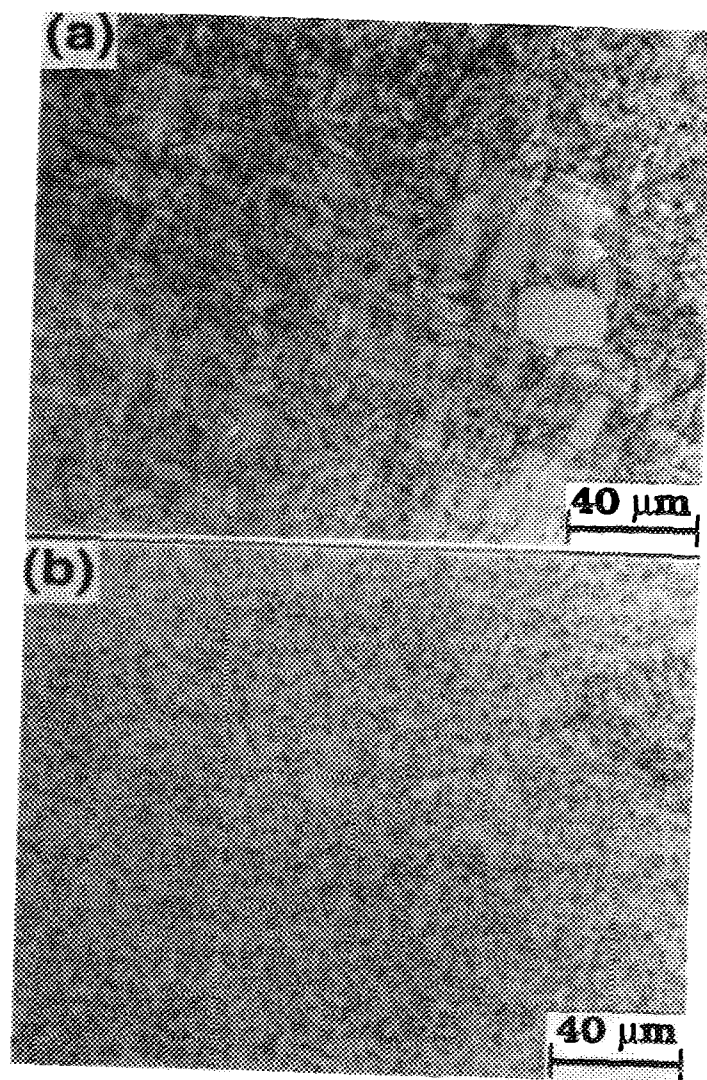


Fig. 1-39. Optical micrograph of the melt-textured Y1.8 samples which were prepared from (a) the as-calcined Y1.8 powder and (b) the Y1.8 powder attrition-milled with 1 wt.% CeO<sub>2</sub> for 1 h after calcination. Note the spherical 211 free regions marked as arrows.

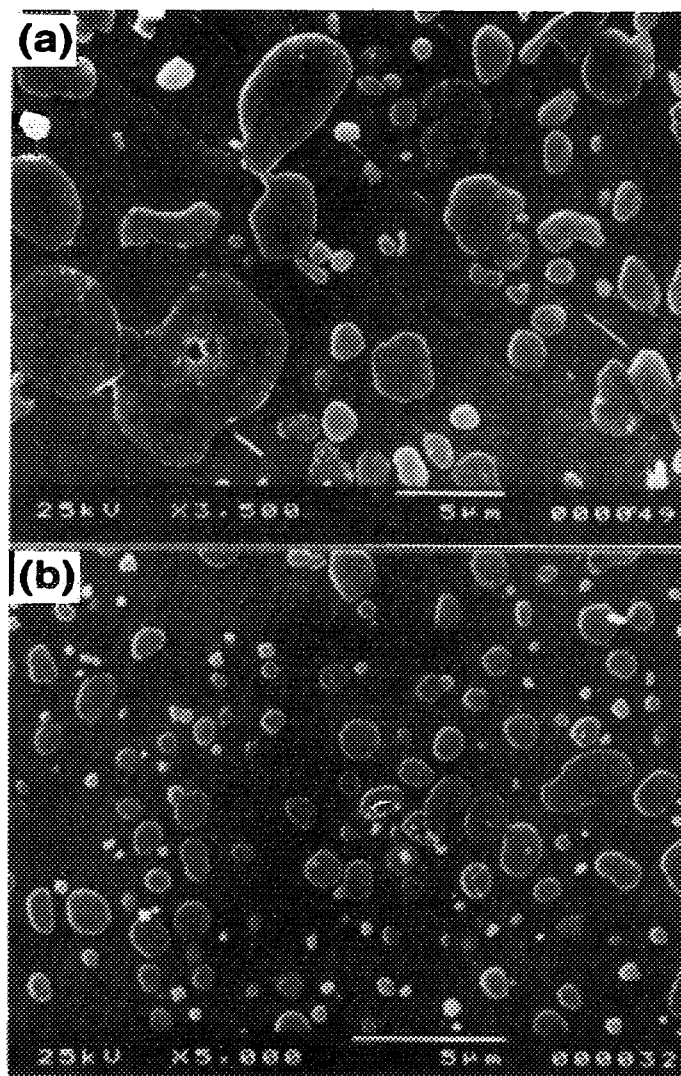


Fig. 1-40. SEM micrograph of the melt-textured Y1.8 sample which was prepared from (a) the as-calcined Y1.8 powder and (b) the Y1.8 powder attrition-milled with 1 wt.%  $\text{CeO}_2$  for 1 h after calcination. Note the fine size and the uniform distribution of 211 in sample (b).

론 이하로 매우 미세하다. 이와 더불어, 정방정-사방정 상전이 응력에 의해 발생하는 미세균열밀도도 시료 (b)에서 상대적으로 낮다. 또한 집합조직 123 계면에 종종 관찰되는 잔류액상 [159, 160]도 시료 (b)에서는 관찰되지 않는다. 이는 미세 211에 의해 포정반응이 균질하게 진행되었으며 이들에 의해 잔류액상이 제거되었기 때문이다. 이 결과들은 CeO<sub>2</sub> 첨가와 123/211 분말의 attrition milling이 123 미세조직의 균질화는 물론 211 입자의 미세화에 효과적임을 의미한다.

#### (4) 자화율 곡선 및 임계전류밀도

상기 두시편에 대한 대자율(magnetic susceptibility)을 측정하였으며 Fig. 1-41이 그 결과이다. 이 측정에 사용된 시료는 단결정형 Y1.8 시료들로 자장의 방향은 결정의 c-축과 평행하였다. 이 시료들은 산소를 흘려주면서 400 °C- 500 °C 부근온도에서 400 시간동안 충분한 열처리를 거친 시편이었다. Figure 1-41에서 알 수 있듯이, 두시편 모두에서 초전도 전이가 급격히 나타나며 약 90 K의 전이온도를 보인다. 이 결과는 두시편 모두 충분한 산소열처리를 통해 결정내의 산소함량이 균일하다는 것을 의미한다.

대자율(magnetic susceptibility) 측정이 끝난 시편에 대해 다시 자화율 (magnetization measurement)를 77 K, 0-2 T의 자장범위에서 실시하였고, 그 결과가 Fig. 1-42이다. 이 결과에서 알 수 있듯이, 미세한 211을 포함하고 있는 Y1.8 시료의 자화율곡선이 조대한 211을 포함한 시료의 자화율곡선에 비해 상대적으로 크다. 일정자장에서의 자화율 차이 ( $\Delta M$ )는 자장이 증가할수록 단순히 감소한다. 산소결함 [129,130]이나 다른 미세결함 [131]에 의해 유발되는 비정상 자화특성은 두 시료 모두에서 관찰되지 않는다. 이 결과는 시료들에 대한 산소열처리가 원만히 진행되었음을 의미한다. 이 두 시료들에 대한  $J_c$ 를 아래의 Bean 모델 ( $J_c = 20(\Delta M)/[a(1-a/3b)]$ )을 사용하여 계산하였다. 측정시편의 치수는 조대 211을 포함한 시편과 미세 211을 포함한 시료에 대해 각각 4.5 x 3.05 x 1.0 and 3.7 x 3.3 x 0.65 (a x b x t unit : mm)이었다. 위 수식으로 계산된 각 시편의  $J_c$ 는 미세한 211을 포함한 시료가 조대한 211을

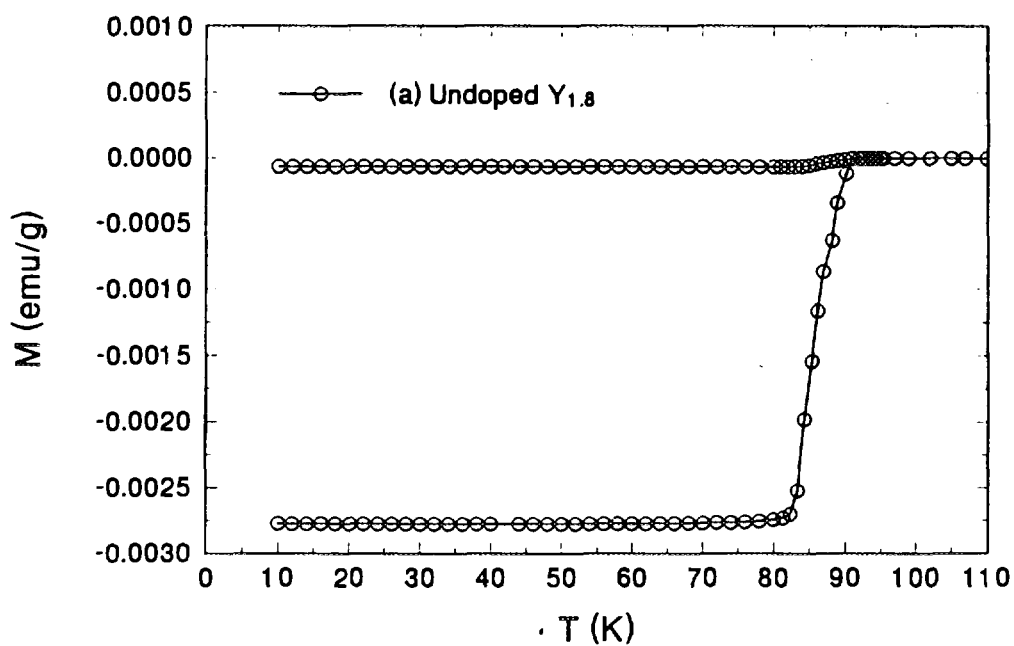
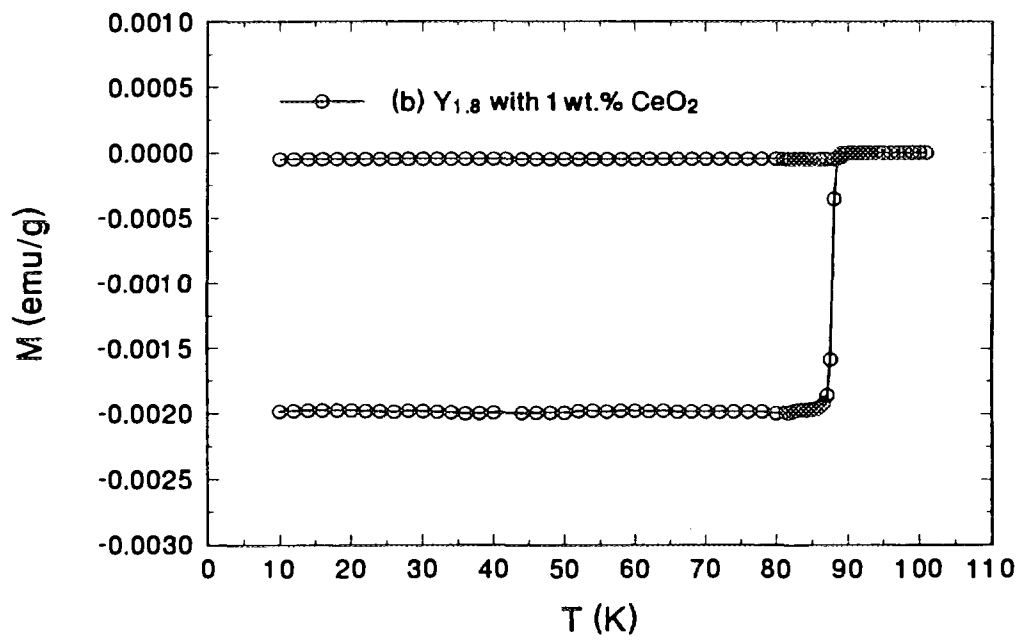


Fig. 1-41. Magnetic susceptibility (field cooling and zero field cooling) of the melt-textured Y1.8 samples which were prepared (a) the as-calcined Y1.8 powder and (b) the Y1.8 powder attrition-milled with 1 wt.% CeO<sub>2</sub> addition 1 h after calcination.





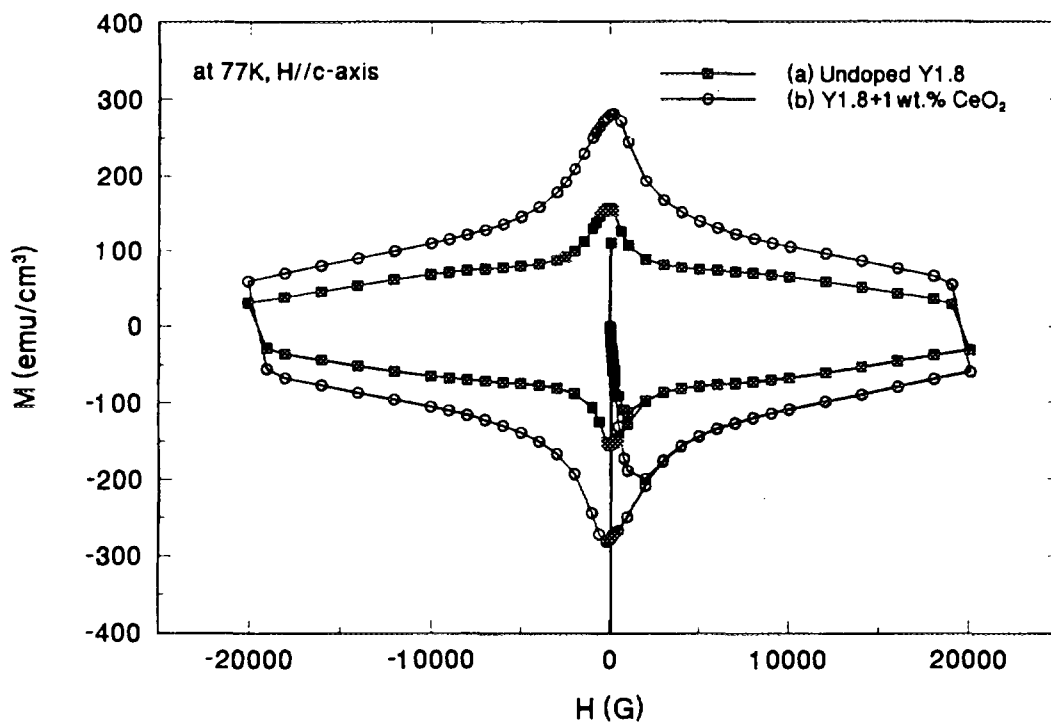


Fig. 1-42. Magnetization hysteresis curve for H//c-axis at 77 K of the melt-textured Y1.8 sample which was prepared from (a) the as-calcined Y1.8 powder and (b) the Y1.8 powder attrition-milled with 1 wt.%  $\text{CeO}_2$  addition 1 h after calcination.

포함한 시료의 약 2 배가 된다. 자장값에 대해 계산한  $J_c$  값을 Fig. 1-43에 나타내었다. 미세 211을 포함한 시료의 경우 77 K 1 T에서  $1.1 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>, 2 T에서  $0.56 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>의  $J_c$ 를 갖는 반면, 조대한 211 을 포함한 시료는 같은 온도 1, 2 T의 자장에서  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> and  $1.16 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>의  $J_c$ 를 보인다.

##### (5) 고찰

이상과 같은 실험결과로 부터 시발원료(123/211)의 attrition milling과 CeO<sub>2</sub> 첨가로 인해 용융공정후의 211 입자가 미세화되고 이에 따라 123의 임계전류밀도가 상승됨을 알 수 있었다. 지금부터, 어떤과정을 통해 211 이 미세화되는지에 대해 기술하기로 하겠다.

123나 123/211 혼합체를 MTG 공정으로 제조하면 다음과 같은 주된 세가지 반응에 의해 집합조직 123가 생성됨은 잘 알려져 있다; (1) 123상의 211과 Ba-Cu-O 액상으로의 분해, (2) 액상에서 211 입자성장과 (3) 집합조직 123를 생성하는 포정반응 (각반응에 해당하는 열처리 사이클을 Fig. 1-44에 나타냈다). MTG 공정의 전체적인 반응과 다음과 같다.



211의 미세화를 고려할 때 고려해야 할 인자는 용융에 의한 211의 핵생성과 액상에서의 입자성장이다. 출발물질인 123 상이 고온에서 211과 액상으로 분해되면서 211 이 생성된다. 동시에 생성된 211 입자들은 액상에서 성장하게 된다. 따라서 용융상태에서 211 입자크기를 조절하려면, 생성되는 211 핵의 숫자를 증가시키거나 용융상태에서 211 입자성장을 억제해야 한다. 이전의 연구결과 [113,118]에 의하면, 용융공정후에 생성되는 211 입자크기는 시발물질인 123 입자크기에 따라 달라진다. 미세한 123 분말의 표면적이 용융시 123의 분해를 촉진하고 이에 의해 다수의 211 입자들이 생성되는 것으로 제안되었다 [118]. Figs. 1-37과 1-38에서 관찰된 바와 같이, attrition milling에 의해 시발물질인 123 분말은 약 20 nm 정도의 미세한 분말로 분쇄되었다. 이런 123 분말은 조

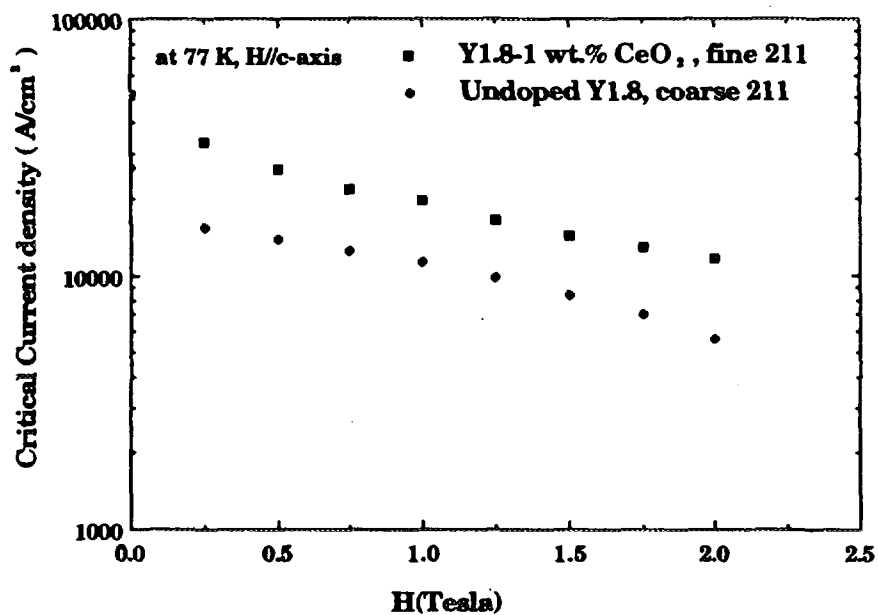


Fig. 1-43. Critical current density of the melt-textured Y1.8 samples calculated by the extended Bean's critical model. Open circle and closed circle denote the melt-textured Y1.8 sample containing coarse and fine 211 particles, respectively.

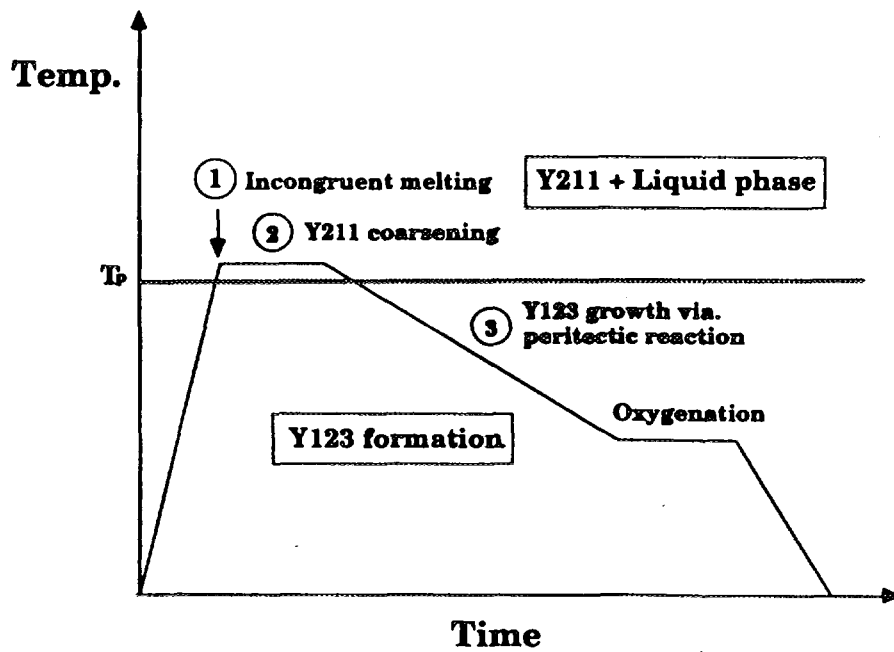


Fig. 1-44. Schematic illustration of the heating cycles related to incongruent melting, 211 coarsening and peritectic reaction.  $T_p$  denotes peritectic temperature of Y-Ba-Cu-O system

대한 123 분말과 비교해 비표면적이 크다. 따라서 123 분말의 미세화에 의해 용융시 다수의 211 입자가 생성되었을 것이다. 이것이 attrition milling에 의해 용융공정 후 211 입자가 미세화되는 첫번째 이유이다.

출발물질인 123 분말의 비표면적 증가와 더불어, 하소나 소결과정에서 생성된 211 입자밀도 및 크기를 attrition milling으로 제어할 수 있다. Y1.8과 같이 123 조성에서 211 쪽에 위치한 분말을 하소하면 123 상과 함께 211 상이 고상반응에 의해 생성된다. 이 하소체를 attrition milling으로 분쇄하면 하소시 생성된 211 입자들이 미세화되며 그 수도 증가한다. 고상상태에서 생성된 211 입자들은 123 상이 용융시 211 성장의 위치로 작용[112,132,133]하기 때문에, 123 용융전에 다수의 미세한 211이 존재하면 123 용융시 생성되는 211의 핵생성 위치의 수가 증가한다. 따라서, 용융공정 후 최종적으로 크기가 작고 다수의 211 이 남게된다. 또한 attrition milling을 이용하면 211 성장억제제로 첨가되는  $\text{CeO}_2$ 를 123/211에 균일하게 혼합할 수 있다. 비록 아직까지  $\text{CeO}_2$ 의 정확한 역할에 대해서 정확히 밝혀진 바는 없지만 (211 핵생성자리, 액상에서의 211 성장억제, 211의 형상변화등),  $\text{CeO}_2$ 의 균일한 분포가 211 미세화에 기여하였을 것으로 사료된다. 즉, attrition milling으로 원료물질을 분쇄하면 출발물질인 123의 비표면적 증가, 용융공정정 생성 211의 미세화 및  $\text{CeO}_2$ 를 균일하게 분포시킬 수 있기 때문에, 이로 인해 최종적으로 생성되는 211 입자들이 미세화되는 것으로 판단된다.

#### 바. Sm-Ba-Cu-O 계에서 Sm211 미세화

산화물 고온 초전도체를 응용하기 위해서는 77K에서 고임계전류밀도 및 강력한 플럭스 피닝이 필요하다. 이제까지 Y-계 초전도체의  $J_c$ 를 향상시키기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 개발된 여러 제조공정중에서 용융공정(MTG; melt-texture growth)이 최고의  $J_c$ 를 기록하고 있다. 이 공정으로 제조된 초전도체는 일방향으로 초전도결정을 배열할 수 있기 때문에 전류를 최대한으로 흘릴 수 있는 결정방위로 초전도결정을 배열성장시키면 수 만  $\text{A}/\text{cm}^2$ 이상의 전류를 초전도체에 흘릴 수 있다

[132-136].

123 결정배열성 향상과 더불어, 123 초전도기지에 211 입자를 미세 분산시키면 123의 플럭스 피닝성질이 향상된다. 비록 211의 정확한 역할에 대해서는 분명히 밝혀지진 않았지만, 211/123 계면이나 211 입자주변에 형성된 적층결함이나 전위등의 미세결함이 플럭스 피닝위치로 작용 [137,138] 하는 것으로 받아들여 지고 있다. 따라서 123의 플럭스 피닝을 증가시키려면 211의 크기와 형태를 조절하여야 한다. 이전의 Kim등의 연구 [139] 와 다른 연구결과 [140, 141]에 의하면, 미세 211의 균일한 분포는  $J_c$  뿐만 아니라 123의 기계적 성질을 향상시킨다. 211의 핵의 수를 증가시키거나 용융상태에서 입자성장을 억제함으로써 211크기를 감소시킬 수 있다 [141]. 이를 목적으로 미세한 123 분말을 시발물질로 사용하거나 [143,144]  $PtO_2$ 나  $CeO_2$  [145,146]를 첨가, 또는 제조공정과 관련된 여러변수를 적정화 [147-149]하여 211 크기를 감소시켜 왔다.

최근에는 Y-계 뿐만 아니라 다른 희토류 (RE : Sm, Nd) 초전도체의 제조에 관심이 집중되고 있다, 이는 이들 재료가 Y-계 보다 강력한 플럭스 피닝력을 보이기 때문이다. 용융공정으로 제조된 Sm123와 Nd123는 외부자장에 대한 비정상적인 자화특성을 나타내며, 특히 중간자장에서 자화율이 최대에 도달한다 [150,151]. Murakami등의 연구결과 [151]에 의하면, 낮은 산소분압에서 제조된 Nd123 나 Sm123는 미세 211을 포함한 123 보다 특정 자장영역에서  $J_c$ 가 높다. 이들의 미세조직에는 Nd422 (Sm211)이 매우적었다. 따라서 이들재료의 플럭스 피닝은 Nd422 (Sm211)에 의한 것이 아니라 Nd123(Sm123) 초전도 기지의 고용체 형성 (Nd(Sm)의 Ba 위치에 고용)에 따른 것으로 제안되었다. Saito등은 Sm-계에  $PtO_2$ 를 첨가하여 Sm211 크기변화를 관찰하였는데,  $PtO_2$ 에 의해 약 3-5 배의 Sm211 크기감소가 관찰되었지만, 그 크기는 수마이크론에서 수십 마이크로론으로 상당히 조대하였다 [152]. 이 정도 크기는  $PtO_2$ 을 첨가한 Y-계에서 관찰된 211의 크기(약 1 마이크로론)와 비교하면 상당히 크기 때문에 플럭스 피닝효과를 제공하기 어려워 보인다. 따라서 Nd123(Sm123) 계에서 효과적인 Nd422 (Sm211) 미세화 공정개발이 요구된다. 또한 미세한 Nd422 (Sm211)에 의한 플럭스 피닝과 이미 보고된

고용체 기구중 어떤 것이 Nd123(Sm123) 플럭스 피닝에 효과적인지에 대한 연구도 필요하다. 그러나, 아직까지 이 분야에 대한 연구는 거의 없다. 본 실험에서는 이미 Y-계 초전도체의 211 미세화에 적용된 attrition milling과 CeO<sub>2</sub> 첨가를 통해 Sm211의 미세화를 시도하였다.

#### (1) 실험방법

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO 분말을 Sm<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub> (이하 Sm1.8 이라 칭함)의 조성으로 정량, 혼합하여 고상반응법으로 합성하였다. 혼합분말을 아세톤을 용매로 24 시간 ball milling한 후 공기중에서 건조하였다. 건조된 분말은 공기중 980 °C에서 60 시간 하소하였고, 하소중 매 10 시간마다 로에서 꺼내어 분쇄한 후 다시 로에서 반복 열처리하였다. 하소한 분말은 둘로 나누어 하나는 그대로 가압, 성형하여 압분체로 만들었고, 다른 하나는 다시 1 wt.% CeO<sub>2</sub>를 첨가한 후 attrition milling 으로 1 시간동안 혼합, 분쇄하였다. 이 때, 용매로 에틸알콜을 사용하였으며, 분쇄 매질로 5 mm 직경의 지르코니아 볼을 사용하였다. Attrition milling 후 건조된 분말은 가압, 성형하여 압분체로 제작하였다.

성형한 압분체들을 MTG 열처리하기 위하여 (001) MgO 단결정위에 올려 놓고 100 °C/h 의 승온속도로 1100 °C-1150 °C까지 가열하였다. 이때, 분위기는 아르곤과 산소의 혼합비를 조절하여 산소분압이 P<sub>O2</sub>=0.001, 0.01, 0.2과 1 atm으로 변화시켰다. 이온도에서 시료들을 1 시간 유지한 후 1040 °C/h의 냉각속도로 1040 °C- 1080 °C까지 냉각하고, 다시 1 °C/h 냉각속도로 940 °C- 980 °C로 냉각한 후 로냉하였다. 각 산소분압에서의 열처리과정을 Fig. 1-45에 나타내었다. MTG열처리가 완료된 시편에 산소를 확산시키기 위해 (이 작업은 정방정 Sm123상을 초전상인 사방정상으로 전환시키기 위한 과정임) 다시 산소를 흘려 주면서 다음과 같은 열처리를 수행하였다. 시료를 600 °C에서 1 시간 유지후, 10 °C/h 냉각속도로 500 °C로 냉각, 다시 2 °C/h 로 350 °C 로 냉각 후 60 시간 정도 유지하고 로냉하였다. 미세조직은 미세연마된 표면에 대하여 광학현미경과 주사전자현미경으로 조사하였다. 초전도 전이온도는 Quantum Design Co.의 MPMS SQUID magnetometer로 측정하였다.

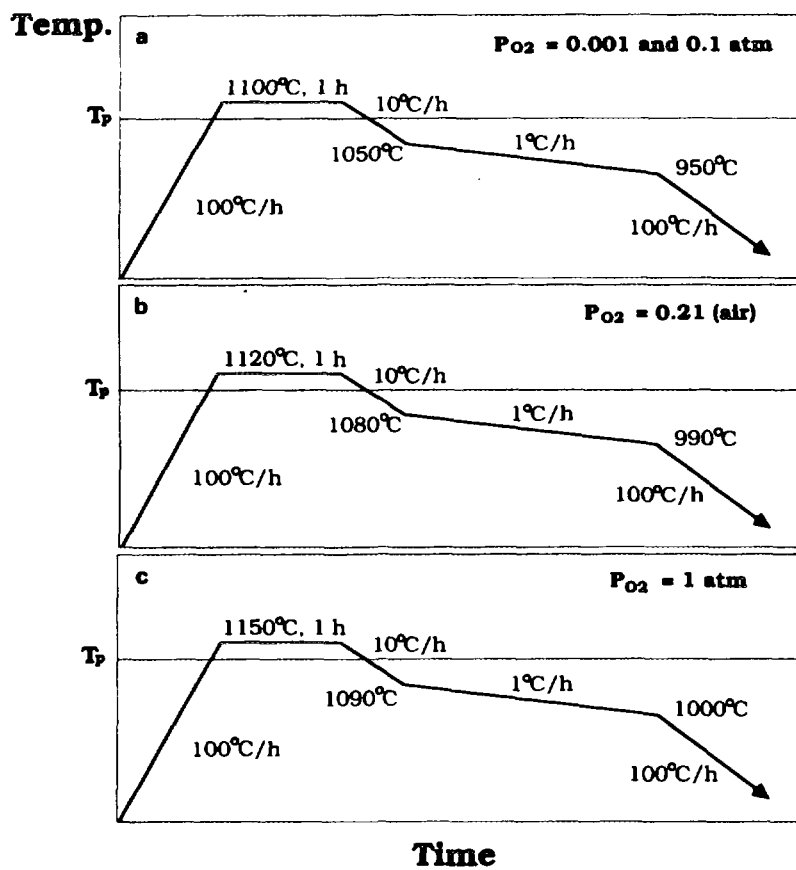


Fig. 1-45 Heating cycles at various oxygen partial pressures



## (2) 산소분압에 따른 용융집합조직과 211크기

RE123 (RE: rare earth element)의 용융온도는 분위기 산소압이 내려가면 감소하는 것으로 알려져 있다. 분위기 산소압 변화에 따라 액상내 산소함량이 변화되며 [153], 이에 의해 액상의 점도 및 희토류원소의 용해도가 변한다 [154,155]. 이러한 관점에서 볼 때, 분위기 산소압은 액상중에서의 Sm211의 성장속도나 성장형상에 영향을 줄 수 있다. MTC 공정 후에 Sm123 기지에 포획된 Sm211 입자의 형상에 대한 산소분압의 영향을 알고자 여러 산소분압 ( $P_{O_2} = 1, 0.1, 0.001 \text{ atm}$ )에서 MTG 열처리한 Sm1.8 시료들의 미세조직을 검사하였다. 산소분압에 따라 각계의 용융온도가 달라지므로 최대 가열온도는  $P_{O_2} = 1, 0.1, 0.001 \text{ atm}$  산소분압에 대해 각각  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ 과  $1100^\circ\text{C}$  이었다.

Figure 1-46은  $P_{O_2} = (a) 1, (b) 0.1, (c) 0.001 \text{ atm}$  산소분압에서 MTG 열처리한 Sm1.8 시료에 대한 미세조직이다. Figure 1-46(a)에서 알 수 있듯이, 일정방위로 잘 발달된 Sm123 결정들의 집합조직을 볼 수 있으며 이 Sm123 집합조직에는 다수의 Sm211 입자들이 포획되어 있다. 포획된 Sm211 입자들의 형상은 대체적으로 등축정이며 장축과 단축의 장경비가 2 이하이다. 이 미세조직에서 Sm211 입자들중 큰 것은 그 크기는 10-30 마이크론이며 작은 입자들은 약 5 마이크론 정도이다. 산소분압이 0.1 이나 0.001로 상승하여도, Sm211 입자형상은 여전히 등방형이며 장경비 역시 미세조직 (a)에서 관찰된 Sm211 입자의 장경비와 비슷하다. 미세조직상에서 Sm211 입자의 평균크기를 측정하였는데, 1 atm 산소분압에서 제조된 시료의 Sm211 입자의 평균크기는 20 마이크론으로 0.1 atm 산소분압에서 제조한 Sm211의 평균크기인 15 마이크론과 비교해 그다지 차이가 없다. 산소분압이 0.1 atm인 경우에는 Sm211의 평균크기가 17 마이크론이었다. 즉, 각 시료에서의 Sm211의 평균 입자 크기차이는 2배이내로, 산소분압과 Sm211 입자크기와 상호관계는 없는 것으로 사료된다. 각 공정으로 제조된 초전도체내의 211 입자크기를 Fig. 1-47에 나타내었다.

산소분압에 따라 약간의 차이를 보이는 Sm211 입자크기는 다음과

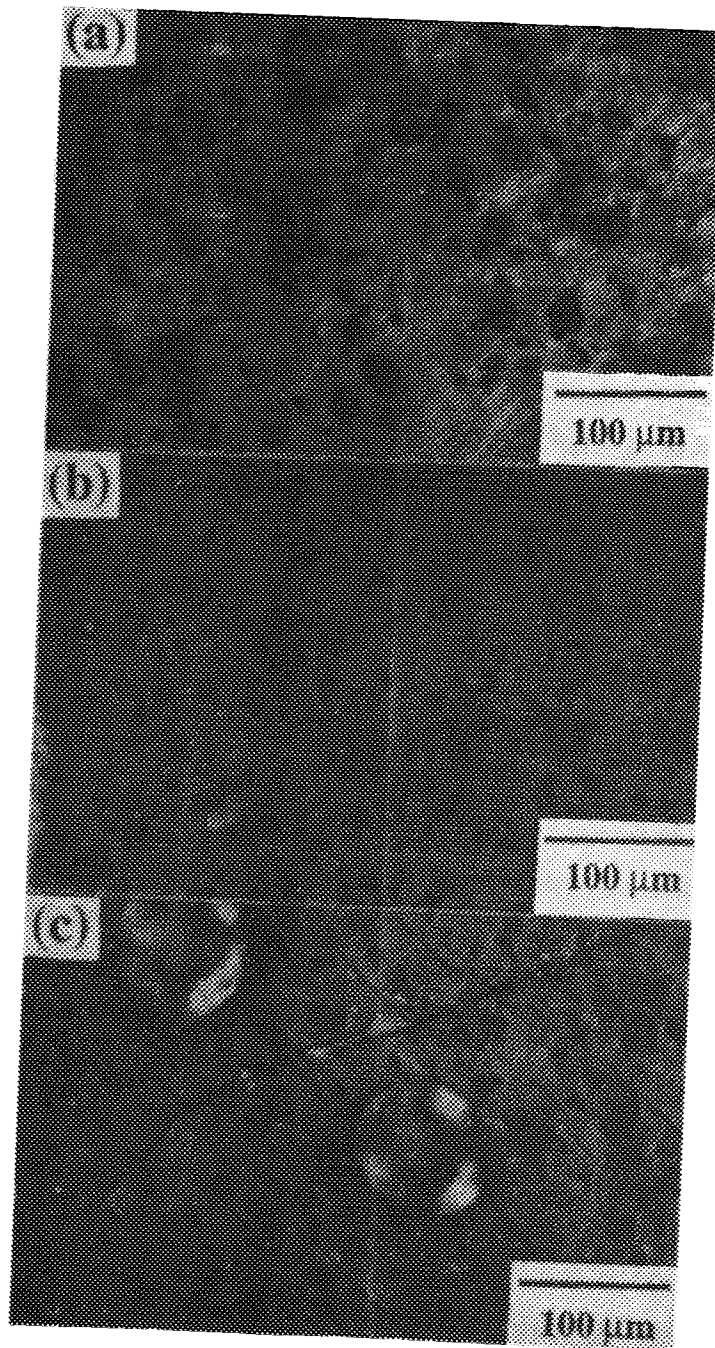


Fig. 1-46. Microstructures of polished surface of the undoped  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$  samples after melt processing at oxygen partial pressure of (a) 1, (b) 0.1, and (c) 0.001 atm.

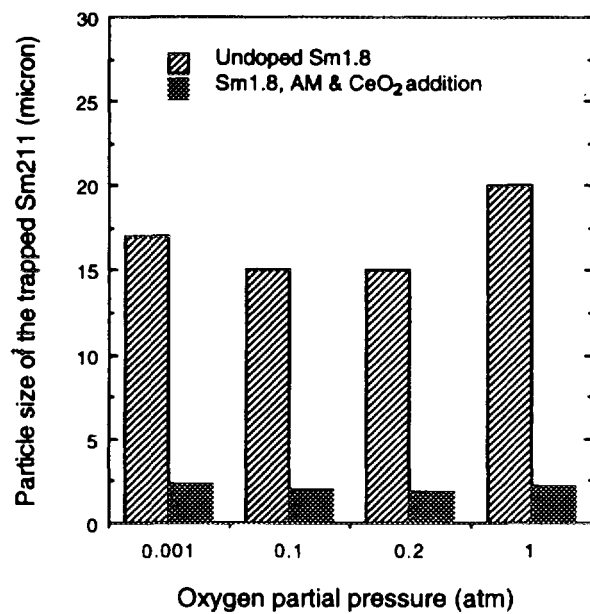


Fig. 1-47. Histogram of the 211 particle size in the 123 samples melt-textured at various oxygen partial pressures

같이 설명할 수 있다. 액상과 Sm211이 공존하는 부분용융상태에서 액상내의 산소함량은 분위기 산소압에 따라 달라질 수 있다. 분위기 산소분압이 감소하면, 액상내의 산소함량이 감소하는 반면, 액상내 RE의 용해도는 증가한다[154]. 일반적으로 Sm211과 같이 각진입자는 입자표면에서의 반응이 Sm211의 성장속도가 제어된다고 알려져 있다[155,156]. 낮은 산소분압에서는 액상내의 산소농도가 낮은 반면 Sm 농도는 높다. Sm211의 성장이 액상내의 용질원소의 과포화도(supersaturation)에 의해 제어되므로 액상내 높은 Sm 농도는 Sm211 성장을 촉진하게 된다. 반면, Sm211이 성장하기 위해서는 산소원자가 필요한데, 이 경우 산소농도가 상대적으로 낮기 때문에 Sm211 성장을 지연시키게 된다. 반대로, 고 산소분압에서는 Sm농도는 낮고 산소농도는 높기 때문에 한쪽이 Sm211 성장에 유익하게, 다른 한쪽은 Sm211성장에 불리하게 작용한다. 따라서, 산소분압변화에 따라 두 인자가 서로 반대적으로 작용하게 되므로, 산소분압이 달라지더라도 Sm211 성장에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료되며, 이는 산소분압과 Sm211 성장사이의 상호관계를 보이지 않은 본 연구의 실험결과를 잘 설명해 준다.

### (3) 용융집합조직내 기공형성

산소분압변화에 따른 미세조직변화중 특이한 점은 집합조직 Sm123내의 기공형성이다. Figure 1-48은 각 산소분압에서 제조한 시편의 미세조직으로 123 기지내의 기공분포를 보여준다. 시편 (a)에서 알 수 있듯이, 1 atm 산소분압에서 제조한 시편의 미세조직에는 기공이 거의 없다. 산소분압이 감소할수록 약 20-80 마이크론 크기의 기공들이 관찰된다. 집합조직내의 구형의 기공형성은 이미 본 연구팀의 다른 연구에서 보고된 바 있다. 그 원인은 123 경우 출발물질인 123 상이 211과 액상으로 분해되면서 일어나는 Cu-O의 전자가(valance state)의 변화로 CuO가 Cu<sub>2</sub>O로 변하면서 액상중에 산소를 방출하게 되고 이 방출된 산소원자들이 구형의 기공을 형성하게 된다. Sm 계의 경우에도 동일한 이유로 구형의 기공들이 형성되었을 것으로 여겨진다. 용융공정시 분위기 산소분압이 감소하면 액상내의 평형산소농도가 떨어져야 하므로, 고 산소분압에

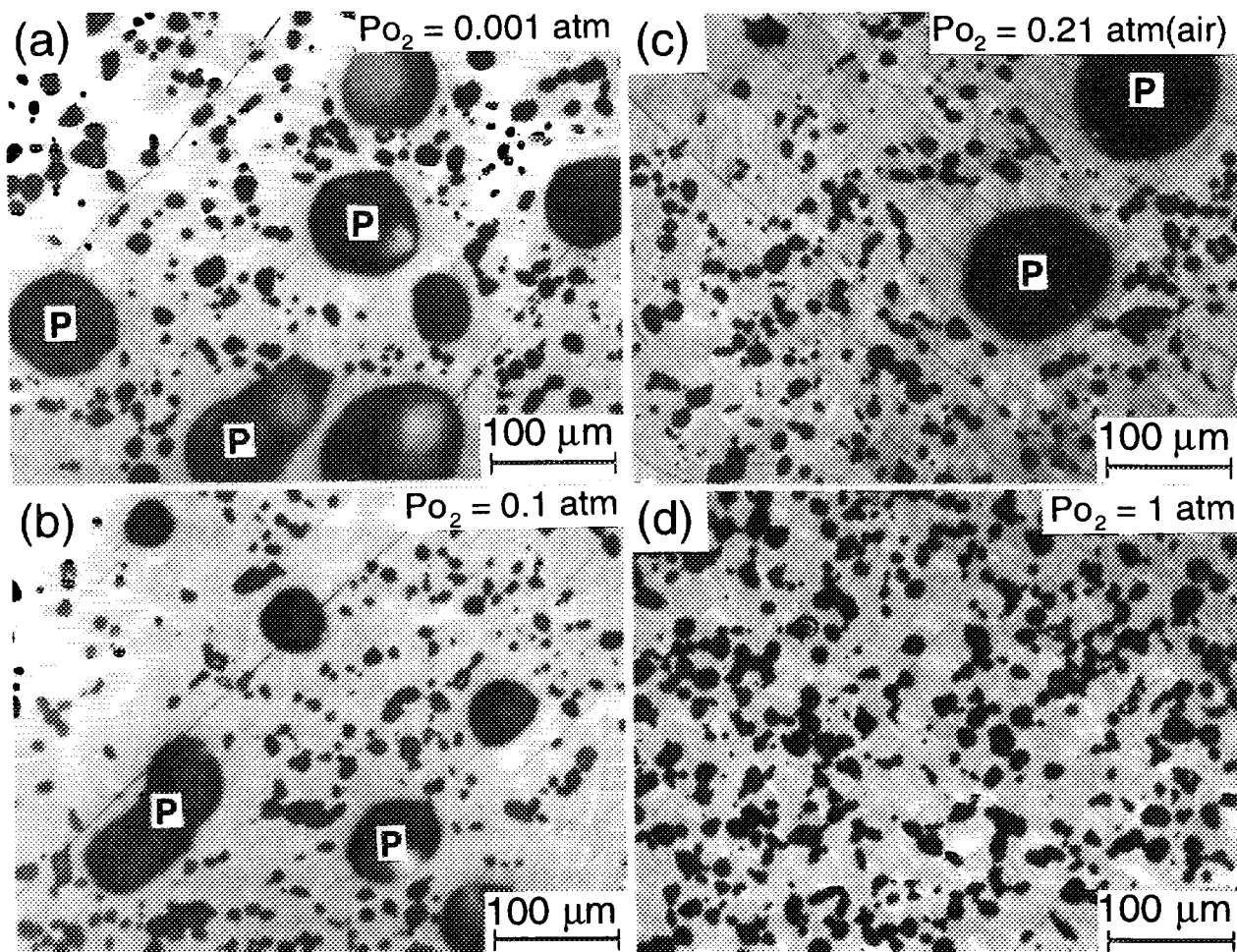


Fig. 1-48. Microstructure of the sample melt-textured at various oxygen partial pressure showing the distribution of spherical pores.

비해 더 많은 산소가스를 방출하여야 한다. 따라서 분위기 산소압이 감소하면 기공이 생성될 확율이 높게 된다. 또한 산소분압이 증가하면 상대적으로 제조온도가 높아지므로 액상의 점도가 낮은 산소분압에 비해 높아졌을 것이고, 이에 따라 액상유동에 의한 기공의 소멸과정이 촉진되었을 것으로 생각된다. 이 과정을 이해하기 위해서는 산소분압과 기공생성에 관한 좀더 체계적인 연구가 요구된다.

#### (4) 대자율 곡선

Figure 1-49는 여러 산소분위기압에서 제조한 Sm1.8 시편의 대자율 곡선이다. 모든 시료에서 산소분압과 관계없이 초전도전이온도는 약 88 K이었다. 초전도전이폭( $\Delta T$ )은 산소분압이 낮을수록 급격하며 1 기압이나 공기중에서 제조한 시편의 초전도전이는 상당히 넓은 온도범위에서 이루어진다. 산소분압감소에 따른  $\Delta T$ 의 감소는, 비록 초전도개시온도는 약간 낮지만, Yoo 등이 보고한 결과[150]와 유사하다. 이들의 보고에 의하면, 전이폭의 변화는 Sm-Ba의 고용에 의한 것으로, 고용체 형성은 산소분압에 밀접하게 관계한다 하였다. 본 연구의 결과와 비교할 때, 전이온도의 개시 점이 약간 다른데, 이는 고온 용융열처리 후 저온 산소분위기에서 열처리시 열처리 온도가 서로 달랐기 때문으로 사료된다. 비록 시료들이 서로 다른 산소분압에서 제조되었지만, Fig. 1-50에서 알 수 있듯이, 각 시료에 대한 x-선회절패턴은 거의 동일하다. Sm123과 Sm211 상의 회절선이 나타나며 다른 제 2 상들의 회절선은 관찰되지 않는다.

#### (5) Sm211 크기에 대한 CeO<sub>2</sub> 영향

Sm211 미세화에 대한 attrition milling과 CeO<sub>2</sub> 영향을 알고자 두 가지 출발분말을 제조하여 용융공정 후 미세조직을 비교하였다. 먼저 Sm1.8 조성의 분말을 고상반응법으로 제조한 후 (1) 하소분말로 직접 성형체를 만들었고, (2) 하소분말을 attrition milling으로 분쇄한 후 이 분말로 성형체를 만들었다. 또 다른 성형체는 (3) 하소한 Sm1.8분말에 1 wt.% CeO<sub>2</sub>를 혼합하여 만들거나 (4) 혼합시 attrition milling을 이용하

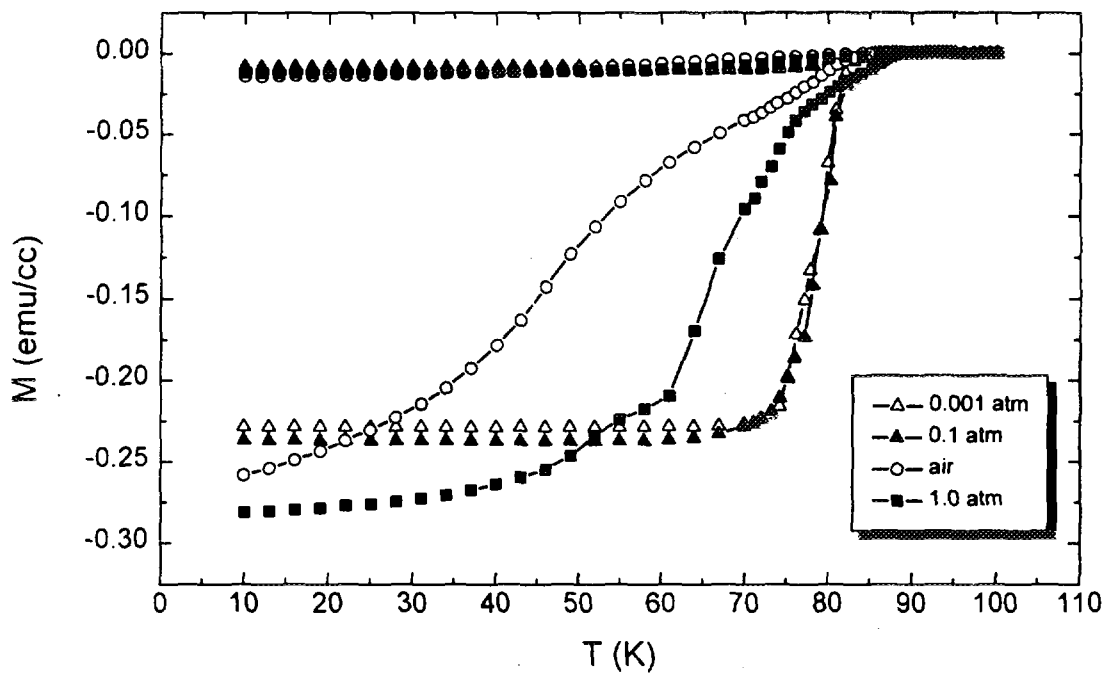


Fig. 1-49. Magnetization curves for the undoped samples after melt processing at various oxygen partial pressures.

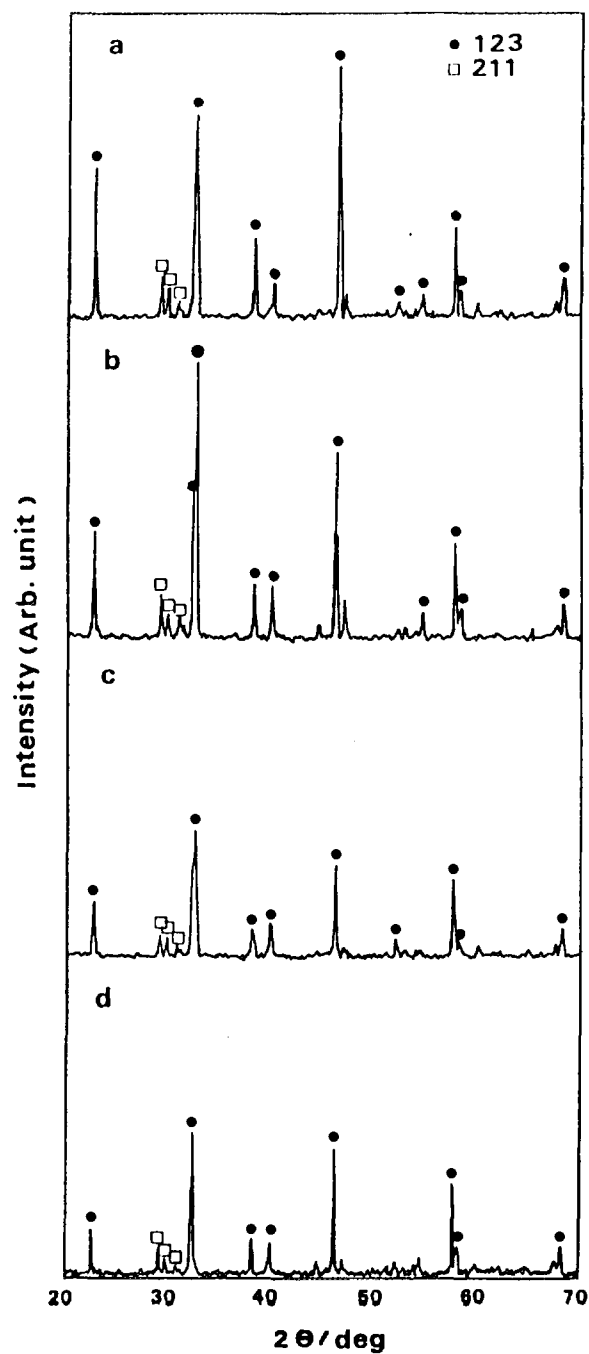


Fig. 1-50. XRD patterns of the melt processed samples at various ambient oxygen pressures.



기도 했다. 이 4 가지 분말을 다음과 같은 용융열처리로 제작하였다; 공기중 1100 °C 로 가열하여 1 시간 유지 후 600 °C/h 냉각속도로 1080 °C로 냉각, 980 °C까지 1 °C/h로 냉각 후 로냉하였다.

Figure 1-51은 4 가지 분말 (a) 하소된 Sm1.8 분말, (b) 하소후 1 시간 attrition milling한 Sm1.8 분말, (c) 하소분말과 CeO<sub>2</sub>를 혼합한 분말과 (d) 하소분말과 CeO<sub>2</sub>를 혼합분말을 1 시간 attrition milling한 분말의 용융공정 열처리 미세조직이다. 시편(a)의 경우에는 상당히 조대한 Sm211이 관찰되며 그 분포는 상당히 불균일하다. 반면 시료 (b)의 경우에는 (a)의 경우와 비해 좀 더 작고 균일한 분포를 갖는 Sm211이 관찰된다. 이 경우의 Sm211의 크기는 약 10-20 마이크론으로 약 1/2 정도 감소를 보인다. 두 경우 Sm211의 장경비가 1 정도의 등축정의 성장형태를 갖는다. 이 결과는 attrition milling이 Sm211의 미세화 및 분포를 향상 시킴을 의미한다. Griffith등의 연구 [143]에 의하면 용융공정후의 Sm211 형상은 용융공정전에 사용한 Sm211의 형상에 의존한다. 이는 용융중 Sm211의 성장이 기 존재하는 Sm211위에서 진행되기 때문이다. 또한, Kim등의 연구 [192]에 의하면, Y-계에서 211 rich 조성으로 용융공정 열처리를 할 경우 다수의 등축정 211이 생성되었는데, 이는 용융공정전에 이미 다수의 등축정 211이 존재했기 때문이다. 본 연구의 결과가 Y-계에서 관찰된 결과와 유사함 점으로 미루어 보아, Sm211의 성장거동도 Y-계의 그것과 유사하리라 여겨진다.

Figure 1-51(c)와 (d)에 알 수 있듯이, CeO<sub>2</sub> 첨가에 의해서 Sm211이 효과적으로 미세화됨을 알 수 있다, 출발물질과 CeO<sub>2</sub>를 단순한 mortar milling으로 혼합할 경우에는 Sm211이 미세화되긴 하지만 그 분포가 그다지 균일하지 않다. 반면에 출발물질과 CeO<sub>2</sub>를 attrition milling으로 혼합 분쇄할 경우에는 괄목할 만한 Sm211 미세화 효과를 얻을 수 있었다. 극단적인 비교를 위해 출발물질 (a)와 (d)로 제조한 시료의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰하여 보면, Fig. 1-52에서 알 수 있듯이, 하소분말로 제조한 시편에서의 Sm211의 크기는 10-25 마이크론인 반면, 출발물질과 CeO<sub>2</sub>를 attrition milling으로 혼합한 분말로 제조한 시료에서의 Sm211 크기는 2-3 마이크론으로 약 1/20 정도의 미세화효과를

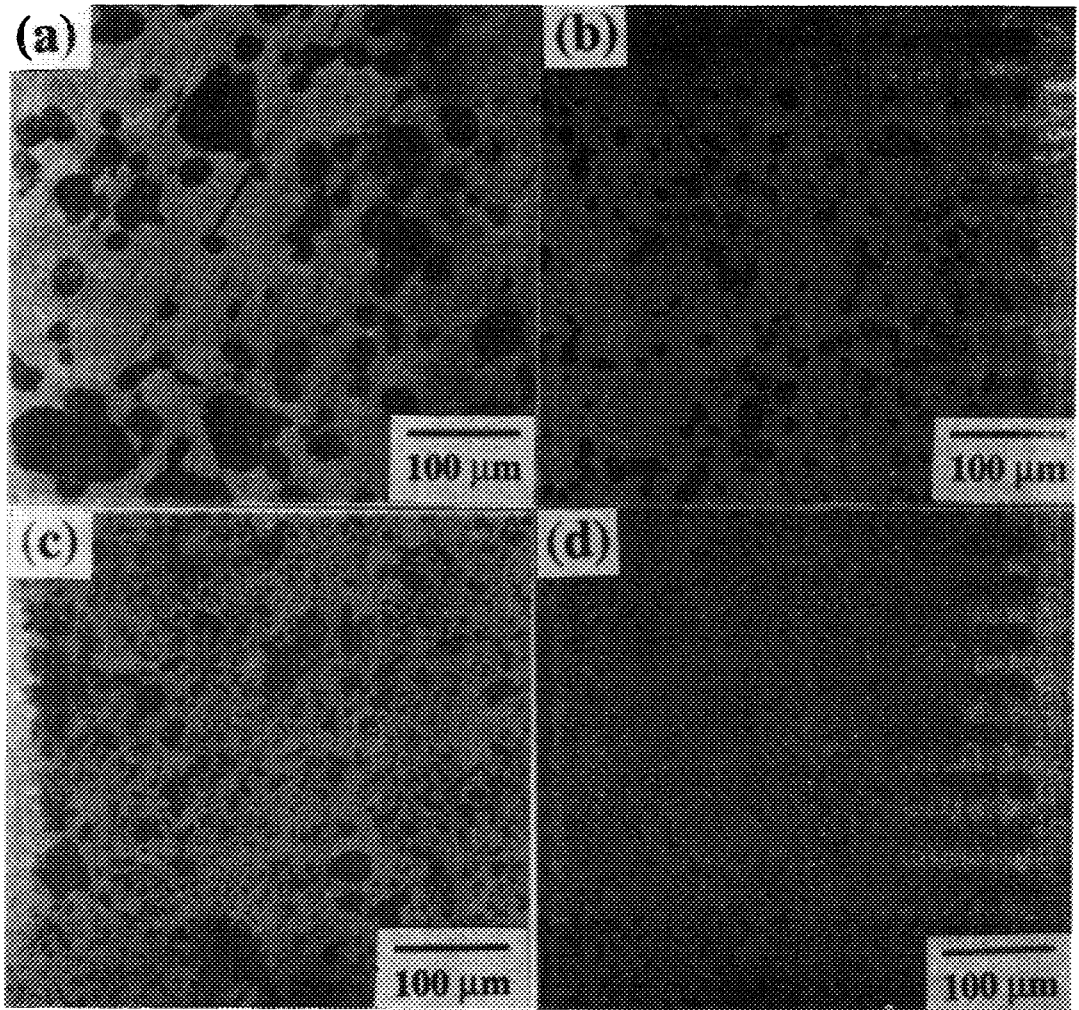


Fig. 1-51. Microstructures of the polished surfaces for the melt processed samples with (a) undoped, unmilled, (b) undoped, attrition milling, (c)  $\text{CeO}_2$ -doped, unmilled, and (d)  $\text{CeO}_2$ -doped, attrition milling.

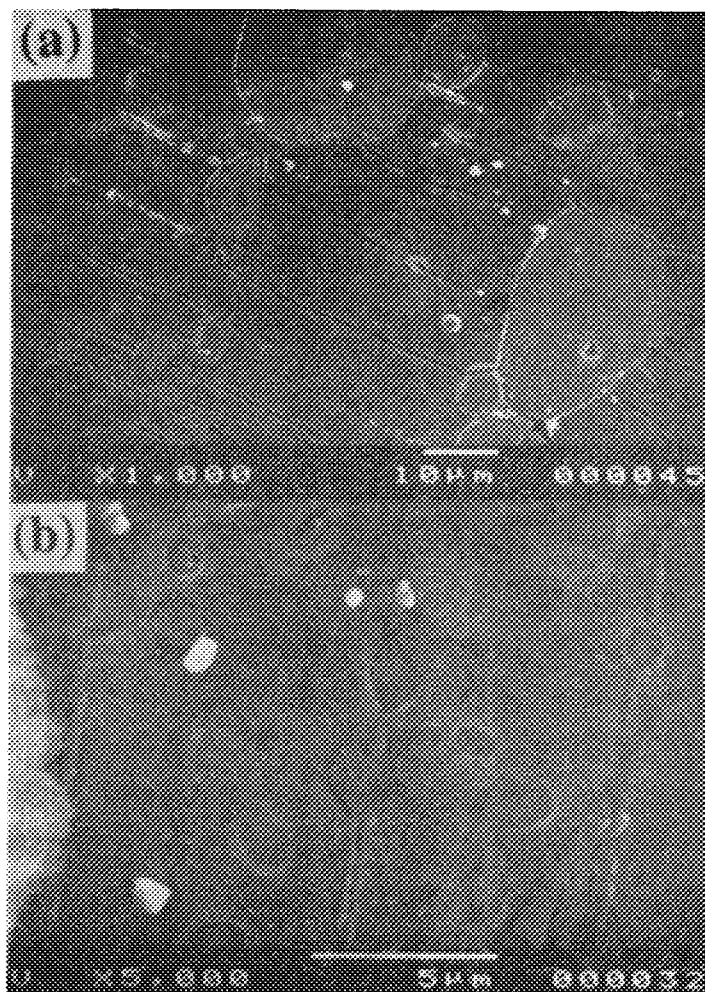


Fig. 1-52. SEM micrographs of the polished surfaces for (a) attrition milled, undoped sample and (b) attrition milled, doped sample.

보인다. 이 결과는  $\text{CeO}_2$  첨가와 attrition milling 을 조합시켰을 때 가장 효과적인 Sm211 미세화를 이룰 수 있음을 보여준다.

#### (6) 고찰

이미 여러 연구 [143,144]에서 보고되었듯이, 211의 입자크기는 사발물질의 입도 및 조성을 제어함으로써 감소시킬 수 있다. 211은 123가 용융시 211과 액상으로 분해됨으로써 핵생성되므로 그 크기는 사발물질의 조성과 그 크기에 따라 달라진다. 미세한 123 분말을 사용할 경우 결정 입계나 분말 비표적이 211의 핵생성 자리로 작용하기 때문에 큰 입자를 사용하는 경우에 비해 상대적으로 다수의 미세한 211 을 얻을 수 있다 [157]. 본 실험에서는 출발물질의 입도를 조절하기 위해서 attrition milling 공정을 사용하였다. 이 기계적 분쇄법은 반복용융과 파괴로 세라믹 분말을 단시간에 미세하게 분쇄할 수 있다. 또한 분쇄중 입자가 변형되므로 내부에 잔류응력이나 결함이 생성된다. 이 미세결함도 Sm211의 핵생성시 유익한 방향으로 작용할 수 있다. 이와 더불어  $\text{CeO}_2$ 의 균일한 분포로 인해 액상에서의 Sm211 성장이 억제되었을 것이다. 비록 Sm211 미세화에 대한  $\text{CeO}_2$ 의 정확한 기구는 알 수 없지만, Sm123/Sm211의 계면 에너지 변화나 액상의 점도변화가 주된 원인일 수 있다. 이러한 관점에서 볼 때, 본 연구에서도 용융공정전에 Sm211/Sm123/ $\text{CeO}_2$  혼합체를 attrition milling 함으로써 용융시 Sm211 핵생성이 촉진되고 액상에서의 Sm211 성장이 억제되어 Sm211이 미세화된 것으로 판단된다. 이상과 같은 결과들은 Sm123분말의 용융시 Sm211 핵생성과 액상에서의 성장억제가 Sm211 미세화에 중요함을 암시한다. 본 연구에서 관찰된 Sm211 크기는 동일한 방법으로 제조된 211의 크기에 비해 조대하다. 아마 액상에 대한 samarium의 용해도가 yttrium 보다 높기 때문에 [158] 211에 비해 Sm211의 성장이 촉진되었을 것으로 사료된다.

### 3. 결 론

Y-Ba-Cu-O 초전도체의 미세조직에 미치는 제 2 상 물질첨가 효과를 알아 보고자 중량비로 5 %  $\text{CeO}_2$  를 첨가하여 미세조직을 관찰하였다. 첨가된  $\text{CeO}_2$  는 약 930 °C 부근에서 초전도상과 반응하여  $\text{BaCeO}_3$  를 생성하며, 반응의 결과로 211과 CuO가 생성된다.  $\text{CeO}_2$  첨가는 액상 공정후 초전도상에 포획되는 211입자의 미세화에 효과적이다. 초전도상인 123 상이 (L + 211)으로 분해되는 포정반응시 첨가물이 없는 경우는 판상형 211입자가 생성되는 반면,  $\text{CeO}_2$ 를 첨가한 경우에는 침상형 211이 생성된다.  $\text{CeO}_2$  첨가에 의한 211 입자의 형상변화가 포정반응을 포함한 용융공정 후 211 입자미세화에 영향을 준 것으로 판단된다.

산소함량이 결핍되도록 제작한 123 domain에 대하여 자화곡선을 조사한 결과 77 K와 60 K에서 자장이 증가함에 따라 제 2 차 peak가 나타나는 비정상적인 자화특성이 관찰되었다. 비정상자화특성은 77K에서는 약 1 T, 60 K에서는 그 이상의 자장에서 관찰되는데, 이는 산소공공과 자장간의 상호작용에 따른 것으로 판단된다. 이보다 낮은 온도에서는 2 T 의 자장범위까지 비정상자화특성이 관찰되지 않는다. 이는 이 온도에서 flux pinning 기구가 변화하든지, 또는 제 2 차 peak가 나타나는 자장점이 고자장쪽으로 이동했을 가능성이 있다. 이 자화특성을 이용하면 임의의 자장에서 높은 flux pinning force를 얻을 수 있을 것으로 판단된다

211 입자크기에 미치는 용융공정 전의 123 결정크기의 영향을 Y-Ba-Cu-O 계에서 관찰하였다. 입도가 작은 123을 초기원료로 사용시 미세한 211입자가 액상에서 생성되는 반면, 입도가 큰 123를 사용할 경우 조대한 211 입자가 생성된다. 포정반응 후 집합조직 123에 포획된 211입자크기도 액상에서 생성된 211의 크기와 밀접한 관계를 보인다. 미세한 211 생성은 작은 123 입도에 해당하는 많은 123 계면적에 기인한 것으로 생각되며, 이것이 123의 분해 및 211 생성에 대한 핵생성을 촉진한 것으로 판단된다.

123 입도가 다른 두가지 시료를 사용하여 123의 211과 액상으로의 분해과정을 비교, 관찰하였다. 사용된 123 분말의 입도는 각각 8 마이크

론과 4000 마이크론이었다. 두 시편 모두에서 123상의 용융은 시료표면에서 부터 시작하여 내부로 진전되었다. 미세 123분말시료의 경우, 123 결정입계가 123의 주 분해위치로 작용하여 상대적으로 많은 211 입자가 생성되었다. 조대 123 입자를 사용할 경우에는 123 domain 계면, 211/123 계면, 미세균열등의 결합이 123상의 분해위치로 작용하였으며 조대한 211이 생성되었다. 결론적으로, 많은 결합을 포함한 123 분말을 용융공정 Y-계 초전도체의 원료로 사용할 경우 미세한 211을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

용융공정 Y-계에서 211을 미세화시킬 수 있는 새로운 공정을 개발하였다. 123/211 혼합체와 211 미세화 첨가물인  $\text{CeO}_2$ 를 attrition milling으로 분쇄, 혼합하면 다음과 같은 장점을 얻을 수 있다; (1) 123/211 혼합체 내에  $\text{CeO}_2$ 가 균일하게 분포한다, (2) 123 분말을 수십 나노미터 크기로 분쇄하여 용융시 211 핵생성을 촉진한다 (3) 123/211 혼합체의 211을 분쇄되어 그 크기와 수가 제어된다. 이 공정으로 균일한 미세조직과 미세한 211을 얻을 수 있었으며, 임계전류밀도도 향상되었다. 미세 211을 포함한 시료의 경우 77 K 1 T에서  $1.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ , 2 T에서  $0.56 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 갖는 반면, 조대한 211 을 포함한 시료의  $J_c$ 는 같은 온도 1, 2 T의 자장에서  $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  and  $1.16 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 이었다.

용융공정으로 제조한  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ 의 Sm211 미세화에 대한 분위기 산소분압( $P_{\text{O}_2} = 1, 0.2, 0.01, 0.001$ )과 시발물질을 영향에 대해 조사하였다. 첨가물 없이 제조된 Sm계의 Sm211 크기는 대략 수십 마이크론 정도로 조대하며 Sm211크기에 대한 분위기 산소압의 영향은 거의 없다. 용융공정 전에 출발물질인 Sm123/Sm211을 attrition milling 으로 분쇄할 경우 용융공정 후 Sm211이 균일하게 분포되며 및 입자크기가 약 1/2 정도로 감소된다. Attrition milling과  $\text{CeO}_2$ 를 병행하여 제조한 분말로 용융공정을 할 경우 약 1-2 마이크론의 미세한 Sm211을 집합조직 Sm123 기지에 분산시킬 수 있었다.

## 참고문헌

1. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith, Appl. Phys. Lett. 52, 2074 (1988).
2. S. Gotoh, N. Koshizuka, N. Yoshida, M. Murakami, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L1083.
3. A. Koike, K. Hoshino, H. Ohta, E. Sudoh, K. Numata, K. Kato, S. Yamajaki, H. Takahara and A. Aono, "Advances in superconductivity III, (edited by Kajima and Hayakawa ) Springer-Verlag, (1990) 591.
4. K. Hoshino, H. Ohta, E. Sudoh, K. Katoh, S. Yamazaki, H. Takayama, H. Takahara and M. Aono, IEEE Trans. Mag. 27 (1991) 2202.
5. H. Matsuba, "Advances in superconductivity IV, K. Kajima (edited by Hayakawa and Koshizuka ) Springer-Verlag, (1991) 1055.
6. A. Koike, K. Hoshino, H. Kotaka, E. Sudoh, K. Katoh and H. Ohta, "Advances in superconductivity IV, K. Kajima (edited by Hayakawa and Koshizuka ) Springer-Verlag, (1991) 1065.
7. M. Murakami, "Studies of high temperature superconductors", (edited by A. V. Narlikar) Nova Science Publishers (1991).
8. K. Swano, M. Morita, M. Tanaka, T. Sasaki, K. Kimura, S. Takebayashi, M. Kimura and K. Miyamota, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1157.
9. R. L. Meng, D. Ramirez, L. Gao and C. W. Chu, preprint
10. B. R. Weinberger, L. Lynds and J. R. Hull, Supercond. Sci. Technol. 3 (1990) 381.
11. R. Takahata and T. Yotsuya, IEEE Trans. Mag. 27 (1991) 2423.

12. F. C. Moon, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 397.
13. H. J. Lee, W. G. Kim et al., KAERI report RR-1044/91 (1991) 28.
14. B. Dorri, K. Herd, E. T. Laskaris, J. E. Tkaczyk and K. W. Lay, IEEE Trans. Mag. 27 (1991) 1858.
15. J. L. Wu, J. T. Dederer, P. W. Eckels, S. K. Singh, J. R. Hull, R. B. Poeppel, C. A. Youngdahl, J. P. Singh, M. T. Lanagan and U. Balachandran, IEEE Trans. Mag. 27 (1991) 1861.
16. F. Grivon, A. Leriche, C. Cottevielle, J. C. Kermarrec, A. Petitbon, A. Fevrier, IEEE Tran. Mag. 27 (1991) 1866.
17. Superconductor Week 3, Nov. 8 (1993).
18. N. Nakamura, ISTEC J. 6 (1993).
19. Q. Y. Chen et al, "Hybrid high- $T_c$  superconducting magnetic bearing for flywheel energy storage system" (preprint).
20. H. J. Bornemann et al, "Low friction in a flywheel system with passive superconducting magnetic bearings" (preprint).
21. M. Murakami, M. Morita, K. Doi and M. Miyamoto, Jpn J. Appl. Phys. 28 (1989) L1189.
22. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2352.
23. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa, Cryogenics 30, 390 (1990).
24. K. Osamura, N. Matsukura, Y. Kusumoto, S. Ochiai, B. Ni and T. Matsshita, Jpn J. Appl. Phys. 29 (1990) L1621.
25. P. J. McGinn, W. Chen, N. Zhu, L. Tan, C. Varanasi and S. Sengupta, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 120.
26. O. F. Schilling, Y. Yang, C. R. M. Grovenor and C. Beduz, Physica C 170 (1990) 123.
27. C. J. Kim, K. B. Kim, K. W. Lee, C. T. Lee, G. W. Hong, I. S. Chang and D. Y. Won, Mater. Lett. 11 (1991) 241.
28. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won, H. C. Moon, D. S. Suhr, S. H.



- Lai and P. J. McGinn, J. Mater. Res. 9 (1994) 1952.
29. N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Physica C 177 (1991) 101.
  30. N. Ogawa, M. Yoshida and I. Hirabayashi, ISTEC Journal 4 (1991) 31.
  31. Z. L. Wang, A. Goyal, D. M. Kroger and T. Armstrong, preprint submitted to Phys. Rev. Lett.
  32. C. J. Kim, K. B. Kim, G.W. Hong, D. Y. Won, B. H. Kim, C. T. Kim, H. C. Moon and D. S. Suhr, J. Mater. Res. 7 (1992) 2349.
  33. C. J. Kim, K. B. Kim, S. C. Kwon, I. S. Chang and D. Y. Won, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 346.
  34. C. J. Kim, H. C. Moon, K. B. Kim, S. C. Kwon, D. S. Suhr, I. S. Suh and D. Y. Won, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 831.
  35. C. J. Kim, K. B. Kim, K. W. Lee, D. Y. Won, Korean J. Mater. Res. 2 (1992) 202.
  36. N. Ogawa and H. Yoshida, Advances in Superconductivity IV, 455 (1991).
  37. S. Jin, G. W. Kammlott, T. H. Tiefel, T.T. Kostas, T. L. Ward and D. M. Kroger, Physica C 181 (1991) 57.
  38. P. McGinn, Z. Zhu, W. Chen, S. Sengupta and T. Li, Physica C 176 (1991) 203.
  39. M. A. Rodriguez, B-J. Chen and R. Snyder, Physica C 195 (1992) 185.
  40. C. Varanasi and P. J. McGinn, "Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> particle coarsening during melt processing of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>", preprint submitted to Elect. Mater.
  41. Y. L. Chen, L. Zhang, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Controlled heterogeneous nucleation of melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6-x</sub> by addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles", preprint submitted to J. Mater. Res.

42. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won, H. C. Moon, and D. S. Suhr, *J. Mater. Res.* 8 [4] (1993) 699.
43. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe, and K. Kitazawa, *Cryogenics*, 30 (1990) 390.
44. C. J. Kim, K. B. Kim, and D. Y. Won, *Mater. Lett.* 14 (1992) 268.
45. Y. K. Park, H. K. Lee, N. M. Hwang, H. K. Kwon, J. C. Park, and D. Y. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [6] (1988) C-297.
46. B-J. Min, H-I. Yoo, and Y. K. Park, *Mater. Lett.* 7 [9. 10] (1989) 325.
47. M. Daeumling, J. M. Seuntjens, and D. C. Larbalestier, *Nature*, 346 (1990) 332.
48. N. Nakamura, M. Murakami, H. Fujimoto, and N. Koshizuka, *Cryogenics*, 32 (1992) 949.
49. C. J. Kim and P. J. McGinn, *Physica C* 222 (1994) 177.
50. H. Hojaji, S. Hu, A. Barkatt, D. D. Davis, and A. N. Thorpe, *Physica C*, 195 (1992) 135.
51. A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, H. W. Weber, W. K. Kwok, L. H. Nunez, T. J. Moran, C. H. Sowere, and H. Claus, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 7151.
52. D. L. Kaiser, F. Holtzberg, B. A. Scott, and T. R. McGuire, *Appl. Phys. Lett.*, 51 [13] (1987) 1040.
53. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao, and K. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 54 [23] (1989) 2352.
54. Dag W. A. Willen,, and K. Salama, *Physica C*, 201 311-319 (1992). *Mater. Sci. Lett.* 11 (1993) 1562.
55. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa, *Cryogenics* 30 (1990) 390.
56. M. Murakami, K. Yamakuchi, H. Fujimoto, S. Gotoh, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Cryogenics*

- 32 (1992) 5373.
57. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won, H. C. Moon and S. S. Suhr, J. Mater. Res. 8 (1993) 699.
  58. H. Fujimoto, M. Murakami and N. Koshizuka, Physic C 203 (1992) 103.
  59. K. Yamaguchi, M. Murakami, H. Fujimoto, S. Gotoh, T. Oyama, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka, J. Mater. Res. 6 (1991) 1404.
  60. Z. L. Wang, A. Goyal and D. M. Kroeger, Phys. Rev. B 47 (1993) 5373.
  61. S. Jin, G. W. Kammlott, T. H. Tiefel, T. T. Kodas, T. L. Ward and D. M. Kroeger, Physica C 181 57 (1991).
  62. P. McGinn, N. Zhu, W. Chen, S. Sengupta and T. Li, Physica C 176 (1991) 203.
  63. N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Physica C 177 (1991) 101.
  64. N. Ogawa, M. Yoshida and I. Hirabayashi, ISTEJ Journal 4 (1991) 31.
  65. T. Izumi, Y. Nakahara, T. H. Sung and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7 (1992) 801.
  66. C. Varanaci and P. J. McGinn, Physica C 207 (1993) 79.
  67. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won, H. C. Moon, D. S. Suhr, S. H. Lai, P. J. McGinn, J. Mater. Res. 9 (1994) 1952.
  68. J. Ringnalda, X. Yao, D. G. McCartney, C. J. Kiely and G. J. Tatlock, Mater. Letters 13 (1992) 357.
  69. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. Davis, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B 37 (1988) 7580.
  70. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, Appl. Phys. Letters 54 (1989) 2352.

71. M. Murakami, M. Morita, K. Doi and M. Miyamoto, Japan J. Appl. Phys. 28 (1989) L1189.
72. C. Varanaci and P. J. McGinn, Mater. Letters 17 (1993) 205.
73. M. L. Griffith, J. W. Halloran and R. T. Huffman, Mater. Res. submitted for publication.
74. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won and G. W. Hong, Mater. Letters, to be published.
75. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won and G. W. Hong, Physica C, to be published.
76. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. Davis, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B 37 (1988) 7580.
77. M. Morita, K. Miyamoto, K. Doi, M. Murakami, K. Sawano and S. Matsuda, Physica C 172 (1990) 383.
78. M. Murakami, M. Morita, K. Doi and M. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1189.
79. Z. Lian Z. Pingxian, J. Ping, W. Keguang, W. Jingrong and W. Xiaozu, Supercond. Sci. Technol. 3 (1990) 490.
80. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2352.
81. C-J. Kim, K-B. Kim, D-Y. Won, H-C. Moon and S-S. Suhr, J. Mater. Res. 8 (1993) 699.
82. S. Jin, G. W. Kammlott, T. H. Tiefel, T. T. Kodas, T. L. Ward and D. M. Kroeger, Physica C 181 57 (1991).
83. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa, Cryogenics 30 (1990) 390.
84. J. Ringnalda, X. Yao, D. G. McCartney, C. J. Kiely and G. J. Tatlock, Mater. Lett. 13 (1992) 357.
85. N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Physica C 177 (1991) 101.

86. T. Izumi, Y. Nakahara, T. H. Sung and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7 (1992) 801.
87. M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L813.
88. C-J. Kim, S. H. Lai and P. J. McGinn, Mater. Lett. 19 (1994) 185.
89. C-J. Kim, K-B. Kim, D-Y. Won, H-C. Moon, D-S. Suhr, S. H. Lai, P. J. McGinn, J. Mater. Res. 9 (1994) 1952.
90. C. Varanaci and P. J. McGinn, Mater. Lett. 17 (1993) 205.
91. M. L. Griffith, J. W. Halloran and R. T. Huffman, J. Mater. Res. 9 (1994) 1633.
92. C-J. Kim, K-B. Kim and G-W. Hong, Mater. Lett. 21 (1994) 9.
93. D. K. Balkin, P. J. McGinn, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 72.
94. C-J. Kim, K-B. Kim, D-Y. Won and G-W. Hong, Physica C, 228 (1994) 351.
95. C-J. Kim, K-B. Kim and D-Y. Won, Mater. Lett. 14 (1992) 268.
96. L. E. Murr, Interfacial Phenomena in Metals and Alloys (Addison-Wesley Publishing Company, 1975) 1st ed., PP 320.
97. C. Varanaci and P. J. McGinn, Physica C 207 (1993) 79.
98. C-J. Kim, K-B. Kim, G-W. Hong and H-Y. Lee, J. Mater. Res. 10 (1995) 1605.
99. Z. L. Wang, A. Goyal and D. M. Kroeger, Phys. Rev. B 47 (1993) 5373.
100. R. S. Roth, K. L. Davis and J. R. Dennis, Advanced Ceramic Materials, 2 (1987) 303.
101. Y. Gao, K. L. Merkle, C. Zhang, U. Balachandran and R. B. Poeppel, J. Mater. Res. 5 (1990) 1360.
102. Ekin J W, Braginski A I, Panson A J, Janocko M A, Capone II D W, Zaluzec N J, Flandermeyer B, de Lima O F, Hong M, Kwo J and Liou S 1987 J. Appl. Phys. 62 4821.

103. S. Jin, T. Tiefel, R. Sherwood, R. van Dover, M. Davis, G. Kammlott and R. Fastnacht, Phys. Rev. B37 (1988) 7850.
104. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa, Cryogenics 30 (1990) 390.
105. K. Yamaguchi, M. Murakami, H. Fujimoto, S. Gotoh, T. Oyama, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka, J. Mater. Res. 6 (1991) 1404.
106. Z. L. Wang, A. Goyal, D. M. Kroeger, Phys. Rev. B 47 (1993) 5373.
107. H. Fujimoto, M. Murakami and N. Koshizuka, Physica C 203 (1992) 103.
108. M. Murakami, K. Yamakuchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, Cryogenics 32 (1992) 93.
109. M. Murakami, S. Gotoh, H. Fujimoto, K. Yamaguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 43.
110. C-J. Kim, K-B. Kim, I-S. Chang, D-Y. Won, H-C. Moon, D-S. Suhr, J. Mater. Res. 8 (1993) 699.
111. C. Varanasi and P. J. McGinn, Mater. Lett. 17 (1993) 205.
112. M. L. Griffith, J. W. Halloran and R. T. Huffman, J. Mater. Res. 9 (1994) 1633.
113. C-J. Kim, K-B. Kim, and G-W. Hong, Mater. Lett. 21 (1994) 9.
114. C-J. Kim, K-B. Kim, and G-W. Hong, Physica C 243 (1995) 366.
115. J. Ringnalda, X. Yao, D. G. McCartney, J. Kiely and G. J. Tatlock Mater. Lett. 13 (1992) 357.
116. C. -J. Kim, unpublished
117. N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Physica C 177 (1991).
118. T. Izumi, Y. Nakahara, T. H. Sung and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7 (1992) 801.

119. M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L813.
120. C-J. Kim, S. H. Lai and P. J. McGinn, *Mater. Lett.* 19 (1994) 185.
121. C-J. Kim, K-B. Kim, D-Y. Won, H-C. Moon, D-S. Suhr, S. H. Lai and P. J. McGinn, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1952.
122. Ch. Krauns, M. Tagami, Y. Yamada, M. Nakamura and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1523.
123. C-J. Kim, K-B. Kim and G-W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.* 7 (1994) 812.
124. C-J. Kim, K-B. Kim and G-W. Hong, *Physica C* 232 (1994) 163.
125. B. D. Culity, "Element of x-ray diffraction" (Addison-Wesley Publishing Co.) p. 283 (1978).
126. C-J. Kim, Lee H-G, K-B. Kim and G-W. Hong, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2236.
127. C-J. Kim, K-B. Kim, D-Y. Won and G-W. Hong *Physica C* 228 (1994) 351.
128. A. Zanota, E. P. Kvam, D. Balkin and P. J. McGinn *J. Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2722.
129. M. Daeumling, J. M. Sentijens and D. C. Larbalestier, *Nature (London)* 346 (1990) 332.
130. C-J. Kim and P. J. McGinn, *Physica C* 222 (1994) 177.
131. S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 633.
132. C. Varanasi and P. J. McGinn, *J. Electro. Mater.* 22 (1993) 1251.
133. D. K. Balkin and P. J. McGinn, *Supercond. Sci. Technol.* 7 (1994) 72.
134. S. Jin, T. Tiefel, R. Sherwood, R. van Dover, M. Davis, G. Kammlott, and R. Fastnacht, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 7850.
135. M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* 5 (1992) 185.
136. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao, and K. Sun, *Appl. Phys.*

- Lett. 54 (1989) 2352.
137. D. F. Lee, V. Selvamanickam and K. Salama, *Physica C* 202 (1992) 83.
  138. P. McGinn, N. Zhu, W. Chen, S. Sengupta, and T. Li, *Physica C* 176 (1991) 203.
  139. C-J. Kim, H-W. Park, K-B. Kim and G-W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.* 1995( in press).
  140. M. Murakami, S. Yamakuchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Cryogenics* 32 (1992) 93.
  141. F. Fujimoto, M. Murakami and N. Koshizuka, *Physica C* 203 (1992) 103.
  142. C-J. Kim, H-W. Park, K-B. Kim, K-W. Lee, and G-W. Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995 in press.
  143. M. L. Griffith, J. W. Halloran and R.T. Huffman, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1633.
  144. C-J. Kim, K-B. Kim and G-W. Hong, *Physica C* 243 (1995) 366.
  145. N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka, *Physica C* 177 (1991) 101.
  146. C-J. Kim, S. H. Lai, and P. J. McGinn, *Mater. Lett.* 19 (1994) 185.
  147. C. Varanasi, P. J. McGinn, V. Pavate, and E. P. Kvam, *J. Mater. Res.* 1995 ( in press).
  148. J. Ringnald, X. Yao, D.G. McCartney, J. Kiely and G.J. Tatlock, *Mater. Lett.* 13 (1992) 357.
  149. Z. Yi, C. Beduz, Y. Yang, R.G. Scurlock, Y. Ren and P.A.J. de Groot, *Cryogenics* 33 (1993) 519.
  150. S.I. Yoo, N. Sakai, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1000.
  151. M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Kohizuka and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L715.



152. T. Saitoh, K. Kamata, K. Segawa, N. Sakai, S.I. Yoo and M. Murakami, presented at 7th International Symposium on Superconductivity, Nov. 8-11, Kitakyushu, Fukuoka, Japan 1994.
153. K. Borowiec and K. Kolbrecka, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1963.
154. J. K. R. Weber and P. C. Nordine, J. Mater. Res. 9 (1994) 1657.
155. D-D. Lee, S-J. L. Kang and D. N. Yoon, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 803.
156. S-M. Han and S-J. L. Kang, J. Am. Ceram Soc. 76 (1993) 3178.
157. C-J. Kim, K-B. Kim, H-W. Park, and G-W. Hong, Physica C 250 (1995) 153.
158. T. Izumi, Y. Nakahara, T.H. Sung, and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7 (1992) 801.

## 제 2 절 전력 저장용 초전도 플라이휠

### 1. 서 론

전력수요가 증가하면서 심야 및 낮의 전력 수요격차가 크게 되므로, 전력계통의 부하 평준화를 위해 전력 수요지에 있는 배전용 변전소에 전력저장장치를 설치하는 방법이 고려되고 있다. 이와 같은 에너지 저장장치 중 플라이휠을 이용하여 기계적인 회전에너지로 전력저장을 하고자 하는 방법이 있으나 기존 장치의 경우 베어링에서의 손실이 크므로 장시간 에너지 저장이 어렵다. 초전도체의 부상 특성을 이용해 베어링 부의 에너지 손실을 줄일 수 있는 플라이휠 장치는 전력 저장장치로서 충분한 활용가치가 있을 것으로 예상되므로 대규모 장치제작에 필요한 초전도체, 휠, 자석, 냉각과 같은 요소기술을 본 과제에서는 연구함으로써, 전력산업에 필요한 기반기술을 확립하고자 하였다.

1987년에 발견된 산화물 고온 초전도체는 전이온도가 77 K 이상으로, 저가인 액체질소를 사용하여 초전도 현상을 유지할수 있는 특성으로 인해 많은 연구가 진행 되어오고 있다[1]. 용융공정으로 제작된 덩어리형 고온 초전도체의 대표적인 응용 분야로는 자기 부상 특성을 이용한 무접점 베어링과 에너지 저장을 위한 플라이휠 장치를 들 수 있다. 전력수급의 효율을 기하기 위해서는 저장효율이 우수한 전력저장장치의 개발이 필요하며, 고온 초전도체를 이용한 플라이휠 장치는 저장에너지의 용량을 자유자재로 조절할 수 있고, 저장에너지가 환경을 파괴하지 않는 깨끗한 에너지라는 점에서 대단히 매력적이다. 최근 산업발달에 의한 전력수요 급증은 대용량, 고효율의 에너지 저장장치의 개발을 더욱 절실히 요구하고 있다. 그러므로 고온초전도체를 이용한 에너지 저장장치의 개발은 기술적인 측면 뿐만아니라 경제적으로도 상당한 잠재력을 지니고 있다.

### 2. 고온초전도 플라이휠

고온초전도 플라이휠은 초전도체위에 영구자석을 내장한 원판형 몸체를 회전시켜 에너지를 저장한 후 저장된 운동 에너지를 다시 전력으로 바꾸는 장치이다. 플라이휠은 크게 3 부분으로 나누어져 있는데, 초전도체와 영구자석을 내장한 디스크로 구성되어 있는 베어링, 회전에 의해 운동 에너지를 발생시키는 회전체, 그리고 동력발생 및 회전 속도를 증가시키고 에너지 전환을 위한 모터와 발전기(generator)이다. 이외에도 진공, 냉각, 그리고 제어장치등이 필요하다.

Y-계 초전도체를 용융법으로 제조할 경우 결정립이 큰 초전도상을 성장시킬 수 있고, 초전도결정의 크기를 크게할수록 다량의 무게를 지탱할 수 있는 초전도체를 제조할 수 있다. 초전도체위에서 부상시킬 수 있는 무게를 증가시킬수록 플라이휠에 저장할 수 있는 에너지도 많아진다. 용융법으로 제조한 초전도체는 외부자력에 대한 강력한 반발력(repulsive force) 뿐만 아니라, 자력이 초전도체에 포획되어 발생하는 인력(attractive force)을 보유하게 되므로 회전체를 초전도체 위, 어떤 임의의 위치에서 고정시켜 회전시킬 수 있다.

초전도체를 이용하여 에너지를 저장할 경우에는 마찰에 의한 에너지 손실이 거의 없고 임계온도 이하에서 자체 자장을 발생함으로써 자기 부상의 안정성(stiffness)이 향상되는 장점이 있다. 현재 실용화되고 있는 영구자석의 반발력을 이용한 베어링은 외부 자장 하에서 자석, 즉 회전자의 안정화를 위하여 특수한 제어장치가 반드시 필요하다. 이 경우 베어링에 의한 마찰을 어느정도는 줄일수 있으나, 결과적으로 자석간의 마찰과 제어장치등에 의한 에너지 효율 저하로 인해 시간당 최소한 1 %, 즉 하루에 저장된 에너지의 약 25 % 이상이 손실된다. 반면에 고온초전도체의 경우 저장된 에너지의 손실은 시간당 약 0.1 %, 즉 하루에 약 2 % 에 지나지 않는다[2].

고온초전도체를 이용한 플라이휠의 주 구성부분은 초전도체와 그 위에 부상되어 있는 영구자석이다. 따라서 베어링에서 단위면적당 부상력은 두 구성 부분간의 척력, 영구자석 자장의 제곱, 또한 초전도체의 자기부상력에도 비례한다. 단위면적당 부상력을 향상 시키기 위해서는 초전도체의

자기 부상력 향상, 영구자석의 자력증가, 두 자석간의 거리 단축등을 통해 향상시킬수 있다. 현재 플라이휠의 단위면적당 부상력은 쉽게 100 kPa을 증가할수 있는 것으로 보고되고 있다.

### 가. 플라이 휠의 저장에너지

플라이휠을 이용하여 저장할수 있는 총 운동 에너지의 양은 다음 식으로 표현된다.

$$E = 0.25 M r^2 \omega^2 \quad (2-1)$$

여기서 M은 회전판의 질량(Kg), r은 반경(m),  $\omega$ 는 각속도(rad/s)이다. 그러므로 에너지 저장량은 회전판의 무게에 직선적으로 비례하고, 회전속도와 회전판의 직경에는 그 제곱에 비례한다. 회전체의 회전속도 한계는 회전체의 직경과는 관계없이 회전시의 응력과 재료의 강도에 의해 결정된다. 현재 개발된 금속합금은 상대적으로 낮은 강도와 높은 밀도 때문에 회전속도 한계가 수 백 m/sec에 불과한 반면, 고강도, 저밀도의 섬유 복합재료는 1000 m/sec 이상의 회전속도가 가능하다. 또한 저장에너지를 증가시키기 위해서는 큰 회전체가 사용되어야 하는데 직경이 큰 영구자석은 제작상 많은 어려움이 따르므로 판상형의 자석을 여러개 조합하여 문제를 해결할수 있다. 단 자석의 연결 부위에서 불균일한 자장으로 인해 회전시 마찰이 발생하므로, 이 경우 여러층의 자석을 엇갈리게 배열함으로써 마찰을 제거할수있다.

플라이휠의 회전력을 감소시키는 원인으로는 1) 영구자석의 불균일한 자장과 그에 따른 초전도체의 자화 약화, 2) 공기마찰, 그리고 3) 영구자석의 불균일한 자장과 플라이휠 금속물 사이에 발생하는 eddy 전류에 의한 손실등이 있다. 이들은 회전속도에 비례하는데, 영구자석의 불균일한 자장과 공기마찰에 의한 감소는 1차 함수로, eddy 전류의 손실은 2차 함수로 나타난다. 그러므로 플라이휠의 회전력은 고속이 될수록 급격히 감소된다. 최근 독일에서 제작된 플라이휠의 경우 분자들간의 표면마찰과

eddy 전류에 의한 회전 반발력은  $7.6 \times 10^{-10}$  Nm였으며, 그 중 75 %가 eddy 전류에 의해 발생하는 것으로 보고되었다[3]. 플라이휠의 회전력 감소는 얇은 철기움쇄를 영구자석 표면에 사용하여 자장을 균일화 하고, 그 결과 eddy 전류의 발생을 줄임으로서 개선되었다. 또한 회전시 공기 저항을 줄이기 위해서 플라이휠은 진공에서 작동 되어야만 한다. 일반 자석으로 제작된 플라이휠의 경우 회전력 감소로 인해 1 kg당 수 W의 전력이 소모되는데 반해, 초전도 플라이휠의 경우 회전속도 2000 rpm에서  $10^{-2} - 10^{-3}$  W가 소모되는 것으로 보고 되었다[4]. 또한 플라이휠에서 자석의 자장중심과 회전체의 무게중심이 어긋나 있을 경우 저속에서는 자장중심을 축으로 회전하는 반면 고속에서는 무게중심으로 회전축이 옮겨지므로 고속에서는 회전력이 급격히 감소한다.  $5 \times 10^{-4}$  torr 진공에서 초전도체와 자석간의 간격을 6 mm 유지시킨 다음 5500 rpm으로 회전시킨 결과 두 중심이 일치 하지 않았을 경우 4 시간 후에 회전체가 정지했으나, 일치되었을 경우에는 10 시간 지속되었다 [5].

#### 나. 플라이휠의 응용 및 연구현황

잉여 전력을 저장하기 위한 에너지 저장장치가 성공적으로 실용화 되기 위해서는 큰 에너지 저장능력, 기존의 송전 설비와의 호환성, 저렴한 비용, 환경 오염 방지, 그리고 높은 내구성등을 갖추어야만 한다. 플라이휠을 에너지 저장장치에 응용할 경우 여러가지 장점들이 있다. 예를 들면, 1) 응용범위가 광범위 하며 목적에 따라 용량과 규모를 조절할수 있다. 2) 에너지 입출력의 양과 시간을 자유롭게 조절할수있다. 3) 장소설정에 제한이 없으므로 에너지를 필요로하는 장소에 자유롭게 설치할수 있다. 4) 에너지밀도가 상대적으로 높다. 이러한 장점들을 이용함으로써 플라이휠 에너지 저장장치는 전철의 전력저장, 컴퓨터에의 안정된 전류공급, 대용량설비 (핵융합 tokamak등)에의 순간적 전력공급, 그리고 대규모의 잉여전력 저장등에도 사용될수 있다.

여러 선진국에서는 용융공정된 초전도체를 이용하여 실험단계적인 플라이휠의 설계, 제작 및 성능실험을 진행중이거나 완성하였고, 제 2 단

계 목표로서 실용화를 위한 보다 큰 규모의 설계 및 제작에 대한 연구를 진행중이다. 일본 초전도 공학 연구소에서는 알루미늄으로 제작된 직경 30 cm의 회전부를 33개의 초전도체로 약 1 cm 부상시킨 후 분당 3600회의 속도로 회전시켜서 100 wh의 전력을 저장하는데 성공하였다. 그들은 직경 3 cm, 중량 500 kg의 원반을 회전시킴으로서 10 kwh의 전력을 안정하게 저장할수 있을 것으로 예상하고 있다. 일본 Shikoku 전력회사와 Mitsubishi 전기에서는 직경 6.45 m, 무게 225 t의 고합금 금속과 직경 6.7 m, 무게 103 톤의 CFRP를 이용하여 각각 8 Mwh의 저장능력을 가진 플라이휠을 설계중에 있다. 이 경우 모든 손실을 고려할때 예상되는 에너지 효율은 하루동안 84 %가 가능할것으로 보고되었다.

미국에서는 현재 Commonwealth 전기와 Argonne 연구소에서 2 - 5 Kwh의 전력 저장능력을 가진 초기단계의 플라이휠을 개발중에 있으며 1997년 까지 1 - 5 Mwh 용량의 에너지 저장장치를 제작, 시험할 목표로 연구가 진행중이다 [6]. Texas 대학 초전도 연구팀에서는 플라이휠의 자기부상력과 안정성(stiffness)을 향상시키기 위해 2개의 초전도 플라이휠을 회전체의 상하단부에 설치하였다. 상단부의 플라이휠에서는 초전도체와 영구자석사이에 인력이 작용하고 하단부에서는 척력이 작용하도록 설계함으로서 자기부상력을 배가시켰다. 설계제작된 플라이휠은  $7 \times 10^3$  torr의 진공에서 19 kg의 회전체를 2000 rpm속도로 회전시킨 결과 시간당 에너지 손실은 5 % 미만인 것으로 보고되었다. 현재 에너지 효율을 향상시키고 저장에너지의 용량을 증가시키기 위한 연구가 진행중이다. 독일 원자력연구소(KFK)에서는 용융공정으로 제조된 덩어리형 고온초전도체와 디스크형의 영구자석을 사용하여  $1 \times 10^{-5}$  mbar의 진공에서  $1.6 \times 10^9$ 의 마찰계수를 나타내며, 40 Hertz의 회전속도에서 시간당 에너지 손실이 0.36 %인 플라이휠을 제작하였다[5]. 또한 플라이휠 초기실험으로서 19 x 30 cm의 회전체를 15000 rpm으로 회전시켜 3.8 Wh의 전력을 저장하는데 성공하였으며, 현재 직경 20 cm, 무게 10 kg의 회전체를 50000 rpm의 속도로 회전시켜 총 에너지 용량 300 Wh, 출력 10 KVA의 플라이휠을 제작중이다.

### 3. 고온 초전도 플라이휠 제작

고온초전도체를 베어링으로 이용하는 소형 플라이휠을 설계 제작하였다. 실제 운전을 할 수 있는 기능을 갖는 요소에 대한 적용 가능성을 확인하고, 용량 증가에 필요한 기술 및 분야를 예견하였다. 초전도 플라이휠 에너지 저장장치는 단순히 초전도베어링을 이용하는 회전장치와 달리 많은 양의 에너지를 효율 높게 저장해야 함으로 대규모 시설 제작에 필요한 응용기술이 정확히 예견되어야 한다. 초전도체의 자기부상력의 향상 고온 초전도체의 강도, 견고성, 그리고 내구성 향상, 영구자석의 자장 균일성 향상, 휠의 진동에 의한 전력손실 개선, 저밀도, 고강도의 재료개발을 통한 에너지밀도 향상, 모터와 generator의 power 향상 등이 효율 높은 초전도 플라이휠을 제작하기 위한 요소기술이다.

#### 가. 초전도 플라이휠 설계 및 제작

에너지 저장용 플라이휠 장치는 크게 회전구동 및 전력변환장치, 플라이휠 및 초전도체, 그리고 외부용기로 구분할 수 있다. 본 연구에서 설계 제작된 초전도 플라이휠의 개략도는 그림 2-1 과 같다.

전력에너지를 회전에너지로 변환하기 위한 모터 장치와 회전에너지로 저장된 에너지를 전기에너지로 방출하기 위한 변환장치가 필요하다. 모터의 경우 부러쉬와 같이 고정자와 회전자사이에 마찰 손실을 줄 수 있는 모터는 효율상 사용하기에 불리하다. 또한 축 고정을 위한 베어링이 있는 경우도 마찰 손실을 피할 수 없다. 본 연구에서는 모터의 경우 hall sensor를 이용하여 회전자의 위치를 감시하고, pulse 파를 이용하는 induction motor 를 사용하였다. 회전자는 영구자석을 사용하였으며, 고정자는 3개의 코일을 사용하였다. 사용된 모터는 약 9000 rpm 까지 속도를 낼 수 있도록 설계 제작되었다. 전원을 끈 후 회전 휠의 회전을 이용하여 코일에 전류가 유기되도록 하였으며, 이 전압을 이용해 LED 들을 발광 시켰다.

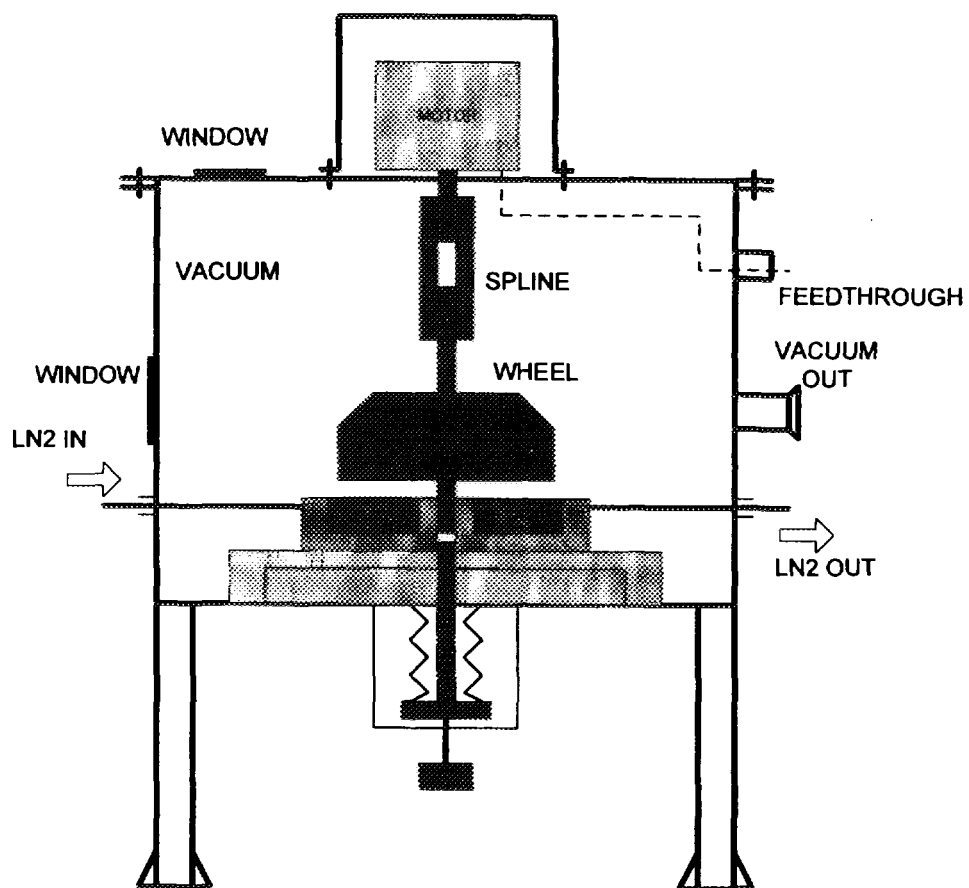


Fig 2-1 Schematic drawing of Superconducting Flywheel system.



회전축 고정을 위해 모터의 radial bearing 을 그대로 사용하였다. 본과제에서는 초전도체가 thrust 방향 즉 축방향의 휠 무게를 무접촉으로 초전도체가 부상시키는 시스템으로 가정하고 radial 방향의 힘은 초전도체와 모터의 베어링이 지지하는 구조로 설계하였다. 그러나 회전수가 빨라지고 축의 alignment 가 정확하지 않은 경우 원심력에 의한 radial 방향 성분이 발생할 것이다. 초전도체가 휠의 radial 방향의 힘을 지지하기는 하지만 모터 부의 베어링에도 많은 힘이 가해 질 것으로 예상되었다.

초전도체는 외부에 자석이 있는 경우 자석의 자기장에 의해 자화되고 이 자화된 양과 외부 자석의 자장과 작용하여 자석을 밀어내는 힘을 갖게 된다. 또한 자석을 가까이 하고 냉각시키는 경우 field cooling, 즉 자기장이 초전도체에 남아 안정한 자기력 상태에 있게 되며, 이 상태에서 자석을 움직이는 경우 반대의 자기장이 초전도체에 형성되어 자석이 움직이는 것을 막으려는 힘이 발생한다. 이와 같은 힘을 이용하여 베어링 역할을 하도록하는 것이 초전도 플라이휠의 기본 요소기술이다. 이 초전도 베어링은 기계적 접촉이 없으므로 마찰 손실을 줄일 수 있고 또한 고속회전이 가능하다. 이처럼 저손실, 고속회전은 compact 한 시스템의 에너지 저장 장치개발을 가능하게 한다.

실험에 사용된 휠은 3.8 kg 이고 그림 2-2 와 같은 형태이며, 휠의 밑면에는 링 형태의 자석을 삽입 부착하였다. 본 연구에서 사용된 자석은 한 몸체로 된 자석을 사용하였다. 더 큰 자석을 사용하기 위해서는 조각 자석들을 링 형태로 배치해야 하는 데, 이 때 자석과 자석사이에서 자기장의 변화가 크게 나타나게 된다. 자석의 자기장의 변화가 큰 경우는 초전도체에 변화하는 자기장을 주게되므로 여러 가지 ac loss 손실에 생겨 휠의 회전을 방해한다. 따라서 조각 자석을 적절히 조합하여 비교적 일정한 자기장을 얻을 수 있는 설계 기술 및 자석 제작기술, 그리고 자석의 부착기술이 다음 연구 단계에 필요할 것으로 예상된다.

모터와 휠을 연결하기위해 spline 축이음을 사용하였다. 회전 방향으로 기계적으로 동력전달을 할 수 있으며 축방향으로는 자유롭게 되어 모터에 힘이 가해지지 않고, 이 축 방향의 힘은 모두 초전도가 받도록 설계하였다.

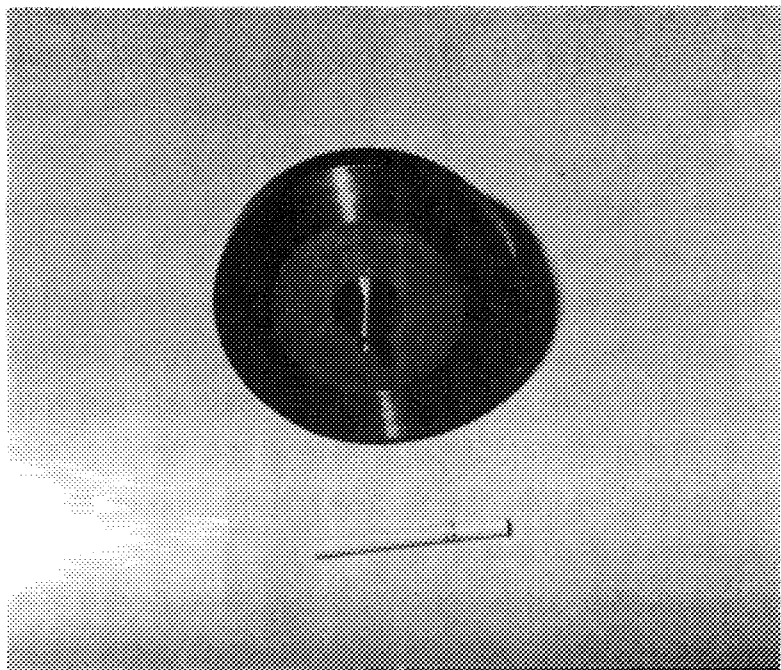


Fig 2-2 Wheel and inserted ring type magnets  
(Total weight : 3.8 Kg)

초전도 플라이휠의 운전은 진공상태에서 수행되어야 공기에 의한 저항을 줄일 수 있으며, 냉각된 초전도체나 냉각용기가 공기중의 수분에 의해 얼어 붙는 것을 방지할 수 있다. 제작된 진공용기는  $10^{-3}$  mb 까지 진공이 가능하도록 하였으며, 운전 중 휠의 운동을 관찰하기 위해 커버에 2 곳, 옆면에 1 곳 창을 설치하였다. 전체적인 모양은 그림 2-3 과 같은 모양을 하고 있으며, 각 part 들은 조립 및 분해가 쉬운 형태를 갖도록 하여 추 후 발생할 수 있는 설계변경 및 구조 변형에 유리하도록 하였다.

진공 중에서 초전도체를 냉각하기 위해 초전도체를 진공외부와 차단할 수 있는 용기를 그림 2-4 와 같이 제작하였다. 냉각용기의 재질은 stainless steel 304 를 사용하였다. 이 재질은 비자성체이며 저온에서 질긴 성질을 가지고 있고 외부의 자기장 변화에 의한 eddy current loss 가 매우 작으므로 매우 적합한 재료이다. 그러나 이 용기를 절삭 가공하는 경우 절삭 열 혹은 절삭 바이트에 의해 자성체로 변하게 되는 경우를 관찰하였다. 가공시 절삭 속도를 작게하며 최종 가공 후 표면을 연마하였다.

초전도체 위에서 자석을 가지고 있는 휠이 안정하게 회전하기 위해서는 field cooling 되어야 한다. Field cooling 하기 위해서는 초전도체를 냉각하는 동안 회전위치에 자석을 위치 시켜야 하므로 별도의 지지대가 필요하다. 이 지지대는 초전도체 냉각 후 제거시켜야 하므로 용기의 진공을 깨뜨리지 않고 지지대의 위치를 조절할 수 있는 장치가 필요하다. 본 장치에서는 벨로우즈를 이용하여 휠의 위치를 진공 중에서 조절할 수 있도록 하였다.

사용된 초전도체는 종자를 사용하는 액상공정법으로 제조한 YBCO 초전도 재료로서 그림 2-5 와 같이 4 개를 사용하였다. 자석의 크기 및 형상을 고려하여 자석과 초전도체의 겹치는 부분이 가장 넓게 되도록 초전도체를 위치 분포 시켰다. 4각형의 초전도체를 사용하는 경우 중앙부의 구멍을 가공할 수 없으므로 그림 2-5 와 같은 형태로 saw cutting 하여 사용하였다. 초전도체의 경우 bite 에 의한 절삭가공은 매우 힘들며, 매우 단단하여 polishing 속도가 느려 이 방법을 사용하기 힘들다.

초전도체는 stainless steel 판에 알루미나 분말을 분산시킨 에폭시로 고정하였으며, stainless steel 판에는 액체질소가 흐를 수 있는 홈을 가공

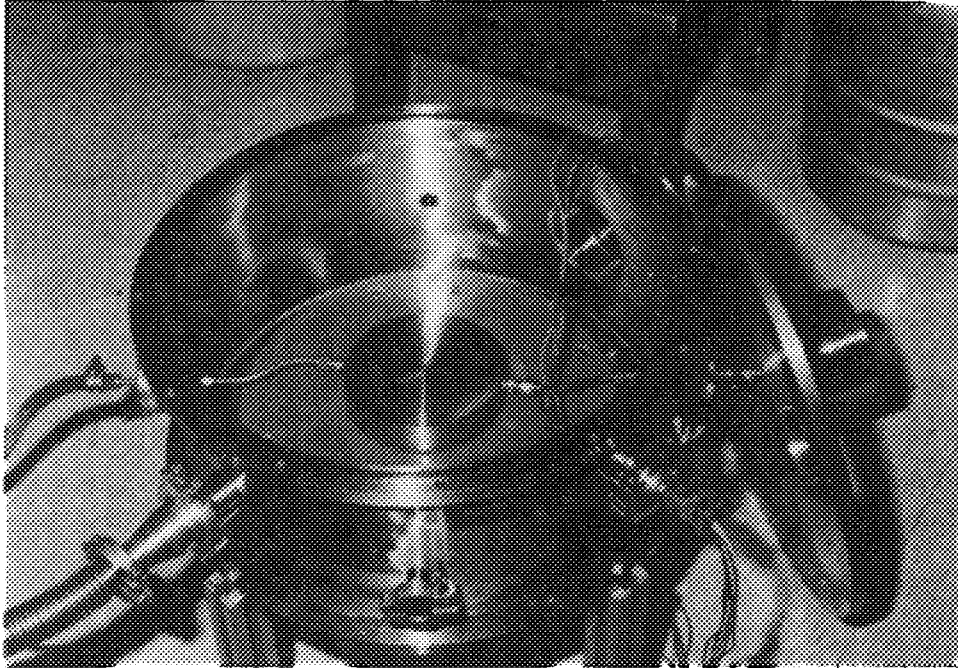


Fig 2-3 Vauum chamber of Superconducting Flywheel system.

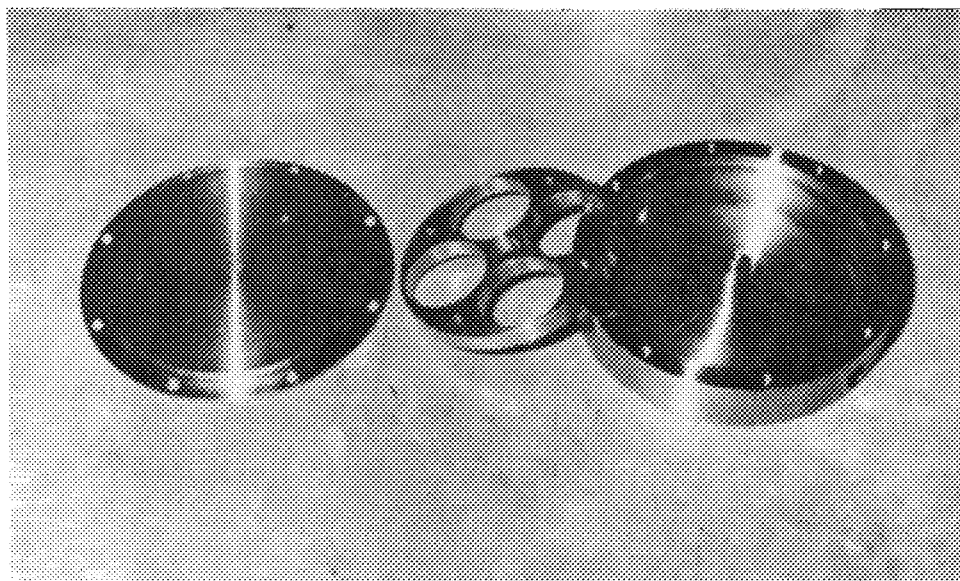


Fig 2-4 Cooling chamber of bulk superconductors.

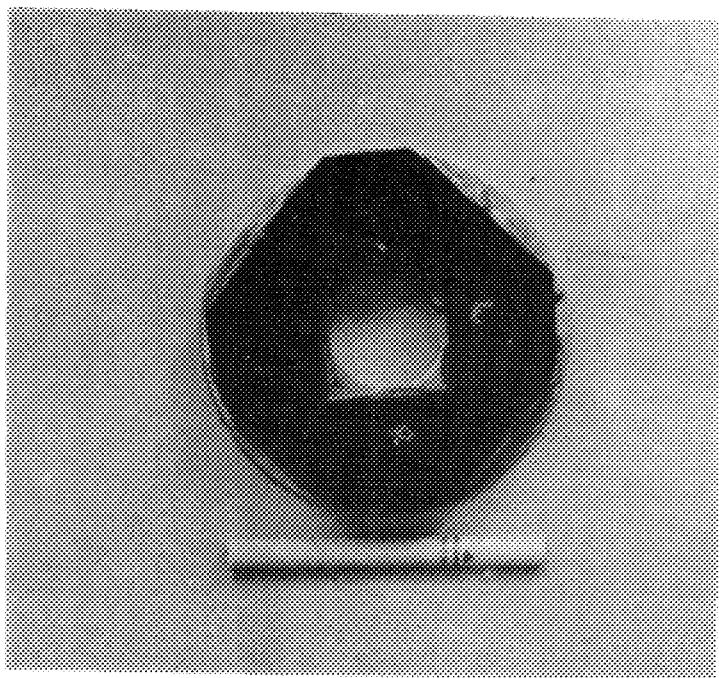


Fig 2-5 Assembled bulk superconductors

하였다. 초전도체 냉각용기의 윗면 두께는 1 mm 로 하여 초전도체와 자석간의 거리를 되도록 가까이 하여 큰 부상력 혹은 인력을 얻고자 하였다.

용기안에 초전도체를 넣고 밀봉을 하기 위해 인듐 wire를 사용하였다. 초전도체 냉각용기는 냉각온도가 액체질소 온도이며 외부는 진공 그리고 내부는 액체질소에 의해 양압을 가지므로 밀폐방법에 유의하여야 한다. 인듐 seal 후 압력시험을 수행한 후 진공용기안에 설치하였다. 용기 옆면에 설치된 액체질소 입구 및 출구의 경우 밀폐가 어려워 나사체결시 알루미늄이 분산된 에폭시로 고정하였다. 모터운전 및 방전에 필요한 전선을 진공을 유지하며 외부로 연결하기 위해 19 핀 feedthrough를 사용하였다.

#### 나. 초전도 플라이휠 운전

Field cooling 을 하기위해 휠의 위치를 냉각용기 윗면에서 5-8 mm 정도에 위치시킨 후 벨로우즈에 붙어 있는 받침 축으로 지지하였다. 진공 펌프를 이용하여  $10^{-3}$  mb 정도의 진공상태를 만든 후 액체질소를 공급하여 초전도체를 냉각시켰다. 냉각용기 출구에서 액체질소가 보이기 시작하면 일단 초전도체가 완전히 냉각되었다고 생각할 수 있다. 보통 초전도체 냉각에 걸리는 시간은 약 30 분 정도이다. 초전도체가 냉각되면 벨로우즈를 내려 전도체가 공중에 자유롭게 부상되도록 한다. 초기에 5-8 mm 정도의 높이에 지지되어 있었으나 지지대를 제거하게 되면 자중과 초전도체의 부상력과 평형이 되는 위치에 초전도체가 위치하게 된다. 실험 중 보통 1-2 mm 정도의 부상위치가 관찰되었다. 휠이 부상된 것을 확인한 후 모터를 돌려 휠을 회전시킨다. 실험의 경우 약 7000 rpm 정도까지 휠의 회전을 타코미터로 측정 하였다. 모터의 회전최고 속도는 약 9000 rpm 이었으나, 7000 rpm 에서 진동이 발생하여 운전을 중지였으며, 이때 저장된 에너지를 이용하여 총 1W 정도인 LED 들을 약 4초간 발광시켰다. 이 결과는 LED를 발광시킬 정도의 전압을 얻을 수 있는 회전 수 까지에서 얻어진 에너지이다.

고속회전이 될 수록 진동이 발생하는 것으로 보아 회전축과 모터축의 정렬이 완전하지 않은 상태에서 회전에 의한 원심력을 초전도체가 충분히 잡아 주지 못해 모터의 베어링부에 원주방향의 힘이 가해지기 때문으로 생각된다.

운전시 가장 문제가 되는 것은 회전 휠과 모터의 무접촉 축이음 방법이다. 현재의 경우 축방향으로는 모터와 축사이에 아무런 구속이 없으나 반경방향 및 회전방향으로는 구속되어 있으므로 회전시 완벽한 초전도체의 중심선 정렬이 되지 않는 한 진동 발생 및 에너지 효율의 큰 손실을 가지고 올 것이 확실하다.

현재의 연구단계로 볼 때 초전도체는 단순히 thrust 베어링 역할을 하고 있으며, 에너지 효율을 고려할 단계는 아니다. 따라서 연구 다음단계는 무접촉 모터를 개발 제조하는 것이 효율향상 및 고속회전을 가능하게 할 것으로 생각된다.

제조된 초전도 플라이휠의 용량을 대략 계산해 보았다. 초전도 회전에너지는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2-2)$$

여기서  $I$  는 관성회전 모멘트,  $\omega$  는 각속도이다. 원판형의 회전체로 가정하는 경우  $I$  는 다음식으로 표현된다.

$$I = \frac{Gr^2}{2} \quad (2-3)$$

여기서  $G$  는 휠의 무게이다. 휠무게 3.8 Kg, 회전속도 7300 rpm, 직경 13cm 인 경우 위식에 대입하여 계산하면 다음식에서와 같이 약 0.63 Wh 정도의 에너지를 저장하였음을 알 수 있다.

$$E = \frac{1}{2} [(3.8 \times 0.065^2)/2] \times (\frac{7200}{60} \times 2 \times 3.14)^2 = 2271(J) = 0.63(Wh)$$



윗 식에 의하면 에너지 저장량은 휠의 무게에 비례하며, 회전속도의 제곱에 비례하고 있음을 알 수 있다. 즉 회전속도를 증가시키는 방법을 찾는 것이 저장에너지를 크게 높일 수 있는 방법이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 seed 방법으로 제조된 초전도체를 이용하여 고온 초전도 플라이휠을 제작 및 운전하였다. 3.8 Kg 의 휠을 약 7000 rpm 정도로 진공 중에서 회전 시킬 수 있었으며, 그때 계산된 에너지는 약 0.63 Wh 정도였다. 에너지 입출력을 위한 모터의 경우 반경 방향 및 원주 방향으로 구속되어 있으므로 완전한 형태의 에너지 저장장치는 아니며, 다음 연구 단계에서 무접촉 축이음을 통한 저장 효율 향상 및 고속 회전특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. Jin, S. et al., Processing and Properties of High-Tc Superconductors, Ch. 11, World Scientific Publishing Co., (1993)
2. Hull, J. et al., Revolutionary Bearing Creates Efficient Energy Storage Device, Logos, Vol. 12, no.1, (1994)
3. Superconductor week, vol. 9, no. 2, (1995)
4. Higasa, H., Energy Storage using Flywheels, ISTEJ Journal, vol. 7, no.1, (1994)
5. Bornemann, H.J. et al., Low Friction in a Flywheel System with Passive Superconducting Magnetic Bearings, Applied Superconductivity, in print, (1994)
6. Abboud, R.G. et al. Flywheel Energy Storage using Superconducting Magnetic Bearings, presented at the 56th Annual American Power Conference, Chicago, IL, April 27, (1994)

## 제 3 절 초전도 선재 제조 및 응용

### 1. 서 론

Y-Ba-Cu-O 계 화합물의 단결정은 매우 높은 임계 전류밀도와 강한 flux pinning 특성을 갖고 있지만 선재와 같은 다결정의 형태로 사용하기는 곤란하다. 이는 각 입자간의 방위가 10도 이상 어긋나 있을 경우 초전류(supercurrent)가 입계를 통해 효과적으로 통전이 일어나지 않아 다결정에서 대부분의 입계가 weak link 로 작용하기 때문이다 [1]. 그러나 YBCO 계에 비해 weak link 특성이 우수한 BSCCO 계의 발견으로 인해 고온 초전도체를 다결정의 형태로 제조하는 것이 가능하게 되었다 [2]. BSCCO 계에는  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$  ("2201"),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  ("2212"),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ("2223") 와 같은 세가지의 초전도상이 존재한다. 이 세가지 상은 Fig. 3-1 에 나타난 바와 같이 Bi-O 층 사이에 존재하는 Cu-O 층의 개수가 2201은 1개, 2212는 2개, 2223는 3개가 존재하는 형태를 이루고 있다. 세가지 상중에서 장선재료의 응용에 가장 많이 연구되고 있는 것은 임계 온도가 110 K로 가장 높은 2223 상이다. BSCCO 계는 운모와 비슷한 결정 구조를 갖기 때문에 벽개성이 뛰어나 기계적 공정중에 입자의 배향이 쉽게 일어나는 장점을 갖고 있다.

2223는 다양한 형태로 가공할 수 있지만 77 K에서의 초전도 특성은 YBCO 계에 비하여 좋지 않다. 이는 2223 가 결정 방위간에 이방성이 YBCO 보다 커서 입자내부의 flux pinning 특성이 좋지 않기 때문이다. 그러나 flux pinning 이 강해지는 30 K 이하에서는 강한 자장하에서도 많은 전류를 흘릴 수 있다. Fig. 3-2 는 여러 가지 종류의 선재에 대해 자장의 크기에 따른 임계 전류밀도(4.2 K)의 변화를 나타낸 것으로 일반적인 저온 초전도체는 낮은 자장하에서는 큰 전류밀도를 갖지만 8 T 이상의 고자장하에서는 BSCCO 계가 더 높은 임계 전류밀도를 가짐을 알 수 있다 [3]. 이와 같이 2223 는 저온의 고자장하에서, 또한 비교적 높은 온도에서도 높은 임계 전류밀도를 갖기 때문에 송전선, 고자장용 자석,

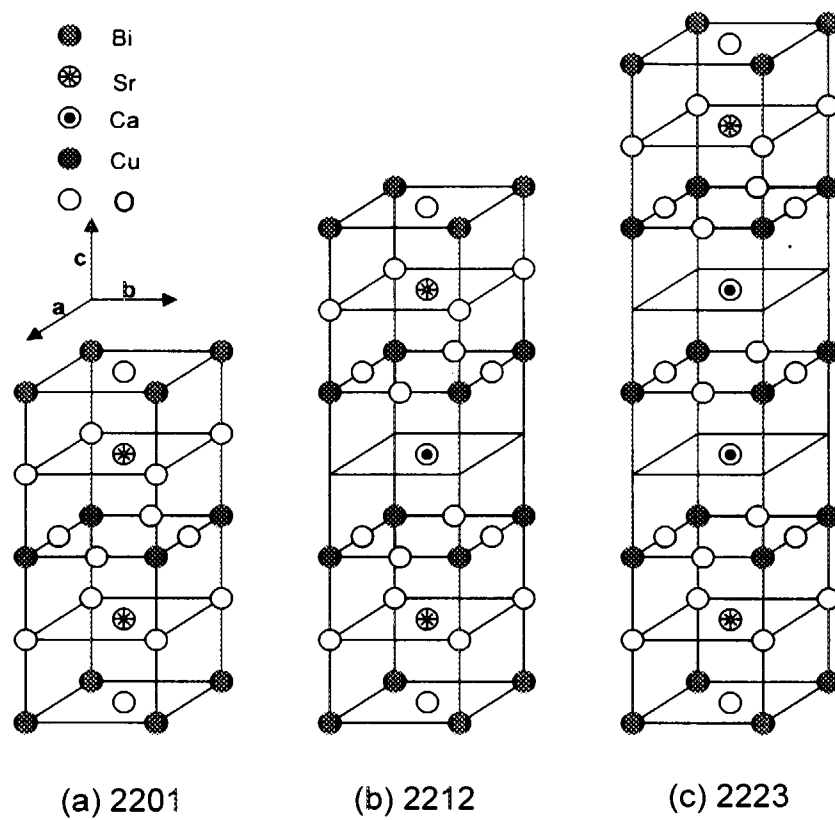


Fig. 3-1. Crystal structures of Bi-Sr-Ca-Cu-O system.

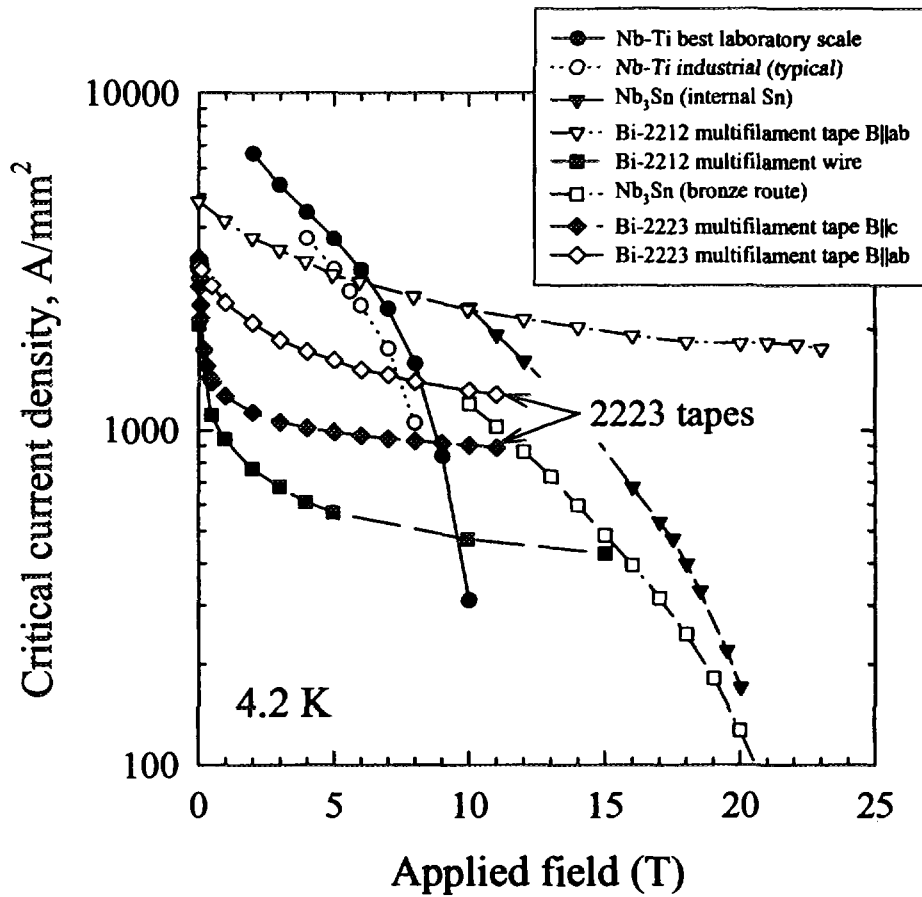


Fig. 3-2.  $J_c$  as a function of magnetic field for several types of industrially produced superconducting composites.

한류기, 모터, 변압기 등 매우 다양한 분야에 응용될 수 있다. 본 연구에서는 우수한 특성을 갖는 Ag/BSCCO 선재를 제조하기 위해 선재 제조 공정을 최적화하고 우수한 특성의 분말과 선재의 가공기술을 개발하고자 하였으며 선재의 응용을 위한 연구를 수행하였다. 다음 절에서는 먼저 Ag/BSCCO 선재의 제조 방법과 현재까지의 연구 동향에 대해 기술하였다.

### 가. Ag/BSCCO 고온 초전도 선재 제조

고온초전도체를 전력분야에 응용하기 위해서는 초전도체를 전기적 특성의 저하를 최소화 하면서 wire 또는 tape 형태의 장선으로 가공할 수 있어야 한다. 최근 미국의 ASC (American Superconductor Co.) 와 IGC (Intemagnetic General Corp.) 및 일본의 Sumitomo Electric Co. 에 의해 단위면적당 임계전류인 임계전류밀도 ( $J_c$ )가  $10 \text{ kA/cm}^2$  이상이며 길이가 1,000 m 이상인 초전도선재 제조에 성공하였다. 이들이 사용하는 방법은 초전도체를 금속(은 또는 은합금)관에 넣어 긴 선으로 가공하는 Powder-In-Tube (PIT) 공정이다.

장선 제조에 있어 가장 적합한 선재 제조 기법으로는 PIT 공정이 일반적으로 널리 알려져 왔다. PIT 공정의 장점으로는 금속 피복재를 통한 균일한 크기의 선재화가 가능하며, 화학 분위기나 열적 Shock, 기계적 마찰에 대한 저항력이 강한 점 등을 들 수 있다. 또한 PIT 공정으로 높은 전기적 특성을 얻을 수 있는 초전도 재료로는 Bi-2223 고온초전도상이 주로 사용되고 있다. Bi-2223 고온초전도체는 초전도 전이온도 ( $T_c$ )가 110 K 로 높으며 결정의 Bi-O층간의 결합력이 약해 Bi-O층간이 잘 분리되는 동시에 결정립이 판상형을 지녀 압연 및 pressing 등의 기계적인 가공 시 입자가 압연면에 평행하게 배열하는 (001) 집합조직을 가지며 열처리 후에도 (001) 집합조직이 유지 강화된다. Bi-2223 상의 결정학적 a-b면은 c축 방향에 비해 전류통전 능력이 크다. 따라서 (001) 집합조직을 갖는 Ag/Bi-2223 초전도선재는 압연면에 평행한 방향으로 높은 통전능력을 갖는다. 초전도-금속 복합선재의 피복관으로 은 또는 은합금을 사용하는

것은 은이 Bi-2223 초전도체와 반응성이 낮은 한편 Bi-2223 고온상의 생성을 촉진시키기 때문이다 [4].

$10^4 \text{ A/cm}^2$  급 장선 제조화를 위한 최대의 걸림돌은 선재내의 입제나 단면적 분포에 따라 집합조직이 불균일하고 비등방적이어서 입자 간의 통전 흐름이 쉽게 와해 또는 저해 되는 데에 있다. 이러한 논리의 뒷 반침은 Larbalestier 등이 2 mm 선재 core를 압연 방향에 따라 부분별로 100  $\mu\text{m}$ 씩 나눠 측정한 결과 [5], 은 피복재 부근에서의 입제 전류밀도 값이 선재 내부 보다 약 3배 가량 높다고 발표하였으며, 최근 magneto optical image를 통해 flux의 흐름을 실제 관측함으로써 논리를 구체적으로 뒷받침 하고 있다 [6,7].

높은 입제 전류밀도값을 얻기 위해서는 Fig. 3-3 에 나타낸 것처럼 분말에서 열처리, 가공 공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들이 복합적으로 조정 되어져야 한다. 특히 초기 단계의 초전도 분말의 순도 및 균일성, 분말의 충전 밀도, 분말의 유동성 및 입자 분포는 최종 입제전류 밀도 특성을 좌우하는 결정적인 요소로 알려져왔다. 고온상(2223상)을 이용한 다심이나 단심의 장선재 제조는 사용된 분말의 순도와 균일성에 따라 전류 통전에 결정적인 역할을 하고 있다. Kim [8]등에 의하면 초전도 분말의 입도의 조절은 분쇄기의 회전속도, 분말량과 ball 및 용액의 비, milling 시간 및 사용한 ball의 배합에 의해 달라지며 초전도분말의 차이에 의해 최종 제조된 Ag/Bi-2223선재의 전기적 성질 및 고온초전도상의 생성에 큰 영향을 준다고 보고하였다.

고온상 형성에 관한 뚜렷한 mechanism은 현재 정확히 규명되지 않고 있다. 단지 minor 상들, 즉 2201상,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{CaCuO}_2$ ,  $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ , CuO 상등이, 선재의 고온상 형성 온도인 840  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 액상을 형성한 후 저온상인 2212 상과 적절히 반응함으로서 발달되는 것으로 알려져 있다.

#### 나. Ag/BSCCO 고온 초전도 선재의 연구 현황

고온초전도 물질을 수많은 분야에 응용하기 위한 첫단계로서 장선재

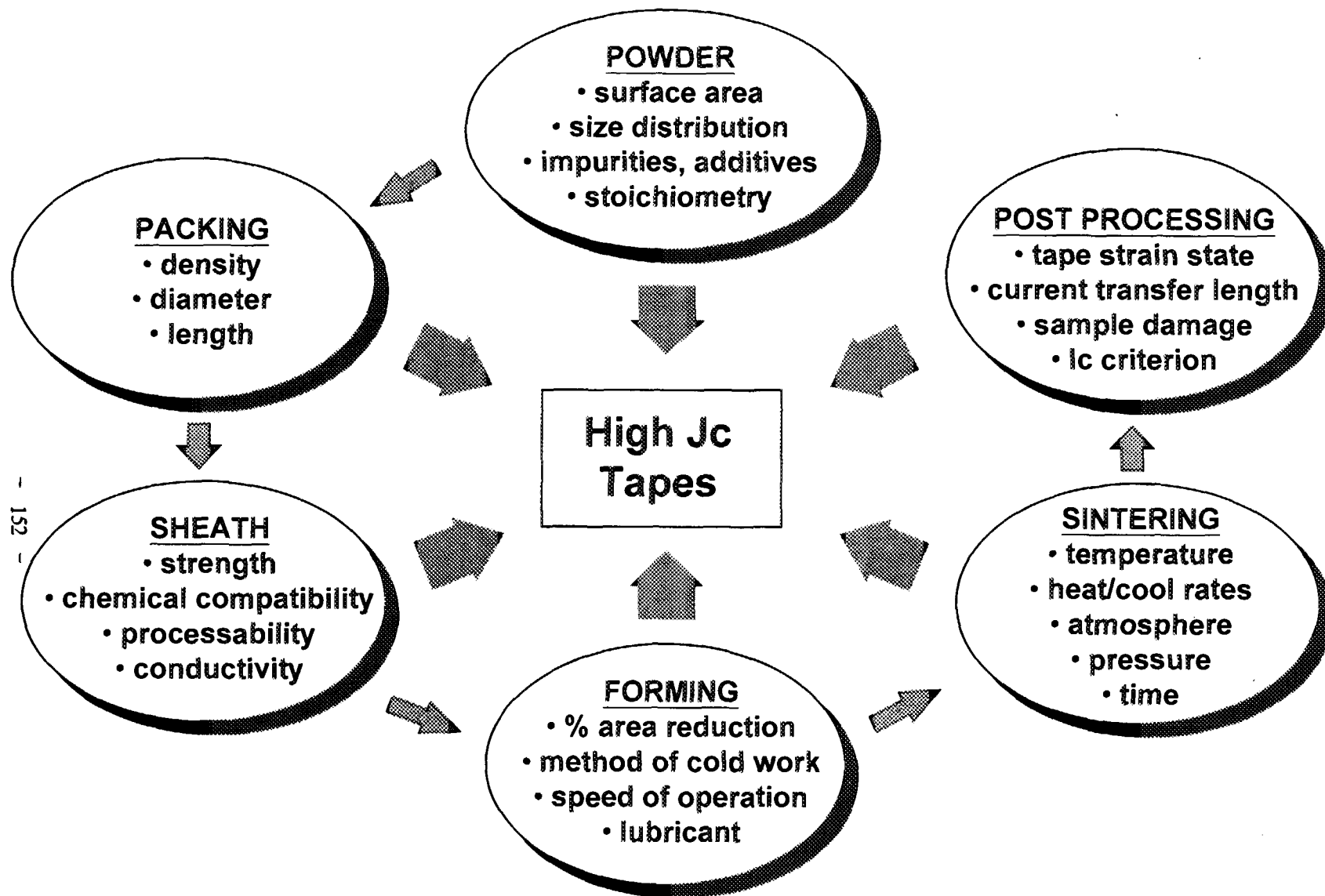


Fig. 3-3. Complexity surrounding the  $J_c$  improvement of Ag/BSCCO tapes.



를 제조하고자 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. Bi계 초전도에서는 혹은 은합금을 사용한 PIT 공정은 장선의 초전도 선재를 제조할 수 있기 때문에 산업적인 적용이 가능한 기술이다. 지난 수 년간 PIT에 의해 선재를 제조하고 그들의 임계전류밀도( $J_c$ )의 향상에 상당한 진보가 이루어졌으나 Bi계 초전도체와 같이 취성이 큰 다성분계 산화물에서 순수한 상을 얻고, 결정학적 집합조직을 갖게 하고, 입자간의 연결을 좋게 하고 충분한 기계적 강도를 얻어야 하는 복잡성으로 인해 고온초전도체의 상업화가 지연되고 있다.

고온 초전도체의 산업적 응용을 위해서는 많은 분야에서 균일한 전기적 성질을 갖는 km 수준의 긴 길이의 선재가 요구되며 대형 자석에서 단위 코일 간의 상호 연결과 같은 분야에는 선재 사이의 초전도 접합이 필요하다 [9-11]. 고온초전도체는 가공 또는 사용중에 일어나는 축방향 또는 휨응력과 작동중에 일어나는 자장에 의해 발생하는 응력(Lorentz force)등의 기계적 응력을 받게 되기 때문에 변형하에서 이들 선재의 전기적 성질은 산업적인 적용에 있어서 중요한 요소가 된다 [12].

은은 초전도선재의 기계적 성질을 증진시키기 때문에 변형특성을 향상시키기 위해 다심선재에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다. PIT법으로 제조된 1296심의 선재와 금속원료를 사용하여 제조한 수천개의 filament를 갖는 선재가 보고된 바 있다. 그러나 미세구조에 즉, 전기적 성질에 주는 은의 영향은 아직 명확하지 않다. 전에는 전류가 초전도체 bulk 전체를 통해 흐른다고 생각했으나 최근의 연구에 의하면 [13] 대부분의 전류는 은과 초전도체의 계면을 통하여 흐르는 것으로 밝혀지고 있다.

PIT 선재에서 전류흐름을 관찰하기 위한 방법인 magnetooptical flux imaging method가 Argonne national laboratory (ANL) 및 Wisconsin 대학에서 개발되었다 [14, 15]. 자기광학적 특성측정 방법에 의해 PIT 선재에서 전류가 선택적으로 흐르는 경로를 알아내었으며 이로 인해 잘 배열된 입자구조가 전류흐름에 중요한 역할을 한다는 점을 뒷받침하였다. 이 계면의 면적을 최대화하기 위해 wire-in-tube법 [16] 및 double-core PIT법 [17]등이 제안되었으며 이들 방법이  $J_c$ 를 향상시킨다는 결과를 얻

었다.

이 방향의 연구에 의해 PIT법에 적절한 etching 기술을 가미하여 제조한 Ag/BSCCO 다층을 개발되었다. 이러한 다층 선재는 단심선재에 비해 은에 대한 초전도체의 비율이 높음에도 불구하고 더 높은 변형 저항성을 나타내었다. 이와 같은 구조의 선재는 선재의 강화 뿐 아니라 응용에 필요한 높은 수준의 변형에 견디는 선재 제조에 유용하다. 또한 은과 초전도체간의 계면 면적의 증가는 전류흐름을 도와줄 것으로 기대된다.

Ag/BSCCO 선재의 열악한 자장의존성, BSCCO 상 생성의 좁은 온도 영역 그리고 선재에서 일관된 성질을 얻기 위해 조절해야 하는 수많은 변수들로 인해 새로운 재료 및 가공방법에 대한 개발도 함께 진행되고 있다. 최근에 YBCO 박막/후막 기술을 연구하는 그룹에서는  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>이라는 매우 높은 임계전류 밀도를 갖는 선재를 제조하였다 [18,19]. 그러나 이 중 한 기술인 금속 tape 위에 YSZ 박막을 제조하는 ion-beam-assisted deposition(IBAD)법 [18]은 느린 공정속도로 인해 공업적으로 적용하기에는 어려움이 있다. 모재를 압연함으로써 집합조직이 우수한 금속 tape를 얻어 이 위에 buffer 층 및 초전도 박막을 증착시킴으로써 우수한 특성을 얻는 rolling-assisted biaxial texturing법은 이에 비해 장래가 밝으나 PIT에 비견할 만한 규모의 제조기술로 발전하기 위해서는 아직은 초보적인 단계라 할 수 있다. PIT법에 의해 제조되는 Ag/BSCCO 선재의 꾸준한 특성 향상에 의해 현재 임계전류 밀도가  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>에 이르는 선재가 제조되고 있으며 장선의 고온초전도체를 제조하는데 있어서 PIT법의 중요성을 다시 인식시키고 있다. 표 3-1에 미국의 국립 연구소와 회사에서 최근에 개발된 각종 선재 및 코일의 특성을 정리하였다.

#### (1) 분말합성 및 장선 제조

BSCCO 초전도체의 장점은 높은 임계온도 뿐 아니라 입자가 운모와 같은 성질을 지녀 기계적 변형에 의해 집합조직을 쉽게 형성할 수 있으며 BSCCO초전도체 생성시에 액상이 존재함으로 인해 초전도체의 치밀화를 도와주는 한편 기계적 공정중 형성된 미세조직의 결합이 쉽게 제거

Table 3-1. Recent HTS Highlights

Progress in Wire Technology
<b>YBCO wire</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1.2 micron thick YBCO on Ni substrate with textured YSZ buffer layer yields 1,200,000 A/cm<sup>2</sup> at 75 K and 0 T and 200,000 A/cm<sup>2</sup> at 75 K and 1 T (LANL)</li> </ul>
<b>BSCCO wire</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- rolled, multifilamentary Bi-2223 wire yields 44,000 A/cm<sup>2</sup> at 77 K and 0 T (ASC/WDG)</li> <li>- short, pressed Bi-2223 wire yields 74,000 A/cm<sup>2</sup> at 77 K and 0 T (ANL)</li> </ul>
<b>TBCCO wire</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- electrodeposited wire made from Tl-1223 on Ag foil yields J<sub>c</sub> of 68,000 A/cm<sup>2</sup> at 77 K and 0 T (NREL)</li> <li>- spray pyrolyzed Tl-1223 on ceramic yields J<sub>c</sub> of 325,000 A/cm<sup>2</sup> at 77 K and 0 T (GE/ORNL)</li> </ul>
Progress in Systems Technology
<b>Long-length wire</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1180 meters, Bi-2223/Ag powder-in-tube wire manufactured by ASC with J<sub>c</sub> = 12,500 A/cm<sup>2</sup> (WDG)</li> <li>- 1260 meters, Bi-2223/Ag powder-in-tube wire manufactured by ASC with J<sub>c</sub> = 12,000 A/cm<sup>2</sup> (ANL)</li> </ul>
<b>Coils</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ASC: Bi-2223 coils               <ul style="list-style-type: none"> <li>at 4.2 K, B = 3.3 T</li> <li>at 30 K, B = 2.6 T</li> <li>at 77 K, B = 0.6 T</li> </ul> </li> <li>- IGC: Bi-2223 coils               <ul style="list-style-type: none"> <li>at 4.2 K, B = 3.2 T</li> <li>at 27 K, B = 2.2 T</li> <li>at 77 K, B = 0.38 T</li> </ul> </li> <li>- Oxford: Bi-2212 coils               <ul style="list-style-type: none"> <li>at 4.2 K, B = 1.1 T</li> <li>at 15 K, B = 1.0 T</li> </ul> </li> </ul>

될 수 있다는데 있다 [20-22].

BSCCO 초전도체 분말의 제조는 일반적인 고상반응법 뿐만 아니라 two-powder 공정, 공침법, 졸-겔법, 동결건조법, 분무건조법등 많은 방법에 의해 이루어지고 있다. 고상반응법은 산화물과  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  등과 같은 탄산염을 출발물질로 사용하며 소결된 시편에서 보통  $\text{Sr-Ca-Cu-O}$ ,  $\text{Ca-Cu-O}$ ,  $\text{Cu-O}$  와 같은 편석된 큰 입자들이 잔존하기 쉽다. 공침법은 탄산염을 출발물질로 사용하지는 않지만 화학양론을 조절하기가 힘들며 침전제로 사용하는 oxalic acid 에 의해 침전과정에서 탄산염이 형성된다는 단점이 있다. 졸-겔법은 균일한 입도분포의 아주 미세한 분말을 제조할 수 있지만 이 또한 citric acid 의 사용으로 인해 탄산염이 생성된다는 단점을 갖는다. 동결건조법은 고품질의  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  분말을 제조하는데도 많이 사용되는 방법으로서 용액의 급속한 냉각을 통해 상의 편석을 막아 원자단위의 혼합이 가능하며 침전제를 사용하지 않기 때문에 탄산염의 형성을 방지할 수 있다. 표 3-2 에 현재까지 연구되고 있는 분말 제조 방법들의 장단점을 비교하여 정리하였다.

분말 합성과정, 열처리 온도, 기계적 변형 조건, 냉각속도, 열처리 시간이 선재의 전기적 성질에 주는 영향에 대한 이해는 아직 완전하지 않다. 그러나 이 방향으로 많은 연구가 이루어지고 있다[23-25]. PIT 선재의 열처리는 보통 BSCCO 초전도체의 용점 근처에서 행해지는데 이때 형성되는 액상이 미세조직의 치밀화와 입자성장을 촉진시킨다. 최근 ANL에서 개발된 초음파를 이용한 비파괴 검사법은 이러한 액상의 거동을 이해하는데 도움을 준다[26]. 매질 내에서 초음파의 전파속도는 초전도체의 영율에 반비례하기 때문에 액상이 형성됨에 따라 전파속도는 증가하게 된다. 선재를 등은 열처리하면서 이 방법을 적용한 결과 초음파의 전파속도가 점차 감소하는 것으로 나타났는데 이는 반응이 진행됨에 따라 초전도체 내의 액상량이 점차 감소하기 때문이다.

BSCCO 선재를 산업에 응용하기 위해서는 우수한 특성을 갖는 장선재의 제조가 필수적인데 미국의 IGC 는 ANL 과의 공동 연구를 통해 수백 m 길이의 단심 및 다심 장선재를 제조하였다[27-29]. 이들이 제조한 선재의 특성을 표 3-3 에 정리하였는데 단선재의 경우 최대 51 A 의 임

Table 3-2. Synthesis techniques to make 2223 powder

Method	Description	Advantages	Disadvantages
Solid state reaction	Mix oxides, peroxides, carbonates, or nitrates of Bi, Pb, Sr, Ca, and Cu. React at elevated temperature where no melting occurs. Grind sample and re-fire. Repeat until reaction is complete.	Simple, inexpensive technique	Large grain size reactants can cause slow reactions. Can have large grain size product. Can introduce impurities during grinding
Coprecipitation	Dissolve Bi, Pb, Sr, Ca, and Cu compounds in acid. Add base to precipitate cations. Fire precipitate to yield the desired phase.	Intimate mixing of cations	Not all cations may precipitate out at the same pH, causing segregation. Initial composition and precipitate composition may be different.
Aerosol spray pyrolysis	Make solution containing cations. Produce a fine mist of the solution and pass it through a hot furnace to form a powder of mixed oxides. Fire mixed powder to yield the desired phase.	Intimate mixing of cations. Product has very fine grain size (1-2 $\mu$ m). Product can have low C content (using nitrates).	Can lose species, particularly Pb, during pyrolysis. Powder formed in pyrolysis is not fully reacted to the desired phase.
Burn technique	Form nitrate solution of cations. Add organic species, such as sugar, to solution. Heat solution to remove water, then heat powder at elevated temperature. The sugar (fuel) and nitrate ion (oxidant) react at elevated temperature yielding mixed oxides. Fire this powder to yield the desired phase.	Intimate mixing of cations. Powder can have fine grain size.	Can lose species, particularly Pb, during burn process. Powder formed in burn process is not fully reacted to the desired phase. Product may contain C.

Table 3-2. (Continued)

Method	Description	Advantages	Disadvantages
Freeze drying	Spray aqueous nitrate solution of Bi, Pb, Sr, Ca and Cu into liquid nitrogen. Collect frozen droplets and freeze dry them to remove water. Fire dried powder to yield the desired phase.	Intimate mixing of cations. Powder can have low C content.	Cations may demix during freeze drying if the temperature is not carefully controlled. Nitrate present after freeze drying may melt during firing leading to large grains of nonsuperconducting phases.
Liquid mix method	Form nitrate solution of cations then add glycol or citric acid. Heat to remove water and form polymerized gel, then heat to elevated temperature to yield the desired phase.	Intimate mixing of cations. Powder can have fine grain size	Product may contain C.
Microemulsion	Form suspension of microdroplets of aqueous nitrate solution of Bi, Pb, Sr, Ca and Cu in oil. Add base to form precipitates. Separate precipitate from oil by washing in solvent. Fire precipitate to yield the desired phase.	Intimate mixing of cations. Powder can have fine grain size	Product may contain C.
Sol Gel	Form alkoxide solution of cations. Add water or alcohol to form cross link molecules, forming gel through polymerization and condensation reactions. Heat to elevated temperature to burn off the organics and yield the desired phase	Intimate mixing of cations. Powder can have fine grain size	Method is better suited for making films than bulk powders.

Table 3-3. Transport Current Properties of Short and Long Mono- and Multifilament Ag-Clad BSCCO Conductors

Conductor	Length (m)	I <sub>c</sub> (A)	Core J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Overall J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Fill factor (%)
Monofilament					
Short Pressed	0.03	51	45,000	9,000	20
Short Rolled	0.03	51	29,000	7,800	27
Long Length	70	23	15,000	3,500	24
Long Length	114	20	12,000	3,200	27
Multifilament					
Long Length	20	42	21,000	6,800	32
Long Length	90	35	17,500	5,600	32
Long Length	850	16	10,500	2,500	24
Long Length	1260	18	12,000	3,500	30

계전류를 얻었으며 1,260 m 의 다심 장선재의 경우 12,000 A/cm<sup>2</sup> 의 임계전류 밀도를 나타내었다.

이러한 결과들은 PIT 법에 의한 BSCCO 선재의 특성이 꾸준히 증진되고 있음을 보여주고 있는데 이러한 장선재들은 자석으로 응용할 경우 pancake coil 이나 racetrack 형태의 solenoid 로 감게 된다. 고온 초전도체 자석은 이와 같은 coil을 적층하고 직렬로 연결시켜 제조하는데 20 개의 pancake coil 로 제조한 자석의 경우 4.2K, 0T에서 약 3.2T의 자장을 나타내는 것으로 보고되었다. 여기에 사용된 선재의 전체 길이는 2,400 m 였으며 coil 의 내경과 외경은 각각 0.04 m 와 0.203 m 였다. 이와 같은 고온 초전도 자석은 이미 상용화되어 있는 저온 초전도 자석과 함께 사용하여 더 높은 자장을 얻을 수 있는 hybrid magnet 으로 제조될 수 있는데 이는 MRI 와 같은 감지 장치 등에 폭넓게 응용될 수 있다.

일본 Hitachi 연구소의 Okada 등은 최근 22.8T 의 자장을 발생시키는 초전도 자석을 개발하였다고 발표하였다[30]. 이 자석은 21T 의 자장을 갖는 저온 초전도 자석에 Ag/Bi-2212 다심선재를 집어 넣어 제조한 것으로 각각의 coil이 72개의 권선수를 갖는 4개의 double-pancake coil 로 이루어져 있다. 장입된 고온 초전도 자석은 4.2K, 21T 의 자장하에서 1.76T 의 자장을 발생시켰는데 이는 고자장 NMR 분야에 응용할 수 있는 수준이다.

IGC 에서는 racetrack 형태의 solenoid를 사용하여 고온초전도 변압기를 개발하였으며 Pirelli 사의 Bolza 등은 ASC에서 제조한 BSCCO 선재를 사용하여 50 m 급의 통전선을 제조하였다고 보고하였다. 이 통전선은 액체질소 온도에서 1,800 A 의 통전 능력을 갖는 것으로 알려졌다 [31]. Driscoll 등은[32] 고온 초전도 선재를 사용하여 149 kW 급의 모터를 개발하였으며 전류 인입선, 한류기 등과 같은 분야도 활발히 연구가 진행되고 있다.

## (2) 초전도 접합

BSCCO 장선재를 필요로 하는 많은 분야에서는 선재간 또는 코일간의 접합이 요구된다. 많은 분야에서 이 접합부는 일정한 저항을 갖는 물



질로 이루어져 있는데 임계전류가 커지고 자석 및 코일의 크기가 증가함에 따라 ohmic heating이 증가하여 초전도체의 전반적인 효율을 떨어뜨리게 된다. 따라서 고온 초전도체 접합에 대한 연구가 진행되었는데 일반적인 방법으로서 용융법, 고온가압법, 일축가압과 열처리의 혼합과 같은 것들을 들 수 있다[9]. 접합을 이루기 위해서는 BSCCO 초전도체를 접합부에 노출시켜야 하는데 기계적인 방법으로 은을 벗겨낼 경우 초전도체가 손상을 입기 쉬워 전기적 특성의 저하를 가져온다[10].

이러한 문제를 극복하고자 화학적인 에칭을 통해 초전도체를 노출시키는 방법이 개발되었다[9,12]. 접합시키고자 하는 부분만 남겨 놓고 다른 부분은 Teflon 으로 보호하여  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  용액으로 에칭하면 접합부의 은이 제거되고 초전도체가 나타나게 된다. 에칭후 Teflon을 벗겨내고 두 선재를 서로 밀착시켜 일축가압과 열처리 공정을 반복하면 접합부가 없는 선재와 비교하여 60-70% 이상의 임계전류값이 유지된다. Lee 등은[11] 비슷한 방법에 의해 다심선재를 접합하는 방법을 개발하였는데 반복적인 화학적, 기계적 공정을 통해 접합부를 계단과 같은 형태로 만든 후 선재를 접합하였다. 이 경우 임계전류가 접합을 하지 않은 선재와 비교하여 75% 이상의 값을 유지하였다. 선재의 제조공정과 마찬가지로 접합공정도 입자크기, 열처리 온도, 가압 정도, 기계적 공정의 이력, 선재 및 접합부의 형태 등 많은 변수에 의해 영향을 받는다. 화학적 에칭에 의한 초전도 접합은 일반적인 PIT 공정을 접합에 응용하는 것으로 선재의 산업적 응용을 단순화시킬 수 있다는 특징을 갖는다.

### (3) BSCCO 선재의 변형 저항성

BSCCO 초전도체와 같은 세라믹스가 갖는 취성은 초전도체를 선재 형태로 제조하는데 어려움을 가져온다. PIT 공정에서 clad 로 사용하는 은은 연성이 좋아 PIT 공정에 적합하고 어느 정도의 강화 효과를 가져오지만 선재에 충분한 기계적 견고성을 부여하기에는 충분치가 않다. 대부분의 선재 응용 분야에서는 선재를 코일 형태로 감는 것이 필요하기 때문에 제조 과정에서의 인장 및 휨 응력이 발생하고 Lorentz force 에 의한 hoop stress 의 발생으로 인해 제조 공정과 운전과정에서 초전도 선재

에 손상을 입히게 된다.

따라서 BSCCO 초전도 선재의 변형 저항성을 높이기 위해 많은 연구가 진행되었는데 초전도체에 은을 첨가하는 방법, 새로운 clad 재료의 개발 (AgMgNi, Ag-10 at.% Cu, Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등), 선재의 다심화 및 다층화와 같은 것들을 들 수 있다[33-38]. 선재를 다심으로 제조하면 단심에 비해 은의 비율이 커지기 때문에 선재의 기계적 특성이 향상되는 결과를 가져온다. Singh 등은 초전도 코어에 은을 첨가함으로써 임계 전류밀도의 큰 저하가 없이 변형 저항성을 높일 수 있다고 보고하였다[36]. 은의 양이 증가될수록 전기적 특성은 어느 정도 감소되지만 선재의 변형 저항성에는 확실히 긍정적인 효과를 갖는다. Fig. 3-4 는 단심 및 다심 선재에서 은의 양이 증가함에 따른, 즉 fill factor 가 감소함에 따른 선재의 변형 저항성을 나타낸 것이다.

#### 다. Ag/BSCCO 고온 초전도 선재의 응용

초전도체를 이용한 응용 연구의 진행 방향은 규모에 따라 일반적으로 크게 3 가지로 구분하여 분류할 수 있다. 첫째는 핵융합과 가속기와 같은 대규모 system을 요하는 부분으로 대략 국제적 협력을 필요로 하는 공동 연구 분야와, 두번째는 에너지 저장 장치(SMES), fly wheel, generator 등 국가 주도급의 연구 분야, 마지막으로 기업체 단독 주관하의 수행 가능한 자석, current lead, 송전선, busbar등을 들 수 있다

##### (1) 송전선

현재 산화물 고온 초전도체가 실제 cable로서의 실용 단계에 도달하기 위해서는, 극복되어야 될 많은 문제점들이 있다. 제기되는 문제점들은 1) Flux creep, 2) AC loss, 3) 접합 및 Termination, 4) Fault current performance, 5) 안정성 및 Aging 영향, 6) 77K 이하의 온도에서 고전압 특성의 절연 피복재 선정등, 기타 여러 가지 요인을 지적할 수 있다. 그 중에서도 송전, 배선 등의 전력 system 응용을 위해서는 장선을 안정적으로 제조할 수있는 공정 연구가 우선 선행되어야만 될 주요 핵심 기술

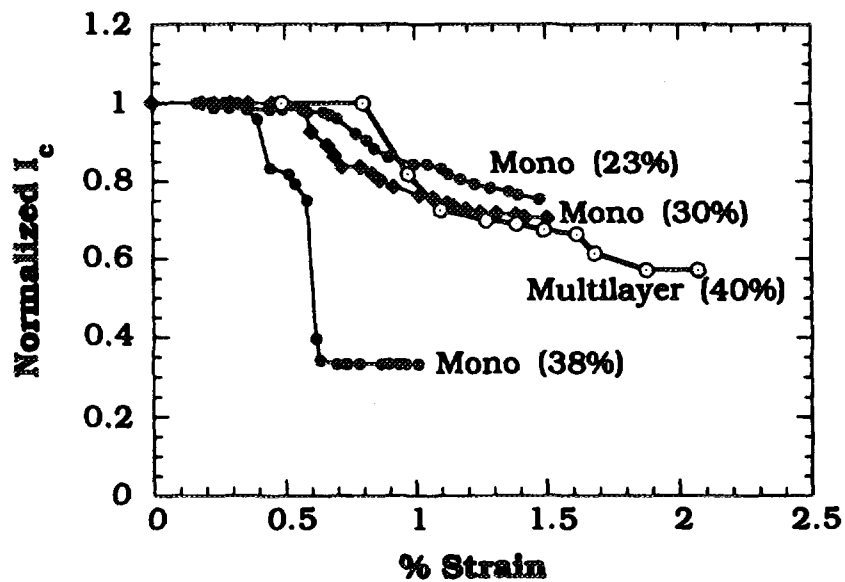


Fig. 3-4. Enhanced strain tolerance in silver-clad BSCCO multilayer tape compared to that of monocoil tapes with various superconductor fill factors (in parenthesis).

중의 하나이다.

현재 미, 일을 위시한 선진국에서는 사전 축적된 기본 기술을 바탕으로 장, 다심 선재 개발에 가일층 박차를 가하고 있다. 일본 동경 전력회사(Tokyo Electric Power Company)에서는 기존 duct나 tunnel에 설치된 송전선을 초전도 cable로 바꾸는 작업에 이미 착수하였다. 구체적으로 66kV/1GVA 송전선 개발에 상당한 진전을 보았으며, 다심 선재를 이용, 5 m 길이의 유연한 송전선 개발에도 성공하였다.

선재 개발에 있어서 대표적인 선두 주자로는 미국의 ASC(American Superconductor Co.)와 IGC(Intermagnetic General Corp.), 일본의 Furukawa, Toshiba, Chubu, Sumitomo 전기 회사들을 들 수 있다. 현재 까지 보고된 단심의 최대 임계 전류밀도값은 77 K, 0 T 에서 대략  $7 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>, 100 m 이상의 장선에서는  $1 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 정도로 보고되고 있다. 구체적으로는 발표된 결과에 따르면 미국 IGC 사는 단선에서 45,000 A/cm<sup>2</sup>, 일본 Toshiba사의 66,000 A/cm<sup>2</sup>[39], Sumitomo사의 53,700 A/cm<sup>2</sup>[40], 장선에서는 1 km의 길이에  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> 으로 보고하고 있다 [41]. 다심의 예를 들어보면, 미국 IGC사는 37 다심, 850 m 길이 선재에서 10,500 A/cm<sup>2</sup>의 Jc 값을 얻었다.

선재를 장선화하기 위한 방식으로는, 널리 이용되는 PIT 방식 이외에도 다른 여러가지 기법들이 검토되고 있다. Jelly-roll 방식, Pyrolysis of organic acid salts 기법, Dip coating 기법, Electro-phoretic deposition 기법등을 통한 다심 선재 제조가 이러한 특별한 예들이다. 이러한 방식들은 Bi-2223상 보다는 저온에서 임계전류밀도값이 높은 Bi-2212상 선재 제조에서 주로 적용되고 있다. Electrophoretic coating deposition 방법은 연속적 선재 제조 방식 중의 하나로, PIT 방식에 비해 비교적 경제적으로 저렴하고 연속적이어서, 일본의 Sumitomo 사, 미국의 IGC 사, ASC 사, General Atomic 사등의 기업에서 많은 관심을 가지고 연구 개발 중에 있다. 이 공정은 평평하거나 둥그런 은판이나 은 튜브에 slurry 상태의 초전도체를 연속적으로 coating 한 후, 인발 공정 없이 압연, 열처리하고 있다. 표 3-4 는 최근 Electrophoretic deposition 기법을 이용하여 제조된, 미국 General Atomic 사의 선재 특성 도표이다.

Table 3-4. Properties of Electrophoretically Produced Bi-2223 Tapes at 77 K  
(Data from General Atomics)

As-coated shape	Length (m)	I <sub>c</sub> (A)	Core J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Fill factor (%)	Overall J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
Short round single layer		9.4	9,700	35	3,400
Short round single layer		7.8	8,000	43	3,500
Long round single layer	610	6.8*	22,000*	16	3,400*
Short round double layer	70	8.6	23,000	16	3,700
Long round double layer	115	2.6**	8,100**	13	1,000**
Short flat single layer	114	9	14,000	25	3,500

\*measured in short lengths

\*\*measured end to end

하지만 실제 초전도 선재가 motor의 coil 이나 generator system 등에 도입하였을때, coil은 운전 도중 열적, 기계적으로 큰 strain cycle을 받게 된다. 이러한 strain은 테이프의 미세구조에 microcrack을 수반하는 약결합(weak links)을 야기하게 되고 결국에는  $J_c$ 의 감소를 가져온다.

또한 AC를 필요로 하는 응용 분야에 있어서도 와전류(Eddy current)에 기인한 filament coupling 손실은 해결되어야 될 중요한 문제 중 하나이다. 궁극적으로 AC Loss를 줄이기 위해서는 피복재 저항을 높여야 하며, strain tolerance를 극복할 수 있는 twist된 다심 선재가 요구되고 있다. 이러한 관점에서 strain tolerance 증대를 위한 피복재(sheath material)의 물성 개선이나 새로운 공정 개발에 관한 연구들도 미, 일을 중심으로 꾸준히 지속되어져 왔다. 대표적으로 미국의 Los Alamos 국립 연구소에서는 Ag-Al, Ag-Mg, Ag-Zr 을 포함한 15개 종류의 Ag 합금에 관한 피복재 연구를 활발히 진행하고 있다. 이 밖의 strain tolerance 증대를 위한 연구도 병행되어 왔는데, Miller 등과 Li 등은 Bi-2212 분말에다 은 분말이나 은 coating된 2212 상의 microfilament를 첨가 한 후 4.2 K에서 20 K 범위에 걸쳐,  $J_c$  loss를 연속적으로 측정 하였다 [42,43]. 또한 Sato 등은 126 다심 선재를 제조, 궁극적인 strain tolerance 증대를 가져왔지만, 1% 내 bending strain 범위에서, 10%  $J_c$  감소를 가져왔다 [44].

미국 ASC 사의 최근 선재 twist 결과에 따르면 twist pitch가 3.7 mm, 7.1 mm 시  $J_c$  값이  $13,800 \text{ A/cm}^2$  과  $15,300 \text{ A/cm}^2$  로 보고하고 있다. 이 값은 twist 되지 않은 선재의  $J_c$  값,  $18,600 \text{ A/cm}^2$  보다는 약간 낮은 값이지만 선재 전체에 대한 AC loss 치는 일반 선재와 비교하여 볼 때 상당히 낮게 나타나고 있다 [45]. 이 밖에도 다심의 형태에 관한 연구가 미국의 IGC나 ASC(American Superconductor Co.)를 중심으로 활발히 전개되고 있다. 표 3-5 에 현재 각국에서 개발된 송전선의 특성을 요약하였다.

## (2) Current lead

액체 헬륨의 소비나 액체 헬륨의 냉각 부하를 덜기 위해서 Bi계를 중

Table 3-5. Present State of the Art for HTS Power Transmission Cables

개발국	회사	BSCCO 송전선 제원	개발 연도
이태리&미국	Pirelli&ASC,EPRI	길이 50 m, dc 3000 A at 77 K	1996
일본	TEPCO&Sumitomo	길이 50 m, dc 2900 A at 77 K	1996
미국	South wire, ORNL&IGC	길이 1 m, ac 2000 A at 77 K	1996
유럽	BICC cable, CEAT CAVI, IGC	길이 1 m, dc 11,000 A at 20 K	1995

심으로한 current lead 연구가 선재 연구와 더불어 광범위하게 진행되고 있다. 현재까지 사용 전류 형태에 따라 두가지 Bi계 current lead 형태로 나뉘, 상용화 되고 있다. 첫째는 큰 DC 용도로 사용되며, 주로 은 피복재 선재를 여러겹 겹친 형태(stacking)의 current lead로서, 고온에서는 은 피복재를 통한 열 전달을 최소한 감소시키기 위해 선재의 두께를 두껍게, 저온에서는 반대로 층 두께를 얇게 조절하여 사용하고 있다. 일본의 Sumitomo 사에 의해 제조된 단자의 heat leak는 DC 2.5KA에서 운전시 0.412 W/KA 였으며 1.5년 기간 동안에도 안정적으로 운전되었다 [46]. 둘째는 큰 AC에 견딜수 있는 산화물 자체 만의 current lead로 일반적인 방법인 Bi계 green compact를 고상 반응에 의해 소결, 제조하고 있다. 일본 Fuji사와 Furukawa사의 공동 연구에 의해 제작된 단자의 heat leak는 AC 2KA에서 운전시 2.58 W/lead 였으며 최대 전류 통전 용량은 AC 2.45 KA로 보고 되고 있다[47].

### (3) Coil 및 자석

고온 산화물 초전도체를 이용한 자석 응용은 4.2 K에서 77.3 K에 걸쳐 다양한 온도 범위에서 사용할 수 있다. Bi계를 이용한 초전도 coil은 30 K 이하에서 탁월한  $J_c$ -B 특성을 보이고 있어, 4.2 K에서 20 T 이상의 높은 자장을 얻을 수 있다.

초전도 자석에 대한 산화물계 초전도체 응용은 제작 방식에 따라 크게 두가지로 구분된다. 첫번째 방식은 단지 산화물계 선재 만을 이용하여 수 T의 초전도 자석을 제작하는 방식이다. Bi-2223상의 선재를 이용한 자석 제작 방식으로 이미 4 K에서 2.5 T를, Bi-2212 상의 선재로는 0.7 T를 얻을 수 있었다. 현재 보고된 가장 높은 자장의 자석은 Sumitomo사가 개발한 직경 60 mm, 61 다심의 Bi-2223 선재를 이용하여 4.2 K에서 4 T, 21 K에서 3 T의 자석이다[46]. 이때 61 다심 선재의  $J_c$ 는 4.2 K에서  $42,000 \text{ A/cm}^2$ , 27 K에서  $30,000 \text{ A/cm}^2$ 으로 보고 되고 있다.

두번째 방식은 기존의 초전도 자석에 고온 산화물 선재를 부수적으로 첨가하는 hybrid 형태로, 20 T 이상의 고자장을 얻을수 있는 방식이다. 일본의 National Research Institute of Metal에서는 기존의 20.9 T의 초



전도 자석에다 고온 초전도 선재로 만든 내부자석을 부수적으로 첨가하여 1.8 K에서 21.8 T를 성공적으로 얻었다 [48]. Sumitomo 사에서는 4.2 K에서 24 T, 27 K에서 23.3 T의 최대치를 얻었다[46].

냉각 저온조 개발에 있어서, 미국 Brookhaven 국립 연구소에서는 최근 세계에서 제일 큰 직경 15.1 m 초전도 coil을 77 K 온도 이하로 냉각 시키는데 성공하였다.

#### (4) Busbar와 Transformer

일본의 Sumitomo 사와 일본의 원자력 연구소에서는 최근 Bi-2223의 PIT 공정을 이용, 길이 5 m, 1,230 A의 대용량 busbar를 공동 제작하였다. 이러한 대용량의 busbar는 Sumitomo 사가 폭 3.5 mm, 두께 0.25 mm의 37 Bi-2223 다심 선재를 사용 제작하였다. 일본 원자력 연구소의 busbar 연구는 미래의 원자로인 핵 융합로가 가동 시, 약 200 m 이상 떨어진 핵 융합로의 초전도 coil에 50,000 A의 전원을 송전 가능한 송전선 제조의 목표로, 설계 구상되고 있다. 송전선을 초전도 busbar로 사용 시, 초전도체가 갖는 에너지 효율성 이외에도 사용 공간을 상당량 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Transformer는 전압과 전류를 자유자제로 변환 조정시킬 수 있는 장치이다. 현재 transformer에 사용 중인 구리선을 고온 초전도체로 대체할 때 전력 손실 방지 이외에도, 부수적으로 갖게되는 transformer의 장점은 일반적으로 4 가지로 대변할 수 있다. 즉 구리선 코일 주변의 절연용 기름 사용 대신, 액체 질소를 대체함에 따른 절연 효율 증대, 약 50%의 부피와 무게 감소, 제조 원가 절감, 무공해성의 잇점을 들 수 있다. 93년 기준, 고온 초전도체를 이용한 40 MVA 급이상의 transformer 세계 시장은 약 40억 \$로 예상하고 있다. 최근 transformer의 세계 굴지 회사인 Swiss ABB사는 미국의 ASC와 국제 공동 연구를 통하여 630 MVA 급, transformer 생산을 계획하고 있다. ABB사는 우선 96년 말까지 시작품을 제작 선보일 예정이다.

#### (5) 한류기(Fault Current Limiter)

초전도 한류기는 번개, 단선, 다른 제어 문제로 유발 될수 있는 전압 급등에 따른 고가의 장치나 기기의 파손을 사전 방지하는 장치이다. 미국의 일리노이 초전도 사(Illinois Superconductor Corp.)에서는 95년 4월 Argonne 국립연구소와 함께 12,000 V의 기기에 사용 될 수 있는 600 A 급 한류기 제작에 나섰다. 4십만\$ 예산에 2 년 기간으로 추진되는 project는 먼저, 100 A AC 한류기 제작을 목표로 진행되고 있다. 이 외에도 현재 미국에는 미 에너지 성이 주관하는 SPI(Superconductivity Partnership Initiative) project team내에 Los Alamos 국립연구소 외 3 개의 회사가 참여하는 한류기 개발팀이 이미 결성되어, 연구 수행 중에 있다.

## 2. 고온 초전도 선재의 제조

### 가. 선재제조를 위한 장치의 설계 및 제작

초전도선재의 응용을 위해 초전도선재의 특성을 향상시키는 연구와 더불어 길이가 긴 선을 전기적, 기계적 특성이 균일하게 안정적으로 제조할 수 있어야 한다. 그간 초전도 복합선재 제조에 있어 powder-in-tube 법을 이용하여 은튜브를 이용하여 초전도분말을 채워 이를 인발, 압연하는 공정을 사용하여 0.1 - 0.2mm 두께의 초전도 tape를 제조하였다. 초기에 사용한 은 튜브의 직경과 길이에 의해 전체 선재의 길이가 결정되며 따라서 수km길이의 초전도 복합선재를 제조하기 위해서는 초기튜브의 굵기가 굵고 두께가 두꺼우며 길이가 긴 은튜브를 사용하여야 한다.

Fig. 3-5, 3-6, 3-7 은 각기 초전도선재를 제조하기 위해 사용한 압연기, 인발기 및 swager이다. 인발기는 인발시 선을 잡아당기는 기능과 함께 권선하는 기능이 있어 선재의 길이를 길게 제조할 수 있다. 인발기 die의 직경은 10mm부터 1 mm까지 단계를 거쳐 최종 1 mm두께의 선을 제조할 수 있다. swager는 die가 8 mm부터 0.8 mm로 사용할 수 있는 초기 은

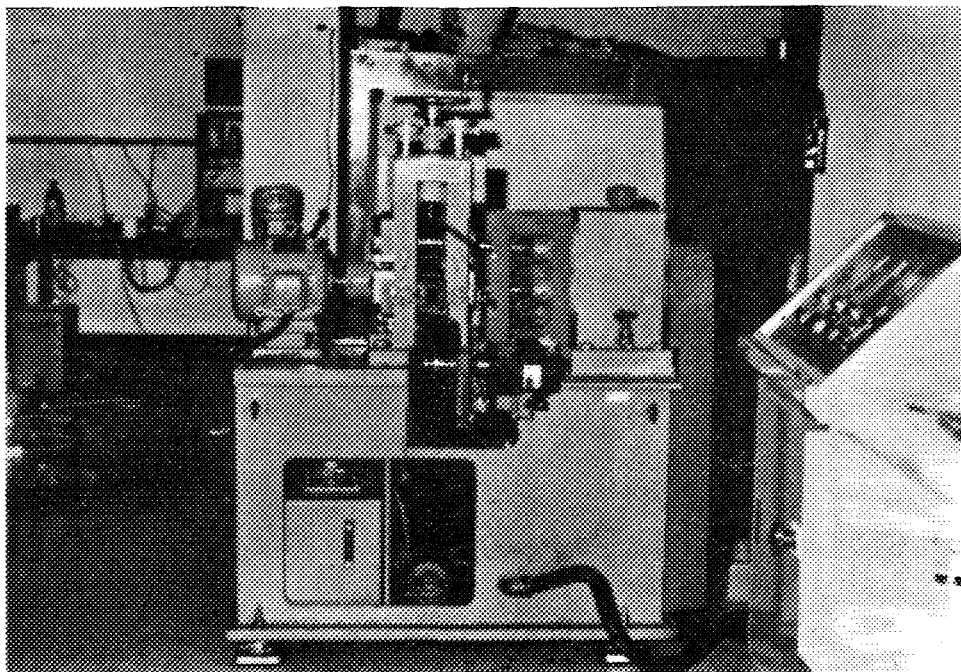


Fig. 3-5. Whole body photograph of rolling machine.

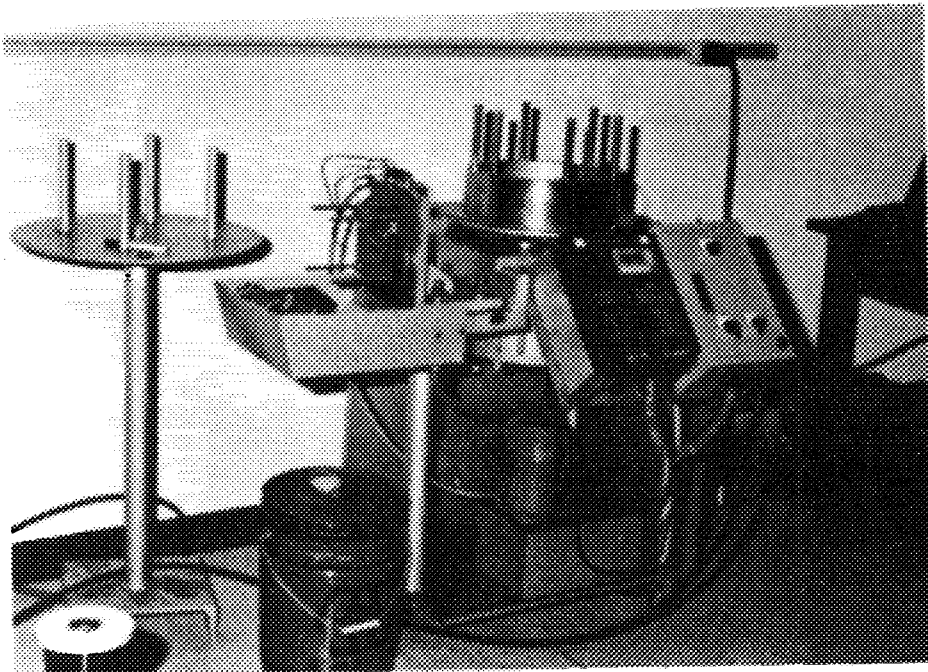


Fig. 3-6. Whole body photograph of drawing machine.

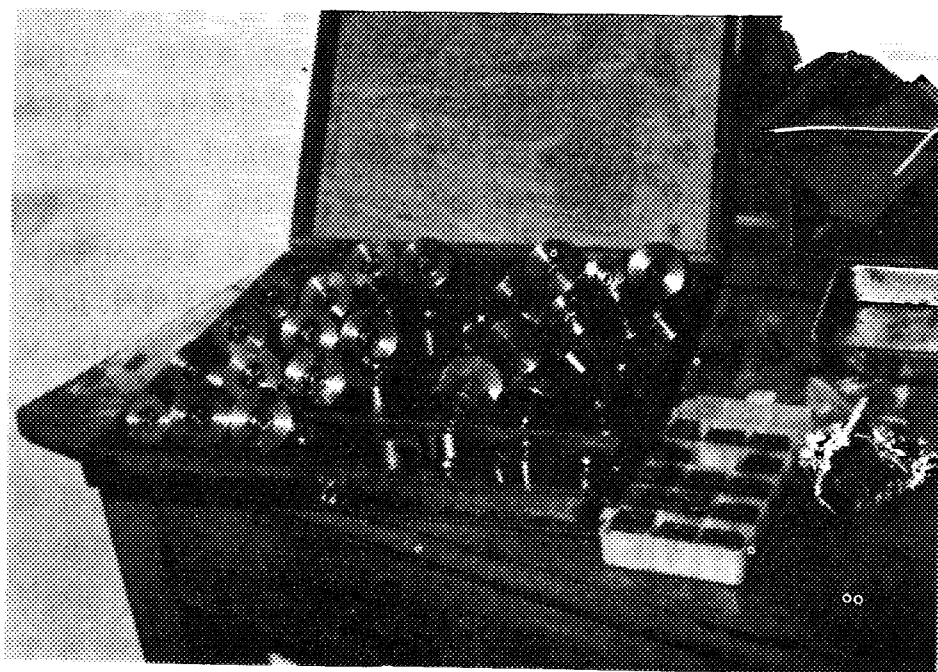
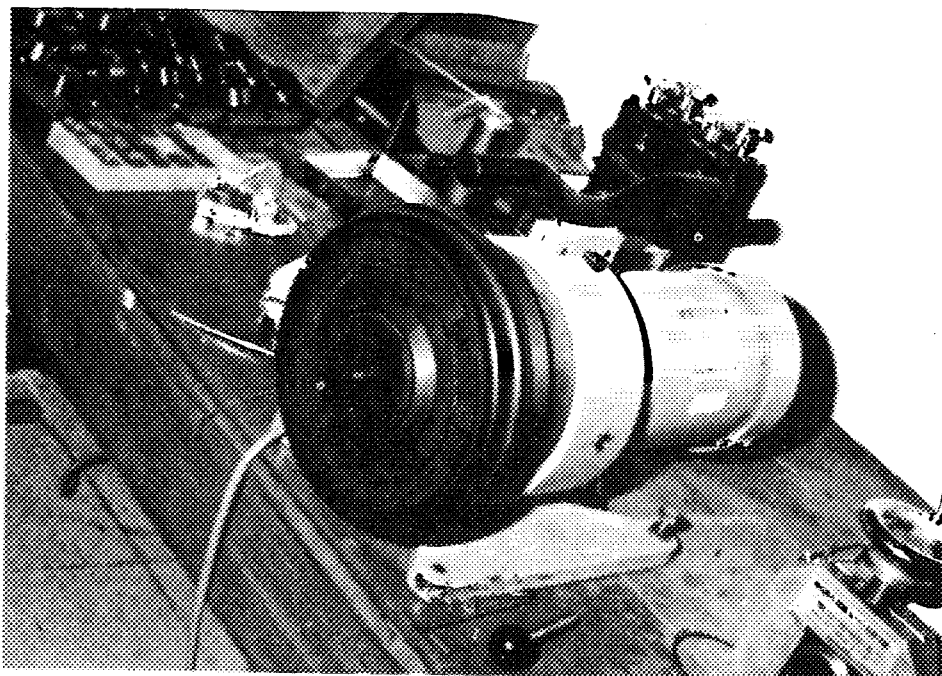


Fig. 3-7. Whole body photograph of swager.

튜브의 크기는 직경  $\sim 8.5$  mm이다. 따라서 더 큰 규모의 swager가 필요하며 25mm부터 7.8mm로 가공할 수 있는 swager를 설계제작하였다. Fig. 3-8, 3-9 은 swager의 설계도면 및 실제 제작한 swager의 사진이다.

최종 선재를 제조하는 공정은 압연과정이기 때문에 압연기의 작업기능을 향상시키고 자동화시키는 일은 선재제조시 선재의 품질향상 및 선재제조의 자동화를 위해 필요하다. 압연공정 자동화를 위한 1단계로 길이가 긴 선재제조에 필요한 압연기의 권선기능을 추가하여 압연기를 개조하였다. 압연기 양쪽에 위치한 dc-motor를 이용하여 선재를 권선할 수 있다. 이 때 권선방향을 바꿀 수 있도록 하였기 때문에 압연을 연속공정으로 할 수 있다. Fig. 3-10 은 권선기 설계개략도를 나타내었다.

## 나. 분말법에 의한 선재제조 방법

### (1) 서론

앞서 언급한 바와 같이 산화물 고온초전도체는 취성이 커서 그 자체로는 선재로 가공하는 것이 어렵기 때문에 연성 및 전성이 큰 금속을 이용하여 복합선재의 형태로 가공하여 사용하는 것으로 제안된 것이 PIT법이다. 이러한 방법을 사용하여 일본의 Sumitomo 전기에서는 액체질소온도에서 자장이 가해지지 않은 상태에서 임계전류밀도가  $40,000\text{A}/\text{cm}^2$  인 Ag/BSCCO복합 초전도 선재를 제조하는데 성공하였다. 또한 이들은 개발한 초전도 선재를 사용하여 전류인입선, 초전도 코일 등을 시제작하였다[49]. 보다 최근에 Yamada등 [50]에 의해 액체질소온도에서  $J_c$ 가  $> 60,000\text{ A}/\text{cm}^2$  인 Ag/BSCCO 복합선재를 제조하였으며 Li 등[51]도 또한 같은 재료와 동일한 제조방법을 이용하여  $J_c$ 가  $> 70,000\text{A}/\text{cm}^2$  인 Ag/BSCCO 초전도 복합선재를 개발하였다.

이들이 사용한 방법은 은튜브 안에  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  조성의 하소분말을 충전시킨 후 이를 인발 가공을 통해 선으로 가공한후 이를 다시 압연 및 열처리를 반복하여 두께와 폭이 얇으며 초전도입자가 압연면에 평형하게 배열되게 하여 높은 전류밀도를 얻는 방법이다. 그러나 이 방법에서는 우선은 튜브를 가공하여야 하는 단점이 있고 이 과정 중에 불순

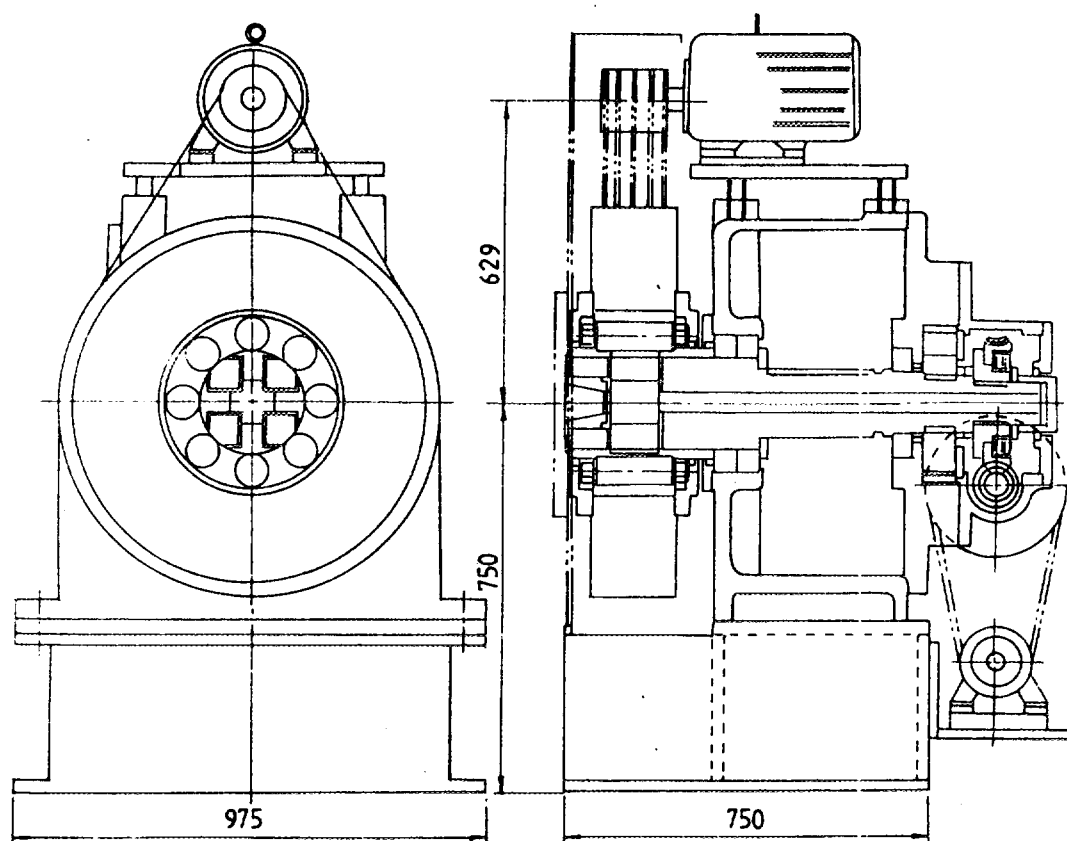


Fig. 3-8. A schematic drawing of large size swager.

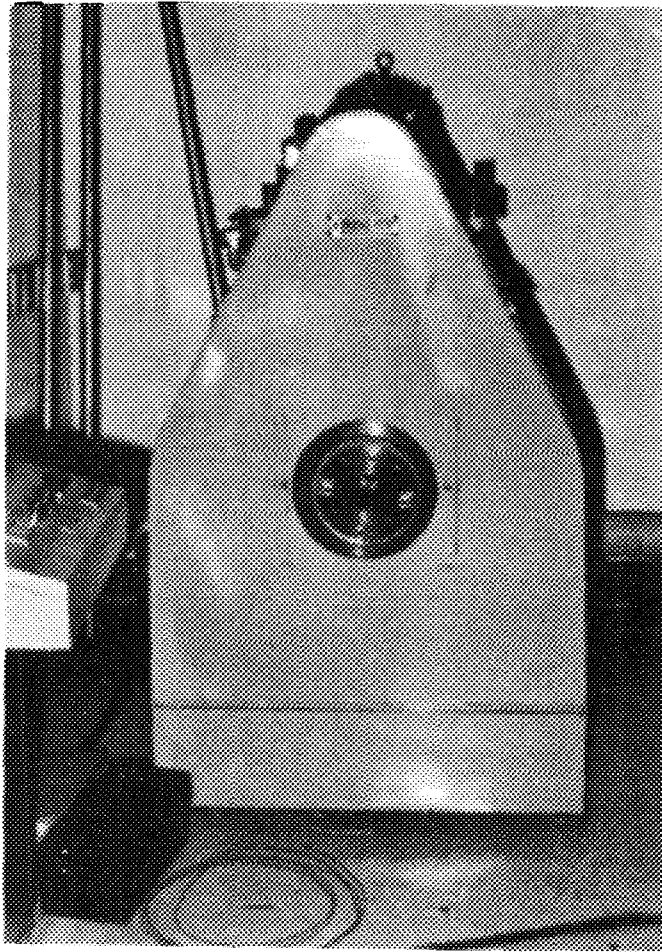


Fig. 3-9. Whole body photograph of large size swager.



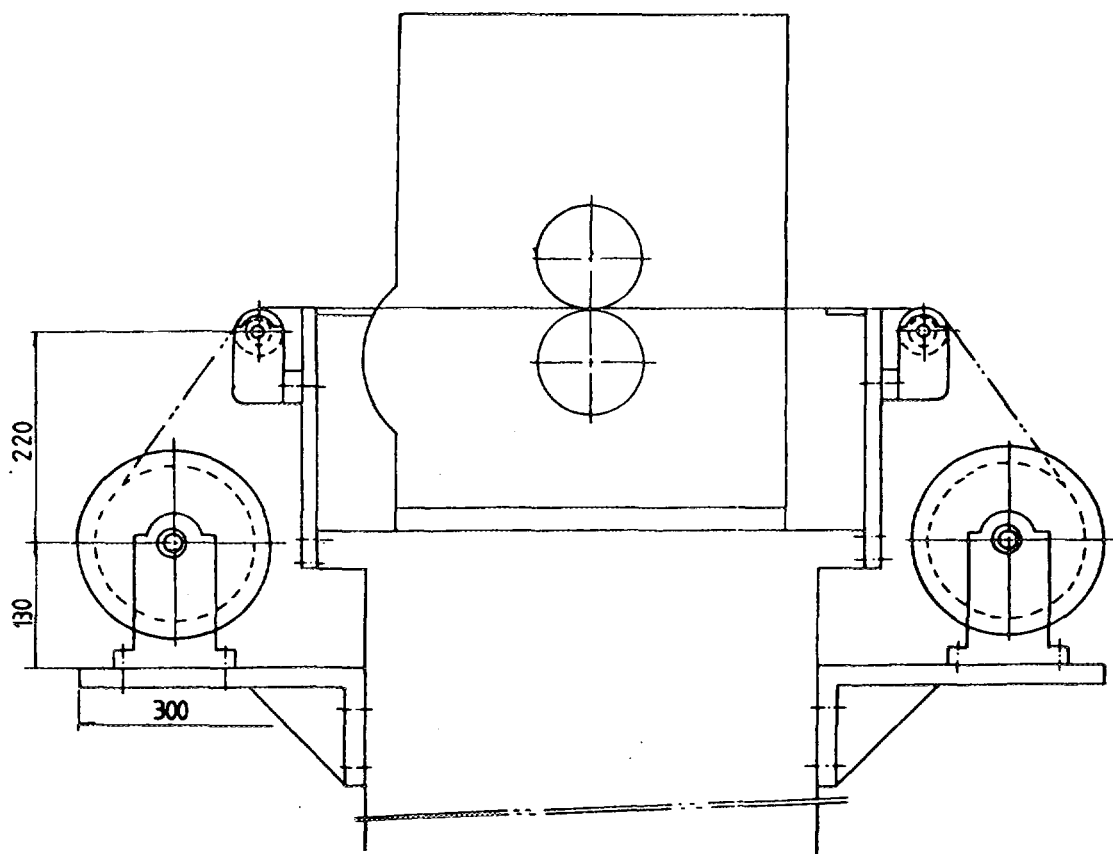


Fig. 3-10. A schematic drawing of winding machine attached to rolling machine.

물이 혼합될 가능성이 있으며 튜브 내에 충전하는 초전도분말의 밀도를 조절하기 어려우며 튜브 내에 충전하는 초전도체의 성형모양을 조절할 수 없다는 것이다. 본 연구에서는 상술한 결점을 해결하기 위해 은튜브 대신 은분말을 사용하여 은-초전도 복합 재료를 제조하여 [52] 제조인자에 따른 미세구조 변화등을 관찰하였다.

## (2) 실험방법

PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>(또는 SrO), CaCO<sub>3</sub>(또는 CaO), CuO 분말을 사용하여 공기중 800-840℃에서 20시간 하소하여 초전도상인 (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 상과 제2상들이 혼합된 덩어리를 만들고 이를 분쇄하여 200mesh이하인 크기의 미세한 분말로 만든다. 분말을 mold를 이용하여 성형한 후 이를 은 분말 내부에 위치시켜 최종형태의 mold로 은분말과 초전도성형체의 복합물질을 만든다. 이를 500 - 860℃에서 1시간 이상 열처리하여 은분말간의 결합력을 높인다. 열처리된 은-초전도 복합체를 압연, 인발 또는 압출공정을 통해 사용가능한 칫수로 가공한다. 이 때 가공 중간에 응력을 줄이기 위해 500 - 860℃의 온도에서 열처리를 2회 이상 실시한다. 최종 가공된 은-초전도 복합선재 및 판재를 840℃에서 50시간 열처리 후 10톤의 압력으로 pressing한 후 다시 840℃에서 열처리하는 과정을 반복하였다. Fig. 3-11 은 분말법에 의한 은/초전도 복합체 제조의 공정흐름도이다.

## (3) 결과 및 고찰

Fig. 3-12 은 PIP법을 이용하여 제조한 판재를 835℃에서 250시간 열처리한 Ag/BSCCO 복합체의 SEM사진이다. 초전도판재는 초기에 40x40x3 mm으로 성형한 초전도 pellet을 0.3 mm로 압연한 후 830℃에서 50시간 열처리한후 압연하여 최종 0.1mm 두께의 판재를 얻었다. SEM 관찰은 표면의 은을 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 50% NH<sub>3</sub> 혼합용액을 이용하여 표면의 은피복을 벗겨낸 후 압연면과 압연면에 수직한 단면을 관찰하였다. 압연면의 미세구조로부터 관상의 입자들이 압연면에 평행하게 잘 배열되어 있으나 단면 사진으로 부터는 입자가 압연면으로부터 벗어난 부분이 존

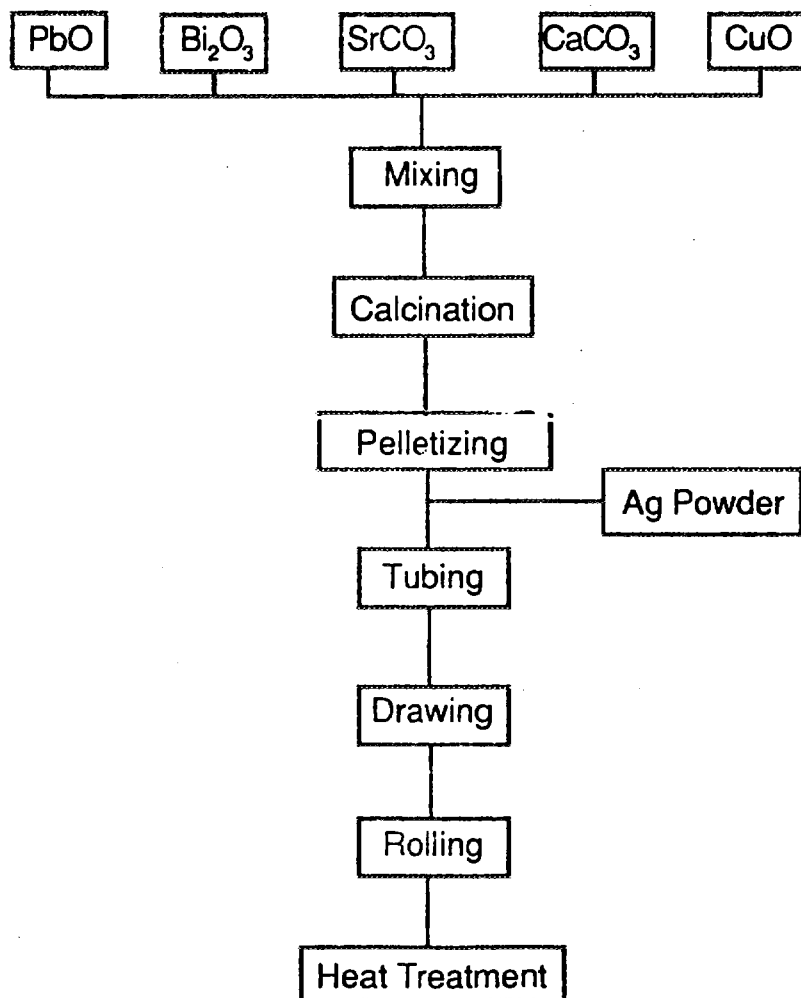


Fig. 3-11. Fabrication procedure of PIP method.

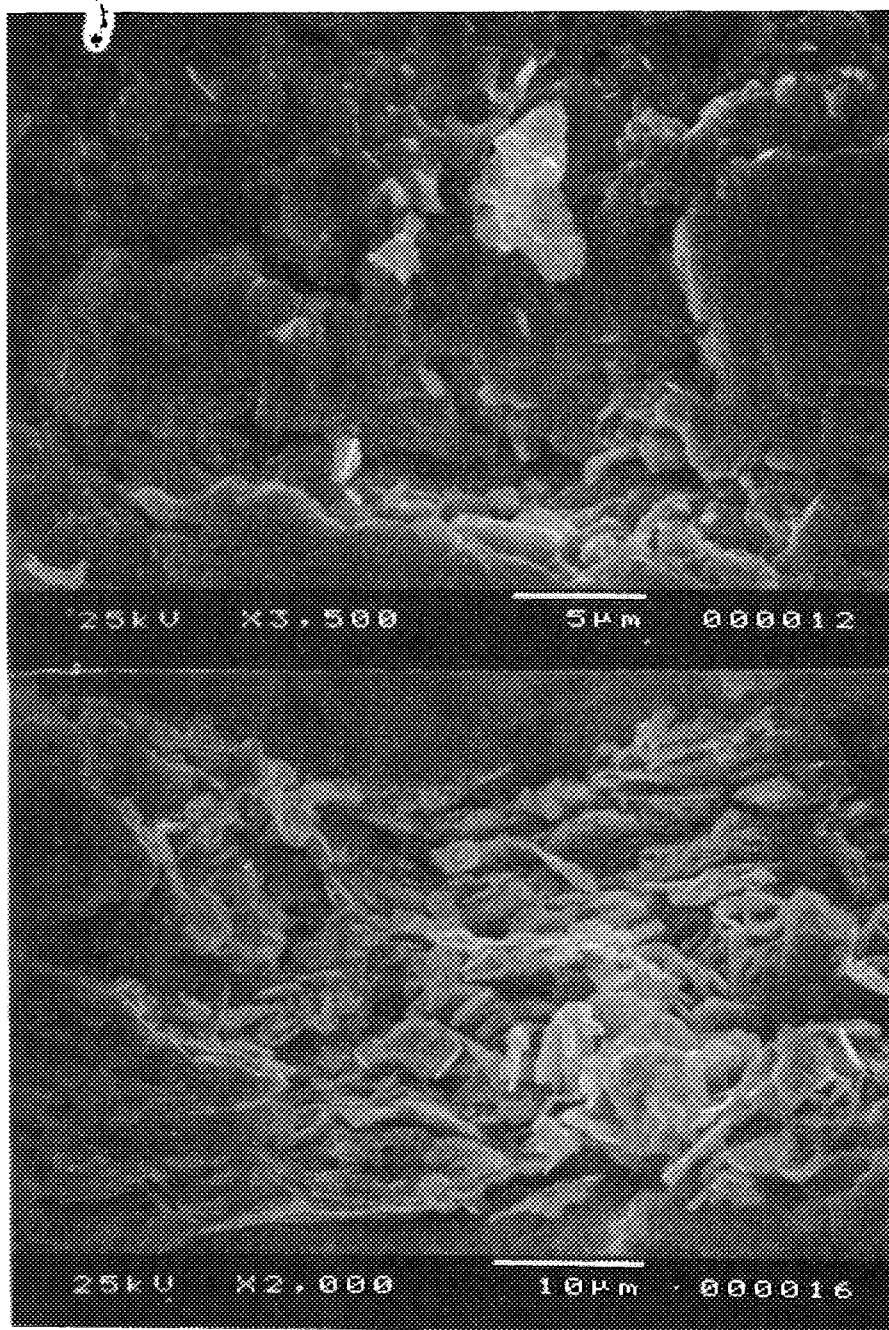


Fig. 3-12. Longitudinal cross section and surface SEM micrographs of Ag/BSCCO composite which was heat treated at 835°C for 250 h.

재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 3-13에 시료의 X선 회절곡선을 나타내었다. 회절곡선으로부터 입자는 2223상이고 입자의 (001)면이 압연면에 평형하게 배열된 것을 알 수 있다. 2223 입자의 압연면에 대한 배열은 은복합선재의 임계전류밀도와 밀접한 관계가 있는 중요한 사항이다.

835℃에서 250시간 열처리한 시료의 77K, 0T에서의 임계전류밀도는  $3,500 \text{ A/cm}^2$ 으로 측정되었다. 이  $J_c$ 값은 다른 연구팀에 의해 발표된 것에 비해 [49-51] 낮은 값이다. 이러한 결과는 본 실험에서 사용한 분말법에 의한 제조법상의 문제이기 보다는 압연면에 대한 입자의 배열이 좋지 않았기 때문으로 사료되며, 이는 제조조건의 최적화가 이루어지지 않았기 때문으로 사료된다. 임계전류는 4.5 A였다. 이 값은 이 재료를 안테나, 한류계, 자기차폐등에 사용할 수 있는 값이다.

시료를 원하는 모양으로 가공하기 위해서는 일단 시료를 원하는 형태로 가공한 후 열처리 하여 제조할 수 있다. 또한 시료를 사용하는데 있어 경우에 따라 표면의 은을 제거할 필요가 있다. Fig. 3-14 은 시료를 H자 모양으로 가공한 후 이를 열처리 하여 제조한 시료를 용액을 사용하여 표면의 은을 제거한 것이다. 중앙부분의 은은 남아있는데 이는 은제거과정에서 이 부분을 진공그리스로 보호하였기 때문이다. 은의 제거를 위해 50%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 50%  $\text{NH}_3$ 를 사용하여 약 10분간 처리하였다. 이상으로부터 은-초전도복합 판재를 이용하는 경우 적당한 크기의 초전도판재를 원하는 형태로 가공할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3-15 는 Bi-2223초전도체 coil을 보여주고 있다. 이 coil은 helical 안테나에 활용될 수 있다. 시료는 power-in-tube법으로 제조한 초전도선재를 알루미늄 튜브에 감아 열처리한 후 표면의 은을 제거하여 제조하였다.

## 다. Ag/BSCCO 선재에서 열처리 및 가공 중의 입자 거동

### (1) 서론

은-초전도복합선재의 제조기술은 상당한 수준에 이르러 현재의 제조기술을 가지고도 몇 몇 문제만 해결된다면 그리 멀지 않은 장래에 실제

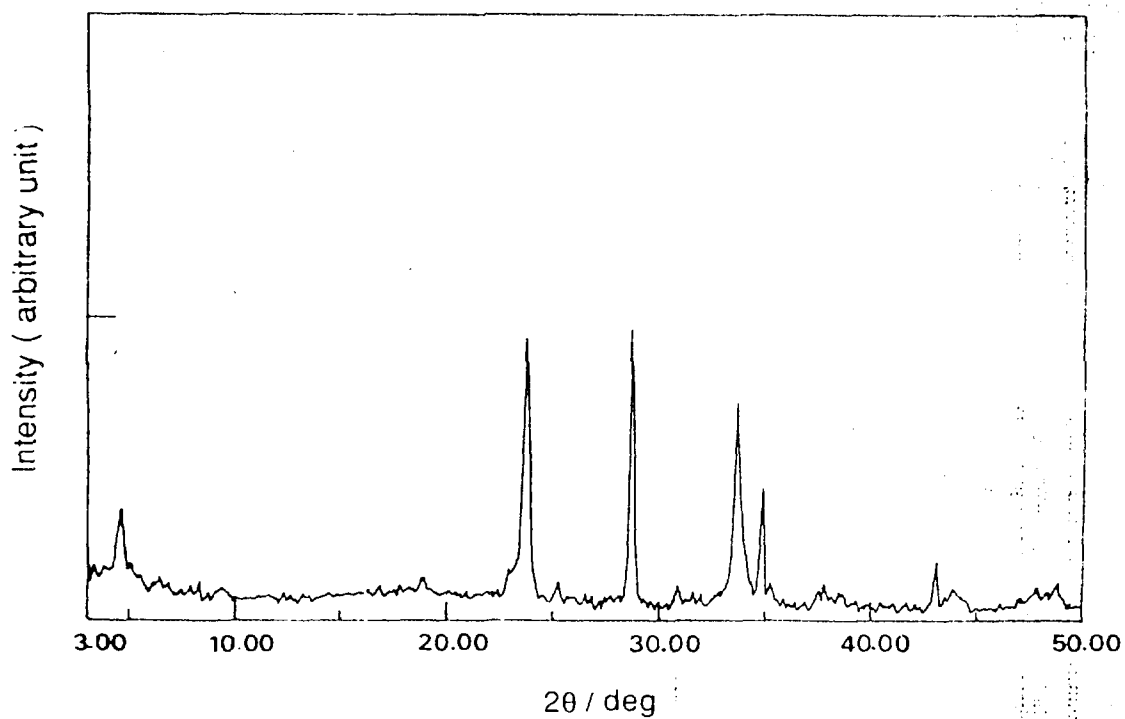


Fig. 3-13. Surface XRD pattern of Ag/BSCO composite which was heat treated at 835°C for 250 h.

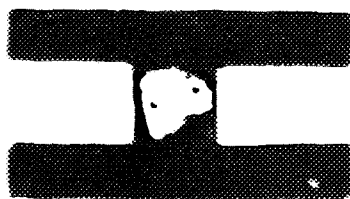


Fig. 3-14. H-shaped patterned Bi-2223 superconductor. Silver sheath was removed chemically.

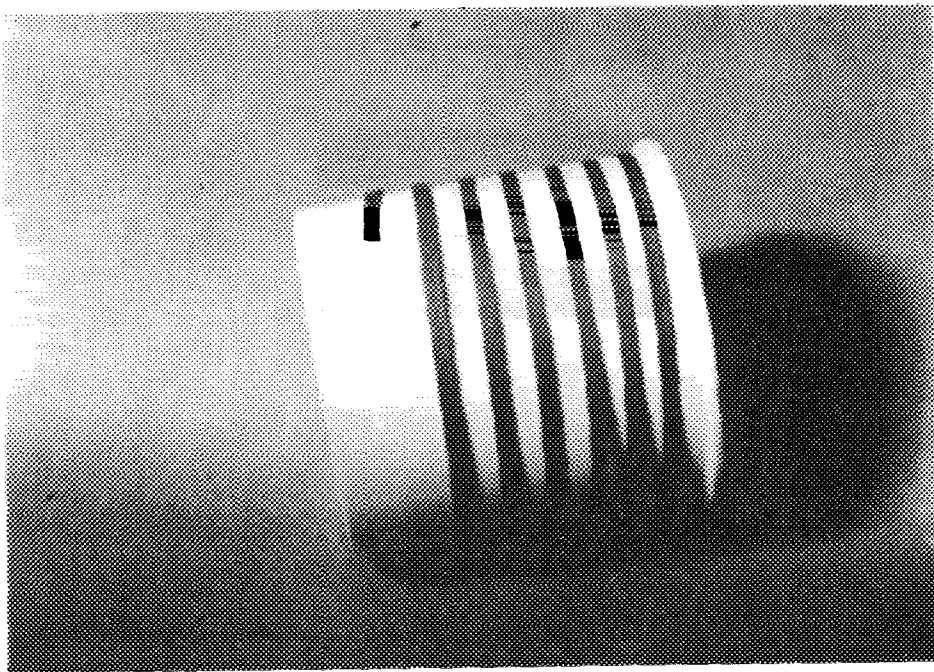


Fig. 3-15. Bi-2223 coil applicable for a helical antenna.



응용 가능할 것으로 사료된다. 그러나 재료 가공기술의 발전과는 달리 실제 초전도체의 가공중에 일어나는 초전도체의 변화에 관한 설명이 부족한 실정이다. 특히 압연 또는 압축공정에서의 초전도 입자의 파쇄나 회전에 관한 연구가 부족하며, 이와 더불어 파쇄된 입자가 열처리 중에 다시 결정성장 과정을 거쳐 회복되는 과정에 대한 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 Powder-in-tube법으로 제조한 은-초전도 복합선재를 이용하여 초전도선재를 압축 및 열처리 하는 중에 일어나는 입자의 파쇄 및 회복과정에 대해 알아보고자 하였다.

## (2) 실험방법

PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>(또는 SrO), CaCO<sub>3</sub>(또는 CaO), CuO 분말을 사용하여 공기중 820℃에서 24시간 3회에 걸쳐 하소하여 초전도상인 (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상과 제 2상들이 혼합된 덩어리를 만들고 이를 분쇄하여 200mesh 이하인 크기의 미세한 분말로 만든다. 분말을 OD= 8mm, ID = 6 mm인 은튜브에 채운후 swaging 및 stress relief anneal( 500℃, 30분 )을 거쳐 OD= 1mm 인 선으로 만들었다. 냉간압연을 통해 0.1 mm 두께의 tape를 얻었다. tape를 알루미늄 튜브에 감아 840℃에서 150시간 열처리 하였다. 열처리한 tape를 5 cm 길이로 잘라 1, 5, 10, 15, 20 ton의 여러압력으로 60초간 압축하였다. 열처리 중의 입자의 회복과정을 조사하기 위해 300℃/h로 840℃로 승온하여 0, 25, 50, 100 시간동안 열처리 한 후 공냉하였다. 압축과 열처리 중의 미세구조를 조사하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하였으며 분말의 상변화를 알기 위해서 X-ray diffractormeter(XRD)를 사용하였다.

## (3) 결과 및 고찰

Fig. 3-16 은 압력을 변화시켜 압축한 Ag/BSCCO선재의 은피복관을 벗겨낸 후 표면의 SEM 관찰 사진이다. Fig. 3-16(a) 는 840℃에서 150시간 열처리한 압축시키기 전 시료의 SEM 사진이다. 입자들은 결정화되어 있으며 미세 구조가 porous한 것을 알 수 있다. 1 ton의 압축력으로 압축한 시료내에서 많은 작은 균열이 존재하지만 3 ton이상에서는 균열이 발

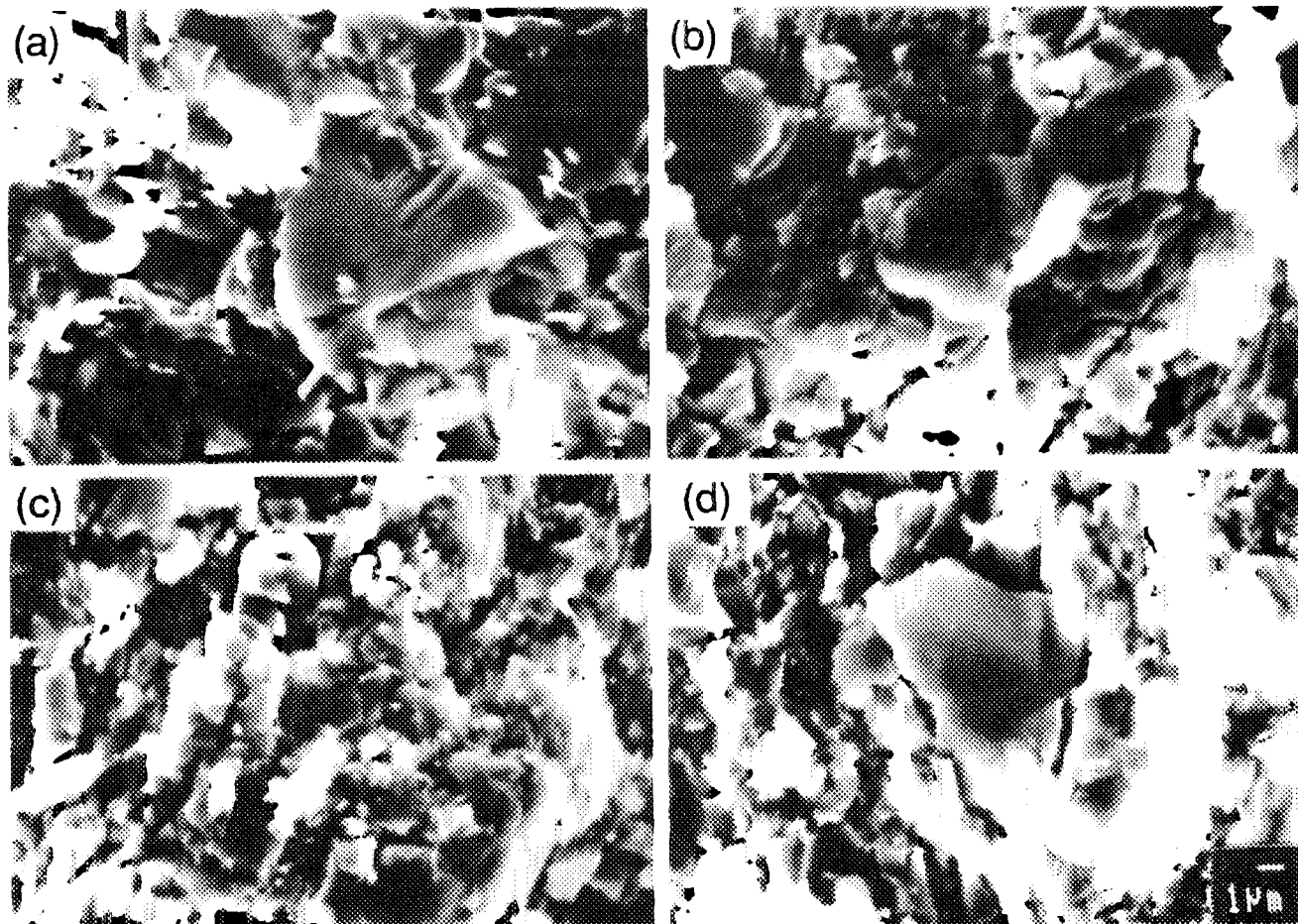


Fig. 3-16. Surface SEM micrograph of the specimens pressed with various pressure. (a) before pressing, (b) 1 ton, (c) 5 ton, and (d) 20 ton.

견되지 않는다. 이는 균열이 일단 생기면 압력이 증가함에 따라 균열이 전달되어 입계값을 넘어서면 입자들이 완전히 조각나는 것을 의미한다. 미세구조 상에 20 ton의 높은 압력으로 압축한 시료에서도 전혀 균열이 없이 원래의 모양을 유지하고 있는 것은 매우 흥미로운 일이다. 또한 파쇄되었거나 파쇄되지 않은 입자 모두 입자면이 압축면과 평행되게 배열된 것을 알 수 있다. 파쇄된 입자편의 크기는 대략  $1\ \mu\text{m}$  이하로 측정되었다.

Fig. 3-17 는 10 ton 압력으로 1분간 압축한 후  $840^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 시간을 바꾼후 공냉시킨 시료의 SEM 표면 사진이다.  $840^{\circ}\text{C}$ 에서 그대로 공냉시킨 시료에서 입자의 성장이 별로 진행되지 않았으며 25시간 열처리한 시료에서는 재결정이 부분적으로 일어났으며 파쇄된 미세한 입자가 아직 남아있는 것을 볼 수 있다. 50시간 열처리 후에도 부분적으로 결정립성장이 진행된 비교적 큰 입자와 아직 크기가 작은 입자가 서로 섞여 있는 것을 볼 수 있다. 결정립의 성장은 대략 100시간 열처리한 시료에서 완료된 것으로 보인다. 결정성장이 비교적 많이 일어난 시료에서 성장된 입자내에 pore가 관찰되며 입자에 따라 pore가 존재하지 않는 입자도 보인다. 일반적으로 재결정된 입자의 표면은 표면에너지에 따라 직선적이거나 부드러운 곡선을 이루게 된다. 그러나 사진에서 볼 수 있듯이 입자의 모양이 옆면이 울퉁불퉁한 파도모양을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 재결정된 입자의 파도형의 옆면은 압축-열처리에 의한 2223 입자의 재결정-성장이 일반적인 변형-재결정 과정과는 다르게 진행되었음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 입자성장이 두 가지 형태로 일어났다고 가정할 수 있다. 입자 내에 기공의 존재는 입자의 합체로 설명할 수 있다. 압축에 의해 깨어진 입자의 조각은 원래의 입자와 방위가 비슷할 것이기 때문에 부서진 입자 간에는 서로 low angle 입계를 이루게 된다. low angle 입계를 가진 입자간에는 입자간 물질이동에 따른 성장보다는 입계 부분의 입자의 확산에 의해 입자가 결합되며 입계는 그대로 subgrain boundary가 되는 입자합체가 일어난다.

기공간의 거리가 본래 입자조각의 크기인  $1\ \mu\text{m}$  이하에 비해 큰 2

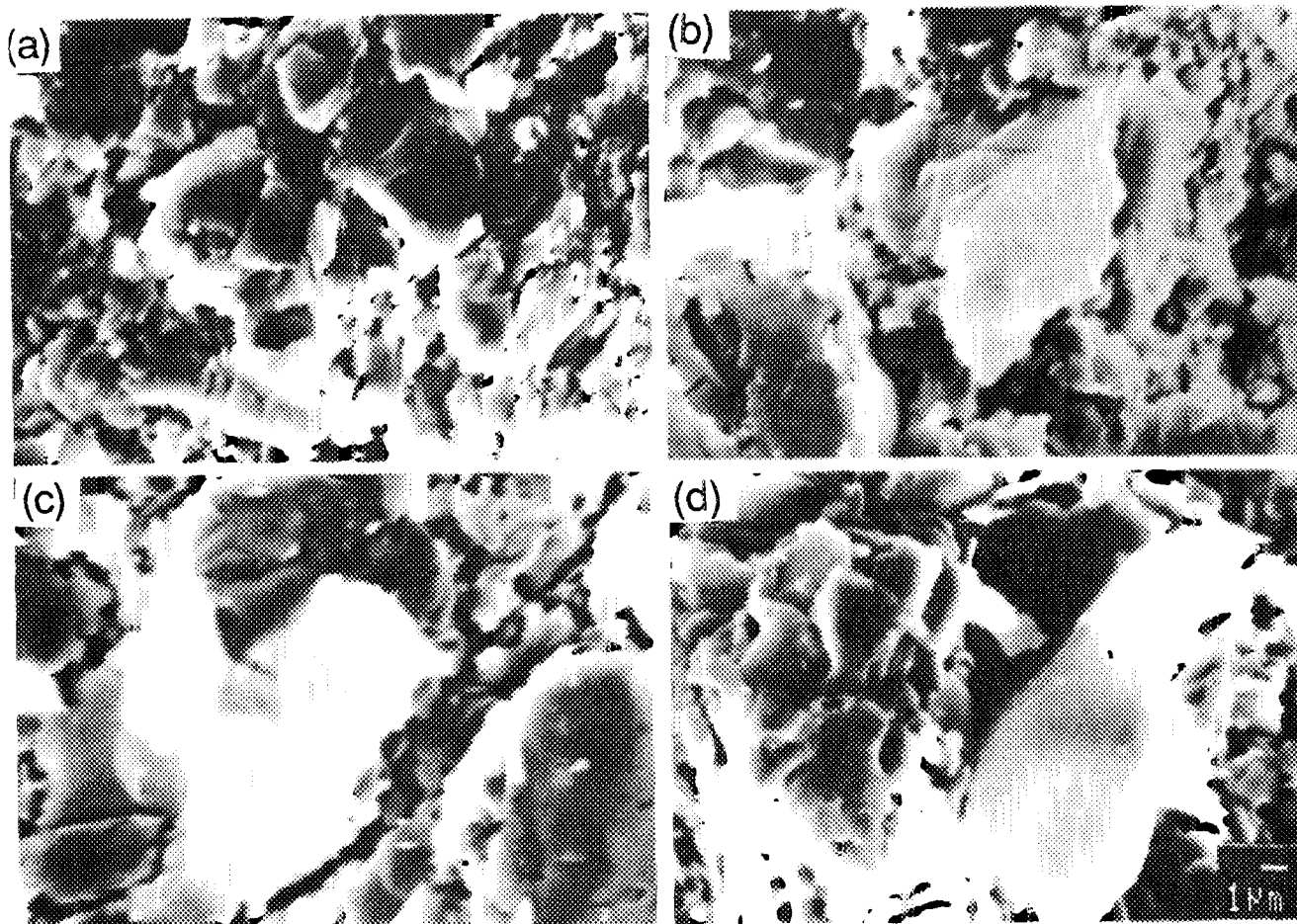


Fig. 3-17. Surface SEM micrograph of the specimen pressed with a pressure of 10 ton for 1 min and annealed at 840°C for various periods. (a) 0 h, (b) 25 h, (c) 50 h, and (d) 100 h.

$\mu\text{m}$  이상인 것으로 보아 입자의 합체와 더불어 액상에 의한 입자의 성장도 함께 진행된 것으로 사료된다 [53]. low angle 입계에서 액상을 통한 입자의 성장이 가능하게 될 수 있는 요인은 압축중에 단일입자 상하에 존재할 수 있는 비초전도상이 깨어지며 상하의 입자의 조각사이에 혼입될 수 있다는 것이다. 이렇게 되면 입자간에 액상을 통한 입자의 성장 또한 가능할 것으로 사료된다. 기공이 존재하지 않는 입자는 성장하는 입자가 high angle 입계를 이루는 주위의 입자쪽으로 입계를 이동시키는 물질이동이 일어나 생긴 입자성장의 구동력이 입계에너지인 것으로 보인다. 이러한 high angle 입계의 생성은 이웃하는 입자간에 혹은 압축중에 일어나는 입자의 회전에 의해 일어날 수 있을 것이다.

Fig. 3-18 은 840도에서 50시간 열처리한 시료 및 이를 다시 10 ton 으로 압축한 후 840℃에서 50시간과 100시간 재열처리한 시료의 X-선 회절곡선이다. 회절선으로부터 입자의 대부분이 2223 입자로 변환된 것을 알 수 있다. 따라서 앞서 제안한 입자성장 기구는 2223 입자에 해당하는 과정으로 설명된다.

## 라. Ag/BSCCO 선재에서 상생성과 집합조직 형성

### (1) 서론

고온초전도체 가운데 (Bi,Pb)SrCaCuO은 높은 전이온도, 높은 입계전류밀도(  $J_c$  ), 습기저항성, 가공에 의한 입자배향성등의 장점을 갖는다. 산화물은 그들이 갖는 취성으로 인해 원하는 형태로 가공하는데 어려움이 있다. 따라서 이 산화물 초전도체를 응용에 적합한 형태로 가공하는 방법에 대한 많은 연구가 있었다.

Hikada[54]에 의해 은튜브에 초전도분말을 채워 열처리 및 압연을 반복함으로써 높은  $J_c$ 를 갖는 Ag/BSCCO 초전도선재를 제조하는 powder-in-tube ( PIT )법이 개발되었다. 그 이래 PIT법의 공정변수를 조절하여 선재의 전기적 특성을 향상시키기 위한 많은 노력이 있었다. 중요한 공정변수로는 원료의 화학조성, 초전도및 제 2상의 량, 초기분말 크기, 가공방법, 열처리 등을 들 수 있다. 최근에 공정변수를 조절하여 몇몇 연구팀이

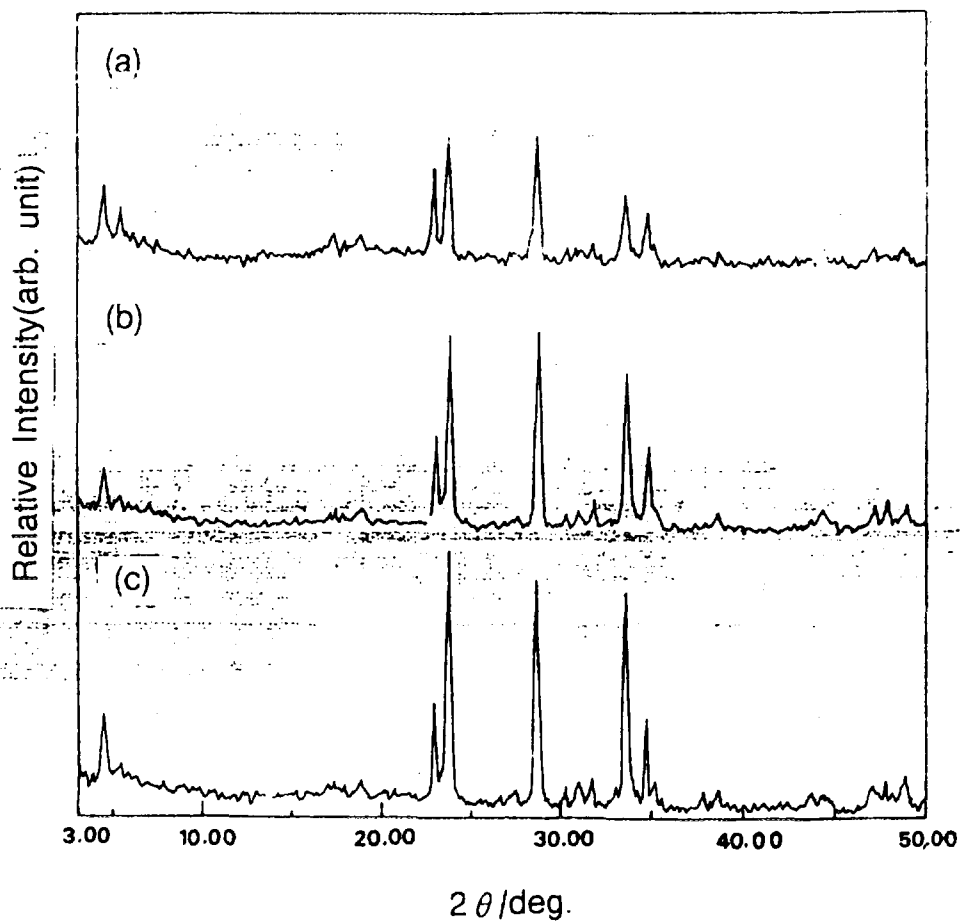


Fig. 3-18. XRD pattern of the specimens (a) as-pressed and heat treated at 840°C for (b) 50 h and (c) 100 h after pressing for 1 min with a pressure of 10 ton.

Ag/BSCCO 초전도선재에서 뛰어난 결과를 얻었다. Sato등은[49] Ag/BSCCO 초전도선재를 사용하여 코일 과 전류인입선 시제품을 가공하였다. 같은 원료와 제조기술을 사용하여 Yamada등과[50]  $J_c > 60,000 \text{ A/cm}^2$  Li등은[51]  $J_c > 70,000 \text{ A/cm}^2$ 의 임계전류밀도를 보고하였다. 이렇게 높은 임계전류밀도 값은 이 선재를 전력선, 전력인입선, 코일로 사용할 수 있다. 그러나 위의 공정변수가 초전도특성에 미치는 영향을 밝히려는 노력은 적었다.

금속 은은 BSCCO초전도체와 반응성이 적어 피복재로 사용된다. 또한 Bi-2212, Bi-2223 초전도심 재료에 은을 첨가하면 Ag/BSCCO 초전도선재의 응력변형에 대한 저항성이 큰 것으로 알려졌다[38]. Ag/BSCCO 복합체의 제조온도는 bulk BSCCO에 비해 낮은 것으로 보고되었다. Flukiger[55]는 선재의 중앙부보다 Ag/BSCCO 계면에 가까운 곳에서 2223입자의 입자배향성이 높다고 보고하였다. 그들은 Ag/BSCCO 계면에서 2223입자의 입자배향성이 향상되었기 때문에 선재의 중앙부보다 Ag/BSCCO 계면부가 선재의 전류가 흐르는 주통로로 제안하였다. Ag/BSCCO 복합체에서 미세구조에 관한 은의 역할은 아직 분명치 않다. 따라서 본 연구에서는 Ag/BSCCO 초전도선재에서 은이 2223입자의 상생성과 집합조직 발달에 미치는 영향을 살펴보고자 Ag/BSCCO/MgO/Ag 복합선재를 제조하여 열처리에 따른 상생성과 미세조직을 살펴보았다.

## (2) 실험방법

(Bi,Pb)SrCaCuO (Bi-2223)분말을 고순도의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 분말을 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 1.8:0.4:2:2.2:3 의 비율로 섞어  $810^\circ\text{C}$  에서 24시간동안 3회 하소하였다. Ag/BSCCO/MgO/Ag 복합선재는 은튜브 대신에 은분말을 사용하여 제조하였다[56].  $1 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 제조한 BSCCO pellet을 은 분말에 넣은 후 그 위에 2mm 두께의 MgO 분말을 덮었다. 그 위에 다시 은분말을 덮어 판상형의 Ag/BSCCO/MgO/Ag green pellet을 만들었다. 그림 3-19 는 Ag/BSCCO/MgO/Ag green pellet의 단면을 도식적으로 나타낸 것이다.

Ag/BSCCO/MgO/Ag green pellet을  $800^\circ\text{C}$  까지 서서히 가열하여

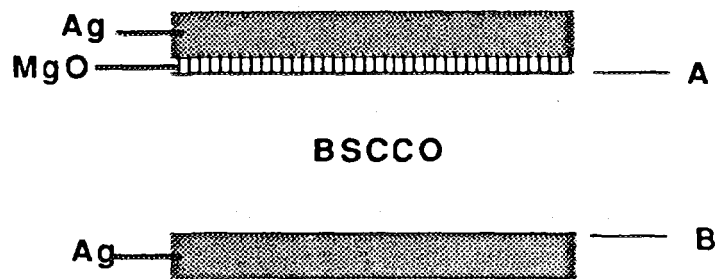


Fig. 3-19. Schematic drawing of the Ag/BSCCO/MgO/Ag composite.



24시간 열처리 한후 노냉시켰다. 열처리 중에 주위에 썩은 은이 소결되어 은튜브를 사용하여 제조한 선재와 마찬가지로 압연에 의해 250  $\mu\text{m}$  두께로 압연할 수 있었다. 이 때 가공중에 생기는 내부응력을 제거하기 위해 500  $^{\circ}\text{C}$  에서 반복적인 중간소둔을 거쳤다. 840  $^{\circ}\text{C}$  에서 50시간 열처리 후 10톤의 압력으로 압축한 선재를 840  $^{\circ}\text{C}$  에서 100시간 최종 열처리하였다. 선재의 최종두께는 250  $\mu\text{m}$ 이다.

### (3) 결과 및 고찰

그림 3-20은 Ag/BSCCO(그림 3-19의 A) 와 MgO/Ag(그림 3-19의 B)계면에 접해있는 BSCCO초전도체의 X선 회절곡선이다. 열처리는 840  $^{\circ}\text{C}$  에서 50시간의 열처리 후 10톤의 압력으로 압축 후 다시 840  $^{\circ}\text{C}$  에서 100시간 열처리 하였다. Ag/BSCCO계면은 단단하게 접촉되어 있는 반면 MgO/Ag 계면은 약하게 결합되어 있었다. Ag/BSCCO계면의 은은 50%  $\text{H}_2\text{O}_2 + 50\% \text{NH}_3$  용액을 이용하여 제거하였으나 MgO는 제거되지 않아 X선 회절곡선 상에 나타난다. X선 회절곡선에 표시된 것은 2212상과 2223상의 (001)면에서의 회절선이다. 이로부터 2212상과 2223상의 입자의 c축이 선재의 압축면에 수직으로 배열된 것을 알 수 있다. 은과 접촉해 있는 부분의 초전도 상은 거의 모두 2223상으로 상전이 되었으나 MgO와 접촉해 있는 부분은 많은 2212상이 변환되지 않고 남아있음을 볼 수 있다. 2223 고온상의 형성은 은의 첨가에 의해 촉진되는 것으로 알려졌다. Singh 등은 [35] 은과 2212상사이의 공정반응으로 생성되는 저융점 물질에 의해 저온에서의 소결반응속도가 빨라진다고 제안하였다. 이상의 결과로 부터 2223상의 생성은 은피복과 BSCCO 초전도체와의 반응과 매우 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있었다. 또한 (001)집합조직이 Ag/BSCCO(그림 3-19의 A) 와 MgO/Ag(그림 3-19의 B)계면 모두에서 발달되었다. 따라서 은이 2223입자의 (001)집합조직 발달에는 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

그림 3-21은 MgO/Ag 계면에 있는 MgO의 표면 주사전자현미경 사진이다. MgO가 은과 초전도체 사이에 고르게 덮여 있음을 볼 수 있다. 또한 미세균열을 관찰할 수 있는데 이는 은과 초전도체 그리고 MgO의

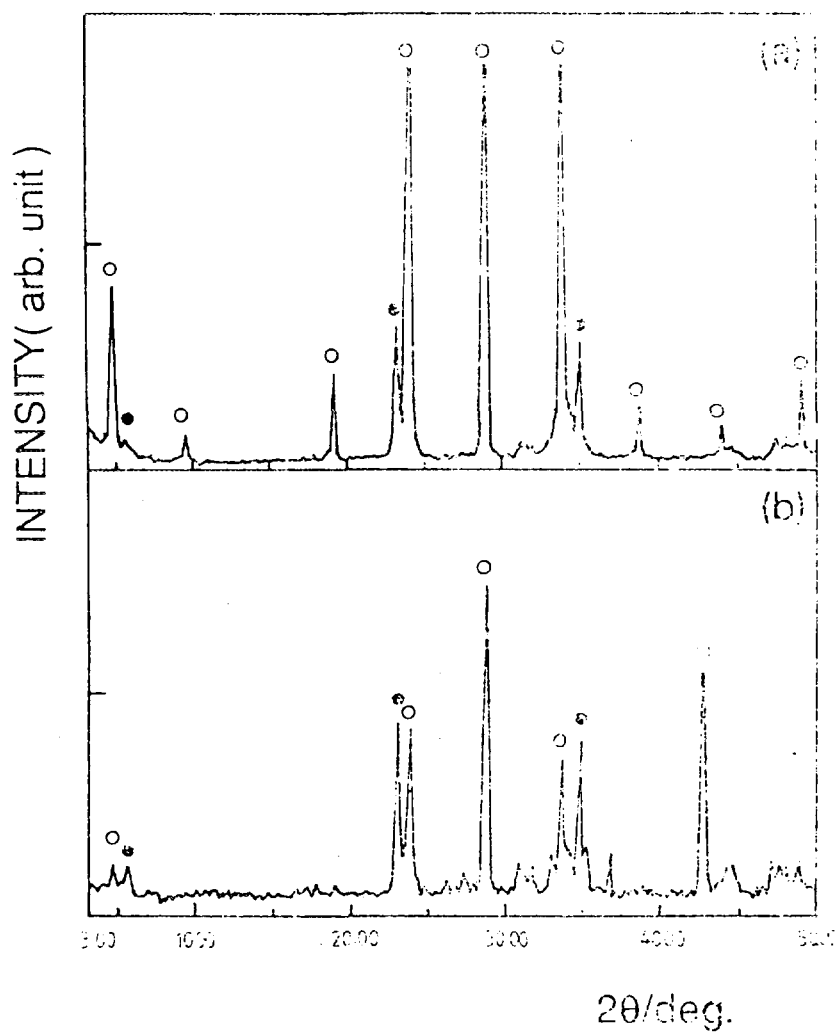


Fig. 3-20. XRD patterns of the BSCCO core at (a) Ag/BSCCO and (b) MgO/BSCCO interfaces. Open and filled circles denote the (00l) planes of 2223 and 2212 phases, respectively and the open square is a diffraction peak for MgO.

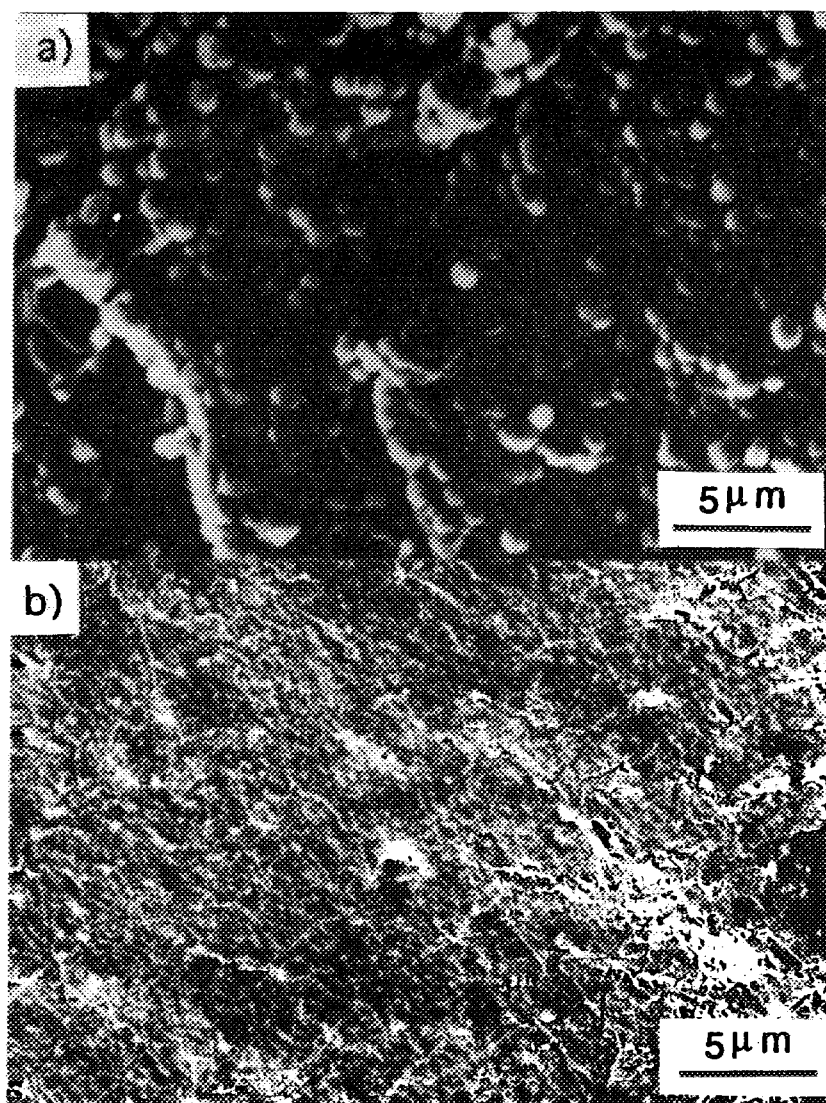


Fig. 3-21. Surface SEM photographs of the MgO layer in the Ag/BSCCO/MgO/Ag composite.

열팽창계수가 각기 다르기 때문에 생긴 것으로 사료된다. MgO의 두께는 2-2.5  $\mu\text{m}$ 으로 측정되었다. BSCCO 초전도체와 은의 두께는 각각 100  $\mu\text{m}$ 와 50  $\mu\text{m}$ 로 길이 방향으로 균일하였다. 따라서 압축변형 시에 MgO의 물질흐름이 균일하였으며 은과 초전도체를 완전하게 분리시키고 있음을 알 수 있다. 따라서 MgO가 은과 초전도체 상과의 반응을 막아주고 있다고 할 수 있다.

그림 3-22는 Ag/BSCCO와 MgO/Ag계면에서의 단면조직을 SEM으로 관찰한 것이다. Ag/BSCCO(그림 3-19의 A)와 MgO/Ag(그림 3-19의 B)계면 모두에서 판상의 초전도입자가 압연면에 평행하게 발달되었다. 이는 앞의 X선 회절곡선과 잘 일치한다. 시료 중앙에서도 입자의 배향성이 관찰되었으나 은 및 MgO와 초전도체 사이의 계면에서 보다 그 발달 정도가 못하다. Singh등[35]은 최근에 은피복 또는 은침가물이 2223상 생성 뿐 아니라 2223입자의 배향과도 매우 밀접하게 관계되어 있다고 제안하였다. 그러나 Ag/BSCCO와 MgO/Ag계면에서 모두 입자의 배향이 이루어진 것으로부터 은이 2223 판상입자의 집합조직 발달과 큰 관계가 없음을 알 수 있다. 따라서 은 자체가 2223상의 생성을 촉진시키나 Ag/BSCCO선재의 임계전류밀도에 매우 중요한 2223입자의 배열에는 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있었다. 이는 Ag/BSCCO선재에서 초전도체의 판상입자의 배열을 설명하기 위해서는 기계적, 기하학적인 면에서의 접근이 필요함을 보여주고 있다.

마. 정수압 성형체의 장입에 의한 단심 및 다심 Ag/BSCCO 선재의 제조

#### (1) 서론

장선 제조에 있어 가장 적합한 선재 제조 기법으로는 Powder-In-Tube (PIT) 공정이 일반적으로 널리 알려져 왔다. PIT 공정의 장점으로는 금속 피복재를 통한 균일한 크기의 선재화가 가능하며, 화학 분위기나 열적 Shock, 기계적 마찰에 대한 저항력이 강한 점 등을 들

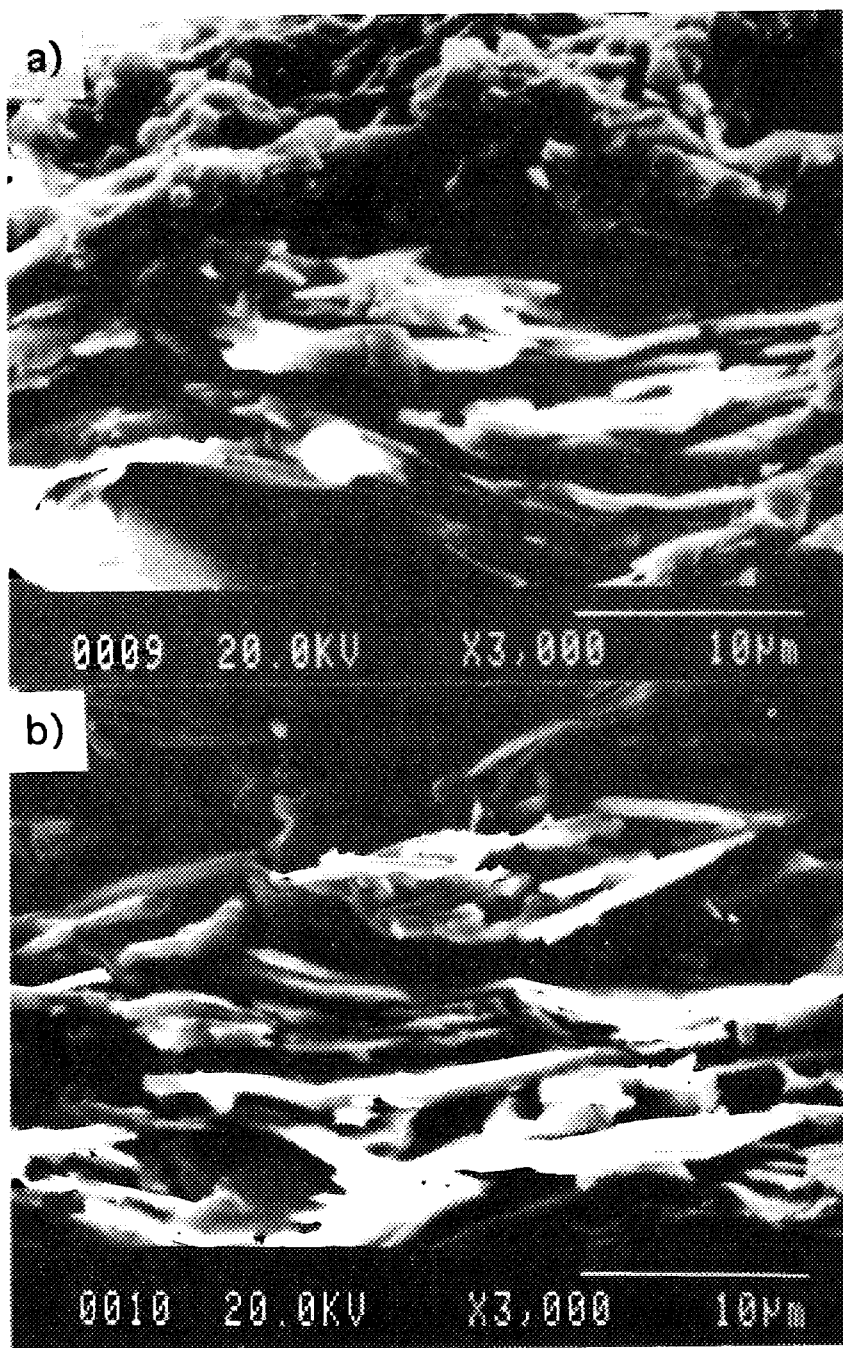


Fig. 3-22. Cross sectional photograph of the BSCCO core at (a) Ag/BSCCO and (b) MgO/BSCCO interfaces.

수 있다.  $10^4 \text{ A/cm}^2$  급 장선 제조화를 위한 최대의 걸림들은 선재내의 입계나 단면적 분포에 따라 Texture가 불균일하고 비등방적이어서 입자간의 통전 흐름이 쉽게 와해 또는 저해 되는 데에 있다. 이러한 논리의 뒷받침은 Larbalestier 등이 2mm 선재 Core를 압연 방향에 따라 부분별로 100 $\mu\text{m}$ 씩 나눠 측정 한 결과[5], 은 피복재 부분에서의 입계 전류밀도 값이 선재 내부 보다 약 3배 가량 높다고 발표하였으며, 최근 Magneto optical image를 통해 Flux의 흐름을 실제 관측함으로써 논리를 구체적으로 뒷받침 하고있다[6,7]. 높은 입계전류 밀도값을 얻기 위해서는 분말에서 열처리, 가공 공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들이 복합적으로 조정 되어져야 한다. 특히 초기 단계의 초전도 분말의 순도 및 균일성, 분말의 충전 밀도, 분말의 유동성 및 입자 분포는 최종 입계전류 밀도 특성을 좌우하는 결정적인 요소로 알려져왔다. 고온상(2223 상)을 이용한다심이나 단심의 장선재 제조는 사용된 분말의 순도와 균일성에 따라 전류 통전에 결정적인 역할을 하고 있다. 고온상 형성에 관한 뚜렷한 Mechanism은 현재 정확히 규명되지 않고 있다. 단지 Minor 상들, 즉 2201상,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{CaCuO}_2$ ,  $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$  상등이, 선재의 고온상 형성 온도인 840  $^\circ\text{C}$  부근에서 액상을 형성한 후 저온상(2212)과 적절히 반응함으로써 발달되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 77K, 0Tesla에서  $10^4 \text{ A/cm}^2$ 의 입계전류밀도를 가지는 고온 초전도 선재를 개발하기 위하여 1) 은 피복재와 내부 Bi계 분말과의 반응을 통해 고온상 형성 기구를 좀 더 실험적으로 재 정립하고, 2) 나아가 초전도 Core의 밀도, Core 단면적의 분포에 관한 의존성을 전기적 성질과 연계, 조직적으로 고찰 증명하고 3) 이를 통하여 안정적인 특성을 보이는 초전도 선재를 제조할 수 있는 공정을 확립하고자 하였다.

## (2) 실험방법

Powder-in-Tube 공정에 사용된 원료 분말은 최종 고온상(2223) 형성의 중간 precursor로 작용하는, Pb doping된 저온상(2212) ( $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ )과 액상 매개체인  $\text{CaCuO}_2$ (미, Seattle Specialty Ceramics Inc. 제품)의 혼합 분말이다. 고온상(2223) 형성에 적합한 최적

의 조성을 위해 먼저 각 원료 분말을 1:1 몰 비율로 척량하였다. 척량된 분말은 지르코니아 Ball에 의해 Isopropyl alcohol과 적절히 섞어 24시간 Wet milling되었다. 이 후의 시편 제작은 PIT 공정의 분말 충전 방법에 따라 두가지 방식으로 제조되었다. 첫번째 방식에서는, 건조된 혼합 분말을 1차적으로 Silicone으로 제작된 길이 160mm, 외경 23.0mm(내경: 6.42mm) 튜브형 Mould에 투입한 후 냉간 정수압(CIP) 방식으로 성형하였다. 냉간 정수압 방식(CIP)을 통해 성형된 혼합 분말의 Billet 크기는 길이가 대략 140mm, 직경 4.2mm 정도로 본 실험 목적 상 크기를 임의 조정 하였다(Fig. 3-23).

PIT 공정의 첫 단계로 성형한 Billet은 길이 150mm, 외경 6.35mm(내경: 4.35mm), 은 튜브에 재 장입, 냉간 정수압 방식(CIP)으로 재 성형하였다. 이는 Billet과 은 튜브의 크기 차에 따른 잔여 공간을 메꾸기 위해서였다. CIP후 측정된 혼합 분말의 튜브내 충전 밀도는 이론 밀도의 약 55-60%였다. 두번째 방식은 선재 단면적 당 초전도 밀도를 비교하기 위하여 혼합 분말을 동일한 크기의 은 튜브내에 Vibration과 Ramming 방식으로 충전 하였다. 측정된 혼합 분말의 튜브내 충전 밀도는 이론 밀도의 약 30%였다. 이 후의 공정은 일반적인 선재 제조 방식인 Swaging, 인발, 압연 가공 그리고 열처리 공정으로 진행하였다.

은 튜브는 초전도 Core의 불균일한 Interface(sausaging effect)를 방지하고자 대략 10% 내의 감소 범위에서 인발하였다. 최종 선재의 직경은 1.5-1.3mm였다. 압연은 인발시와 동일하게 감소율을 대략 두께 10% 범위 내에서 최종 0.2mm 두께까지 압연하였다. 0.2mm 두께 선재는 대기 중 840℃, 50 시간의 열처리 공정을 거친 다음, 이후 다시 압연 또는 Pressing 공정을 되풀이 하였다. 이와 같은 공정은 시편의 최종 두께가 0.1mm가 될 때까지 대략 3회에 걸쳐 반복 실시하였다. Fig. 3-24는 PIT의 개괄적인 공정을 나타내는 도표이다.

다심 선재 제조는 직경 1.3-1.5mm 선재를 20cm 길이 8-40 부분으로 나눈 다음, 직경 150mm, 외경 10mm(내경: 8mm) 은 튜브에 장입, CIP 성형하였다. 이 후의 공정은 단심 선재 제조 방식과 동일하게 Swaging, 인발, 압연 그리고 열처리 공정으로 진행하였다. 다심의 다른 형상 선재

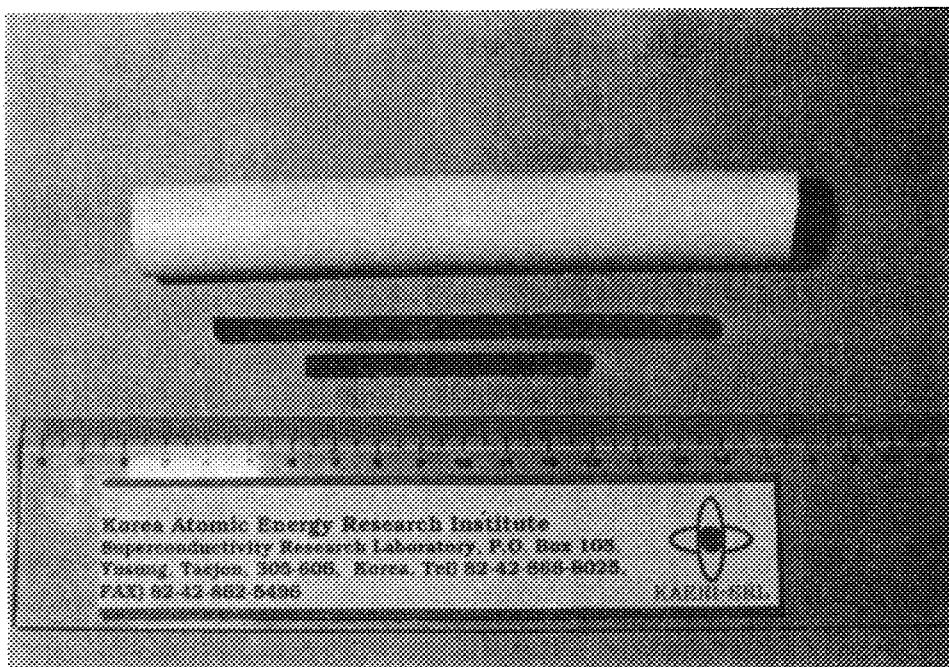


Fig. 3-23. BSCCO billets fabricated by cold-isostatic-pressing (CIP).



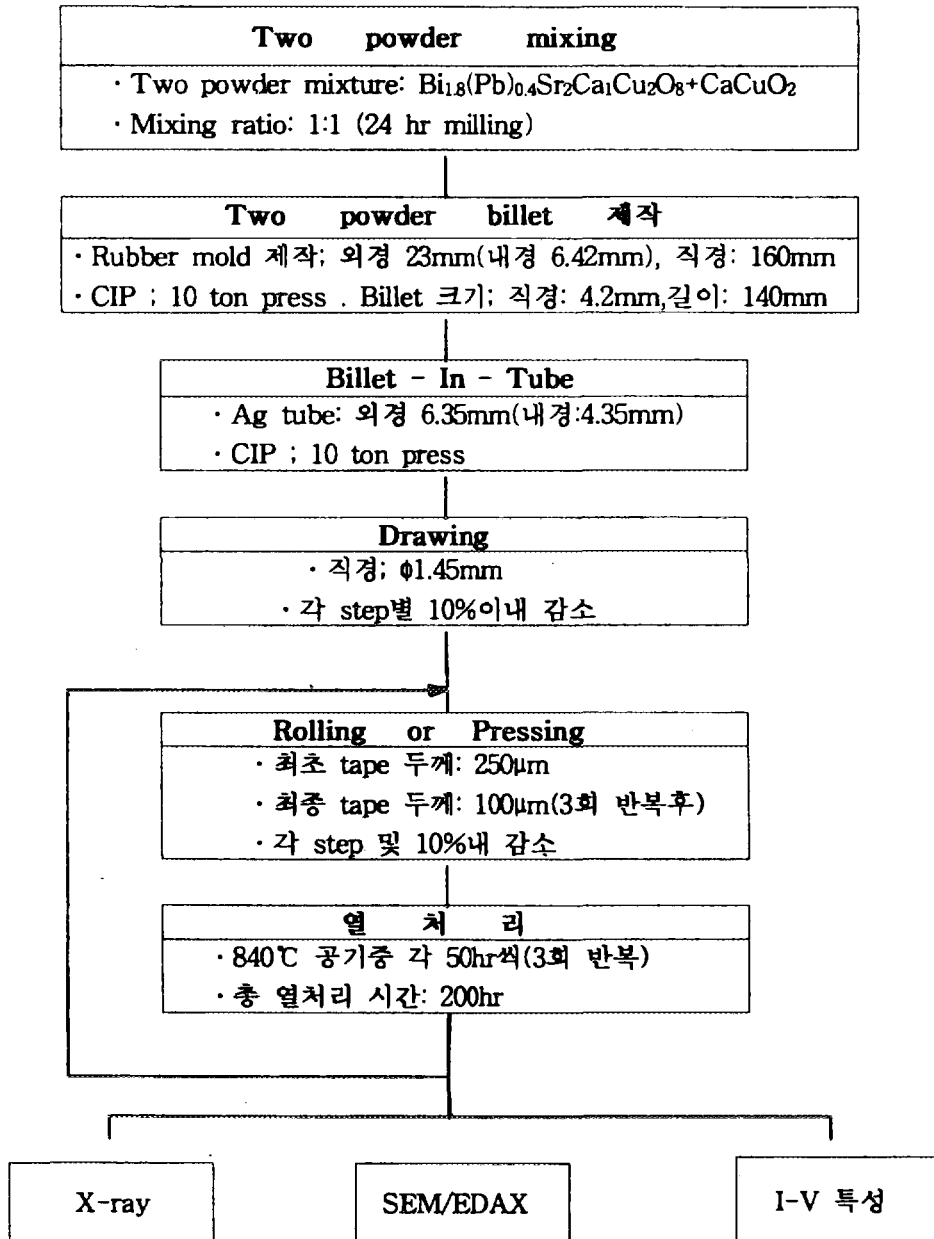


Fig. 3-24. Processing steps of powder-in-tube (PIT) process.

연구로는 외경 6.35mm(내경: 4.35mm)의 은 튜브 중앙에 직경 1.92mm의 은 봉을 끼우거나 또는 1.42mm 인발된 선재를 은 튜브 내 재 장입, 다심 선재 공정과 동일한 방식으로 선재를 제조 하였다.

특성 분석으로는 상 분석, Texture 정도(c-axis orientation), 고온상 (2223상)의 함량을 분석, 비교하기 위하여 X-ray 장치를 사용하였으며, 미세구조를 위해 SEM, Optical microscope을 사용 하여 관찰하였다.

전기적 특성은 Standard 사단자 법(4 probe method)에 의거,  $1\mu\text{V}/\text{cm}$  (77K, 0T) 기준에서 수행 하였으며 초전도 면적 산출은 Image Analyser 를 사용하였다.

### (3) 결과 및 고찰

Fig. 3-25는 24시간 혼합된 Two powder ( $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  와  $\text{CaCuO}_2$ )를 공기 중에서  $840^\circ\text{C}$ , 100시간 열처리한 X-ray 분석 결과이다. X-ray 분석 결과 Two powder의 혼합 분말은 저온상인 2212 상으로 주로 구성되어 있으며 부수적으로 2201,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{CaCuO}_2$ ,  $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ 등의 이차상들이 약간씩 잔류하고 있음을 보여주고 있다. 이는  $840^\circ\text{C}$ , 100시간의 조건에서 아직 고온상 형성이 충분치 못함을 나타내고 있다. Fig. 3-26은 인발 후, 분말의 초기 충전밀도 값 변화에 따른 1.5mm 선재의 단면 사진들이다. Billet를 이용한 초전도 Core의 단면적은 분말 형태로 은 튜브에 장입한 Core의 단면 사진에 비해, 충전 밀도에서 상당한 차이가 있음을 보여주고 있다. 또한 Billet를 이용한 선재의 단면적은 은과 초전도 Core의 Interface에서 불균일한 Sausaging effect가 없는 거의 완벽하고 균일한 분포를 보여 주고있다(Fig. 3-27). 일반적으로 은 튜브 분말 충전 시 진동과 Tapping에 의한 충전 밀도는 대략 30% 정도인데 반해 냉간 정수압(CIP)의 분말 Billet에 의한 충전 밀도는 55-60%였다.

Fig. 3-28은 Pressing 후 은 표면을 제거한 초전도 Core의 SEM 사진이다. Pressing 후, 시편의 전반적인 미세구조는 판상의 입자(grain)들이 Pressing면에 수직한(c축) 방향으로 잘 배열되어 있음을 보여주고 있다. 이는 초전도 입자들이 ab 축 방향으로 은 테이프와 평행하게 배열되

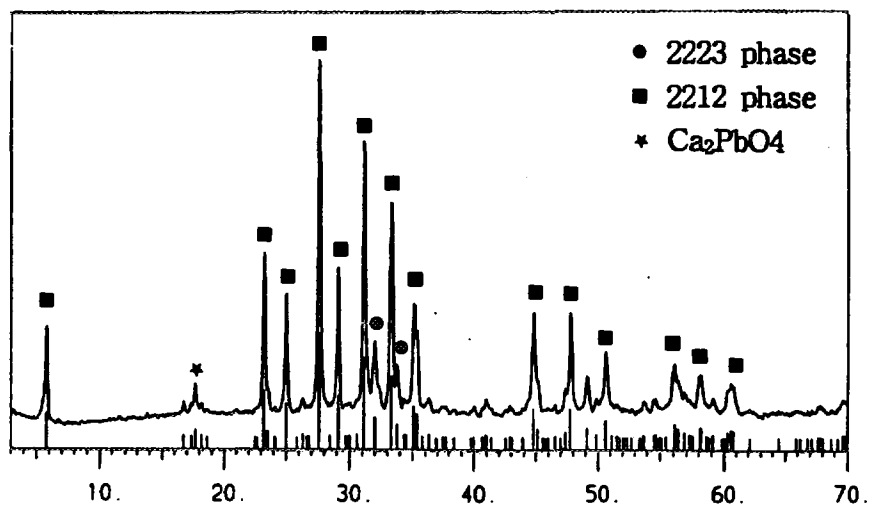


Fig. 3-25. XRD pattern of the two powder ( $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  and  $\text{CaCuO}_2$ ) heat treated at  $840^\circ\text{C}$  for 100 h.

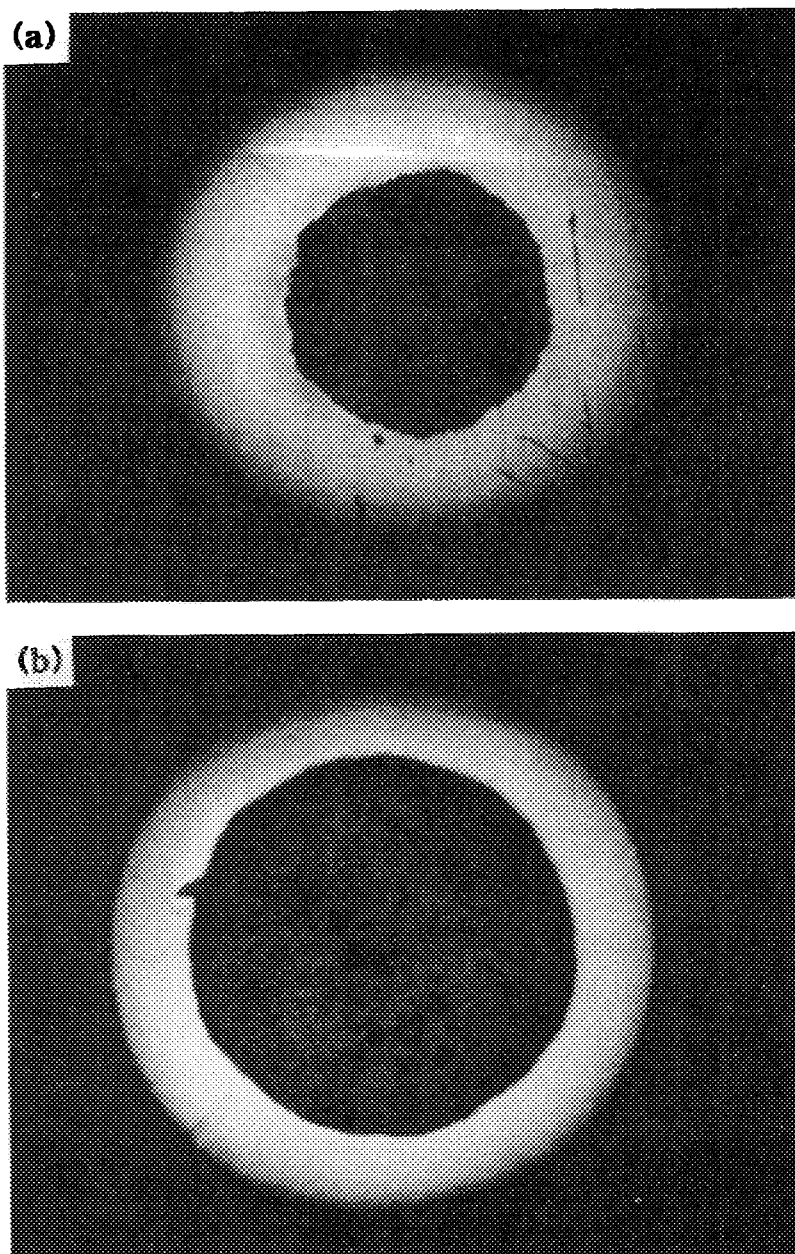


Fig. 3-26. Cross-sectional views of the 1.5 mm Ag/BSCCO wires after drawing. (a) vibration and ramming method, (b) CIP method.

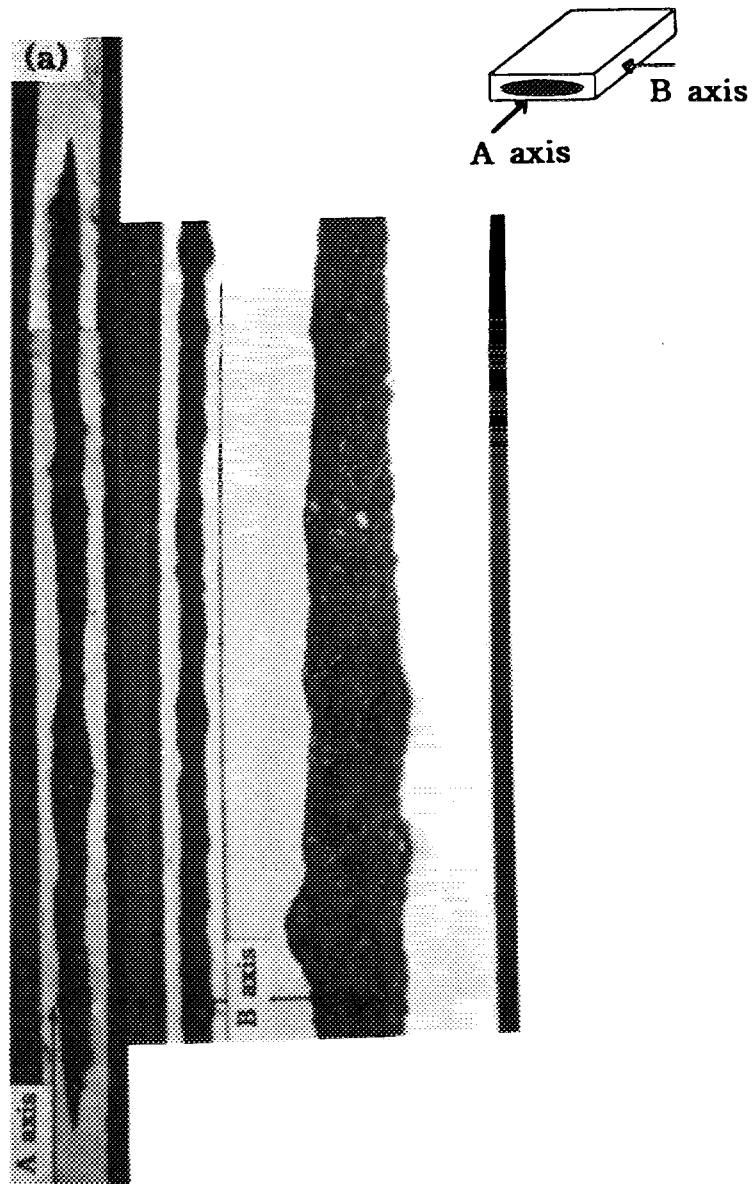


Fig. 3-27. Longitudinal and cross-sectional views of the 0.15 mm Ag/BSCCO tapes. (a) vibration and ramming method, (b) CIP method.

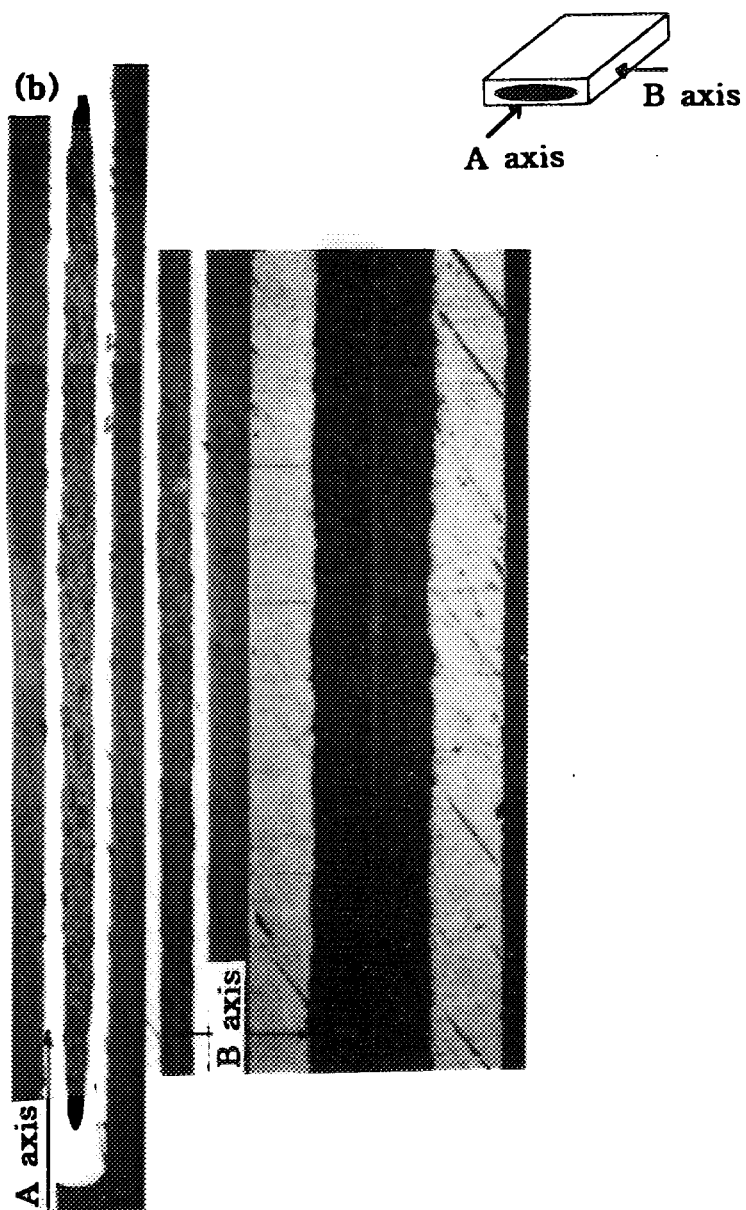


Fig. 3-27. Continued.

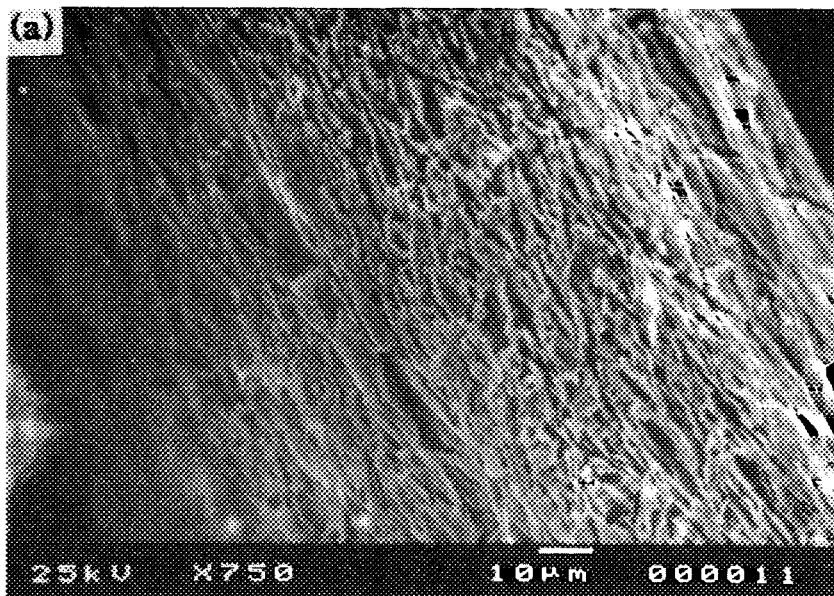


Fig. 3-28. SEM micrographs of the BSCCO core after feeling off the Ag sheath. (a) whole view of BSCCO core, (b) Ag/BSCCO interface, and (c) core center.

어 있음을 보여주고 있다. 특히 은과의 Interface 부분에서 Texturing이 초전도 Core의 중심부 보다 훨씬 더 발전됨은 물론 입자의 분포도 상당히 치밀함을 보여주고 있다. 하지만 Interface에서 중앙으로 멀어질 수록 입자의 배열과 치밀함이 단계적으로 줄어 든다는 사실을 보여주고 있다. Fig. 3-29는 입자의 배향성 연구를 위해 은 피복재를 제거 후, Pressing 시편 부위에 따른 X-ray 결과이다. 사용된 Pressing 시편은 공기 중에서 840 °C, 총 200시간 동안 열 처리 되었다. Fig. 3-29(a)는 은 피복재 제거 후, 은 피복재 Interface 부분에 가까운 X-ray 결과이며 Fig. 3-29(b)는 초전도 중심 Core에 가까운 부분의 X-ray 결과이다.

표 3-6은 4개 선재 시편의 X-ray 결과를 근거로, Texturing 정도와 저온상에 대한 고온상의 상대적 함량을 계산한 도표이다. Texturing(c-axis orientation) 계산은 고온상의 (1 1  $\bar{1}4$ ) 또는 (1 1  $\bar{1}6$ ) Plane에 대한 (0 0  $\bar{1}4$ ) Plane의 상대적 Peak intensity로 표현할 수 있다. 또한 고온상(2223 상)의 저온상(2212 상)에 대한 상대적 함량은 저온상(0 0 8) Plane 이나 (0 0  $\bar{1}2$ ) Plane에 대한 고온상 (0 0  $\bar{1}4$ ) Plane의 상대 Peak intensity로 정의될 수 있다.

위의 결과들(Figs. 3-28, 3-29와 도표 3-6)을 두고 분석해 볼때 Texturing이 Interface 부분에서 더욱 발전된 원인은 은과 고온상(2223)의 Interface 부분에서 Eutectic반응을 통한 용융점이 낮아지고 상대적으로 확산 Kinetics가 증진되어, 결국 Texture 및 고온상 형성이 훨씬 용이하게 진전 되었다고 사려된다. 이와 같은 결론은 은 피복재를 제거한 후의 은 피복재에 가까운 부분과 멀리 떨어진 입자의 배향성에 관한 X-ray 결과(Fig. 3-29와 표 3-6)를 상호 비교해 봄으로서, 구체적으로 이를 뒷받침할 수 있다. 즉 은 피복재에 가까운 부분의 X-ray 결과는 Core 중심부에 비해 (001) 방향의 배향성을 현저히 보여주고 있으며 고온상이 훨씬 더 발달되어 있음을 보여주고 있다.

Fig. 3-30은 Fig. 3-29와 동일한 4 개의 Pressing 시편을 측정 한 I-V 특성 도표이다. 표 3-7은 Fig. 3-30의 자료를 토대로 정리한 각 시편의  $I_c$  와  $J_c$  측정 결과이다. 두께 130 $\mu$ m (Core 단면: 45 $\mu$ m), 폭 5.24mm Pressing 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 34A,  $J_c$ 는 16,700A/cm<sup>2</sup> (77K, 0T)로 측



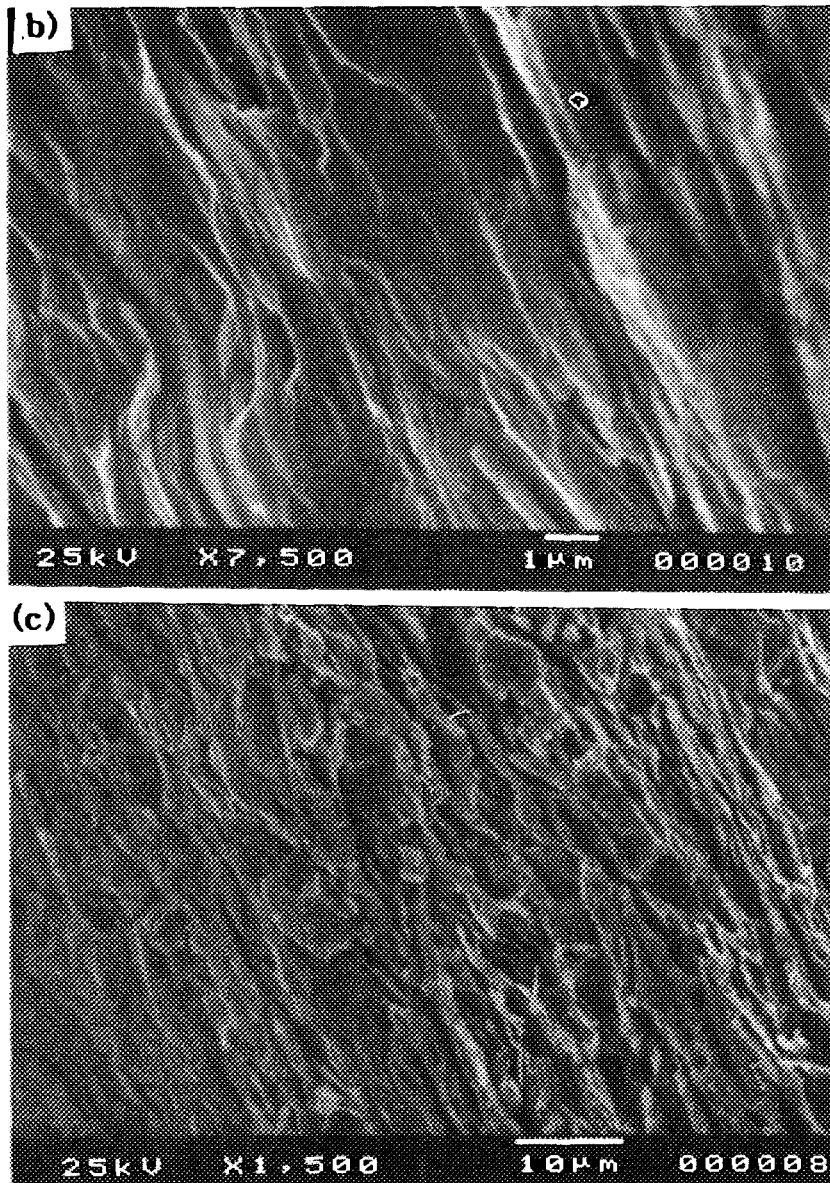


Fig. 3-28. Continued.

Table 3-6. Variation of Degree of Texturing and Relative Content of 2223 Phase

구 분		Relative amount of (2223) Phase	Degree of Texture	
		$I(0010)_H / (I(0010)_H + I(008)_L)$	$I(0014)_H / I(1114)_H$	$I(0014)_H / I(1116)_H$
Sample 1	내부	90.0	8.0	13.2
	외부	84.0	6.3	11.1
Sample 2	내부	84.3	6.3	11.5
	외부	81.8	6.0	9.2
Sample 3	내부	87.7	6.5	11.8
	외부	84.3	7.1	10.3
Sample 4	내부	90.0	7.2	12.2
	외부	83.5	5.8	8.7

\* H : (2223) phase, L: (2212) phase I: diffraction intensity  
 내부 : 은 테이프와 초전도 core의 interface에서 은 테일 부분  
 외부 : 은 테이프와 초전도 core의 interface에서 초전도 core 부분

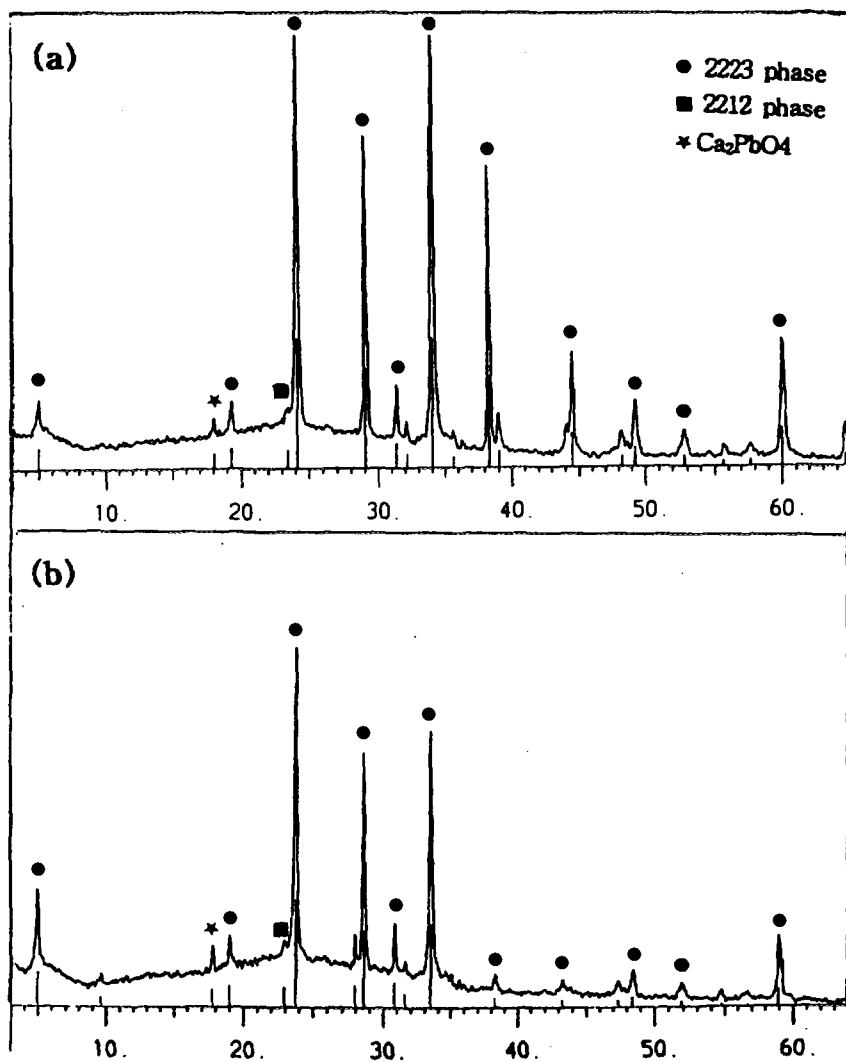


Fig. 3-29. XRD patterns of the Ag/BSCCO tapes heat treated at 840°C for 200 h. (a) Ag/BSCCO interface, (b) core center.

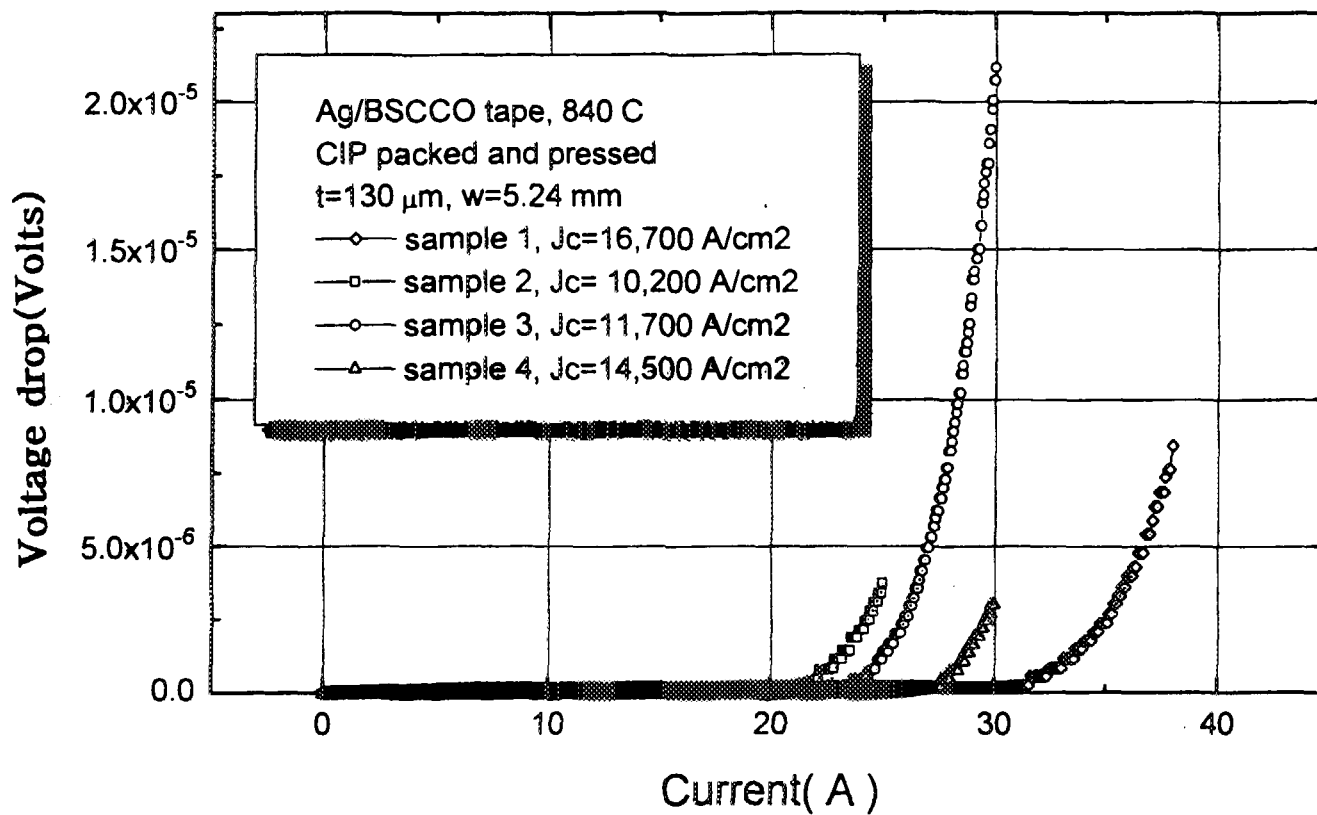


Fig. 3-30. Current-voltage characteristics of the pressed Ag/BSCCO tapes heat treated at 840°C for 200 h.

Table 3-7. I-V Measurement of 4 Different Pressed Specimens

구 분	I <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (Amp/cm <sup>2</sup> )
Sample 1	34.0	16,700
Sample 2	23.5	10,200
Sample 3	25.0	11,700
Sample 4	28.5	14,500

정되었다.

Fig. 3-31은 압연 시편의 압연 횟수에 따른  $I_c$  특성 변화를 보여주는 도표이다. 3회 압연한 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 7.2A,  $J_c$ 는  $11,000A/cm^2$  (77K, 0T)로 측정되었다. 표 3-8은 압연 횟수에 따른 초전도 Core 두께, 열처리 시간,  $I_c$ 와  $J_c$  변화를 나타내는 도표이다. 압연 횟수에 따른 Core 단면적 감소는  $I_c$  특성의 조직적인 증가를 가져옴을 보여 주고 있다.

Strain tolerance와 초전도 단면적 증대 차원의 다심 연구가 현재 진행 중에 있다. Figs. 3-32, 3-33은 6 다심과 11 다심 선재의 인발과 압연 후의 형태를 보여주고 있으며 Fig. 3-34는 외경 6.35mm(내경: 4.35mm)의 은 튜브 중앙에 직경 1.92mm의 은 봉을 끼워 제조한 선재 형상이다. Fig. 3-35는 외경 6.35mm(내경: 4.35mm)의 은 튜브 중앙에 1.42mm 인발된 선재를 은 튜브 내에 재 장입하여 제조한 선재이다. 선재의 전기적 물성 측정은 현재 진행 중에 있다.

$I_c$ 와  $J_c$ 의 특성 증가는 충전 밀도의 향상과 단면적(fill factor)의 증가와 밀접한 연관을 맺고있다. 또한  $J_c$ 의 의존성은 중간 기계적 공정인 압연, Pressing 그리고 소결 단계에 의한 두께 감소와 직결된다고 할 수 있다. 보다 높은 값의  $J_c$ 를 확보하기 위해서는 기하학적으로 선재가 단면적에 대비한 보다 큰 원주 형태, 나아가 초전도 Core와 은 피복재 Interface 부분에서의 표면적 증가 및 균일성 유지는, Interface 부분에서 고온상 및 Texture 유도를 위해서 상당히 바람직하다고 사려된다. 이는 곧 현실적인 실용화 감각에서의 임계전류( $I_c$ )나 공학 임계전류밀도( $J_e$ ), 즉 단면적당 초전도 Core의 비율과 직결되어 무척 중요한 요소로 결정되고 있다. 또한 Core의 단면적(fill factor)의 감소는 특히 장선 제조 시 내부 Core의 불균일과 단락화에 결정적인 요소로 작용 될 수 있다. 이러한 측면에서 본 연구기관에서 사용한 CIP Billet 방식은 선재내 초전도 단면적을 증대시키고 균일성을 높일 수 있어 차후 높은 전기적 물성의 다심 선재 개발에 효율적으로 응용될 수 있을 것으로 사려된다.

#### (4) 결론

- 은 튜브에 분말대신 냉간 정수압(CIP) 방식에 의한 Billet 장입은

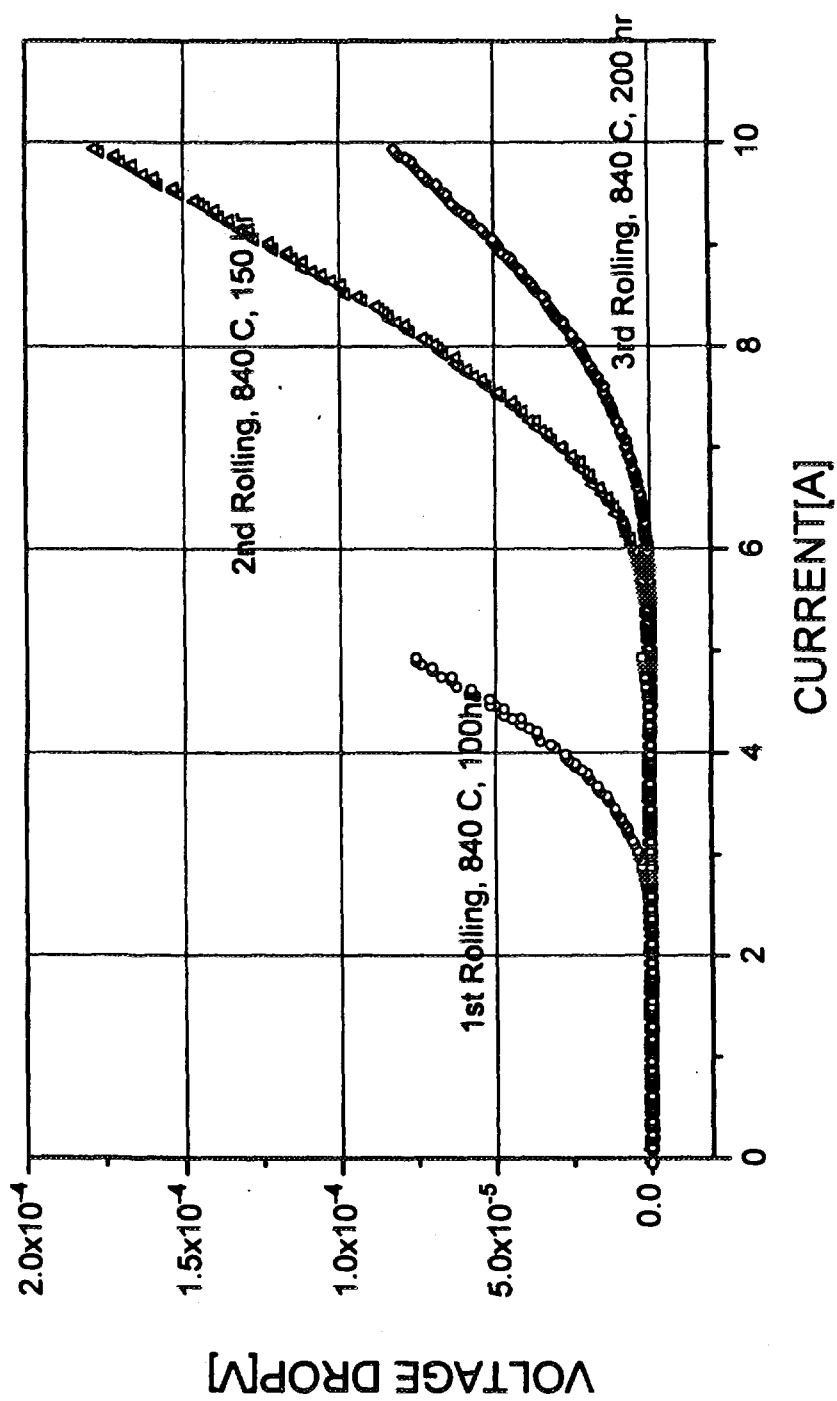


Fig. 3-31. Ic variation of the rolled Ag/BSCCO tapes.

Table 3-8. Characteristics of Rolled Specimens in Terms of Rolling Times

Rolling Time	Core Thickness ( $\mu\text{m}$ )	전체 열처리시간 (h)	Ic (A)	Jc (Amp/cm <sup>2</sup> )
1회	88	100	3.4	5,800
2회	45	150	6.3	8,300
3회	29	200	7.2	11,000



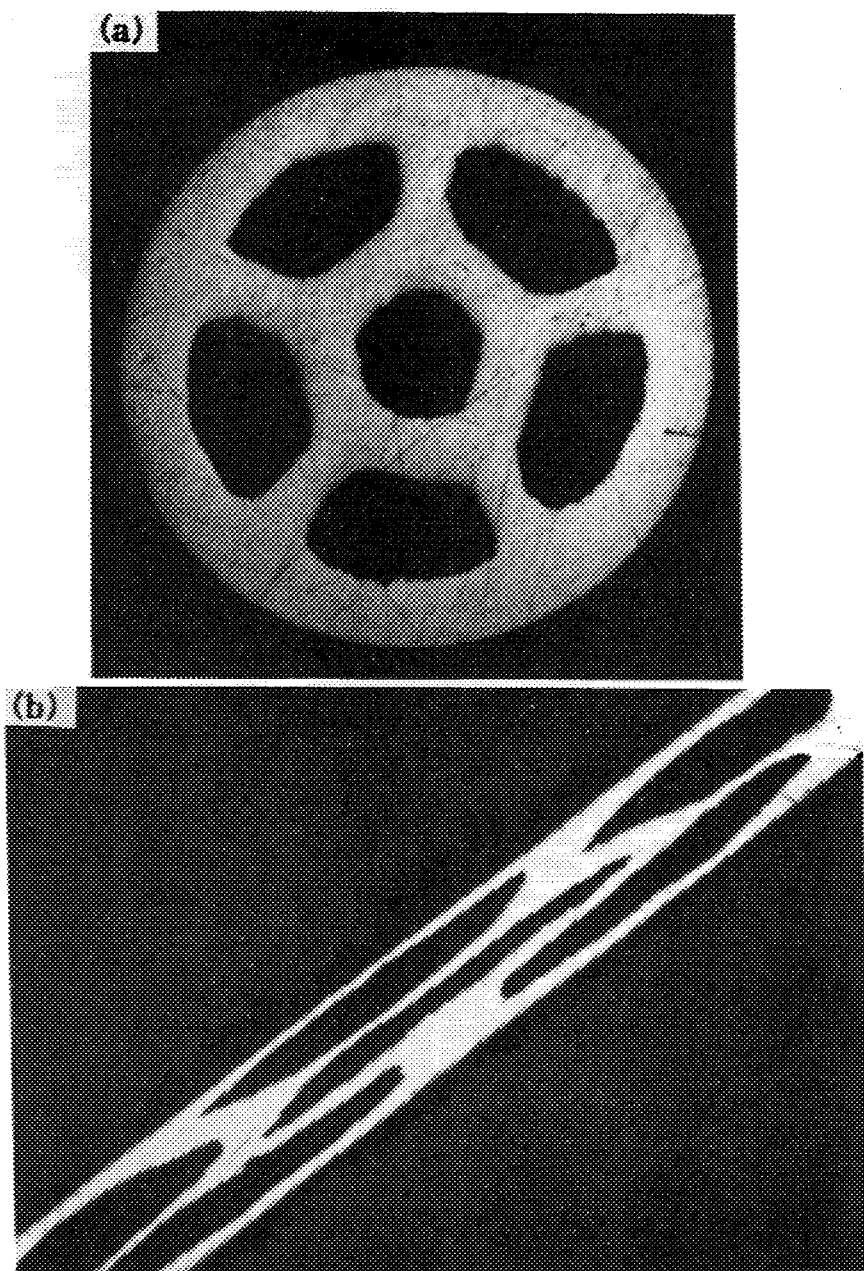


Fig. 3-32. Optical micrographs of 6 multifilamentary tapes. (a) after drawing (1.5 mm), (b) after rolling (0.25 mm).

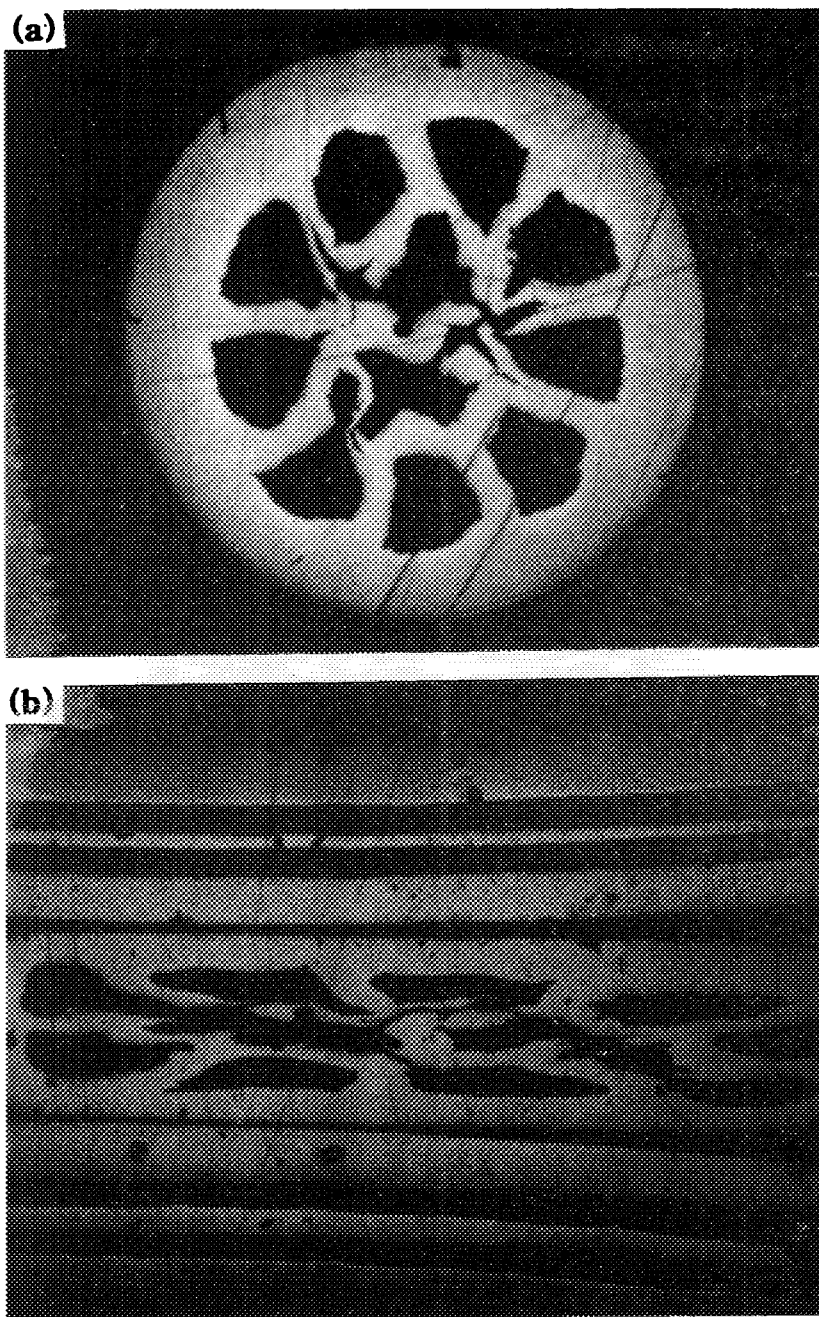


Fig. 3-33. Optical micrographs of 11 multifilamentary tapes. (a) after drawing (1.5 mm), (b) after rolling (0.25 mm).

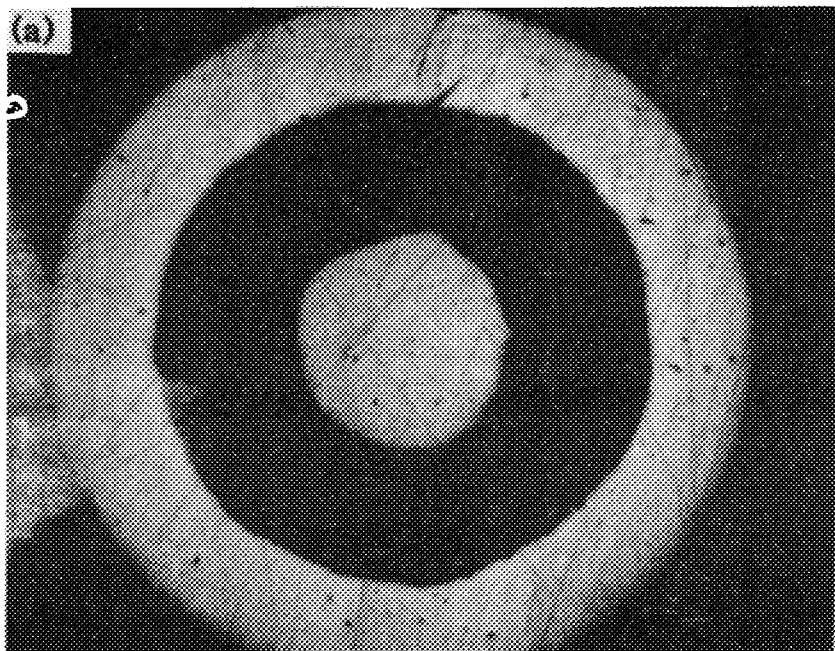


Fig. 3-34. Optical micrograph of the tube-in-tube processed wire. (a) after drawing (1.82 mm), (b) after rolling (0.25 mm).

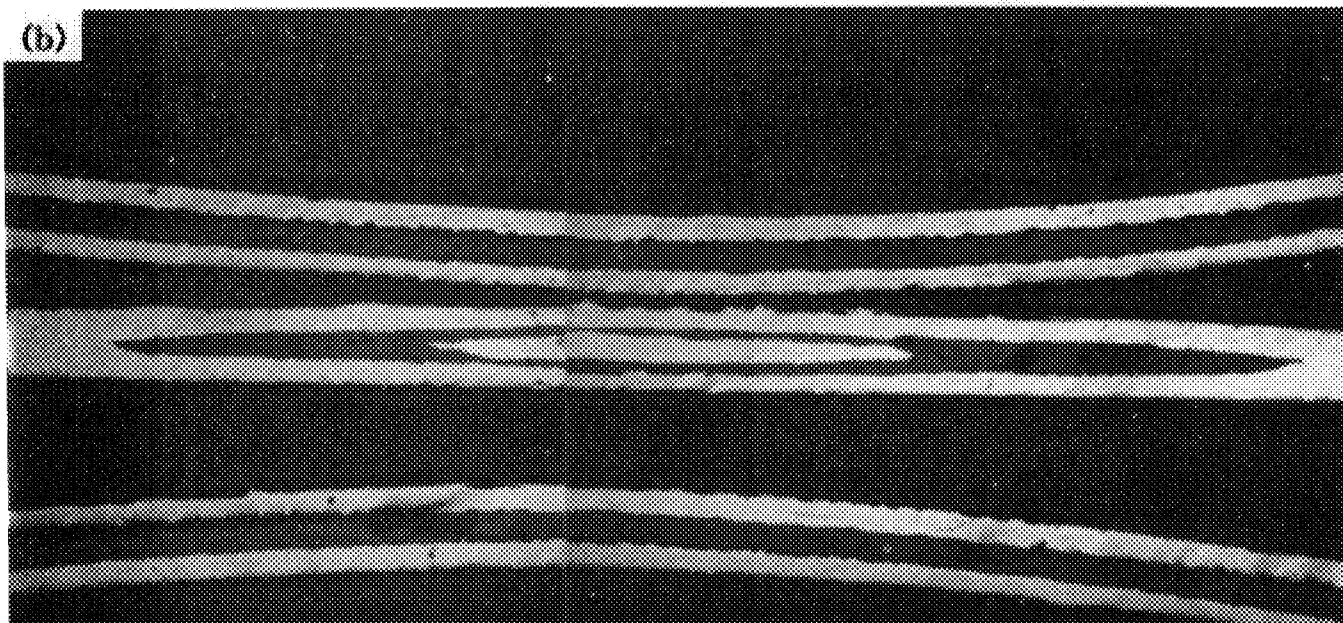


Fig. 3-34. Continued.

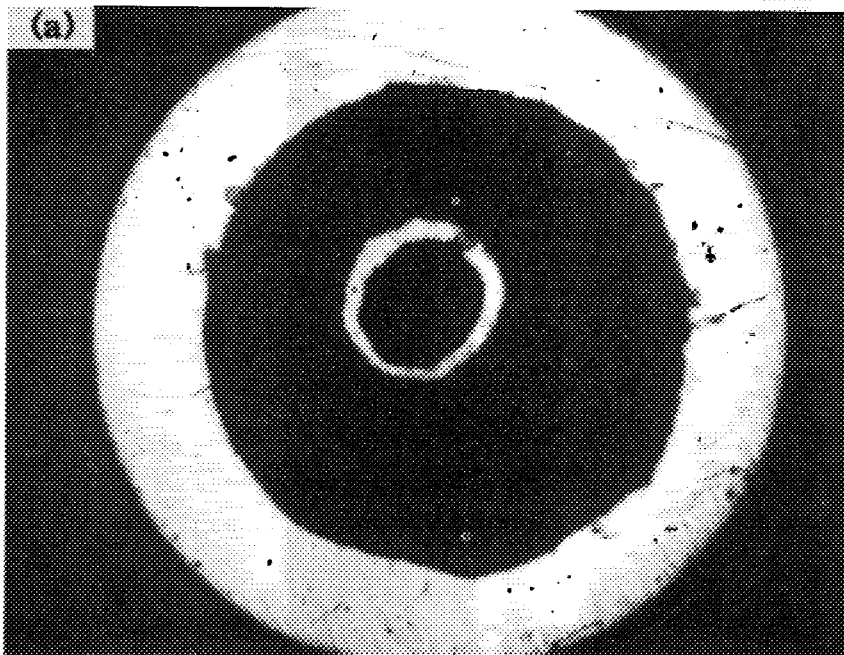


Fig. 3-35. Optical micrograph of the tube-in-tube processed 2 multifilamentary wire. (a) after drawing (1.82 mm), (b) after rolling (0.25 mm).

(b)

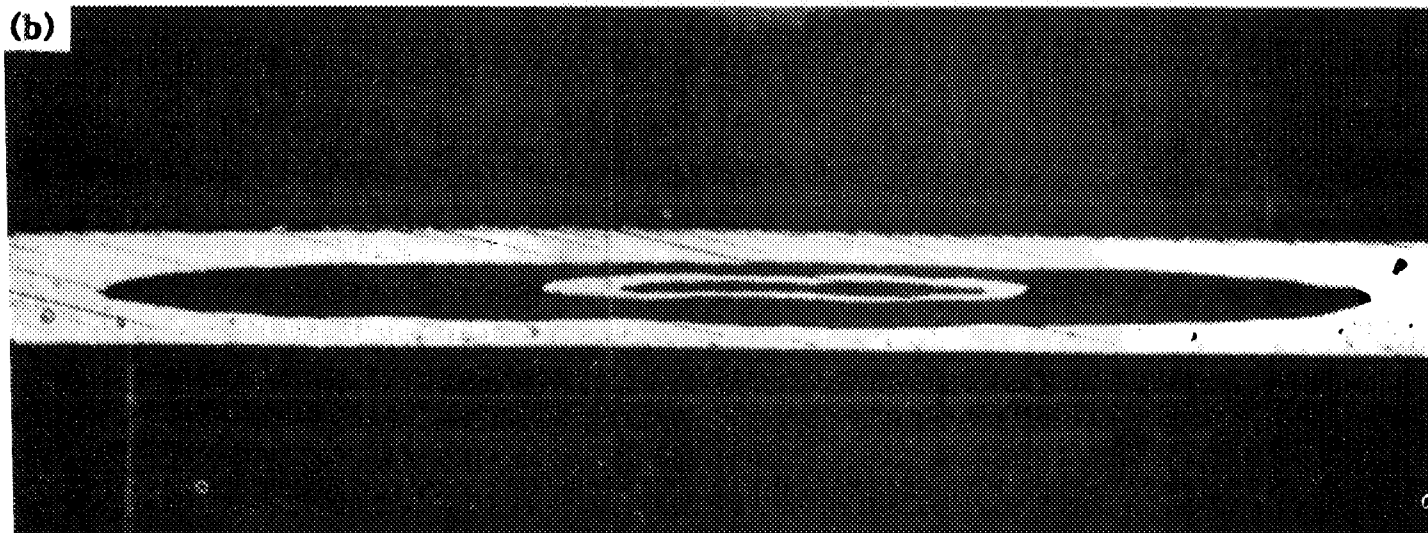


Fig. 3-35. Continued.

약 30% 정도의 초전도 분말의 충전 밀도 향상과 Core의 단면적(fill factor) 증가를 가져왔다.

- X-ray 분석 결과 Bi-2223상과 Texture 형성은 은과 초전도 Core의 내부면 보다는 주로 Interface에서 더욱 더 발달 된다는 사실을 알 수 있었다. 이것은 확률적으로 Supercurrent가 입자의 배열이 Misaligned 된 초전도 Core의 내부면 보다는 Texture를 통해 초전도의 연속성이 잘 유지된 Interface에서 더욱 잘 흐른다는 것을 보여주고 있다.

- 공기 중에서 840 °C, 200시간 열처리한, 두께 130 $\mu$ m (Core 단면: 45 $\mu$ m), 폭 5.24mm Pressing 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 34A,  $J_c$ 는 16,700A/cm<sup>2</sup> (77K, 0T)로 측정되었다.

- 압연 횟수에 따른 Core 단면적 감소는  $I_c$  특성의 조직적인 증가를 가져왔으며 3 회 압연한 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 7.2A,  $J_c$ 는 11,000 A/cm<sup>2</sup> (77K, 0T)로 측정되었다.

## 바. Emulsion drying 방법에 의한 BSCCO 계 분말 합성

### (1) 서론

산화물 고온 초전도체의 연구를 살펴보면 1986년 Muller와 Bednorz에 의해 La-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체의 임계온도가 30 K 이상을 지닌다고 발표된 이후[57], 1987년 Chu등에 의해 90K 이상의 온도에서 임계온도를 지니는 Y-Ba-Cu계 산화물 초전도체가 발견되었다 [58]. 또한 1988년에는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 및 Tl-Ba-Ca-Cu-O계에서 초전도성이 발견되어 희토류 원소를 사용하지 않게 되었으며 수분에 대한 화학적 저항성이 우수하고 임계온도가 120 K 까지 올라가는 성과를 이루게 되었다 [2,59]. 따라서 이들 산화물 초전도체를 안정성과 경제성이 우수한 액체 질소를 사용하여 충분히 초전도성을 얻을 수 있을 정도로 임계온도가 높아지게 되어 광범위한 응용이 가능하게 되었다. 그러나 아직은 고온 산화물 초전도체들은 안정성 및 기계적인 강도 그리고 여러 응용 분야에서 많은 어려움이 산재되어 있어 이러한 해결책을 위하여 보다 임계온도가

높으면서도 안정된 산화물 초전도체 조성의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Maeda et al.에 의해서 발견된  $\text{Bi}_2\text{-Sr}_2\text{-Ca}_{n-1}\text{-Cu}_n\text{-O}_y$ 계 산화물 초전도체는 조성에 따라 임계온도가 약 10 K ( $n=1$  일때  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$  : 이하 2201), 85 K ( $n=2$  일때  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  : 이하 2212)), 110 K ( $n=3$  일때  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  : 이하 2223) 등 서로 다른 초전도 특성을 나타낸다고 알려지고 있다 [2,60]. 따라서 가장 높은 임계온도 ( $T_c=110$  K)를 안정된 형태로 얻기 위하여 많은 연구가 행하여지고 있다. 이러한 예로서 Bi 일부에 Pb를 치환하는 방법 [61], 열처리시 산소 분압을 조절하는 방법[62] 등이 시도되고 있으나 단일상의 2223 고온상( $n=3$ )을 얻기에는 많은 어려움이 따르고 있는 실정이다.

지금까지의 일반적인 Bi계 산화물 초전도체의 합성방법은 각 성분의 산화물과 carbonate등을 일반적인 방법으로 혼합하여 고상끼리의 열화학적 반응에 의해 합성하는 것이었다. 이러한 혼합물들은 소결체의 물리적, 화학적 성질이 개개 산화물들의 입자 크기와 불순물의 양에 의해 영향을 받으며 혼합 및 분쇄과정에서 불순물이 개입될 우려가 많아 조성적으로 불균질하여 혼합도가 떨어지게 된다. 또한 열처리하는 동안 고상끼리의 상호확산이 불완전하게 진행될 수 있다는 점과 혼합성분중 carbonate의 완전분해가 어려워 잔류 carbon의 영향으로 불순물상을 초래하여 초전도성에 악영향을 미친다는 점은 이미 알려진 사실이다. 따라서 최근에 와서는 합성 분체의 형상과 입도를 제어하고 근본적으로 더욱 개선된 homogeneity를 부여할 수 있는 미세한 출발입자의 제조가 가능한 액상법을 이용한 여러가지 초전도체의 분말제조에 관한 연구가 진행되고 있다. 이러한 액상법으로서 많이 시도되고 있는 방법들의 몇가지 예를 들어보면 공침법, sol-gel 합성법, 동결건조법, emulsion 건조방법등이 있다 [63-65]. 공침법은 용액중의 모든 이온들을 동시에 침전시켜 침전물의 형태로 용매로부터 분리시켜 분말을 얻어내는 방법으로서 공정이 간단하지만 각 성분들의 서로 다른 침전 조건으로 인해 stoichiometry를 조절하기 어렵고 공정중에 사용되는 oxalic acid에 의해 생기는 carbonate 형성을 피할 수 없는 단점이 있다. 또한 sol-gel방법은 초미립의 분말을 제조할 수 있으나 citric acid의 dissociation에 의한 carbonate의 형성에 의



해 반응속도가 저하되고 초전도 특성이 떨어지게 된다. 동결건조에 의한 분말 제조는 원자 단위의 성분들의 혼합과 carbonate형성을 피할 수 있는 방법으로 많이 연구되고 있다. Emulsion 건조 방법은 서로 섞이지 않는 두 액상중 한 액상을 다른 액상에 분산시킨 일종의 colloid계인 emulsion을 이용한 분말 제조방법이다. 이 방법은 다른 액상법에 비하여 실험조작이 단순한 반면에 조성 조절이 용이하고 균질한 미립자 분말을 제조할 수 있는 장점을 지니고 있다. Emulsion을 분체의 제조에 응용한 예로는 Reynen등이 수용액성염 용액을 emulsion화시키고 그 emulsion을 분무건조, 동결건조, 석유증발법등의 여러가지 방법으로 용매를 제거시키고 건조된 분말을 열처리하여 화학적순도가 높고 균질한  $MgO-Al_2O_3$ 계 분말을 제조함으로써 emulsion을 세라믹스 분말의 합성에 응용하는 기초를 제시하였다 [66]. 따라서 최종 입자의 크기가 sub-micron 이하이며 응집이 없는 구형의 입자를 제조할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 산화물 액상합성법중의 하나인 emulsion 건조 방법을 이용하여 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계 산화물 초전도체 분말을 합성하고 각 공정변수에 따른 분말의 특성과 열처리시의 고온상 형성을 조사하여 일반적인 고상분말로부터 합성된 초전도체의 경우와 비교하여 더욱 개선된 초전도 원료분말 제조방법을 개발하고자 하였다.

## (2) Emulsion의 개념

Emulsion은 섞이지 않는 또는 부분적으로 섞일 수 있는 두 액상중 한 상이 연속적으로 분포되어 있는 가운데 또다른 한 상이 분산되어 있는 일종의 colloidal계라고 정의 할 수 있다 [67]. 이러한 emulsion은 대부분 한상은 수용액이고 다른 한상은 유기상으로 되어 있으며 연속상이 어떤 상이냐에 따라 Fig. 3-36 에서 보는바와 같이 크게 두가지로 나눌 수 있다. Oil-in-water (O/W) type에서는 연속적인 water계에 oil상이 분산되어 있는 경우이며, 반대로 water-in-oil (W/O) type에서는 oil상속에 수용액이 droplet형태로 존재하고 있는 경우이다 [68]. 이러한 emulsion의 type결정은 서로 다른 두 상의 부피비와 사용되는 emulsifying agent의 성질과 emulsion을 제조하는 방법과 온도에 따라 결정된다. Emulsion을

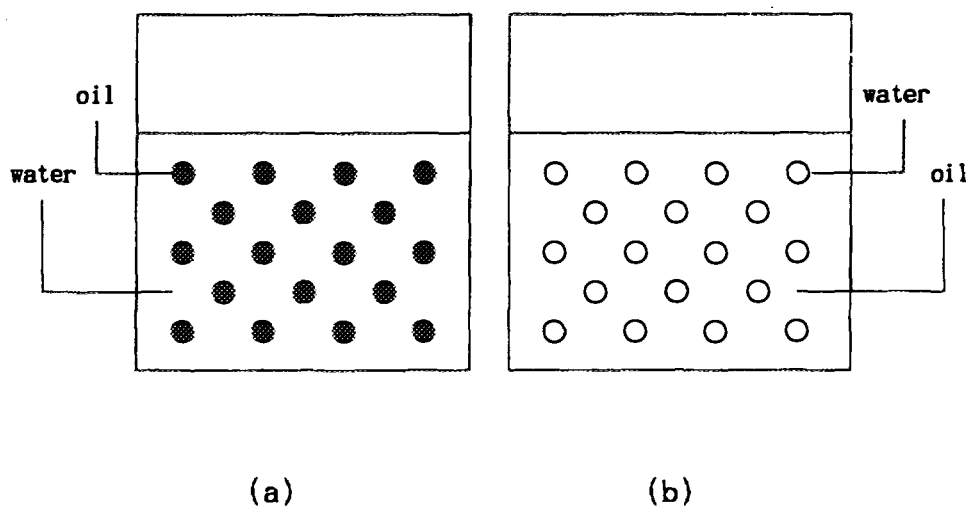
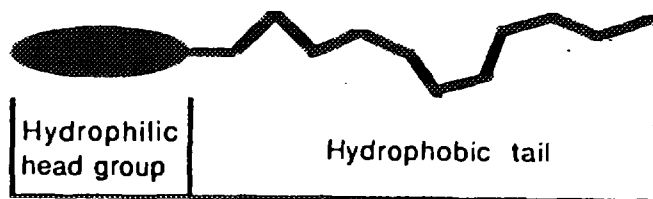


Fig. 3-36. The two simplest kinds of emulsion. (a) oil in water type (o/w), (b) water in oil type (w/o).

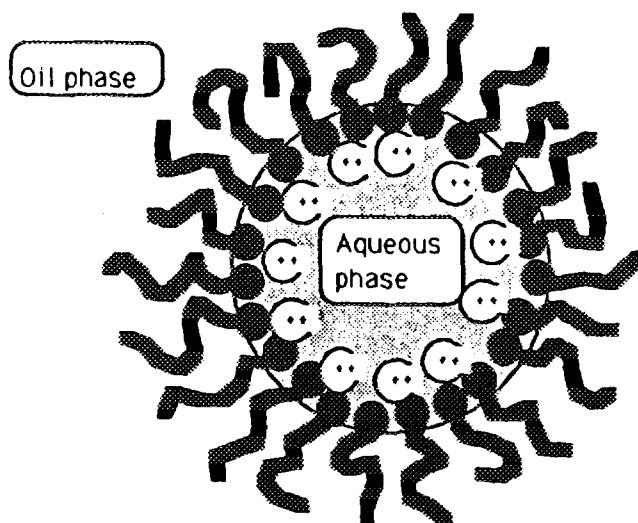
제조하는데 있어 가장 중요한 역할을 하는것은 두 계면사이의 표면장력을 낮춰주고, 액적표면에 기계적인 막이나 전기 이중층을 형성시키어 입자간에 상호 반발력을 작용시켜 주면서 emulsification을 촉진시키고 emulsion의 안정성을 향상시킬 수 있는 surfactant(계면활성제)의 선택에 있다. Emulsifying agent라고 불리우는 surfactant는 Fig. 3-37의 (a)에서 보는바처럼 친수성 부분과 소수성 부분으로 나누어져 있다. Hydrocarbon part로 구성되어 있는 tail부분이 oil에 대한 용해도가 좋으며, 반대로 head 부분은 수용액에 친화성을 지니게 되어 Fig. 3-37의 (b)와 같이 oil과 water의 계면에서 원자나 분자들의 potential energy가 높기 때문에 surfactant와의 결합력이 강하여 형성된 emulsion의 안정성이 커지게 된다 [69]. 이러한 emulsion에서 중요한 점은 형성된 emulsion의 droplet 크기와 안정도이다. 여기에서 droplet의 크기는 각각의 이용되는 phase와 사용한 surfactant의 양과 type의 함수이다. 따라서 surfactant의 농도가 클수록 더욱 빠른 혼합속도가 요구되며 결과적으로 더욱 작은 droplet의 emulsion을 제작할 수 있게 된다. 그리고, emulsion의 안정성은 형성된 droplet들이 서로 붕괴되는 것을 방지하는 surfactant에 의해 생긴 interfacial film의 강도에 따라 결정된다. 즉, surfactant의 농도가 클수록 droplet의 표면에 대한 분자들의 최밀충진이 유도되어 강도를 강화시킬 수 있다. 또한, 분상상과 연속상의 밀도가 다를 때 향상되기도 한다.

### (3) Emulsion drying method

세라믹스 화합물의 특성은 이를 구성하고 있는 원소의 종류, 순도, 결합방식, 결정구조는 물론 입자의 형상과 크기, 입도분포, 입계구조, 불순물과 기공의 분포등에 의하여 현저한 영향을 받는다. 따라서 초기 출발원료의 신중한 선택이 최종 물성에 중요한 영향을 미치게 되는 것이다. 일반적으로 말하는 이상적인 분말의 조건은 크기가 미세하고, 입자끼리의 응집이 없고, 입도분포가 좁아야 하며, 충전밀도를 향상시키기 위하여 구형 또는 등축입자이어야 한다. 산화물계에서 고상으로부터 미분말을 제조하는 방법은 크게 두가지로 분류할 수 있다. 우선 큰 괴를 미세하게 분할하는 breaking down process로서 기계적인 분쇄법이 이에 속하며, 열분



(a) The structure of surface-active molecules



(b) The orientation and packing of surface-active molecules

Fig. 3-37. The basic chemical nature of surface-active molecules.

하나 고상반응을 이용하여 작은 입자를 크게하는 build up process 가 있다 [70]. 기상으로부터의 합성방법은 증발응축법, 기상분해법, 기상산화법이 있으며 고체입자를 응축시키거나 기상반응에 의해 생성된 입자를 모으는 방법으로 응집되지 않은 고순도의 분말을 얻을 수 있다. 그러나 이 합성방법은 화학원소의 제약이 따르고 복합 산화물계등 다성분계의 복잡한 조성의 제어가 어렵다 [71]. 액상으로부터의 분말제조는 용액으로부터 금속염류의 분말을 얻는 방법으로 화학원소 종류의 제약이 없고 조성의 제어와 미량성분의 첨가가 용이하고 양산성이 우수하여 다성분계의 분말의 제조에 응용되고 있다. 고순도의 균일한 조성을 갖는 분말을 얻기 위해서는 다성분계 용액의 화학적 조성을 원자크기의 상태로 균일하게 유지한 상태에서 용매를 제거하고 용액중에 원자 또는 이온 상태에서 균일하게 혼합된 금속염을 석출하는 것이다. 여기에서 용매를 제거하는 방법으로는 가열증발, 동결건조, 분무건조 emulsion 건조등의 방법이 있다 [63-65]. 이중 emulsion 건조방법은 분산 건조방법의 원리를 이용한 것으로 뜨거운 석유용탕에 emulsion 상태의 수용액 액적을 떨어뜨림으로써 emulsion 파괴와 동시에 용액속의 용매를 급증발시키는 방법으로, 기화과정에서 발생할 수 있는 선택적 결정화를 방지하면서 균일한 염의 precursor를 남게한 후 미세한 구형의 금속산화분말을 직접 제조하는 방법이다. 증발용매는 대개 물을 사용하고 건조 유기 용매로는 물의 비등점보다 높은 석유를 사용하며, 원자재로는 산화물속의 금속이온을 포함하고 있는 황산염, 질산염, 초산염등 물에 잘 녹는 염을 사용한다. 여기에서 emulsion을 채택하는 이유는 용액의 표면장력을 높히여 emulsion의 droplet을 완전한 구형으로 만들어 금속염 입자간의 간격을 넓혀주면서 작은 droplet 속에 들어있는 금속염 입자수를 적고 균일하게 하여주기 위함이다. 이때 합성되는 분말의 입자크기 및 형태에 영향을 미치는 요인들은 emulsion 제조시 사용되는 계면활성제의 농도, 금속이온의 농도, 증발 온도 및 분위기에 의해 영향을 받을 수 있으며, 얻어진 분말은 일정온도, 산소분압하에서 열분해시킨다음 혼합, 분쇄 조립과정을 거치지 않고 직접 성형하여 열처리할 수 있는 장점을 지니고 있다.

#### (4) 실험방법

##### (가) Emulsion drying에 의한 분말의 제조

Emulsion 건조방법에 의한 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계 초전도 분말 제조 과정의 전체적인 공정은 Fig. 3-38과 같다. 단일상의 고온상(2223)을 얻기 위한 최상의 조성식은 Endo 등의 보고에 따른  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_x$  조성을 사용하였으며 [72], 이에 따른 aqueous solution을 제조하기 위하여 Bi nitrate 를 우선 질산에 녹이고, 각각의 Pb, Sr, Ca, Cu nitrate((일) 고순도화학 : 3N) 를 증류수에 녹여 혼합한 뒤 총 mole 비율이 0.10 mol/L이 되게 제작하였다. 이때 사용된 질산과 증류수의 부피비는 1 : 5로 하였다.

안정된 emulsion을 제조하기 위하여 kerosene(Junsei Chem. Co. 1급) 과 mineral oil(Sigma Co.)을 유기상으로하고 계면활성제로써 각기 다른 HLB(hydrophile - lipophile - balance)값을 지니는 Arlacel 83, Span 60, Span 80, Tween 80, Tween 85(ICI Americas, Inc.)등 5가지의 surfactant를 사용하였다. 우선 상온에서 kerosene 및 mineral oil 등에 각각의 계면활성제를 녹인 후에 위에서 제조된 aqueous solution을 원하는 부피비가 될 때까지 서서히 적하시키면서 5,000 rpm의 mechanical stirrer로 3시간 동안 강력 교반시키어 최종 emulsion을 제조하였다. 이때의 kerosene 과 aqueous solution 및 surfactant 각성분의 비율을 달리해 가면서 emulsion의 파괴가 발생하지 않는 안정된 제조 영역의 부피비를 찾고자 하였다. 이렇게 얻어진 emulsion의 안정성을 시간의 변화에 따라 관찰하였고 광학현미경으로 oil 상에 분포되고 있는 수용액 droplet의 크기를 관찰하였다.

고상 분말을 형성시키기 위하여 2 liter 용량의 사구 플라스크 용기에 emulsion제조에서 사용된 것과 같은 oil을 채우고 heating mantle 로 180°C로 가열시키면서 제조된 최종 emulsion을 4-5ml/min의 속도로 적하시켰다. 이때 액적내의 수분이 순간적으로 증발되어 oil속에 남아있는 무수 금속 복합염의 분말을 회수할 수 있다. 이때 건조중의 분말의 응집을 줄이기 위해 200 rpm의 속도로 oil을 교반시켜 주었다. 또한 분말 제조과

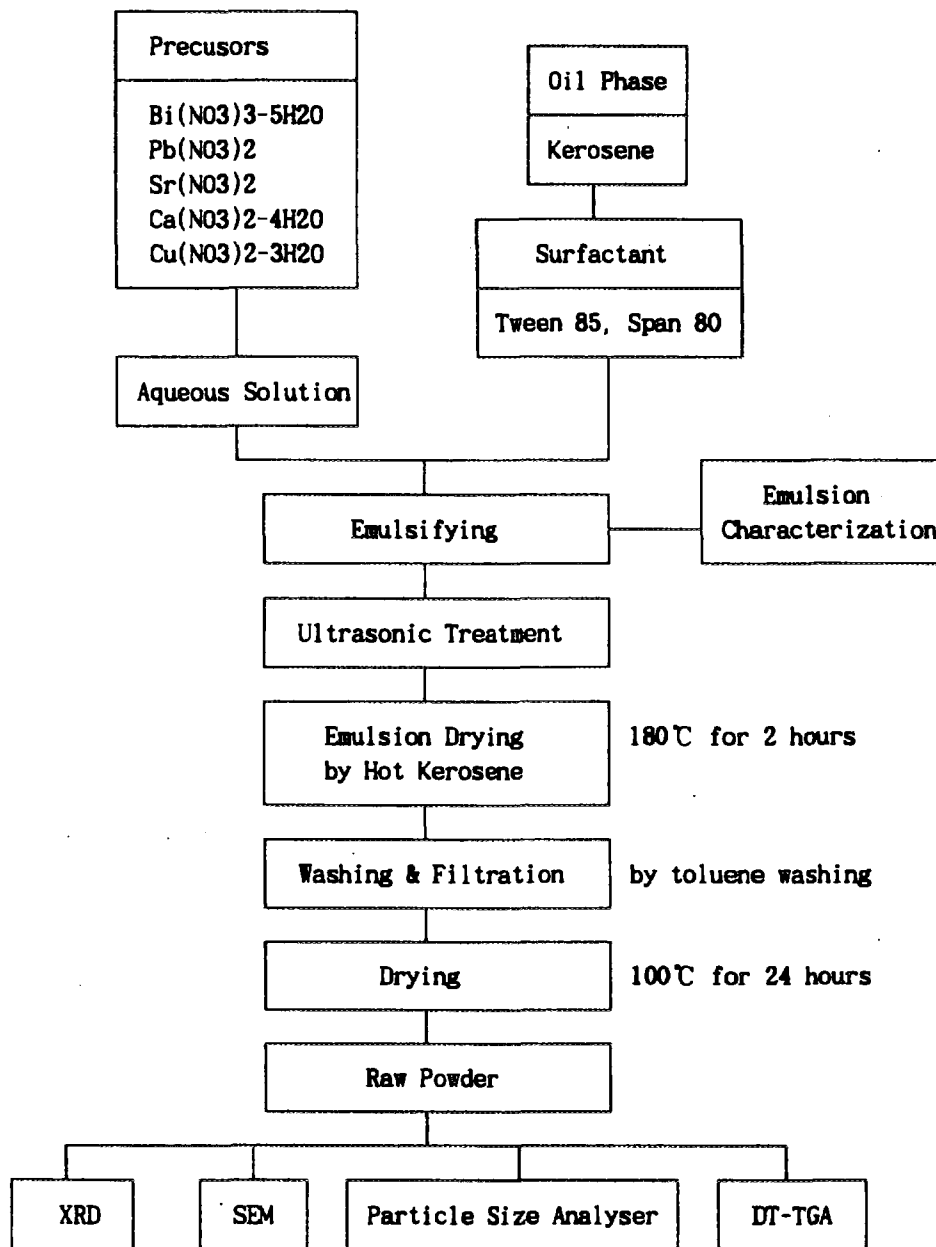


Fig. 3-38. Schematic diagram of emulsion-drying Bi-2223 phase powder preparation.

정에서 사용된 oil인 kerosene과 nitrate성분의 연소에 의한 유해가스 성분을 포집하기 위하여 본 연구실에서 특별히 고안한 가스포집장치에 통과시키어 발생가스를 모두 회수할 수 있도록 설계된 Fig. 3-39와 같은 장치를 제작하여 사용하였다. 이렇게 얻어진 분말을 상온까지 서냉시킨후 분말에 묻어있는 잔류 kerosene을 없애기 위하여 toluene 에 희석하여 초음파로 세척한 다음 기공이  $0.07\ \mu\text{m}$ 인 유리질 여과지 (whatman GF/F)를 사용한 여과병을 통과시키어  $100\ ^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조시킨후 최종분말을 얻을 수 있었다.

#### (나) 분말의 특성관찰 및 열처리 조건

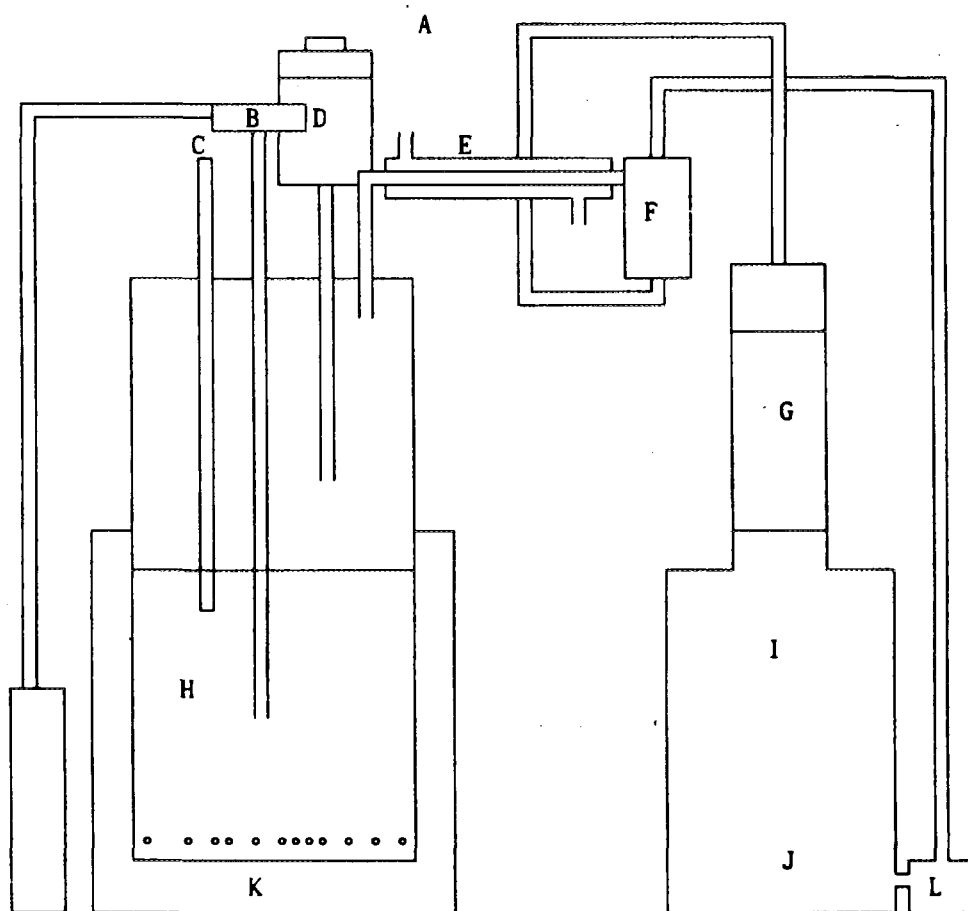
얻어진 분말의 형상과 크기 및 응집상태를 SEM으로 관찰하였으며, 분말의 열간변화를 살펴보기 위하여 DTA-TGA를 통하여 온도에 따른 상변화와 이후 공정에서의 복합분체 합성을 위한 열처리 조건을 결정하고자 하였다. 각각의 분말을  $500\ ^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 건조시킨후  $730\ ^\circ\text{C}$ 에서  $810\ ^\circ\text{C}$  까지  $20\ ^\circ\text{C}$ 간격으로 24시간동안 공기중에서 하소를 실시하여 최적의 하소 온도를 XRD pattern으로 결정하였다. 결정된 하소조건에서 얻어진 분말을 분쇄하고 지름이 1cm인 원판형 금형에  $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 일축가압 성형한 후 소결을 실시하였다. 여러 온도에서 소결하여 최적의 소결 온도를 결정하였으며 이때의 소결분위기는 Ar 분위기하에서 산소분압을  $1/13\ \text{atm.}$ 으로 유지하였다. 또한 소결시 열처리시간을 12, 24, 48, 72, 100 시간으로 변화시키면서 열처리 시간에 따른 초전도특성을 관찰하였다. 먼저 소결시간의 변화에 따른 고온상의 분포를 XRD pattern으로 조사하였으며 교류 사단자법에 의해 각각 열처리된 소결시편의 온도에 따른 저항값을 측정함으로써 임계온도를 관찰하였고 10 gauss의 자기장을 인가시킨 상태에서 온도변화에 따른 자화율의 변화를 살펴보았다.

### (5) 결과 및 고찰

#### (가) 분말 특성

여러 surfactant를 사용하여 제조된 emulsion의 안정성을 시간의 변

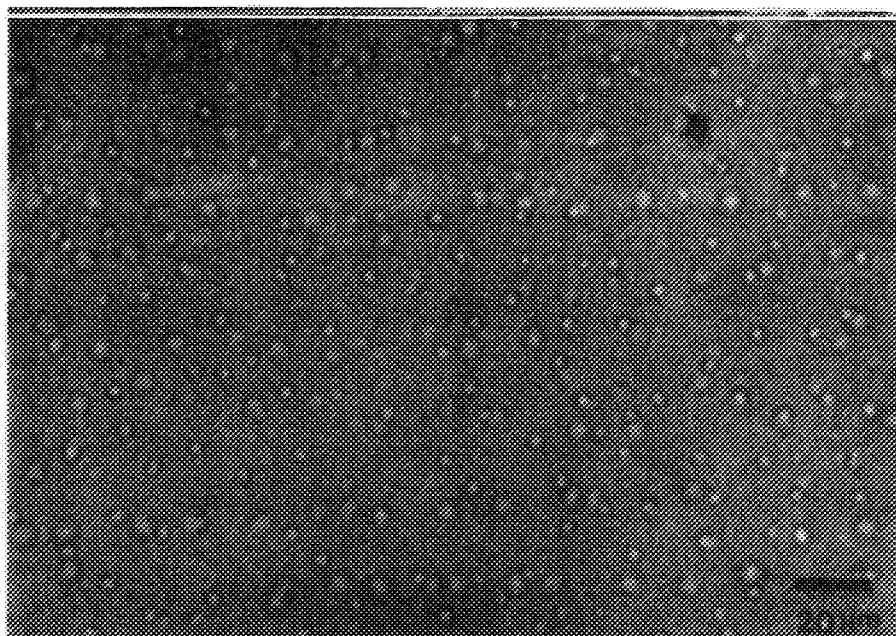




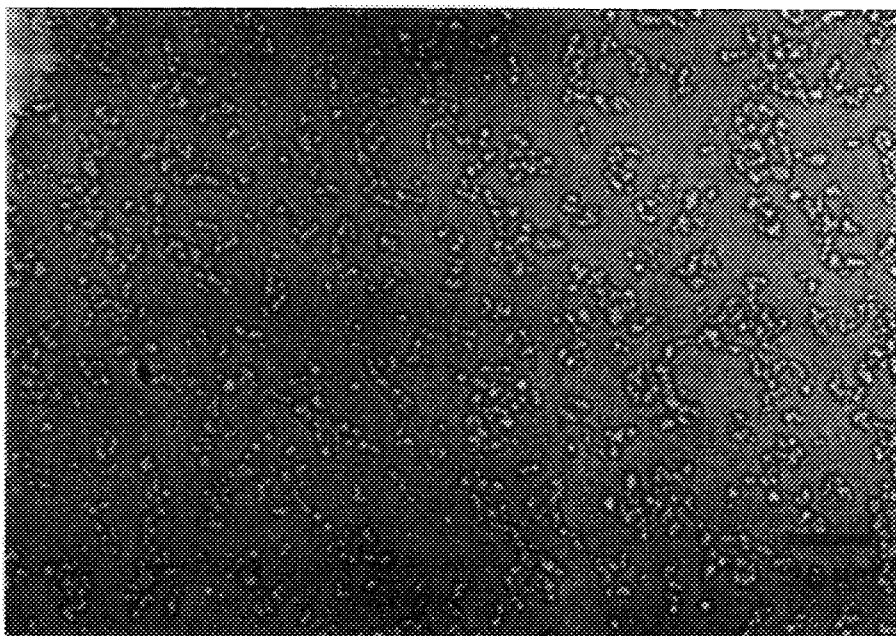
- |                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| A: Dropping Funnel | B: Mechanical Stirrer |
| C: Thermometer     | D: Emulsion           |
| E: Cooling System  | F: Aspirator          |
| G: Glass Bead      | H: Hot Kerosene       |
| I: NOx Gas Reactor | J: NaOH Solution      |
| K: Heating Mantle  | L: Magnetic Pump      |

Fig. 3-39. Schematic diagram of hot kerosene drying apparatus.

화에 따라 관찰한 결과 24시간 동안 분리가 일어나지 않는 양호한 emulsion 제조조건을 확립할 수 있었다. 예비실험을 통하여 kerosene과 mineral oil을 유기상으로 하고 사용된 5가지 종류의 surfactant들의 상호 부피비를 변화시켜가면서 emulsion을 제조하여본 결과 kerosene 유기상과 Span 80, Tween 85 surfactant를 사용한 경우에 비교적 안정된 emulsion을 제조하였다. 이때의 emulsion 제조조건은 각 성분의 부피비가 kerosene : aqueous solution : surfactant = 70 : 20 : 10 인 영역에서 주어진 시간내에 분리가 일어나지 않는 양호한 결과의 emulsion으로 제조할 수가 있었다. 이때 각각의 emulsion들에 대한 droplet 크기를 광학현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 3-40과 같다. Tween 85 surfactant를 사용한 emulsion의 경우 평균 droplet 크기가 3-4  $\mu\text{m}$  정도의 완전구형의 균일한 크기를 지니고 있음을 관찰하였고 Span 80 surfactant의 경우 일정 크기의 droplet들로 형성되고 있지만 이들이 서로 뭉치어 있어 균일한 크기의 분말 회수에는 어려움이 따를 것으로 예상되었다. 일반적으로 emulsion 제조에 사용된 surfactant의 HLB 값에 따라 emulsion type이 결정되고 있지만 본 실험에서는 사용된 surfactant에 관계없이 모두 W/O type emulsion이 제작되었으며 Span 80의 경우보다 Tween 85의 경우가 더 안정된 형태의 W/O type emulsion을 제조할 수 있었다. 또한 이러한 emulsion을 건조하여 얻어진 분말의 크기와 형상을 SEM 으로부터 관찰하여 보면 Fig. 3-41과 같다. Tween 85 surfactant의 경우 1 $\mu\text{m}$  이하의 구형의 분말이 얻어졌으나, Span 80의 경우에는 emulsion droplet 크기 관찰의 변화와 같이 1 $\mu\text{m}$  이하의 구형 입자들이 응집된 형상을 지니고 있음을 알 수 있었다. 이때 emulsion에서의 droplet 크기(Fig. 3-40)와 건조후 얻어진 분말의 입자크기(Fig. 3-41)를 서로 비교하여 보면 건조된 분말에서의 입자크기가 1 $\mu\text{m}$  이하로 더 작음을 알 수 있다. 이는 증발과정에서 수축과 균열에 의하여 입자들이 더욱 미세화 되었음을 의미한다. 따라서 이후의 모든 실험에 사용된 분말의 제조는 Tween 85 surfactant를 사용하여 제조된 emulsion으로부터 얻어진 분말을 사용하였다. Fig. 3-42 에서는 상온에서 얻어진 분말의 공기분위기하에서의 열간변화를 관찰하여 본 DTA-TGA 분석결과이다. 270 $^{\circ}\text{C}$  부근에서 제조과정중에 흡착

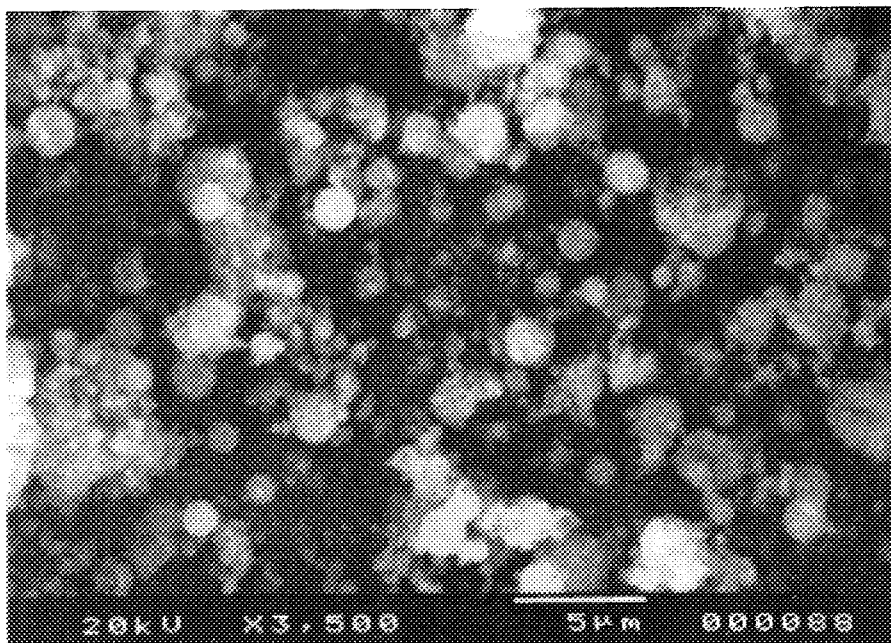


(a)

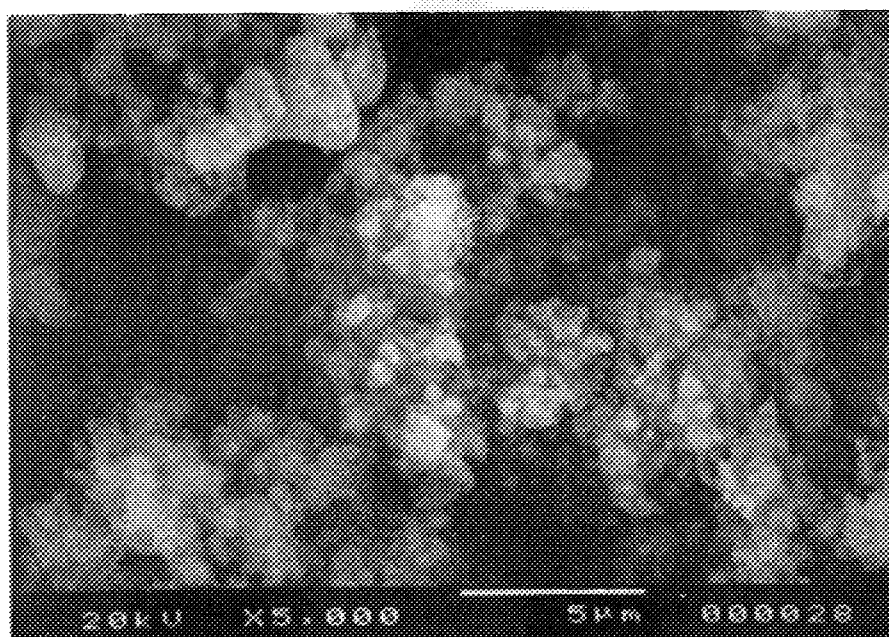


(b)

Fig. 3-40. Optical micrographs of W/O type emulsion prepared by (a) using the Tween 85 and (b) using Span 80.



(a)



(b)

Fig. 3-41. SEM micrographs of the BSCCO powders dried at room temperature using (a) Tween 85 and (b) Span 80.

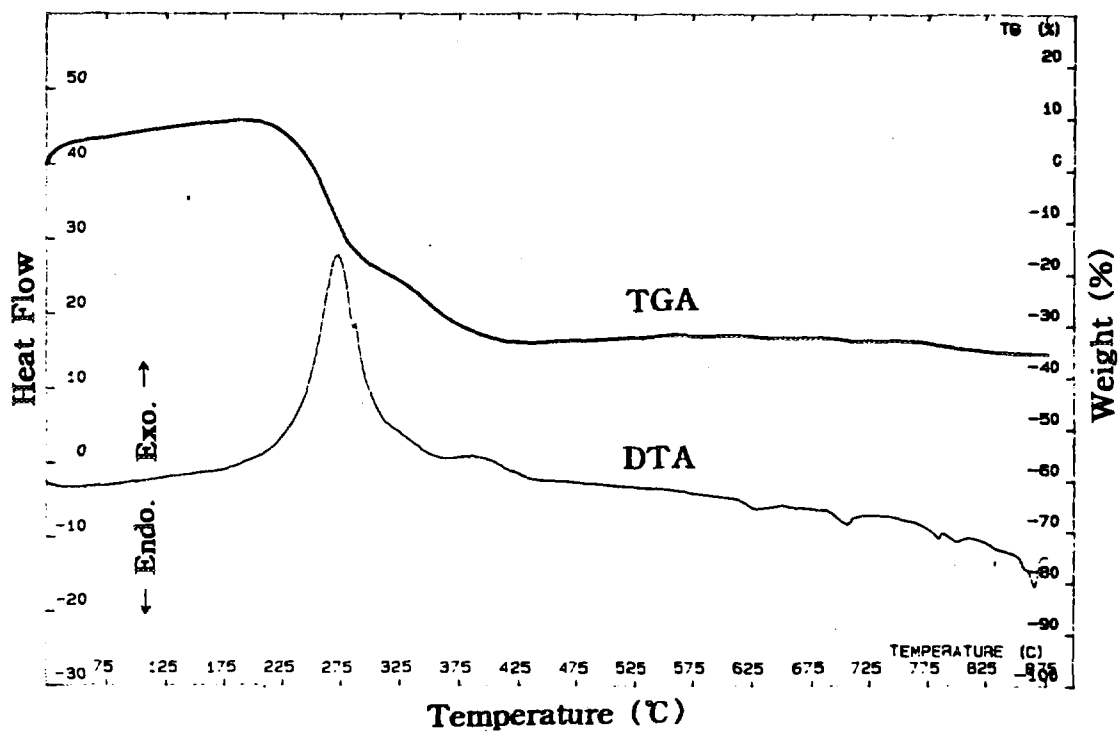


Fig. 3-42. TG/DTA curves for BSCCO powder dried at room temperature using Tween 85 surfactant.

되어 있는 잔존석유, 계면활성제등과 같은 유기물들의 연소에 의한 큰 발열 피크가 관찰되었으며 870℃ 에서의 melting 이전에 여러가지의 피크가 관찰되었다. 400℃ 부근에서의 발열반응은 2201상 형성에 의한 반응으로 생각되며 625℃ 와 710℃ 부근에서의 흡열반응들은 질산염의 열분해에 의한 것으로 판단된다. 또한 780℃ 와 810℃ 부근에서의 흡열반응은 2212상 형성에 의한 것으로 생각할 수 있다. 이러한 결과는 TGA 곡선에서도 알 수 있는 바와 같이 무게감소에 의한 정량분석으로도 확인할 수가 있다. TGA 곡선에서 270℃ 부근에서의 전체적으로 30 % 정도의 급격한 무게감소는 물리적, 화학적으로 흡착되어 있는 유기물들의 증발 연소에 의한 것으로 사료된다.

#### (나) 열처리 특성

Fig. 3-43 은 500℃ 에서 5시간 동안 건조를 실시한 후에 각 온도별로 공기중에서 24시간 하소한 분말의 XRD pattern 분석결과이다. 730℃ 에서는 2201의 저온상을 비롯하여  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 를 비롯한 같은 여러가지 중간생성물들의 상들을 확인할 수 있었다. 그러나 점차 온도가 높아질수록 2201상이 점차 줄어들면서 2212상의 출현이 뚜렷하게 성장되었으며 810℃ 의 경우에는 안정된 2212상의 생성을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서의 하소조건은 810℃에서 24시간동안 공기분위기하에서 한번 열처리하는것으로 정하였으며 이렇게 얻어진 분말을 가지고 지름 1cm의 원판형 시편을 성형하였다. 최적의 소결조건을 결정하기 위하여 여러 온도범위와 Ar 분위기하에서 산소분압 변화를 실시하여본 결과 840℃ 소결 온도에서 산소분압을 1/13 atm. 으로 소결하였을 때 최적 소결조건을 얻을 수 있었다. 이러한 소결조건 하에서 열처리 시간에 따른 시편의 XRD pattern 분석 결과는 Fig. 3-44와 같다. 전체적으로 열처리시간에 관계없이 2223 고온상이 주된상이었으며 열처리시간이 길어질수록 점차 2212상은 소멸되어 48시간 이상의 열처리 시편에서는 거의 단일상의 2223상만의 소결체를 얻을 수 있었다. 일반적으로 고상법으로 합성시킨 초전도체의 경우 2223 고온상을 얻기 위해서는 같은 온도에서 150시간 이상 열처리를 해야만 순수한 단일고온상을 얻을 수 있다고 알려져 왔다. 그러나

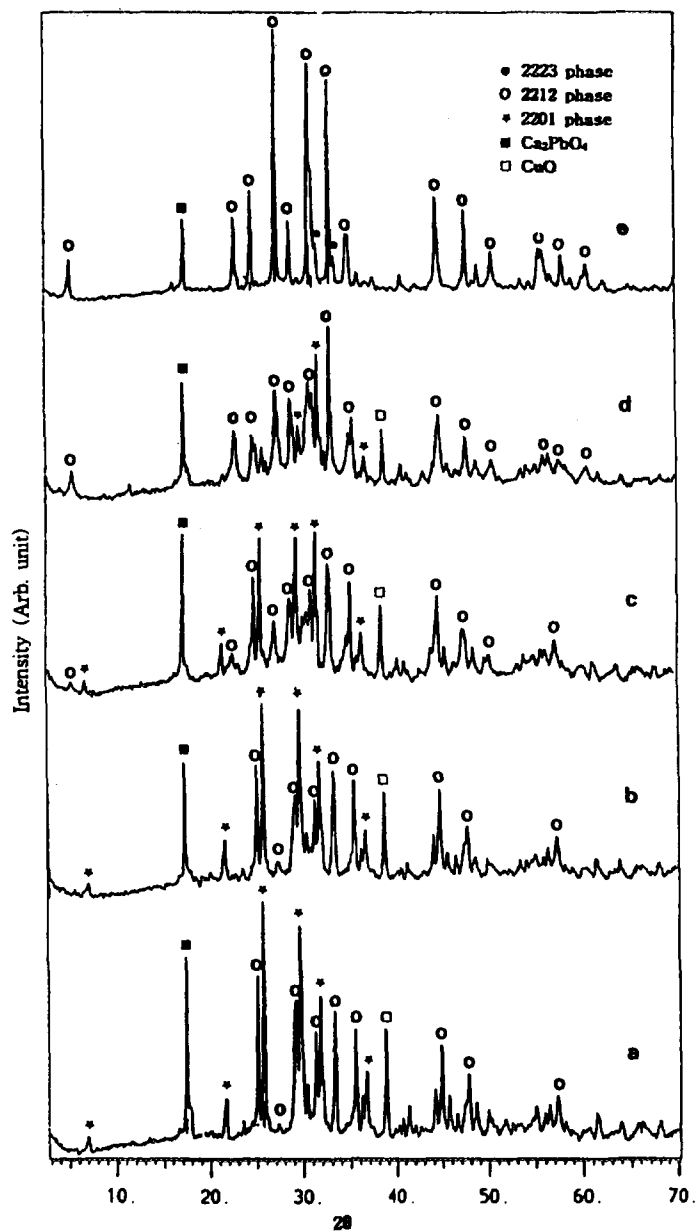


Fig. 3-43. XRD patterns of the BSCCO powders calcined at various temperatures for 24 h in air. (a) 730°C, (b) 750°C, (c) 770°C, (d) 790°C, and (e) 810°C.

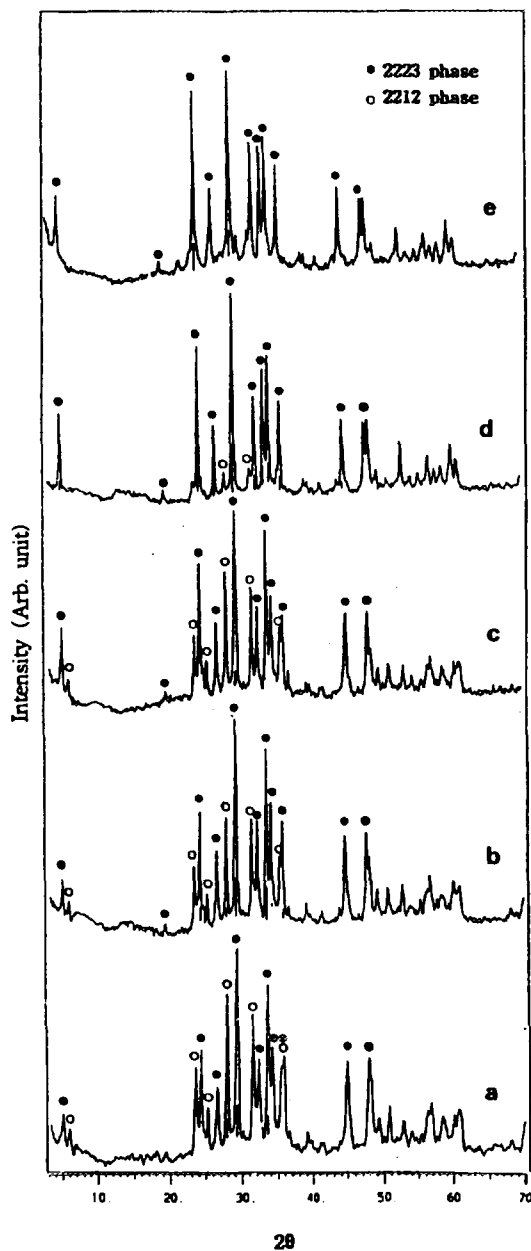


Fig. 3-44. XRD patterns of the sintered BSCCO specimens with various holding time at 840°C in 1/13 oxygen partial pressure. (a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 72 h, and (e) 100 h.



nitrate 출발물질의 액상법에 의해 합성된 경우 원자단위의 균일한 혼합이 이루어지고 nitrate 분해온도가 carbonate에서보다 낮은 온도인 600-700℃ 온도범위에서 일어나기때문에 다른 조성들과 쉽게 반응할 수 있어 짧은 시간에 고온상이 생성될 수 있었던 것으로 판단된다. 840℃ 72시간 열처리 시편의 경우  $I_{h(0010)}/(I_{h(0010)}+I_{l(008)})$  ( $I_h$  : 2223 phase,  $I_l$  : 2212 phase)식에 의해 강도를 계산한 결과 98%이상의 고온상(2223)을 얻을 수 있었다. 이는 각소결체의 온도변화에 따른 저항값에 의한 임계온도 측정 결과인 Fig. 3-45 에서도 잘 일치하고 있다. 12시간, 24시간, 48시간의 소결 시편에서는 임계온도 곡선에서 긴 tail 부분이 점차 줄어들면서 임계온도가 점차 높아지는 경향을 뚜렷히 볼 수 있었고 72시간 및 100시간 열처리시편에서는 tail이 없이 108 K 에서 zero 저항이 되었다. 따라서 기존의 고상으로 제조한 원료분말을 사용하는 것보다 낮은 소결온도와 짧은 열처리 시간으로 고온상을 합성시킬 수가 있었다. 그러나 Fig. 3-45에서 보는바와 같이 임계온도 변화의 측정만으로는 2212상과 2223상의 상대 생성분포를 결정할 수는 없다. 상당량의 2212 저온상을 포함하고 있어도 온도에 따른 저항의 변화를 측정하여보면 임계온도는 고온상에 대한 임계온도를 나타낸다고 알려지고 있다. Fig. 3-46은 이를 확인하기 위하여 840℃에서 48시간과 100시간동안 소결한 시편의 c축에 평행하게 10 gauss의 자기장을 걸어준 후 온도에 따른 field cooling과 zero field cooling상태에서 자화율의 변화를 측정한 결과이다. 자화곡선이 108K 부근에서 급격하게 변화되면서 고온상의 Meissner effect에 의한 초전도성이 나타남을 관찰할 수가 있었으나 80K 부근에서의 완만한 자화곡선의 변화가 있는 것으로 보아 저온상이 어느 정도 남아 있는 것으로 판단되었다. 즉 고온상에 의한 임계온도 이하의 영역에서 비교적 넓은 전이폭을 나타내고 있는 것으로 보아 XRD 회절에 의해서는 확인할 수 없는 미약한 정도의 2212 저온상과 불순물상이 존재하는 것으로 추측된다. 즉 완전한 100%의 고온상의 합성을 위한 열처리 조건에 대한 연구가 더 수행될 예정이다.

## (6) 결론

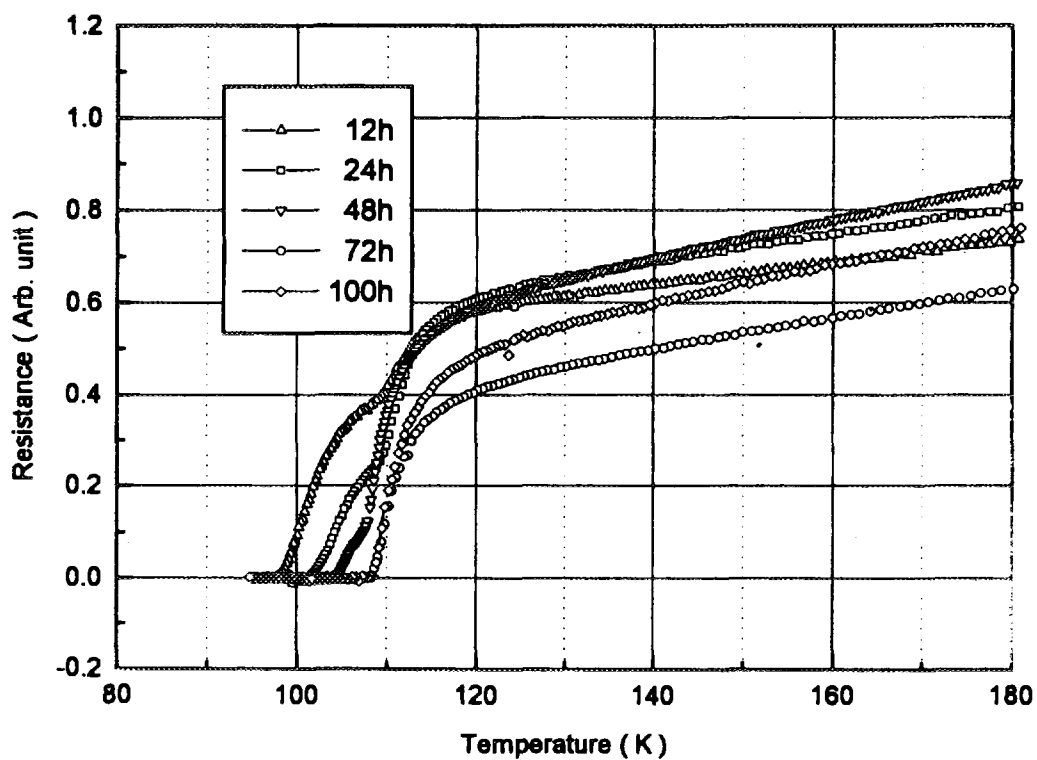


Fig. 3-45. Resistance-temperature curves for sintered specimen with various holding time at 840°C in 1/13 oxygen partial pressure.

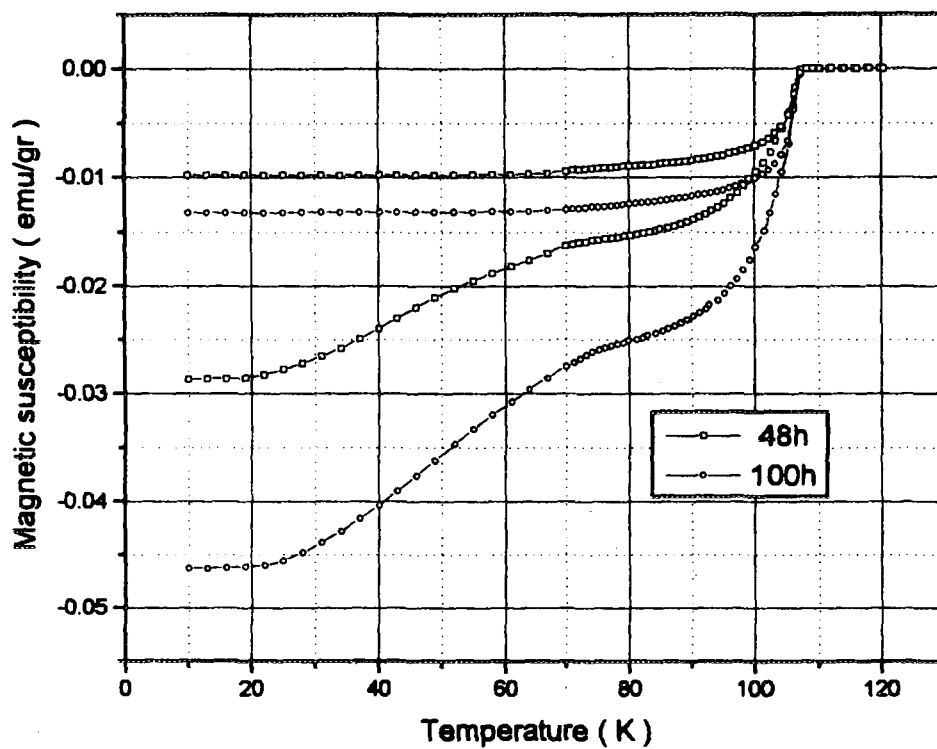


Fig. 3-46. Magnetic susceptibility-temperature curves for sintered specimen with various holding time at 840°C in 1/13 oxygen partial pressure.

Emulsion drying method 방법에 의하여 고온상을 지니는 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체 분말을 합성하였다. 이때의 최적 emulsion을 제조하기 위해 사용된 surfactant에 대한 oil과 aqueous solution의 제조공정 부피비와, 시간변화에 따라 분리가 발생하지 않는 emulsion 제조조건등의 제반 변수를 확립하였다. 얻어진 분말의 평균분말 크기는  $1\mu\text{m}$  이하의 구형 입자였으며 좁은 입도분포를 나타내었다. 이렇게 합성된 분말의 최적 하소조건과 소결조건을 결정하였으며 열처리 결과  $840^{\circ}\text{C}$  소결온도와  $1/13\text{ atm.}$  산소분압하에서 50시간이상 소결함으로써 고온상을 얻을 수 있었고 이때의 임계온도는  $108\text{ K}$ 를 나타내었다.

#### 사. 기계적 분쇄에 의한 초미립 BSCCO 분말의 제조

##### (1) 서 론

Bi 계 초전도 선재가 발견된 이후 높은 임계온도 ( $T_c$ ) 와 임계 전류 밀도 ( $J_c$ ) 를 갖는 선재에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다 [2,73]. 이러한 고온초전도 산화물 선재는 고자장의 자석, 송전선, current lead, busbar 및 변압기, 초전도 한류기 등 매우 다양한 응용 분야를 갖고 있다. 그러나 현재까지 보고되고 있는 Ag/Bi-2223 계 초전도 선재의 임계 전류 밀도 결과들은 실제 산업체에서의 응용에 요구되는 값에 미치지 못하는 결과를 보여주고 있다. 그러나 단결정 Bi-2223 박막의 경우  $3 \times 10^6\text{ A/cm}^2$  정도의 임계 전류 밀도가 보고된 바 있으며 [74] 선재의 가장자리 또는 은과의 계면에서의 임계 전류 밀도가 선재의 중심부에 비해 2-3배 높은 결과도 보고되고 있다 [5,13,75]. Grasso 등은 [75] 선재를 가장자리부터 중심부까지 차례로 절단하여  $J_c$ 를 측정한 결과 중심부에서는  $18,000\text{ A/cm}^2$ , 가장자리에서는  $46,000\text{ A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 나타내었다. 이들은 압연 공정중 선재의 가장자리에 더 많은 압축응력이 가해지고 이차상의 양이 중심부에 비해 더 적기 때문인 것으로 해석하였다. Larbalestier 등은 [5] 은과의 계면에 가까운 쪽에서 2223 상으로의 전이가 더 완전하게 일어나고 2223 입자의 배향성이 우수하여 선재 가장자리

의  $J_c$  가 평균값에 비해 5배 이상 높다는 결과를 보고한 바 있다. 또한 Lelovic 등은 [13] 선재를 두께별로 절단하여  $J_c$ 를 측정한 결과 계면 쪽으로부터 약  $10\ \mu\text{m}$  두께의 얇은 초전도 층에서  $1.1 \times 10^5\ \text{A/cm}^2$ 의 매우 높은  $J_c$ 를 나타내었다. 이러한 결과들은 선재의 미세구조를 잘 조절함으로써 현재까지 보고된 것보다 높은 임계 전류 밀도를 갖는 선재를 제조할 수 있음을 의미한다. 선재의 임계 전류 밀도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서는 2223 상의 순도와 texture, 2223 입자간의 연결성(connectivity), 이차성의 양과 크기 등을 들 수 있는데 이러한 미세구조적인 인자들은 분말에서 열처리, 가공 공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들에 의해 복합적으로 영향받게 된다 [73]. 특히 공정 초기 단계의 초전도 분말의 조성과 순도 및 화학적 균일성, 분말의 충전 밀도, 입도 및 입도 분포 등은 Bi-2223 선재의 최종 임계 전류 밀도 특성을 좌우하는 결정적인 요소로 알려져 왔다.

본 연구에서는 하소 분말을 planetary ball mill을 이용하여 분쇄하고 분말의 크기 감소가 선재의 초전도상 변화 양상과 미세구조, 전기적 성질에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다. 일반적으로 분말의 크기가 작아지면 열처리 공정시 물질의 확산속도가 증가되고 초가소성 변형에 의해 선재의 물성 향상을 기대할 수 있다 [49]. 따라서 균일하고도 높은 성형밀도를 지니는 하소 분말을 은 튜브에 충전시키기 위해서는 하소 분말을 미세하게 하여 충전시킬 필요가 있다. 또한 이렇게 함으로써 선재의 전기적 성질에 악영향을 미치는 이차상의 크기를 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 2223 입자의 배향성을 증진시킬 수 있으며 반응성의 향상에 의해 2223상으로의 전이가 빠르게 일어날 수 있을 것으로 예상된다.

## (2) 실험 방법

선재의 최종조성이  $\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.03}\text{O}_y$ 가 되도록  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  등의 산화물 및 탄산화물 분말을 칭량 후 혼합하였다. 분말의 혼합은 에탄올을 매질로 하여  $\text{ZrO}_2$  ball로 24 시간 동안 행하였다. 혼합된 분말을 건조 후  $700^\circ\text{C}$ 에서 12 시간,  $800^\circ\text{C}$ 에서 8 시간,  $820^\circ\text{C}$ 에서 8 시간 동안 3단계 하소를 행하였으며 이 때 각 하소

공정 후 1 시간 동안 grinder 를 사용하여 혼합 및 분쇄를 실시하였다. 이렇게 얻어진 하소 분말을 planetary ball mill 을 이용하여 0-48 시간 동안 분쇄를 행하였다. 분쇄는 에탄올을 매질로 하고 직경 2 mm 의  $ZrO_2$  ball 을 사용하였다. 분쇄 전후의 결정상의 변화를 X-선 회절 분석으로 관찰하였으며 입자 크기의 변화를 입도 분석기 및 주사 전자 현미경 또는 투과 전자 현미경으로 관찰하였다. 또 분쇄후 분말은 738℃, 6 torr 의 산소 분위기 하에서 degassing 처리를 행함으로써 carbon 오염을 최소화하였다.

얻어진 분말을 외경 6.4 mm 내경 4.2 mm 인 은 튜브에 장입하여 인발 및 압연을 행하였다. 은 튜브는 초전도 core 의 불균일한 계면 (sausaging effect)을 방지하고자 대략 10% 내의 감소 범위에서 선재의 직경이 1 mm 가 될 때까지 인발하였다. 압연은 인발 시와 동일하게 감소율을 대략 두께 10% 범위 내에서 행하였다. 이렇게 제조된 최종 tape 의 두께는 180  $\mu m$ , 넓이는 2 mm 였다. 이 선재를 840℃ 공기 중에서 50-200 시간 동안 열처리를 실시하였고 전기적 특성은 standard four point probe 방법에 의해 측정하였다. 또한 열처리 후의 tape 의 초전도상의 변화를 XRD 를 통해 관찰하였으며 2223 상의 분율을 다음 식에 의해 계산하였다 [76].

$$Volume\ fraction\ of\ 2223\ (\%) = \frac{I_{H0010}}{I_{L008} + I_{H0010}} \times 100 \quad (3-1)$$

여기서  $I_{L008}$  은 2212 상의 (008) 면에 대한 X-선 회절 강도,  $I_{H0010}$  은 2223 상의 (0010) 면에 대한 X-선 회절강도를 의미한다.

### (3) 결과 및 고찰

하소후 분말의 주된 결정상은 Fig. 3-47(A) 에서 보는 바와 같이 2212 상이 주상이었고  $Ca_2PbO_4$  및 CuO 등이 이차상으로 존재하는 평균 입자 크기가 약 5.5  $\mu m$  인 분말이었다. 분쇄 시간이 증가됨에 따라 결정상들의 변화가 나타나는데 {001} 면에 해당되는 결정방위들이 다른 면에 비해 빠르게 X-선 회절 강도가 감소함을 알 수 있다. 이는 Bi 계의 결정구조상의 특징에 기인하는 것으로 Bi-O 층과 다른 Bi-O 층간의 결

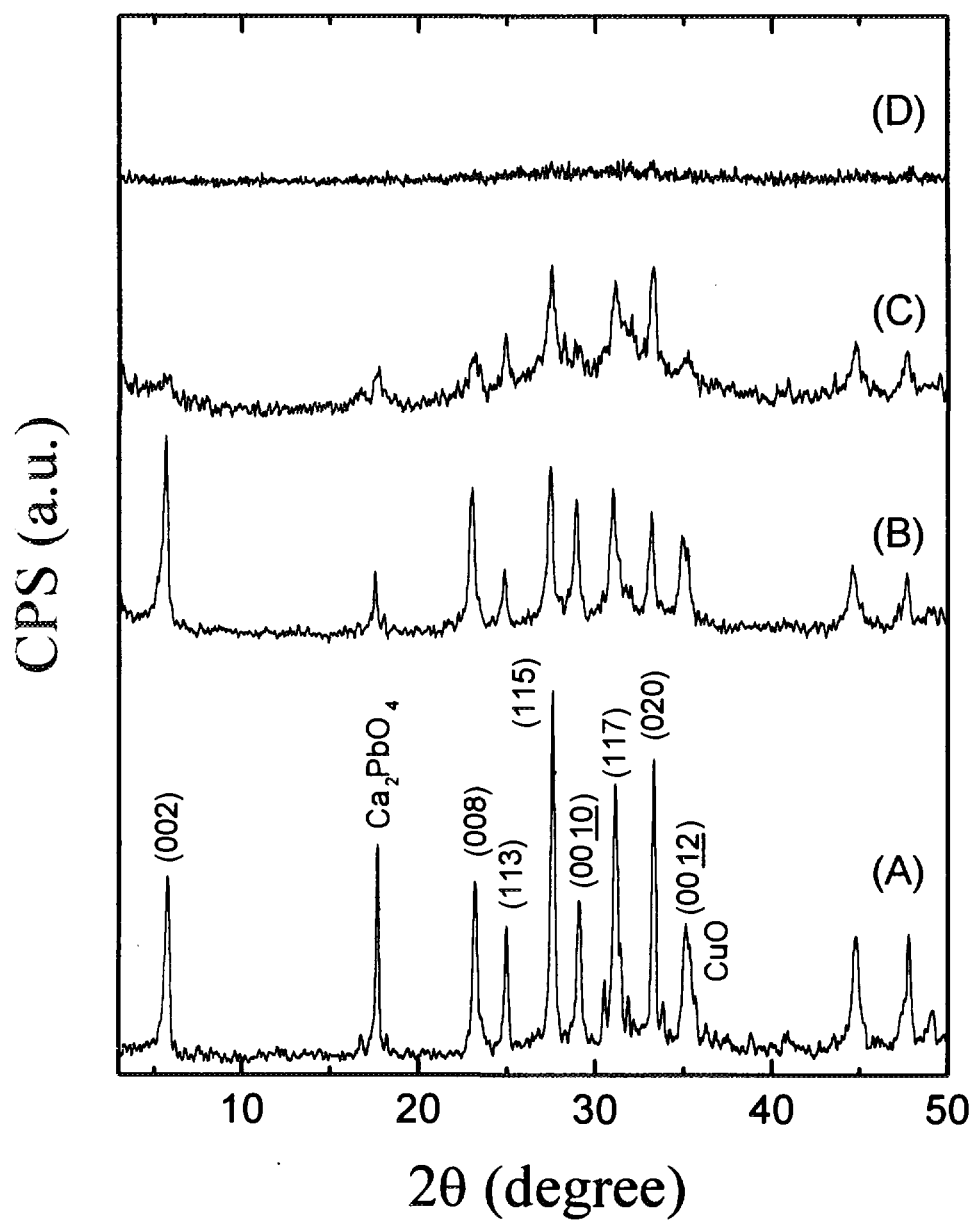


Fig. 3-47. XRD patterns of as-calcined (A), 8 h (B), 24 h (C), and 48 h (D) milled powders.

합이 약한 van der Waals 결합으로 이루어져 있어 {001} 면을 따라 쉽게 파괴가 일어나기 때문이다 [77]. 분쇄 시간이 48 시간까지 증가되면 대부분의 상들이 비정질화함을 Fig. 3-47(D)로부터 알 수 있다. Fig. 3-48은 48 시간 동안 분쇄한 분말을 투과 전자 현미경으로 관찰한 미세구조와 회절 패턴을 나타낸 것이다. 분쇄 후의 분말은 100 nm 이하의 미세한 입자들이 응집되어 있는 모양을 보이고 있으며 Fig. 3-48(B)의 회절 패턴으로부터 대부분 비정질상인 것으로 여겨지나 환 모양의 회절선이 나타나는 것으로 보아 극히 미세한 결정질 입자가 잔존하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3-49는 분쇄시간에 따른 하소 분말의 입자 크기 변화를 나타낸 것으로 16 시간 분쇄했을 경우 입자 크기가  $5.5 \mu\text{m}$ 에서  $1.8 \mu\text{m}$ 으로 크게 감소하였으며 이보다 분쇄 시간을 증가시켰을 경우 입자 크기는 큰 변화를 보이지 않았다. Fig. 3-50은 하소 후의 분말과 24 시간 분쇄한 분말의 미세구조를 나타낸 것이다. 하소 후의 분말은 입자의 크기가 1-10  $\mu\text{m}$ 로서 넓은 입도 분포를 보이고 있으나 분쇄한 후의 분말은 큰 입자들이 대부분 분쇄되어 1  $\mu\text{m}$  내외의 응집된 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있다.

일반적으로 유기 용매를 통한 분쇄는 carbon의 오염 증가를 가져와 고온상으로의 상전이를 방해하여 선재의 전기적 특성에 악영향을 준다 [78]. Seibt 등은 [79] Auger electron spectroscopy 분석을 통해 carbon이 2223 입자의 입계에 편석되어 선재의 입계 전류 밀도를 크게 감소시킨다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 carbon의 오염을 최소화하기 위해 감압하의 산소 분위기에서 하소 및 분쇄 후의 분말에 대해 degassing 처리를 행하였는데 그 결과 분쇄 시간에 관계없이 carbon의 양을 200 ppm 내외로 조절할 수 있었다.

분쇄후의 분말을 degassing 처리하고 은 튜브에 채워 최종 두께가 180  $\mu\text{m}$ 인 선재를 제조하였다. Fig. 3-51은 선재를 840°C에서 50-200 시간 동안 열처리한 후의 Jc 결과를 나타낸 것이다. 분쇄 시간이 증가될수록, 즉 분말이 미세해질수록 높은 Jc를 나타내는데 분쇄를 16 시간 이상 과다하게 행할 경우 Jc 값이 다시 감소함을 알 수 있다. 적절한 분쇄



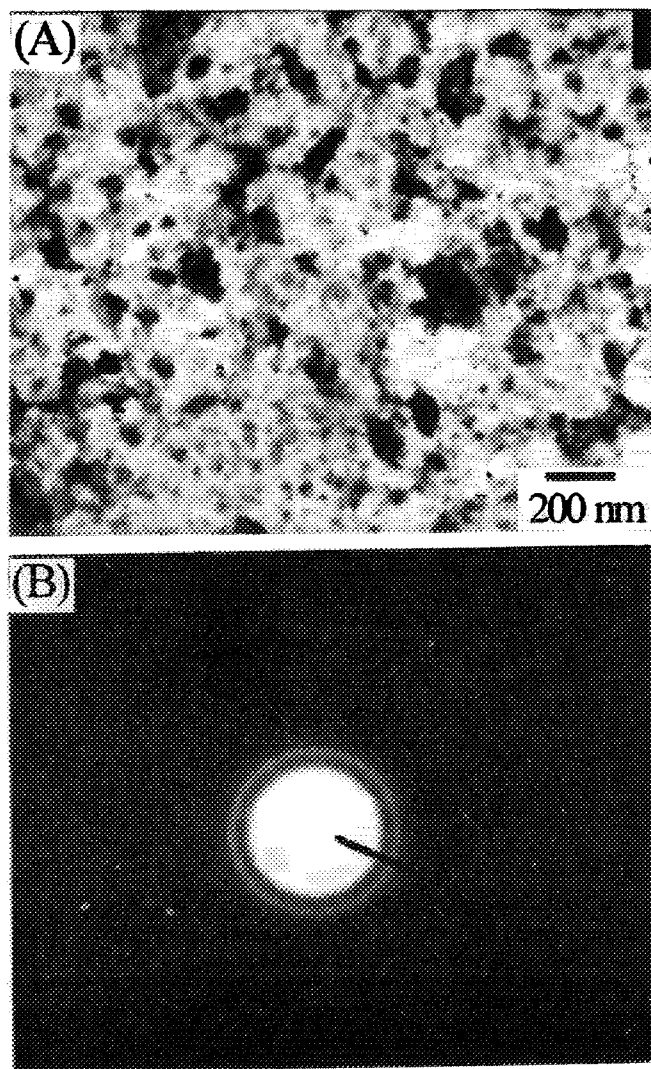


Fig. 3-48. TEM micrograph (A) and diffraction pattern (B) of 48 h milled powder.

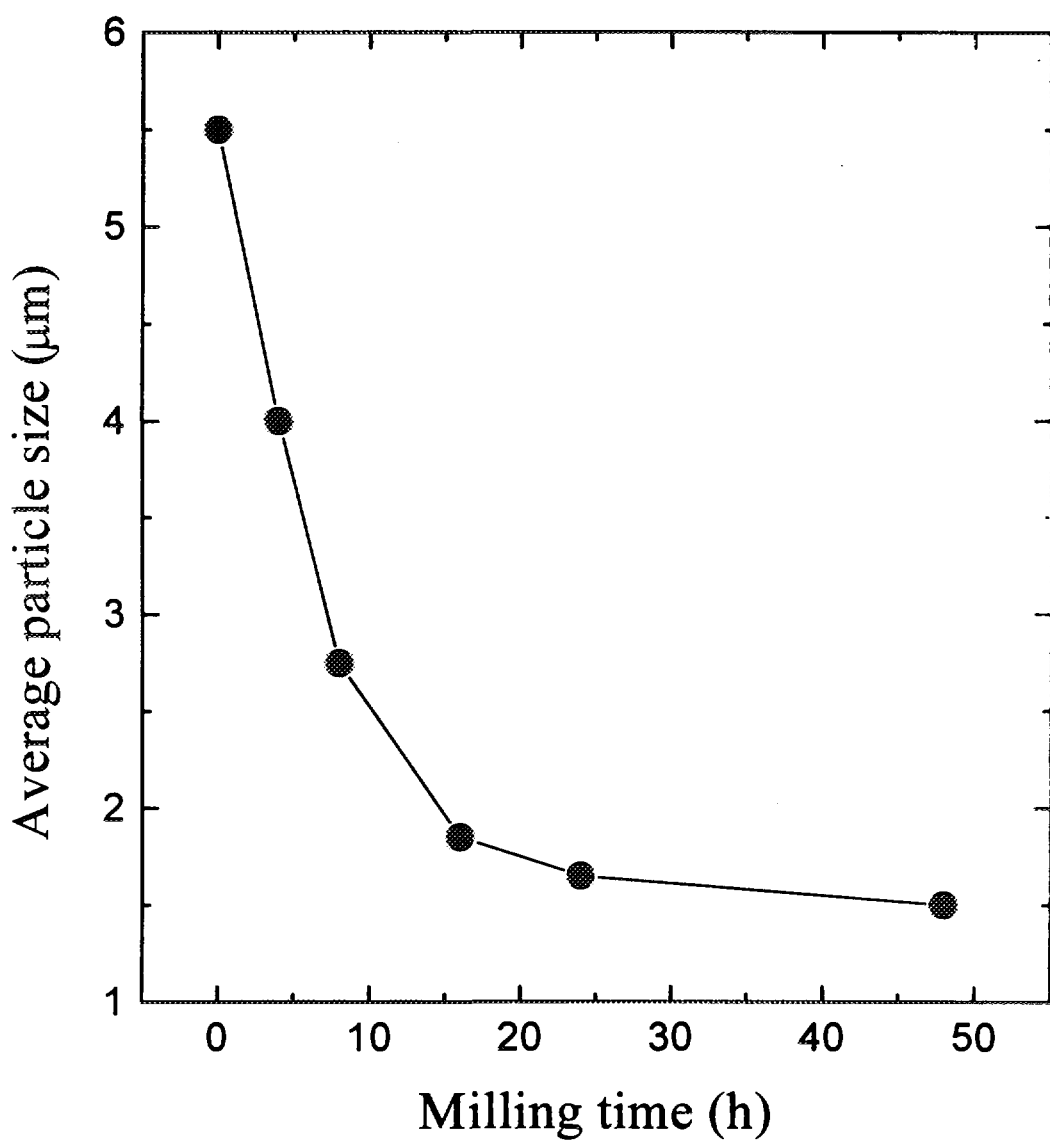


Fig. 3-49. Average particle size of BSCCO powder as a function of milling time.

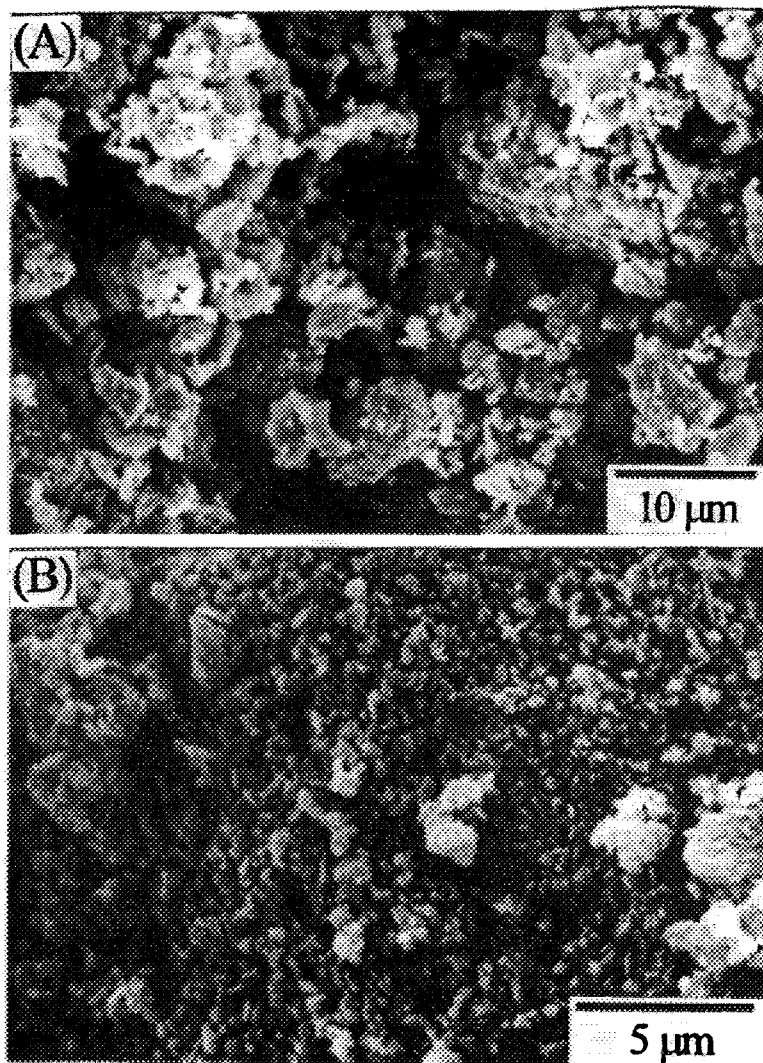


Fig. 3-50. SEM micrographs of as-calcined (A) and 24 h milled (B) powders.

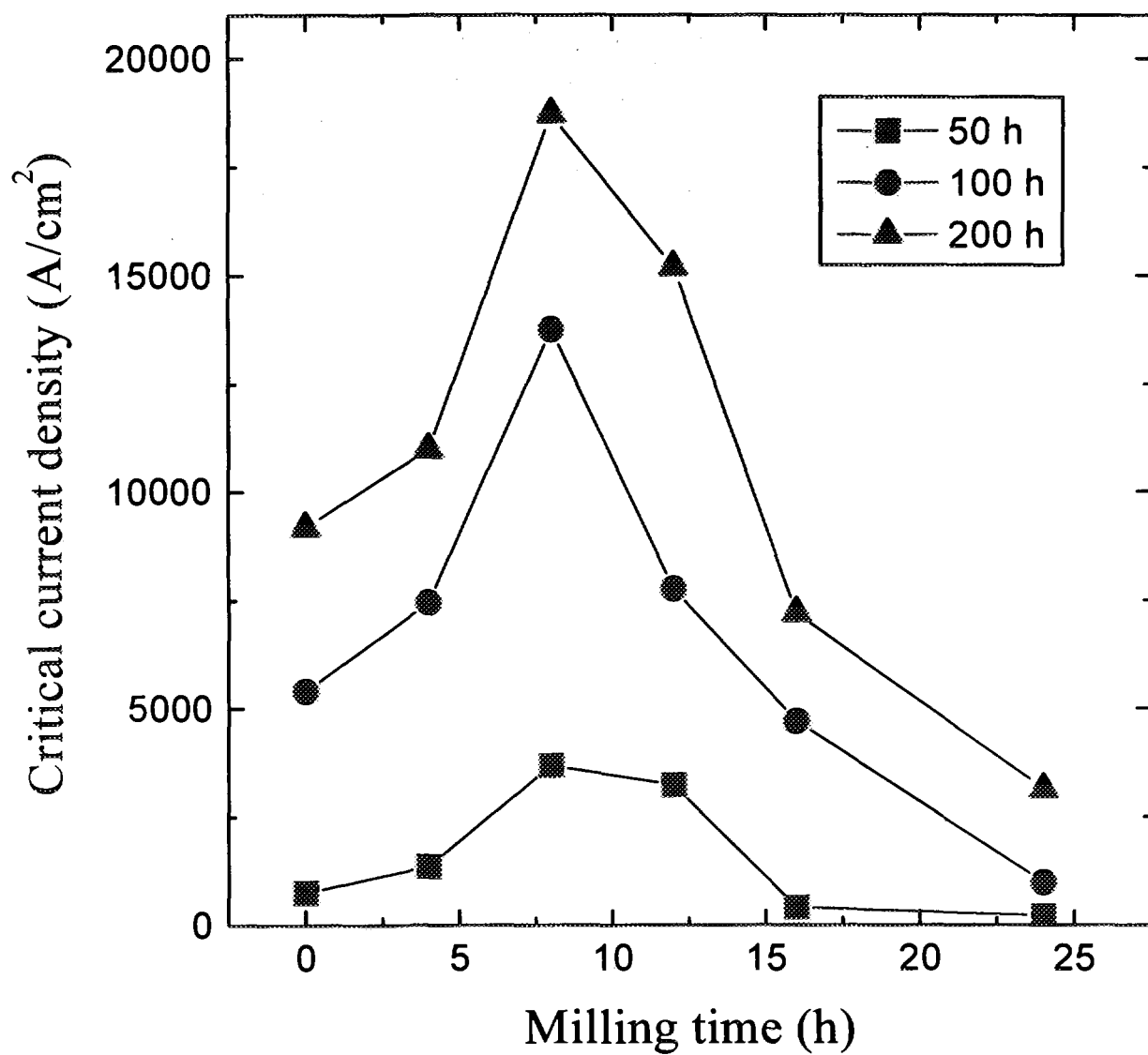


Fig. 3-51. Critical current density of Ag/Bi-2223 tapes as a function of milling time.

조건에서 선재의  $J_c$  가 증가하는 것은 입자 크기 감소에 따른 상전이 속도의 증가와 미세구조에서 그 원인을 찾을 수 있다. Fig. 3-52 는 열처리 전후의 선재의 미세구조를 나타낸 것이다. 하소후 분쇄를 행하지 않은 분말로 선재를 제조한 경우 열처리 전 (Fig. 3-52(A)) 에는  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ , 열처리 후 (Fig. 3-52(C)) 에는  $20\text{--}30\ \mu\text{m}$  의 크기를 갖는 이차상들이 존재한다. 반면 8 시간 동안 분쇄를 행한 경우에는 이차상들의 크기가  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$  정도로 매우 균일하게 분포되어 있으며 열처리 후에도 이차상의 크기가 모두  $10\ \mu\text{m}$  이하로 균일하게 분포되어 있는 미세구조를 보인다. 일반적으로 이러한 이차상은 열처리 온도에서 액상을 형성함으로써 2223 상으로의 상전이를 촉진시키는 것으로 알려져 있는데 입자 크기가 큰 이차상의 존재는 물질이동에 필요한 확산거리를 증가시키는 결과를 가져오고 액상 형성이 용이하게 이루어지지 못함으로서 상전이를 방해한다. 또한 이차상 주변에서 2223 상의 texturing을 방해하여 2223 입자간의 연결성을 떨어뜨림으로서 전기적 성질에 악영향을 미칠 것으로 여겨진다 [49,51]. 또한 이차상의 불균일한 존재는 조성의 국부적인 불균일을 초래하여 고온상으로의 전이가 열역학적으로 불가능한 영역이 국부적으로 형성될 수 있다. 뿐만 아니라 Sato 등은 [49] 이차상의 크기가 미세할 경우 선재의 기계적 가공 공정중 형성될 수 있는 균열을 억제할 수 있고 2223 상의 입성장을 증진시키며 입계간에 결합이 잘 이루어질 수 있을 것으로 예상하였다.

Fig. 3-53 은  $840^\circ\text{C}$ 에서 50-200 시간 동안 열처리한 선재에서 2223 상의 분율을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 2223 상의 분율은 식 (1)을 통해 계산하였다. 12 시간까지 분쇄한 분말의 경우에는 2223 상의 분율이 증가하는 경향을 보이지만 이보다 분쇄시간이 길 경우에는 분쇄를 하지 않은 분말로 제조한 선재보다 오히려 많은 양의 2212 상이 존재한다. 이와 같이 과다한 분쇄를 행할 경우 2223 상의 분율과  $J_c$  가 오히려 감소하는 결과는 Fig. 3-47에서 나타낸 바 있듯이 분쇄 시간이 길 경우 야기되는 분말의 비정질화에 의한 것으로 해석할 수 있다. Kanai 등의 [77] 보고에 따르면 분말의 분쇄 과정에서 분말에 너무 많은 응력이 가해질 경우 고온상으로의 전이가 억제되며 실제로 본 연구에서도 분쇄 시간이

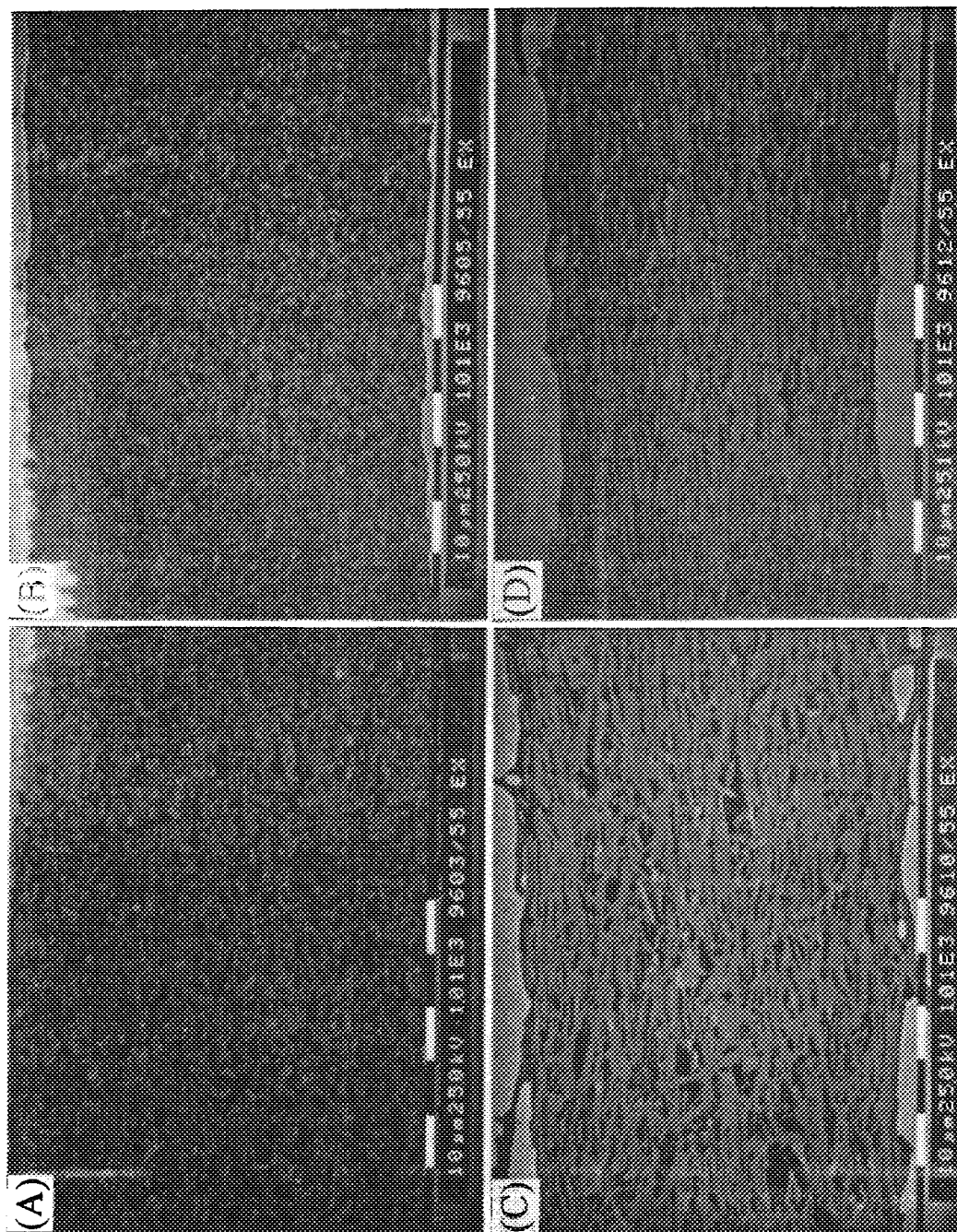


Fig. 3-52. Backscattered electron micrographs of longitudinal cross-sections of Ag/Bi 2223 tapes before ((A)) and after ((C)), ((D)) sintering at 830°C (by 30 min) and after 500°C steps ((A)) and ((C)); as-calined ((B)) and ((D)) respectively.

**POOR QUALITY  
ORIGINAL**

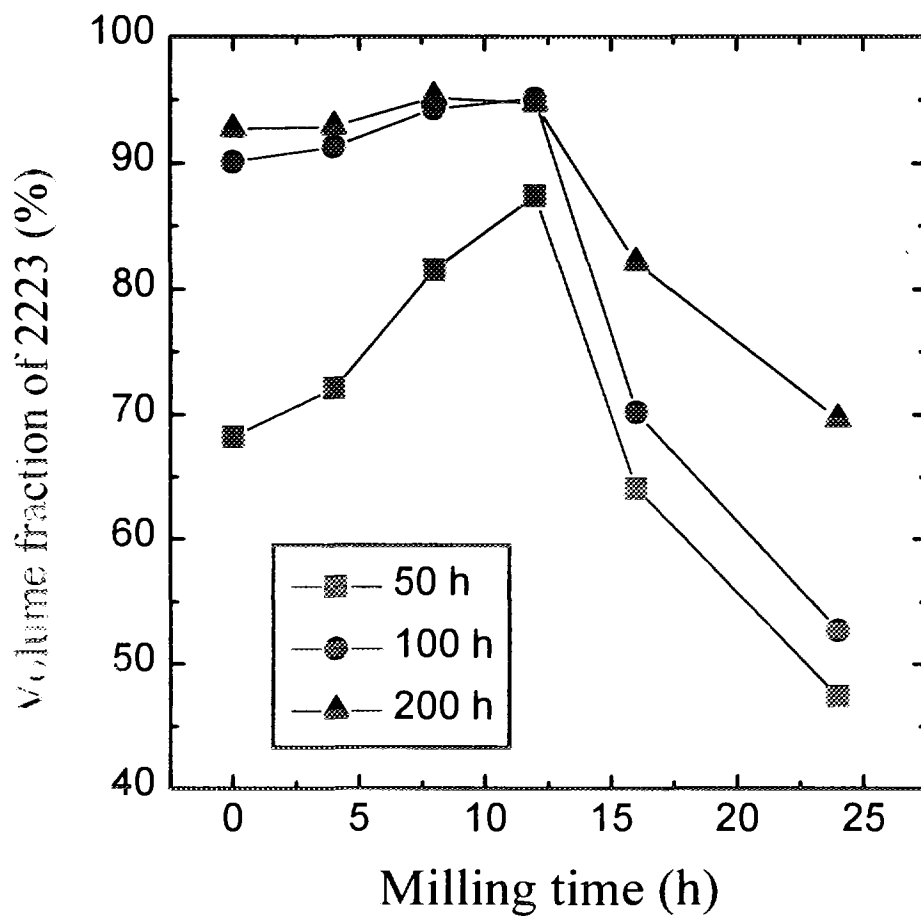


Fig. 3-53. Volume fraction of 2223 phase in Ag/Bi-2223 tapes as a function of milling time.

너무 길 경우 2212 상이 비교적 많이 잔존함을 확인하였다.

Fig. 3-54 는 하소 직후의 분말과 24 시간 동안 분쇄한 후의 분말에 대한 열시차 분석(DTA) 결과를 나타낸 것이다. 하소만 행한 분말의 경우 850℃ 까지 아무런 반응도 존재하지 않으며 868℃ 와 881℃에서 흡열 반응을 나타내고 있는데 이는 각각 액상의 형성과 2212 상의 용융에 기인하는 것이다. 반면 24 시간 동안 분쇄하여 분말의 비정질화가 많이 진행된 경우에는 400℃ 부근에서 넓은 발열 peak를 나타내고 있다. 이 peak가 어떤 반응에 의한 것인지 조사하기 위해 두 분말의 400℃에서 5 시간 동안 열처리한 후 X-선 회절분석을 행하였다. Fig. 3-55 는 그 결과를 나타낸 것으로 분쇄를 행하지 않은 분말은 열처리 전후에 상의 변화를 관찰할 수 없으나 24 시간 동안 분쇄를 행한 분말은 열처리 과정에서 2201 과 이차상으로 분해가 일어남을 알 수 있다. 이러한 상의 분해가 Fig. 3-54(B)의 DTA 분석 결과에서 나타난 흡열 반응에 해당하는 것이다. Wong-Ng 등은 [81] BSCCO 조성의 유리에서 온도에 따른 결정화 과정을 조사한 바 있는데 400℃에서 열처리한 경우 유리로부터 2201, CaO, Cu<sub>2</sub>O 상들이 석출됨을 보고하였다. 이들의 DTA 분석 결과와 본 연구의 DTA 분석 결과는 비슷한 양상을 보이는데 이로부터 분쇄에 의해 결정 구조가 심하게 변형된 분말은 비정질상인 유리와 비슷한 열처리 거동을 보임을 알 수 있다. Finnemore 등은 [82] 650℃ 이하의 낮은 온도에서 2212 상은 준안정상(metastable)이며 2201 상이 안정한 상임을 보고한 바 있는데 이로부터 비정질화된 분말의 2201과 이차상으로 분해되는 것은 열역학적으로 안정한 반응임을 알 수 있다. 분쇄를 16 시간 이상 행한 분말은 심하게 변형되어 결정 격자가 무질서한 구조를 보이기 때문에 낮은 온도에서 열처리할 경우 2201 상과 같은 안정한 상으로 쉽게 분해가 일어날 수 있는 반면 결정성을 유지하고 있는 분말의 경우에는 이러한 반응이 속도론적인 제한을 받는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 분쇄를 오랫동안 행한 분말의 경우 2201 과 이차상으로의 분해에 의한 상편석이 발생하여 2223 상으로의 전이가 억제되며 결과적으로 Jc 의 감소를 가져온 것으로 생각된다.

초전도 분말의 비정질화에 의한 선재 특성의 저하는 초기 분말에서



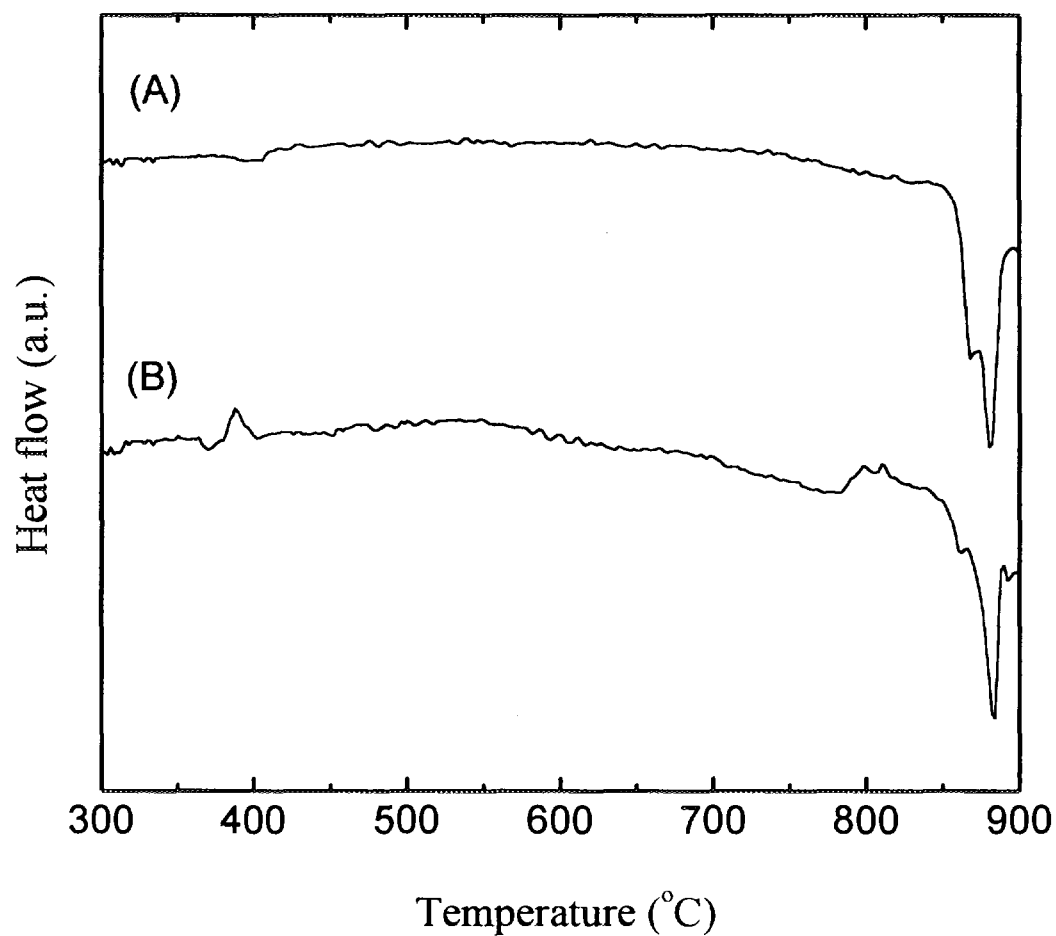


Fig. 3-54. DTA curves of as-calcined (A) and 24 h milled (B) powders.

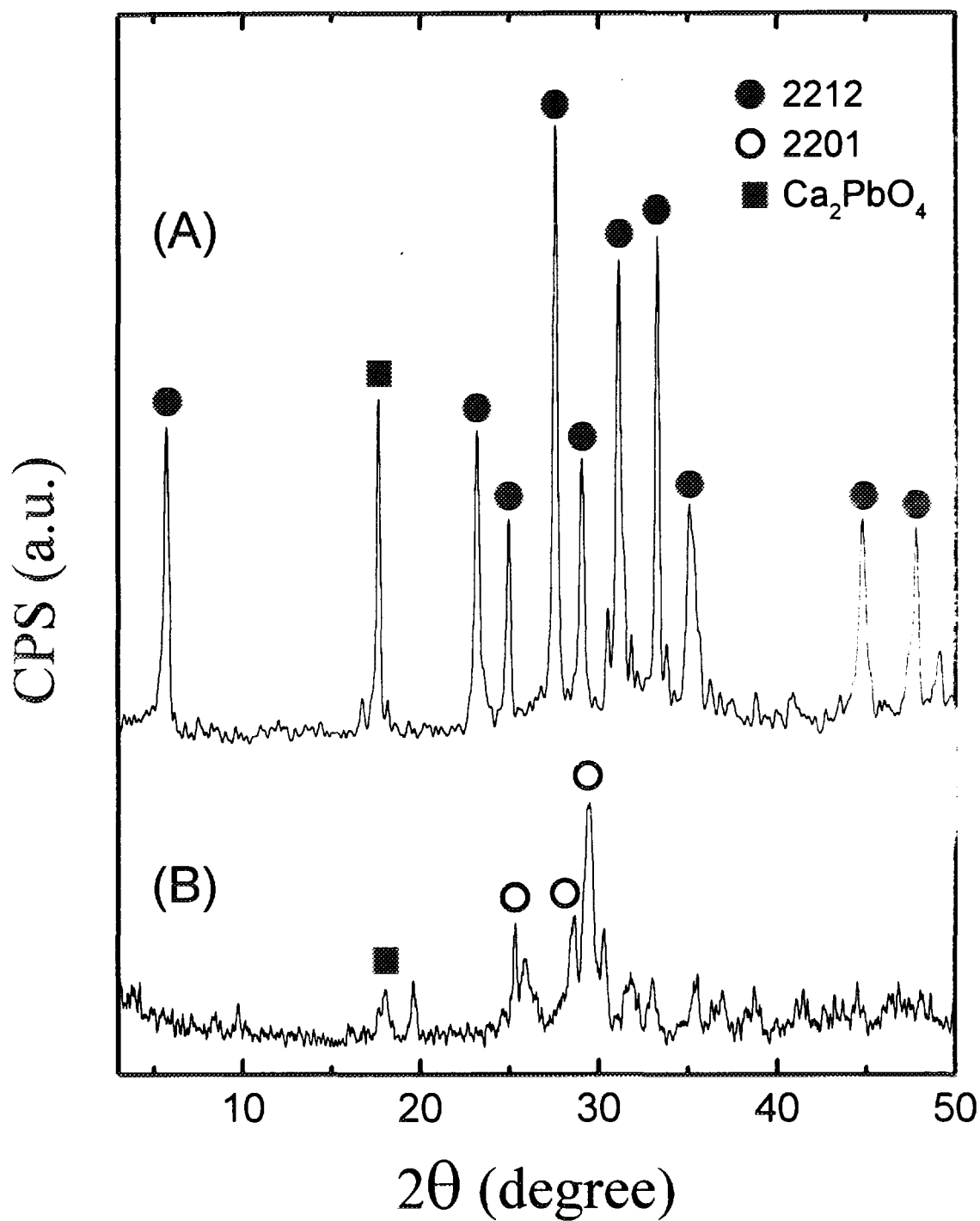


Fig. 3-55. XRD patterns of as-calcined (A) and 24 h milled (B) powders after annealing at 400°C for 5 h.

뿐만 아니라 선재의 기계적 가공 공정 중에도 나타날 수 있는 것으로 보고된 바 있는데 Hu 등은 [80] 선재의 압연시 너무 많은 변형이 가해질 경우 선재 특성이 저하된다고 하였다. 일반적으로 선재의 열처리 전에 주요상으로 존재하는 2212 상의 배향성은 열처리 후의 2223 상의 배향성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 압연 공정중의 과도한 변형은 2212 상의 파괴와 비정질화를 유발하여 2223 상으로의 전이를 방해할 뿐만 아니라 2223 입자의 배향에도 악영향을 미치게 된다 [80]. 따라서 분쇄 과정중 입자 크기를 최소화하는 동시에 입자에 과도한 응력이 가해지지 않도록 공정상의 적절한 제어가 필요함을 알 수 있다.

#### (4) 결 론

Bi 계 초전도 선재의 제조에 있어서 하소후의 분말의 미세화에 의해 전기적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 하소 분말의 분쇄는 선재의 미세구조에서 이차상의 크기를 감소시키고 분포를 균일하게 함으로써 고온상으로의 상전이를 촉진시키며 조대한 이차상 주변에서 texturing이 방해받는 현상을 최소화할 수 있다. 그러나 과도한 분쇄는 상전이를 오히려 방해하여 선재의 전기적 특성에 악영향을 미치므로 분쇄 공정의 적절한 제어가 필요함을 알 수 있다.

#### 아. 초기분말의 상조성이 Ag/BSCCO 선재의 특성에 미치는 영향

##### (1) 서 론

Ag/BSCCO 선재의 Jc에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서는 2223 상의 순도와 집합조직 (texture), 2223 입자간의 연결성 (connectivity), 이차성의 양과 크기 등을 들 수 있는데 이러한 미세구조적인 인자들은 분말에서 열처리, 가공 공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들에 의해 복합적으로 영향받게 된다 [73]. 특히 공정 초기 단계의 초전도 분말의 조성과 순도 및 화학적 균일성, 분말의 충전 밀도, 입도 및 입도 분포 등은 Bi-2223 선재의 최종 Jc 특성을 좌우하는 결정적인 요소로 알려져 왔다 [49,51,83]. 이와 같은 공정 변수들과 Jc 특성간의 관계에 대해서 많은 연

구가 이루어지고 있지만 2223 상으로의 전이와 입자 성장의 정확한 기구에 관해서는 아직 연구자들간에 상이한 결과들이 보고되고 있다. 이는 2223의 상전이 과정이 매우 복잡하고 초기 분말의 상태, 기계적 가공 공정, 열처리 조건 등 많은 변수들에 의해 영향을 받기 때문이다. 예를 들어 초기 분말의 하소 온도는 보통 800℃에서 850℃ 사이로 보고되고 있는데 이 온도 범위에서 상전이는 온도에 매우 민감하기 때문에 초기 분말을 구성하는 상의 종류와 양 등이 크게 다를 수 있다.

본 연구에서는 최종 하소 온도를 800℃, 820℃, 840℃, 855℃로 변화시켜 2212상과 2223상의 상대적인 비 및 이차상의 양이 서로 다른 분말을 얻었다. 이 분말들을 이용하여 일반적인 PIT 공정을 통해 선재를 제조하고 840℃에서 200 시간까지 열처리한 후 2223 상으로의 상전이 속도와 미세구조 및  $J_c$  특성을 조사하였다.

## (2) 실험 방법

선재의 최종조성이  $\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.03}\text{O}_y$ 가 되도록  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  등의 산화물 분말을 칭량 후 혼합하였다. 분말의 혼합은 에탄올을 매질로 하여  $\text{ZrO}_2$  볼로 24 시간 동안 행하였다. 혼합된 분말을 건조 후 700℃에서 12 시간, 800℃에서 8 시간 동안 하소를 행하고 800℃, 820℃, 840℃, 855℃에서 8 시간 동안 최종 하소를 행하였다. 이 때 각 하소 공정 후 1 시간 동안 분쇄기를 사용하여 혼합 및 분쇄를 실시하였다. 이렇게 얻어진 하소 분말을 볼밀을 이용하여 0~24 시간 동안 분쇄를 행하였다. 분쇄는 에탄올을 매질로 하고 직경 2 mm의  $\text{ZrO}_2$  볼을 사용하였다. 분쇄후 분말은 738℃, 6 torr의 산소 분위기 하에서 탈기 (degassing) 처리를 행함으로써 탄소 오염을 최소화하였다.

얻어진 분말을 외경 6.4 mm 내경 4.2 mm 인 은 튜브에 장입하여 인발 및 압연을 행하였다. 은 튜브는 초전도 core의 불균일한 계면 (sausaging effect)을 방지하고자 대략 10% 내의 감소 범위에서 선재의 직경이 1 mm가 될 때까지 인발하였다. 압연은 인발 시와 동일하게 감소율을 대략 두께 10% 범위 내에서 행하였다. 이렇게 제조된 최종 선재의 두께는 180  $\mu\text{m}$ , 넓이는 2 mm였다. 이 선재를 5 cm의 길이로 절

단한 후 840℃ 공기 중에서 50~200 시간 동안 열처리를 행하였고 전기적 특성은 4단자법 (standard four point probe) 에 의해 측정하였다. 또한 열처리 초기의 상변화를 관찰하기 위해 840℃에서 0~3000 min 까지 열처리한 후 공기 중에서 냉각하였다. 열처리 후의 선재의 초전도상의 변화를 XRD 를 통해 관찰하였으며 2223 상의 분율은 2212 상의 (008) 면에 대한 X-선 회절 강도와 2223 상의 (0010) 면에 대한 X-선 회절강도와와의 상대적인 비로부터 계산하였다. 선재의 미세구조는 연마면을 에칭한 후 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

### (3) 결과 및 고찰

Fig. 3-56 은 최종 하소 온도를 800℃부터 855℃ 까지 변화시킨 초기 분말들의 X-선 분석 결과이다. 800℃와 820℃에서 하소한 분말의 경우 2212 상이 주상을 이루고 있으며  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  와 CuO 가 이차상으로 존재하고 있다. 반면 840℃ 및 855℃에서 하소한 분말은 세가지 상 이외에 2223 상이 존재하며  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  와 CuO 의 양이 줄어드는 경향을 갖는다. 회절선의 강도로부터 계산한 2223 상의 양은 840℃와 855℃의 경우 각각 6.6%와 11.0%였다.

위의 네가지 분말로 제조한 선재에서 열처리 초기에 2223 상으로의 상전이를 관찰하기 위해 840℃에서 0~3000 min 까지 열처리한 후 공기 중에서 급냉하였다. Fig. 3-57 은 이 시편들에서 열처리 시간에 따른 2223 상의 변화량을 나타낸 것이다. 네가지 경우 모두 S 자 형태의 곡선을 나타내고 있으며 800℃와 820℃에서 하소한 분말의 경우, 즉 초기 분말에 2223 상이 존재하지 않았던 경우에는 약 500 min 까지의 잠복기 (induction period) 가 존재한다. 반면 초기 분말에 2223 상이 존재하는 분말의 경우에는 잠복기를 보이지 않고 열처리 초기에도 2223 상의 양이 지속적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 낮은 온도에서 하소한 분말에 비해 더 빠른 반응 속도를 보이고 있다. 이와 같은 결과는 2223 상으로의 상전이가 nucleation and growth 기구에 의해 일어남을 시사한다. 즉 2212 상이 액상과 반응하여 2212 입자 위나 액상에서 새로운 2223 상으로 석출된다는 것이다. 상전이가 nucleation and growth 기구에 의해

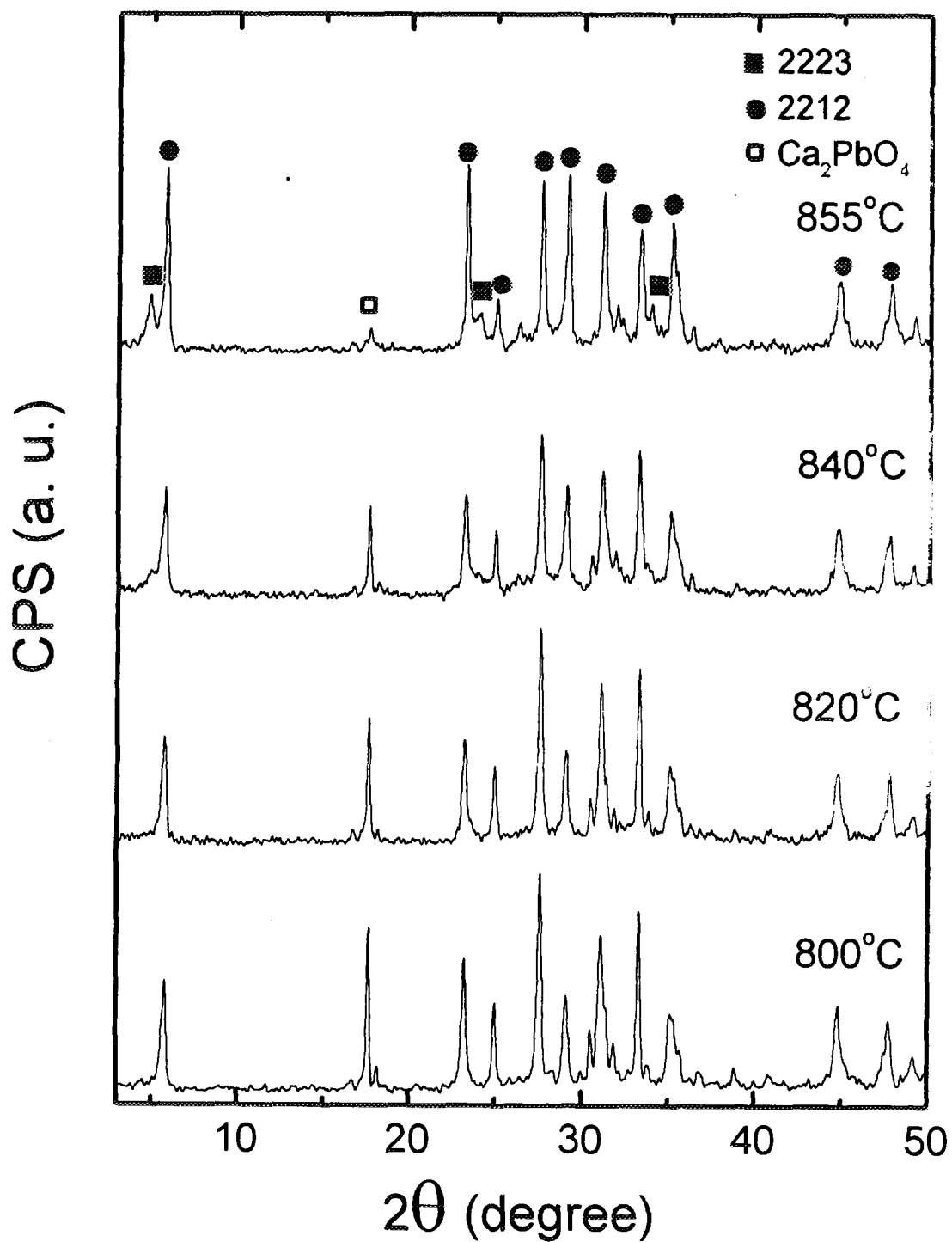


Fig. 3-56. XRD patterns of the powders calcined at various temperatures.

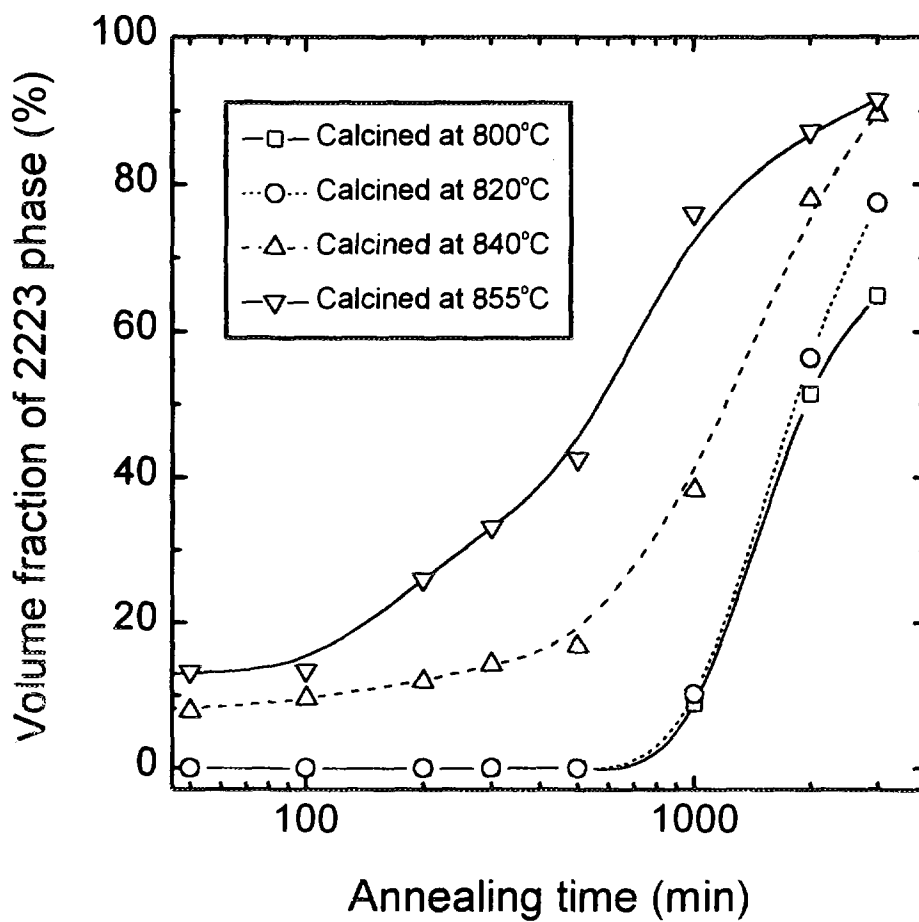


Fig. 3-57. Phase conversion as a function of annealing time for the powders calcined at various temperatures.

일어나는 경우 상전이 분율은 보통 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다 [84].

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (3-2)$$

여기서  $f$  는 상전이 분율,  $K$  는 반응 상수,  $t$  는 시간,  $n$  은 Avrami 지수이다. 본 연구에서는  $n$  값이 약 0.8 정도로 다른 연구자들이 보고한 값과 비슷한 결과로서 [85,86] 이차원적인 물질 확산이 상전이 속도를 지배함을 의미한다(two-dimensional diffusion controlled). 이는 BSCCO 계의 입자 성장이  $c$  방향에 비해  $a$ - $b$  방향으로 더 빠르게 일어나는 이방성 입자 성장을 보이는 것과 부합되는 결과이다.

Fig. 3-58 은 800°C 및 855°C에서 하소한 분말로 제조한 선재를 840°C에서 200 시간 동안 열처리한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 800°C에서 하소한 분말로 제조한 선재의 경우 2223 입자의 크기가 15~20  $\mu\text{m}$  인 반면 855°C에서 하소한 분말로 제조한 선재에서는 약 10  $\mu\text{m}$  의 입자 크기를 보인다. Fig. 3-57에 나타낸 것처럼 하소온도가 높을수록 초기 분말에 더 많은 양의 2223 핵이 존재하는데 이는 소결 중 2223 입자의 성장을 방해하여 입자 크기가 작은 미세구조는 보이게 된다. 이 결과 또한 2223의 상전이가 nucleation and growth 에 의한 것임을 시사하는 것이다.

현재까지 제안된 2223의 상전이 기구로는 disproportionation mechanism [87,88], dissolution-precipitation [62], layer-by-layer insertion [89-91], mobile liquid droplet mechanism [92] 등 매우 다양한 형태로 보고되고 있는데 결국은 nucleation and growth 또는 intercalation mechanism의 두 형태로 분류될 수 있다. Intercalation 기구는 2212 입자에 Ca/Cu-O layer 가 삽입되어 직접 2223 로 전이된다는 것으로 투과 전자현미경을 이용한 미세구조 관찰을 통해 한 입자에 2212 와 2223 상이 공존하는 띠 형태의 구조를 보임으로써 이 제안을 뒷받침하고 있다 [90,91]. 최근 Finnemore 등은 [82] 열처리 초기에 2212 입자가 부분적으로 용융되고 더 우수한 집합조직을 갖는 2212 입자로 재성장하여 이곳에서 intercalation을 통해 2223로의 전이가 이루어진다는 가설을 제한하였다. 이 제안은 반응시 액상의 게재나 압연 직후의 2212의 집합조



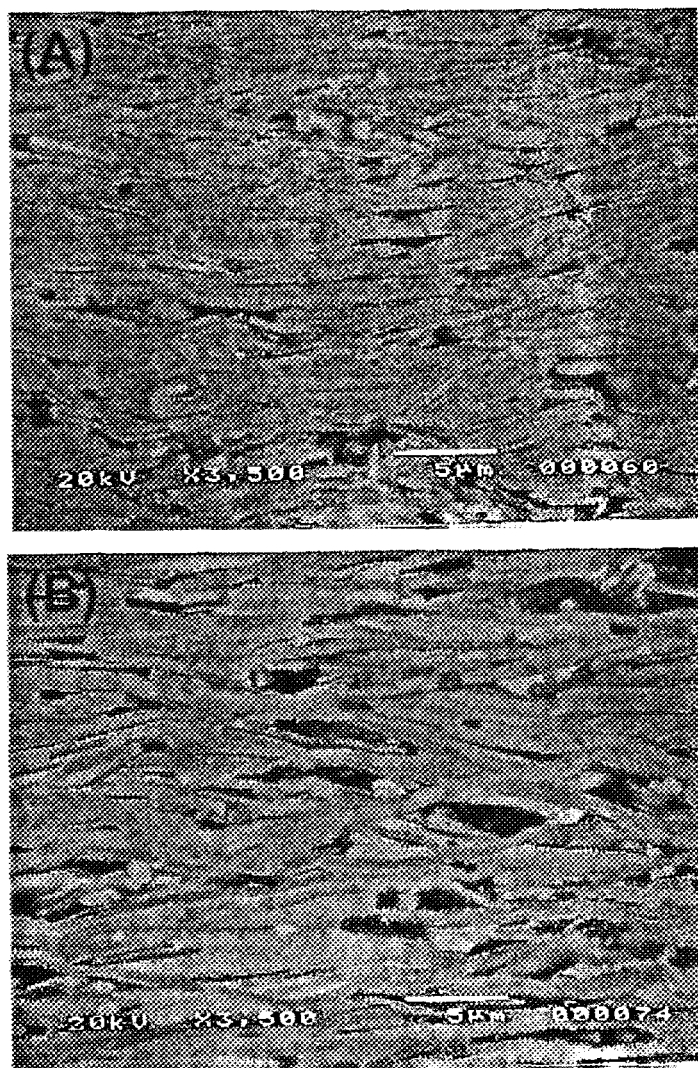


Fig. 3-58. SEM micrographs of the polished and etched surfaces of the Ag/BSCCO tapes fabricated from the powders calcined at (a) 85 5°C and (b) 800°C.

직보다 소결 후 생성되는 2223 상이 더 우수한 집합조직을 갖는다는 사실 등을 잘 설명하는 것이기는 하지만 Fig. 3-57 과 Fig. 3-58 과 같은 결과를 설명하기에는 미흡하다. 본 연구의 경우에도 하소 온도에 따라 액상의 양과 조성이 달라 반응 경로 및 물질의 확산 속도가 달라질 수 있기 때문에 이 결과가 nucleation and growth 기구를 뒷받침하는 직접적인 증거라고 단정할 수는 없으며 다른 형태의 실험이 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 3-59 와 Fig. 3-60 은 선재를 840℃에서 50 시간 및 200 시간 동안 열처리한 후의 임계 전류를 나타낸 것이다. 열처리 시간이 짧은 경우에는 하소 온도가 높은 경우에 임계 전류가 더 높은 경향을 보이며 200 시간까지 열처리한 경우에는 하소 온도가 낮은 경우에 더 높은 임계 전류를 갖는다. 열처리 시간이 짧아 2223 로의 상전이가 많이 일어나지 않은 경우에는 전이되지 않고 남아 있는 2212 의 양이 선재의 임계 전류를 결정하는 요소가 되며 2223 로의 상전이가 94% 이상 일어난 경우에는 잔존하는 2212의 양보다는 2223 입자의 크기나 집합조직, 입자간 연결성 등이 더 중요한 요소로 작용하는 것으로 보고된 바 있다 [93]. Fig. 3-57에서 알 수 있는 것처럼 열처리 시간이 50 시간 정도로 짧은 경우에는 높은 온도에서 하소하여 초기에 2223 핵을 많이 포함하고 있는 선재가 2223 로의 전이가 빨라 잔존하는 2212의 양이 더 적다. 반면 열처리를 200 시간까지 행하면 모든 경우에서 약 95% 까지 상전이가 진행되는 반면 Fig. 3에서 보았듯이 초기 분말에 2223 핵을 많이 포함한 경우 더 작은 2223 입자를 나타내게 되며 집합 조직이 덜 발달하고 입자간의 연결성이 좋지 않게 된다. 이 외에도 높은 온도에서 하소한 분말은 선재의 열처리 시 액상을 형성할 수 있는 이차상의 양이 상대적으로 적어 기계적 변형 공정 중에 형성된 균열이 완전히 제거되지 못한 것도 최종 열처리 후 선재 특성의 저하를 가져오는 한 원인으로 생각할 수 있다.

#### (4) 결 론

최종 하소 온도를 800℃, 820℃, 840℃, 855℃ 로 변화시켜 2212상과 2223상의 상대적인 비 및 이차상의 양이 서로 다른 분말을 얻었다. 낮은

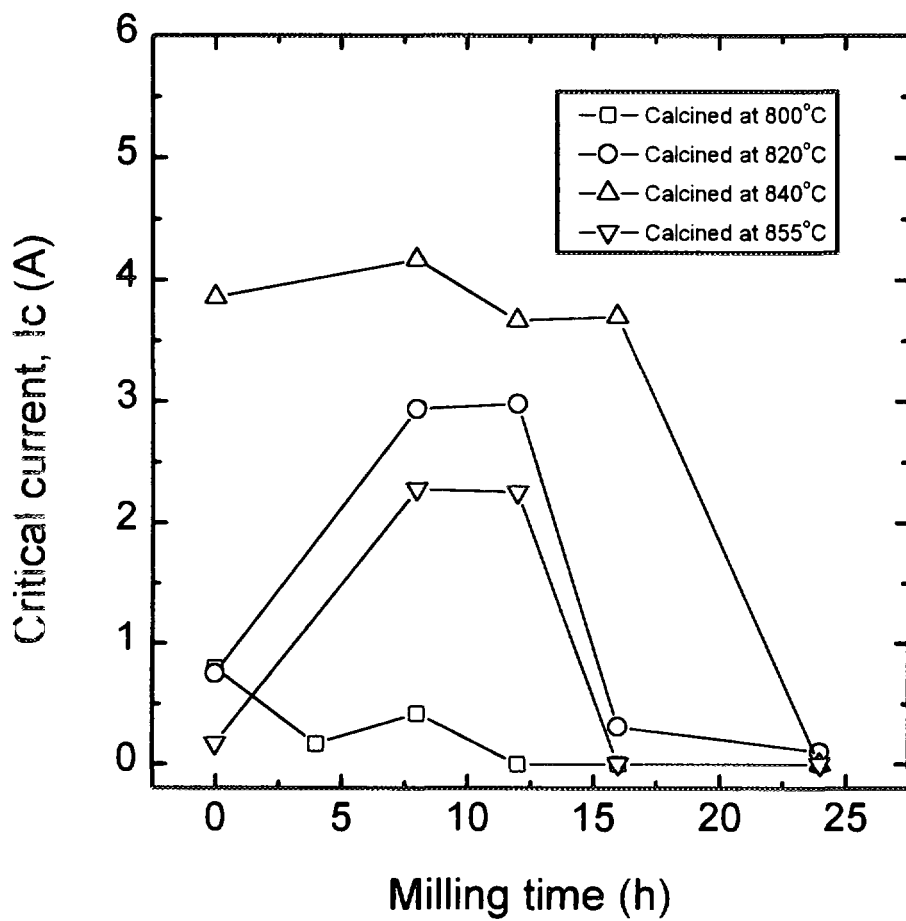


Fig. 3-59. Critical current vs milling time for the Ag/BSCCO tapes sintered at 840°C for 50 h.

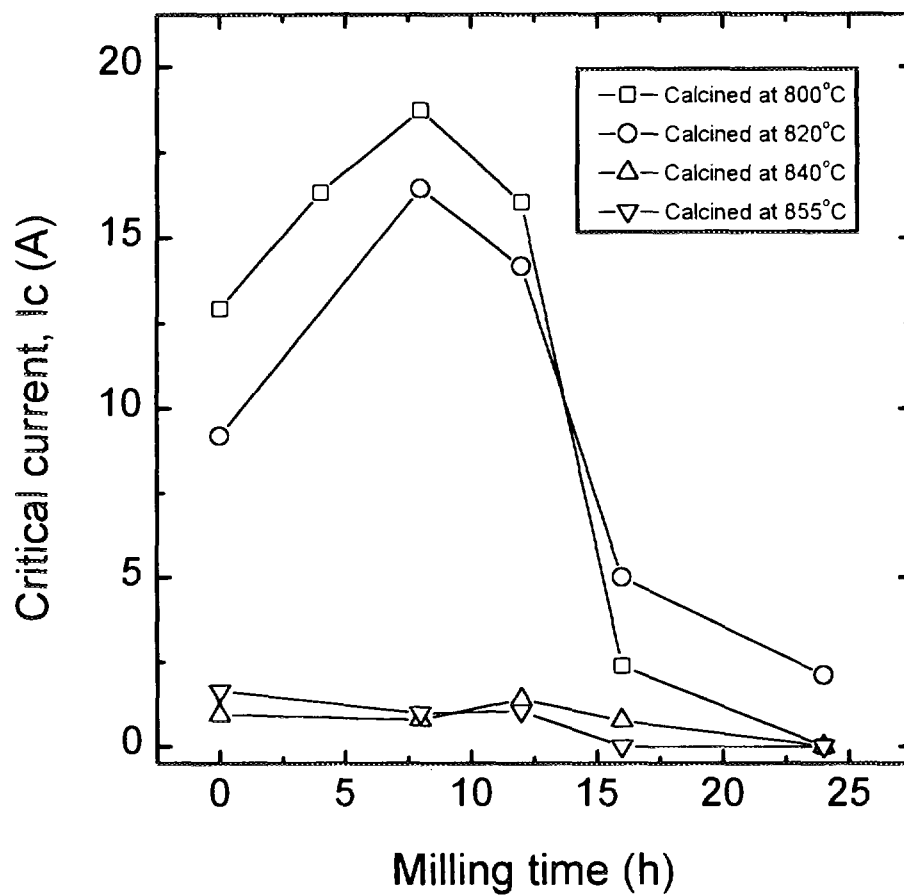


Fig. 3-60. Critical current vs milling time for the Ag/BSCCO tapes sintered at 840°C for 200 h.

온도에서 하소한 분말로 제조한 선재의 경우 열처리 초기에 2223로의 상전이 과정 중 뚜렷한 잠복기를 나타내었으나, 초기 분말에 2223 핵을 포함하는 경우에는 잠복기를 보이지 않고 2223의 상전이가 열처리 초기부터 지속적으로 일어나는 경향을 나타내었다. 하소온도가 800℃ 및 820℃인 경우 2223 입자가 크고 집합조직이 잘 발달하여 비교적 높은 임계 전류를 얻을 수 있었으며 하소온도가 840℃ 및 855℃인 경우에는 2223 입자의 크기가 작고 입자들의 배향성 및 연결성이 좋지 않아 높은 임계 전류를 얻을 수 없었다.

자. Ag/Bi-2223 선재의 Bi-2223 core의 위치에 따른 변형 거동 변화

#### (1) 서론

통전선, 전동기 그리고 대전력기술의 다른 장치들에서 고온초전도체를 실제 응용하기 위한 필수 불가결한 요소는 높은 임계전류밀도( $J_c$ )로  $10^4 \text{ A/cm}^2$  이상의 값이 요구된다. Ag/Bi-2223 선재는 짧은 선의 경우 약 50,000-65,000  $\text{A/cm}^2$ 의 높은  $J_c$ 값을 나타내며, 따라서 응용가능성이 매우 높은 것으로 평가된다. 그러나, 높은 임계전류밀도 값들을 재현성 있게 얻기 위해서는 많은 기술적인 문제가 해결되어야 하며, 전력기기등에 사용하기 위해서는 길이가 긴 선재에서 높은  $J_c$ 를 얻을 수 있어야 한다. 현재까지 장선에서 가장 우수한  $J_c$ 값은 15,000  $\text{A/cm}^2$ 로 보고되었다.

Grasso 등[75]은 Ag/Bi-2223 단심 선재의 전체 단면 중 끝단 부에서의 임계전류밀도가 보다 높다고 보고 하였다. Lelovic 등[7]은 100,000  $\text{A/cm}^2$  이상의 높은  $J_c$ 를 은피복재에 인접한 얇은 Bi-2223 초전도 영역에 대해 자화법과 통전법을 통하여 측정하였다. Fischer 등[94]은 49심의 Ag/Bi-2223 선재의 단면방향에 따르는 임계전류의 변화를 선재폭의 매 10 %마다 그라인딩을 하며 측정한 결과, 선재의 중앙부분이 보다 높은  $J_c$ 값을 보이며 이는 산화물 코어의 미소경도가 이 부분에서 높기 때문인 것으로 추정하였다. 통상적으로 산화물 미세조직은 밀도가 높고, 길게 늘

어져 있으며 입자배열이 잘 되어있으나, 통상적으로 압연된 단심선재의 Ag/BSCCO 계면부근의 높은 전단응력 영역에서만 관찰되어진다. 이러한 결과는 선재의 횡단면에 걸쳐 응력의 분포가 불균일하기 때문이라 여겨진다[73,95].

다심선재의 경우에는 미세구조와 이에 따른 초전도선재의 특성 변화들이 선재내(tape) 다른 위치에 있는 초전도심의 위치 변화에 따라 달라진다[96]. 따라서 Bi-2223 심(core)의 위치에 따른 변형거동의 변화에 대한 이해가 Ag/BSCCO선재의 임계전류밀도를 향상시키기 위해 중요한 인자이다. 높은 임계전류밀도의 선재를 얻기 위한 요소로는 압연도중에 선재의 산화물 코어에 있는 입자의 집합성을 향상시키고 기공을 감소시킬 수 있어야 한다. 산화물 결정의 집합성은 높은 전단응력에 의해 향상되며 정수압의 압축에 의해서 기공이 감소될 수 있다고 믿어지는 것은 합당하다. 이러한 전단응력과 압축(정수압의)응력을 증가시킴에 의한  $J_c$  향상의 가능성을 연구하기 위하여, 압연도중 응력상태가 어떻게 BSCCO선재의 변형, 미세구조, 그리고  $J_c$ 에 영향을 미치는가를 이해하는 것이 필요하다. 전단응력은 platelike한 BSCCO 2223 결정립들을 sliding 시키고, 그것에 의하여 조직상의 'lock-up'과 추가적인 파괴가 지연된다. 전단변형은 또한 압력하에서 Bi-2223 코어의 치밀화를 도움으로써, 산화물코어와 전체 선재영역의 변형률을 보다 높게 하는 결과를 가져온다. 압연롤(roll) 표면부근에 있는 심 (높은 전단응력층)은 아직 중앙부의 심들이 아직 표면층과 같은 정도의 집합도와 밀도를 얻기에 충분할 정도로 변형되기 전에 벌써 많은 변형률을 얻었을 것이다. 그러므로 다심 선재 제조에 있어 초전도심의 위치에 따른 변형거동을 고려한 선재의 설계가 필요하다.

본 연구에서는 초전도 선재의 미세구조 조절과 이를 통한 초전도선재의 특성 향상에 필요한 초전도심의 위치에 따른 기계적 변형거동 연구를 통해 Ag/Bi-2223 초전도선재 특히 다심선재의 전기적 기계적 특성향상에 필요한 초전도심의 변형특성에 대해 조사하였다.

## (2) 실험방법

전체적인 실험공정은 Fig. 3-61에 나타내었으며 각 단계에 대한

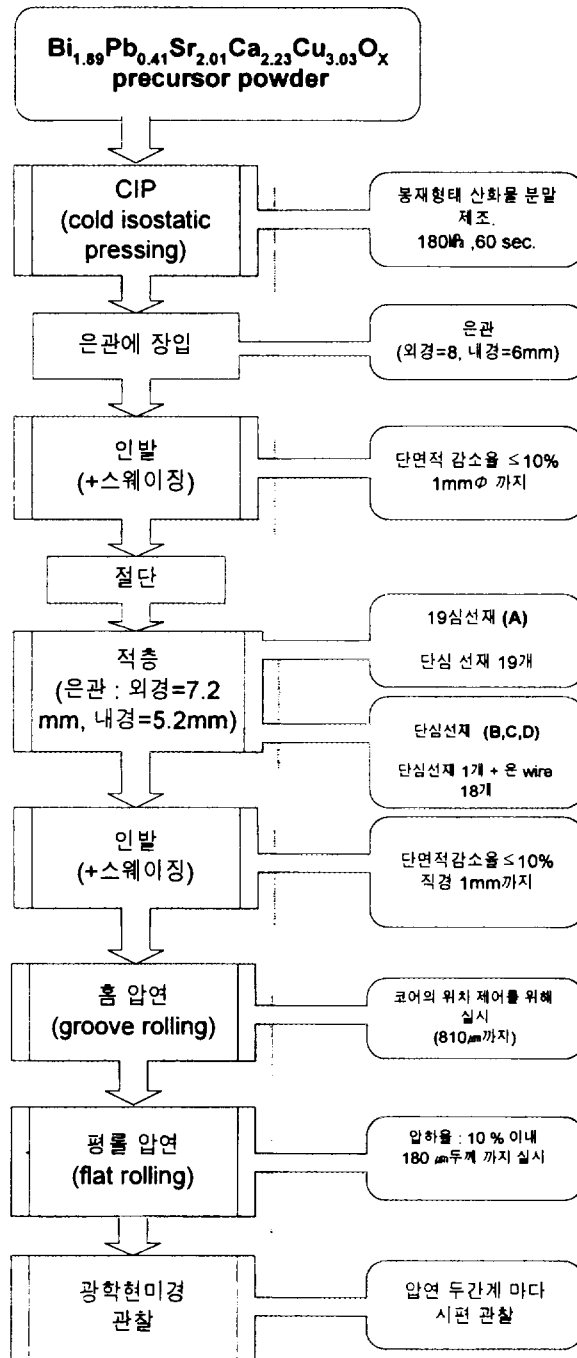


Fig. 3-61. Flow chart of experiment.

설명은 다음과 같다.

(가) 분말 제조

분말의 합성공정에서 먼저  $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.89 : 0.41 : 2.01 : 2.23 : 3.03$ 의 양이온 몰비가 되도록  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , 그리고  $\text{CuO}$ 의 산화물들을 칭량후 에탄올을 분산용매로하여  $\text{ZrO}_2$  볼과 함께 혼합한후 건조 하였다. 건조된 분말을 미분쇄한 후 하소(calcination)를 공기 중 700 °C, 800 °C, 그리고 855 °C에서 3회 하였으며 각 단계 중간에 미분쇄를 1시간 하였다. 분말의 입자크기를 줄이고 반응성을 향상시키기 위하여 Planetary ball milling을 에탄올을 분산용매로 하여 24시간 동안 실시 하였으며 건조후 미세한 분말을 얻었다.

(나) Ag/Bi-2223 단심 선재(wire) 제조

얻어진 분말이 균일한 충전밀도를 가질 수 있도록 200 MPa의 압력으로 CIP(cold isostatic pressing)를 하여 봉재형태로 만들었다. 만들어진 봉재의 산화물을 대기중 800 °C에서 24시간동안 탈기(degas)처리를 한 후 외경 8 mm, 내경 6 mm의 은관(Ag-tube)에 넣고 은과 산화물의 밀착성을 향상시키기 위하여 산화물이 장입된 은관을 CIP 하였다. CIP된 은과 산화물의 복합체를 선(wire)형태로 만들기 위하여 스웨이징(swaging)을 하고 인발(drawing)을 하였으며, 인발시의 면적 감소율은 10 %내로 유지 하였고, 직경 5 mm, 3 mm에서 600 °C에서 30분간 응력완화 소둔을 각각 하였다. 위와 같은 공정을 거쳐 직경 1 mm의 단심 Ag/Bi-2223 선재를 제조하였다.

(다) 다심(19심) 선재 및 위치를 달리한 단심 선재의 제조

외경 7.2 mm, 내경 5.2 mm의 은관에 단심의 Ag/Bi-2223 선재 19개를 Fig. 3-62-(a)과 같이 적층을 한 후 스웨이징과 인발을 단심선재제조와 동일하게 실시하여 직경 1 mm인 19심의 Ag/Bi-2223선재를 얻었다.

Bi-2223 산화물 코어의 위치를 다르게 하기 위하여 단심선재 1개와 직경 1 mm인 99.9 %의 은선재 18개를 Fig. 3-62-(b), (c), (d)와 같이 적



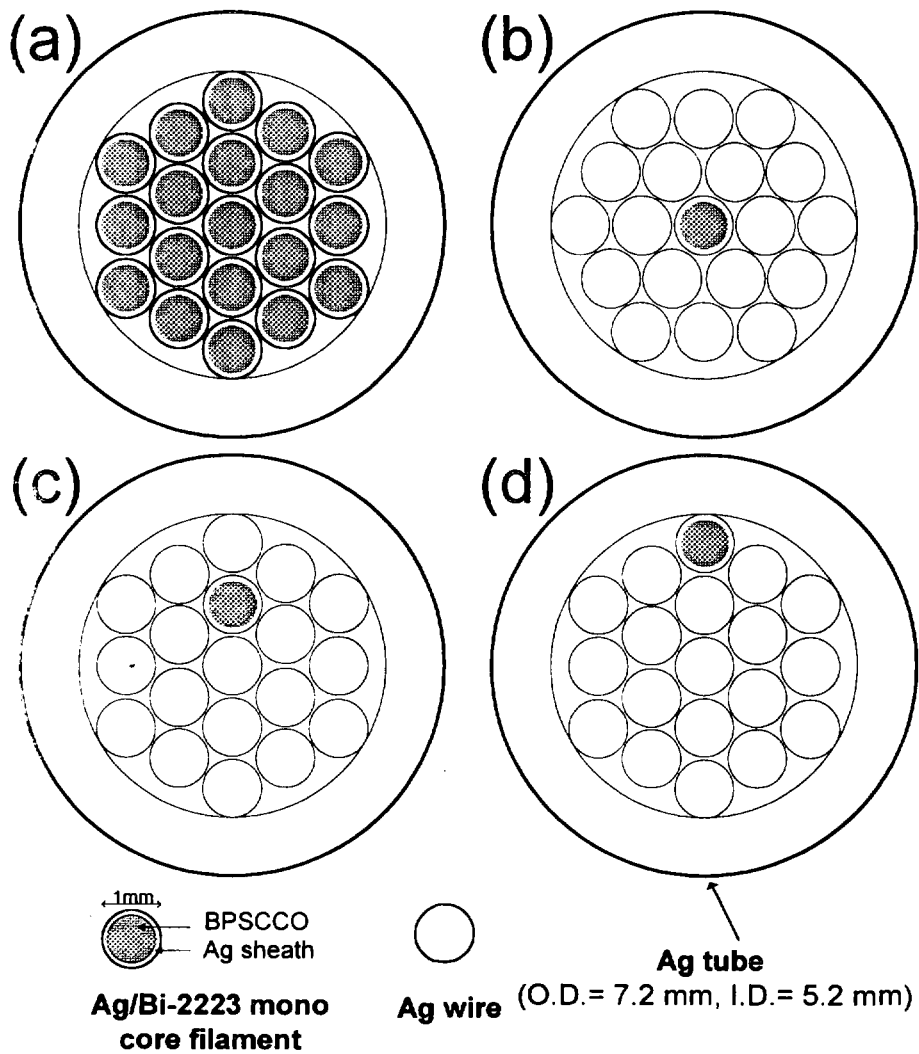


Fig. 3-62. Schmatic diagram of filament stacking of (a) 19-filamentary wire, mono filamentary wire with core positioned at (b) center region, (c) middle region, and (d) side region.

충하였다. 적층된 선재들을 코어의 위치가 변하지 않도록 주의하며 인발을 하여 직경 1 mm의 선재를 얻었다.

#### (라) 선재의 압연.

얻어진 선재(wire)를 테잎(tape)형태로 만들기 위해 냉간 압연을 하였다. 압연은 압하율 10 %, 압연속도 1 m/분으로 실시 하였으며 최종 두께 180  $\mu\text{m}$ 가 되도록 하였다. 매 두단계마다 시편을 채취하여 광학현미경으로 관찰을 하였다. 산화물 코어의 위치가 제어된 선재들은 초기 두단계를 홈압연(groove rolling)을 하여 코어의 위치가 변하지 않도록 주의 하였으며, 이후 나머지 단계는 롤직경 110 mm인 2단 압연기에서 평롤압연(flat rolling)을 하였다.

#### (마) 미세조직관찰

각 시편들에 대해 압연 두단계마다 시편을 채취하여 광학현미경을 통해 선재의 변형거동을 관찰 하였다. 또한 Image Analyzer를 사용하여 코어의 단면적 비율을 측정하였다. 선재의 폭방향으로의 변형률과 두께방향으로의 변형률은 다음의 식에 의해 구하였다.

$$\text{폭변형률(width strain, \%)} = (w_i - w_0) / w_0 \times 100(\%)$$

$w_i$  : 변형후의 폭,  $w_0$  : 변형전 초기의 폭

$$\text{두께방향 변형률(thickness strain, \%)} = (t_i - t_0) / t_0 \times 100 (\%)$$

$t_i$  : 변형후의 두께,  $t_0$  : 변형전 초기의 두께

#### (3) 결과 및 고찰

Figure 3-63은 직경 1 mm까지 인발된 19심 및 Bi-2223 코어의 위치를 3가지로 달리한 단심의 Ag/Bi-2223 선재의 단면을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 19심 선재의 경우 각각의 코어가 서로 잘 균형을 이루고 있으며 단심 선재들의 경우 19심선재와 비교하여볼 때 각 위치에 정확히 놓여있는 것을 볼 수 있다. 이중 19심선재(wire)를 10 %의 압하율로 두

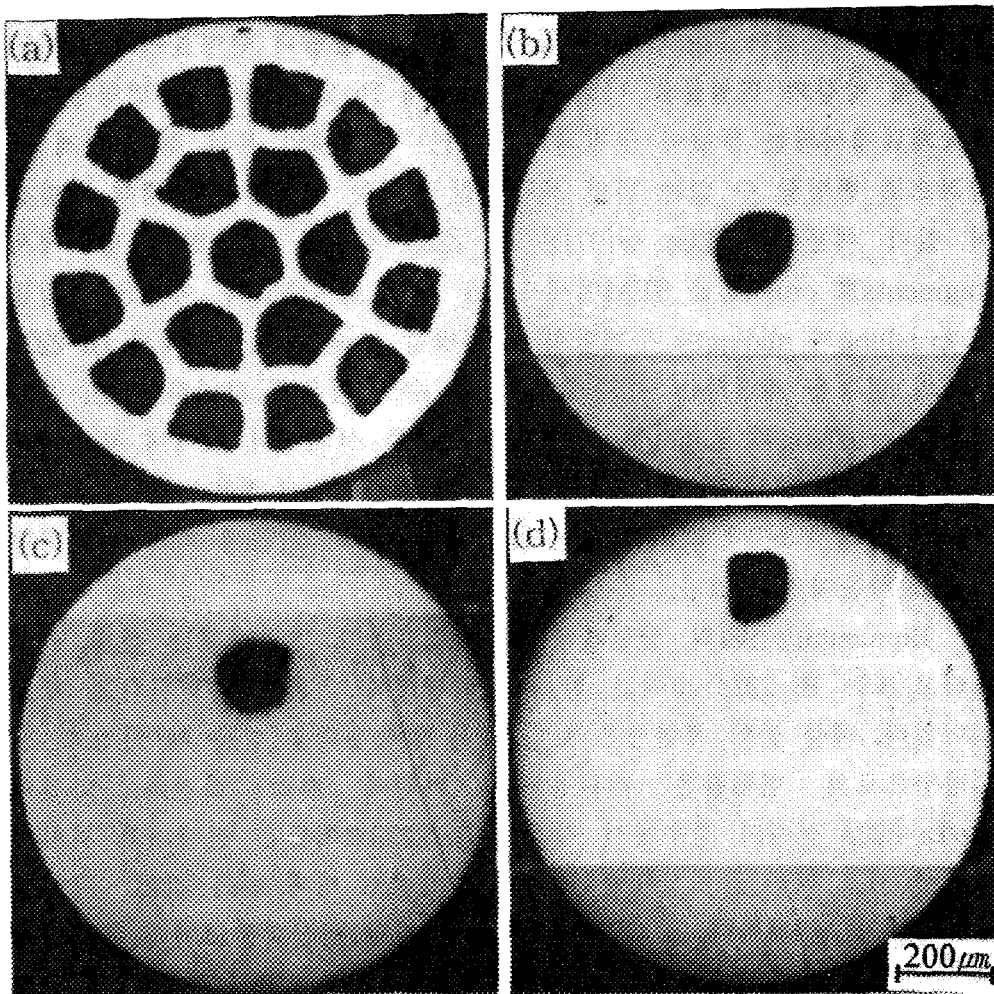
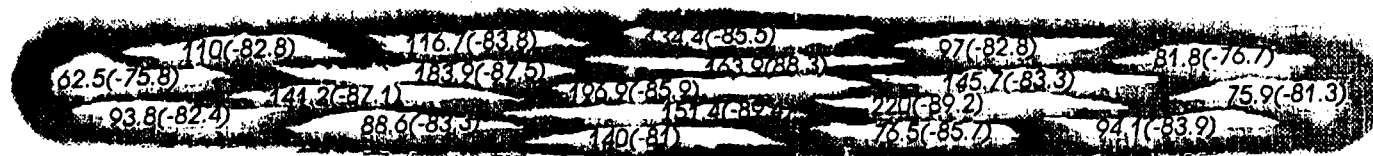


Fig. 3-63. Cross sectional micrographs of the (a) 19-filaments Ag.Bi-2223 wire and (b),(c),(d) mono filamentary Ag/Bi-2223 wire with different core position.

게 180  $\mu\text{m}$ 까지 압연한 후 선재(tape)의 단면을 관찰한 미세조직사진을 통해 각각의 코어에 대해서 폭방향과 두께 방향의 변형률을 구하여 위치별로 표시를 한 것이 Fig. 3-64이다. 팔호박은 폭방향의 변형률이고 팔호안은 두께 방향의 변형률을 나타낸다. 선재내 Bi-2223 코어의 변형상태는 금속재료에서와는 뚜렷이 구별되는데, 이는 피복재인 은의 경우 쉽게 소성적으로 변형할 수 있는 반면 세라믹인 코어는 소성변형에 대해 저항성이 있기 때문이다. Lee 등[97]은 Bi-2223 결정이 325 MPa의 압력에서 fragments로 crush됨을 SEM미세사진을 통해 보여주었다. 이것은 결정들의 crushing과 sliding이 두께방향, 길이방향, 그리고 폭방향에서 Bi-2223 코어의 변형을 지배하는 주된 요소가 될 수도 있음을 의미한다. Bi-2223 결정의 crushing과 sliding은 Ag/Bi-2223복합 선재에서 코어에 부과되는 응력 mode에 직접적으로 의존할 것이다. 일반적으로 billet에서의 응력-변형률 상태가 billet 그리고/또는 roll 표면에서의 거리에 따라 변화되는 것이 받아들여지고 있다.

Blumental등[98]의 실험에서 Bi-2223코어의 변형상태는 선재 전체 그리고/또는 Bi-2223 코어가 받는 응력상태에 의존하여 변한다고 보고되어있다. 예를 들어 폭변형은 보다 높은 압축응력을 받을 때 커지고, 길이방향으로의 변형률은 전단응력이 커짐에 따라 커진다. 다심의 Ag/Bi-2223 선재의 경우에서 각각의 Bi-2223코어들은 선재내의 위치에 따라서 서로 다른 응력상태에 놓이게 될것이고 이에 따라 각기 다른 변형률상태가 될 것이다. 또한 전단응력을 받지않는 산화물코어의 폭변형률이 높은 전단응력상태의 코어보다 3배가량 크다고 보고하고 있다. 전단응력은 선재의 표면에서 최대이고 선재의 중앙부에서 0이다. 그것에 의해서 전단응력이 작은 선재표면부근의 산화물 코어의 폭변형률은 선재 중심부의 것 보다 작을 것으로 기대된다. 그러나 Fig. 3-64에서 선재 표면근처의 산화물 코어들과 tape의 중간면에서의 사이에서 폭변형률의 차이는 Blumental등[98]의 결과와 비교하여 거의 무시할 만하다. Riley등[99]은 피복금속인 은과 은의 자유도에 의존하는 Bi-2223코어 사이의 응력관계를 정립하였다. 은의 자유도가 제한될 경우 보다 큰 응력(stress)이 산화물 코어에 가해질 수 있다. 다심의 Ag/Bi-2223 선재에서는 이웃하는 산



200μm

width strain(thickness strain) (%)

Fig. 3-64. Cross sectional view of 19-filamentary Ag/Bi-2223 tape which was computer scanned. Inscribed values are width strain and thickness strain of the oxide cores respectively. Thickness strain was parenthesized.

화물 코어들의 상호작용 때문에 감소되어지는 은의 자유도에 기인하여 산화물 코어들과 피복금속사이에도 상호작용이 있다. 그러므로, 19심의 선재에서 각각의 산화물코어의 응력-변형률상태는 선재내에 산화물코어의 위치에 의존하는 다양한 응력상태 뿐만 아니라, 이웃하는 산화물 코어들과 은기지의 복잡한 상호작용의 결과로써 일어난다. 그러므로 다심의 Ag/Bi-2223 선재에서 산화물의 변형상태를 분석하기 위해서는 위치 의존적인 산화물 코어들의 상호작용의 효과로부터 분리할 필요가 있다. 이러한 목적을 달성하기 위해 산화물 코어의 면적률이 1.5 %인 단심의 Ag/Bi-2223 복합체를 코어의 위치를 제어하여 Fig. 3-63 (b),(c),(d)처럼 준비하였다.

Fig. 3-65는 앞에서 언급한 바와 같이 산화물코어의 위치를 주의 깊게 제어하기 위하여 10 %의 압하율로 냉간압연(홈압연 + 평롤압연)을 거친 단심 Ag/Bi-2223 선재(tape)를 나타낸 것이다. 사진에서 볼 수 있듯이 폭방향에서의 변형상태는 산화물의 위치에 의존하여 변화된다 : 코어의 폭방향과 두께방향의 변형률은 둘다 Bi-2223 코어가 선재표면에서 멀리 위치할수록 감소하였다. Yamada 등[100]은 실험을 통하여 산화물 코어의 중간층 쪽의 Ag/Bi-2223 계면으로부터 집합조직의 정도가 감소한다는 결과를 얻었으며, 그 결과들은 선재의 단면에 걸쳐 응력의 불균일한 분포 때문이라고 하였다. 전단응력은 압연롤과 은피복된 선재사이의 계면에서 최대가 되는 반면, 압축응력은 순수한 평면변형률 아래에서는 선재의 두께방향에 걸쳐 균일하다. 얇고 넓은 strip을 압연하는 경우에, 산화물코어에 부과되는 응력은 선재전체 두께를 통하여 은피복제에서 응력상태로부터 차이가 나지 않는다고 가정하는 것은 적절하다.[98] 이것은 선재의 중간면에 위치하는 산화물코어는 거의 순수한 압축응력을 받는 것을 의미한다. 하지만 선재의 중간면에 위치한 산화물 코어는 자체의 두께를 가지기 때문에 산화물 코어에 대하여 전단응력이 0이 아니다. 또한 압축응력도 불균일한데 이는 선재의 폭에 대한 두께의 비율이 크고 인발된 선재(wire)를 사용하여 냉간압연을 하기 때문이다. 선재의 양끝단은 제한되지 않았으며 작은 압축력으로 움직임이 자유롭다. 그러므로 선재의 끝면부근에 위치한 코어는 냉간 압연의 초기단계에서는 압축응력

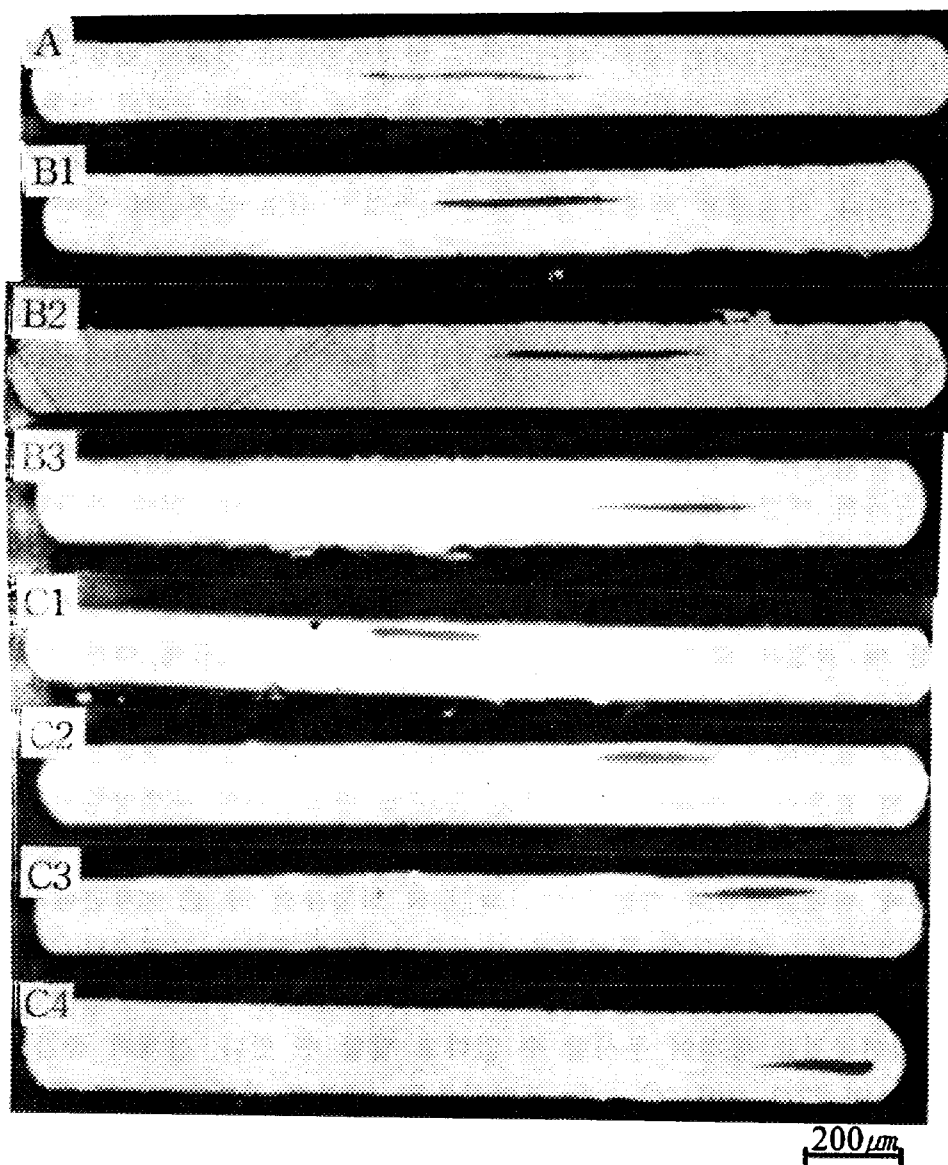


Fig. 3-65. Cross sectional micrographs of mono filamentary Ag/Bi-2223 tapes with different core position.

이 거의 없다. 극단적으로 선재의 양끝단은 제한되지 않았고 압축력 없이도 움직이는데 자유롭다.

거의 모든 코어는 볼록 렌즈형태로 변형되었으나 선재의 양끝단에 위치한 코어들만은 예외였다. 이것은 선재 끝에 위치한 코어의 안쪽반은 렌즈형태이지만 바깥쪽 반은 만곡되고 둔한 형태로 나타나는 것은 주목할 만하다. 이현상은 선재의 끝부분은 이동하기 쉽고 끝부근에 있는 코어가 매우 작은 압축응력하에 있다는 것으로 설명이 되어질 수 있다. Fig. 3-66에 산화물코어의 폭변형률을 단심의 Ag/Bi-2223 선재의 폭변형률에 따라 나타내었다. 이 결과에서 폭변형률은 코어가 자리한 위치에 의존하여 변화되는 것을 알 수 있다. 즉, 중간면에 놓인 코어들은 중앙부에 선재의 표면부근에 놓인 코어들보다 폭으로의 변형이 컸다. 압연중에 인발된 선재의 변형상태는 압연롤 사이에서 원기둥의 압축시험에 유사한 과정으로써 해석할 수 있기 때문에, barrelling(배부름)현상과 불균일한 변형이 나타난다 ; 예를 들어 변형도중에 선재가 압연롤 표면에 걸쳐 넓게 퍼질 때 직경은 증가하며 은피복재의 폭방향으로의 흐름에 대한 마찰힘이 폭방향으로의 변형을 저지한다. 이러한 마찰 저항성은 롤표면과 접한 선재의 표면에서 발생하는 반면에 선재의 중간면에 놓인 재료는 폭방향으로의 흐름이 가능하다 [101]. Fig. 3-67에 단심선재의 두께방향의 변형률에 따르는 폭방향으로의 변형을 나타내었다. Ag/Bi-2223선재의 압연의 경우에 변형률곡선의 기울기는 선재 두께 변형률의 약 45 %부근에서 변화되었으며 ; 예를들어 폭변형은 초기부터 45 %까지는 느렸으나 그후에 상대적으로 빠르게 되었다. 위의 결과로부터, 선재의 폭으로의 변형은 전체 압연공정을 통하여 무시할 수 없다고 말할 수 있다. 선재의 중간면에 놓인 Bi-2223 코어보다 높은 폭변형률은 배부름 끝단을 만드는 선재표면보다 폭방향으로 확장되는 경향을 보인다. 하지만, 선재표면부근에 위치한 코어에 대해서, 또한 코어의 폭변형률은 전체선재의 변형률과 매우 유사하다 이에 반하여, 선재 표면으로부터 멀리 위치한 코어들에 대하여, 코어들의 폭변형률은 선재전체보다 크다. 이것은 롤과 선재 표면과의 표면마찰에 의해 유도되는 것보다는 추가적인 옆면으로의 변형성분을 포함하는 산화물코어의 옆면으로의 변형을 의미한다. 물론, 모든 코어들의 길



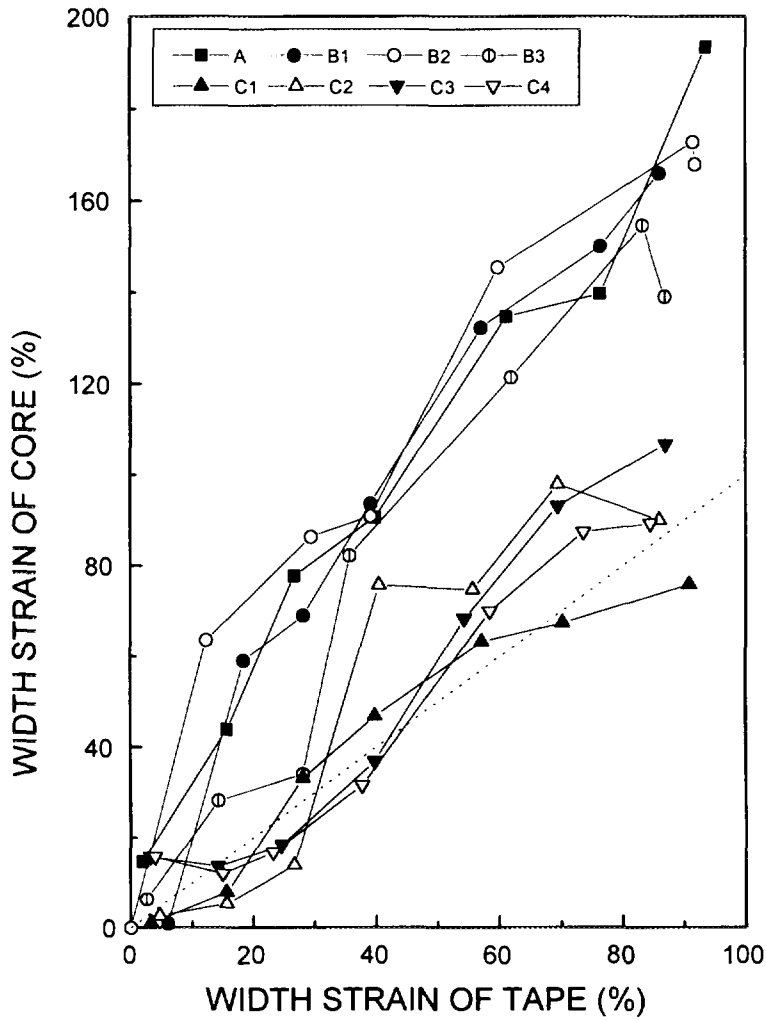


Fig. 3-66. Width strain of oxide core vs width strain of tape in the mono-filamnetary Ag/Bi-2223 tapes.

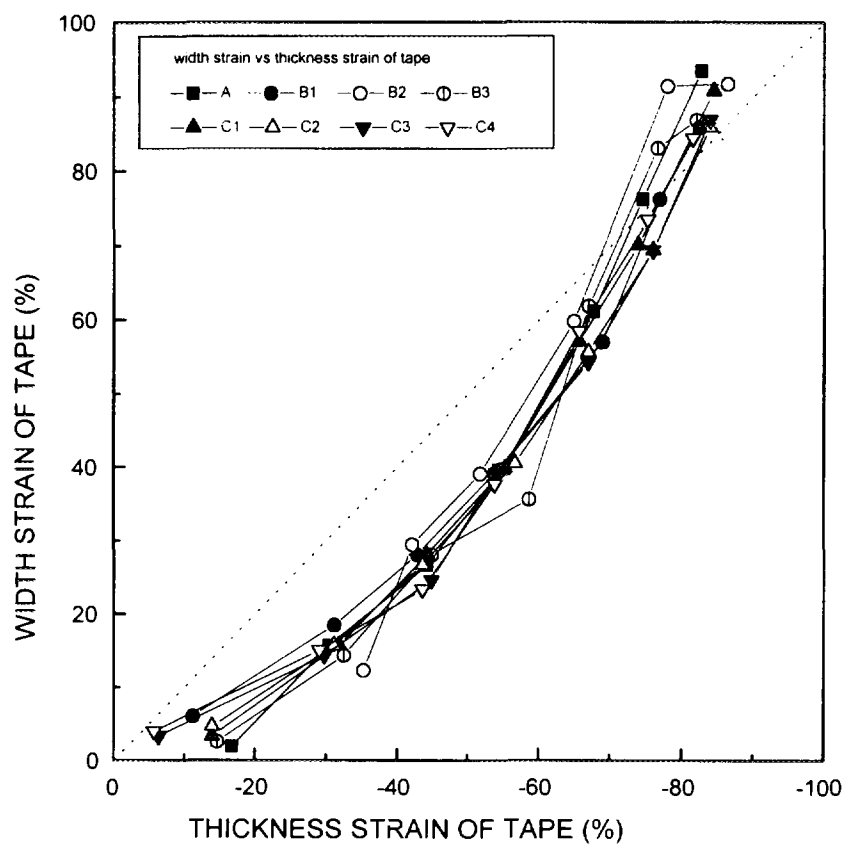


Fig. 3-67. Width strain with thickness strain of mono filamentary Ag/Bi-2223 tapes.

이 변형률은 코어위치와는 상관없이 선재 전체와 같다. 코어의 선재전체보다 높은 폭변형률은 소성성, slip 면, 경도 등과 같은 몇 가지 다른 변형 요소들로부터 발생된다고 여겨진다. 산화물 코어는 자체적으로 slip 계가 부족하고 상온에서 움직일 수 있는 전위들이 부족하기 때문에 소성변형을 일으키기 어렵다. Lee 등[97]은 Bi-2223 결정들이 Ag/Bi-2223 선재내에서 적절한 압력하에서 작은 조각들로 분쇄되는 것을 SEM의 관찰로써 보였다. 산화물 코어의 변형시 아마도 취성의 결정들을 파쇄할 것이고 파쇄된 결정의 작은 조각들은 미끄러질 것이므로 결정조각들 사이의 마찰력은 코어변형을 지배하는 요소일 것이다. 만일 Bi-2223 코어의 미끄러짐에 대한 응력이 은피복재가 소성적으로 변하는 것 보다 작을 경우, Bi-2223 코어는 단면방향(폭방향)에서 은피복재 속으로 압착되어 들어갈 것이다. 코어는 은피복재보다 경도가 높으므로 Bi-2223 코어의 찌부러져 들어가는 현상은 가능하다. Husek등[103]의 결과를 바탕으로하여 산화물 코어의 폭방향으로의 변형은 선재의 끝단에서 지배적이고, 만일 제한이 되지 않았다면, 단면방향에서 변형되는데 자유롭게 된다. 앞에서 언급되었던 19심선재의 경우에 대하여는 선재의 끝단에 위치되어진 코어들은 움직이는데 자유롭고, 따라서 바깥 반쪽은 안쪽반의 렌즈형태에 비하여 뭉뚱하였다. Fig. 3-64에서 선재 표면에 위치된 코어는 렌즈형태를 가지며, 특히 선재의 중앙부에 위치된 코어의 경우(Fig. 3-65 (c1))에는 폭 및 두께 방향에서 보다 커다란 변형이 있었다. 앞에서 언급했듯이 c1 코어들은 작은 폭변형을 보이므로 선재의 중앙부에 위치한 코어들은 (Fig. 3-65의 c1) 주변의 코어들과 상호작용에 의해서 기여할 것이다, 즉 예를 들어 이웃한 코어들은 압축과 전단 응력에 저항성을 주는데 그것은 이웃한 코어들이 은피복재가 자유로이 움직이지 못하도록 은피복 매질을 제한한다.

Fig. 3-68에는 코어의 두께변형률의 변화를 전체선재의 두께 변형률에 대하여 나타내었다. 폭변형률 변화와 유사하게 선재의 중간면에 위치한 코어들의 두께방향으로의 변형률은 선재 전체의 변형률에 대하여 같거나 오히려 작았다. Bi-2223 코어의 변형양상을 보다 명확히 분석하기 위해서 코어의 밀도는 변형도중 바뀌지 않아야만 한다. 최근에 Fischer등

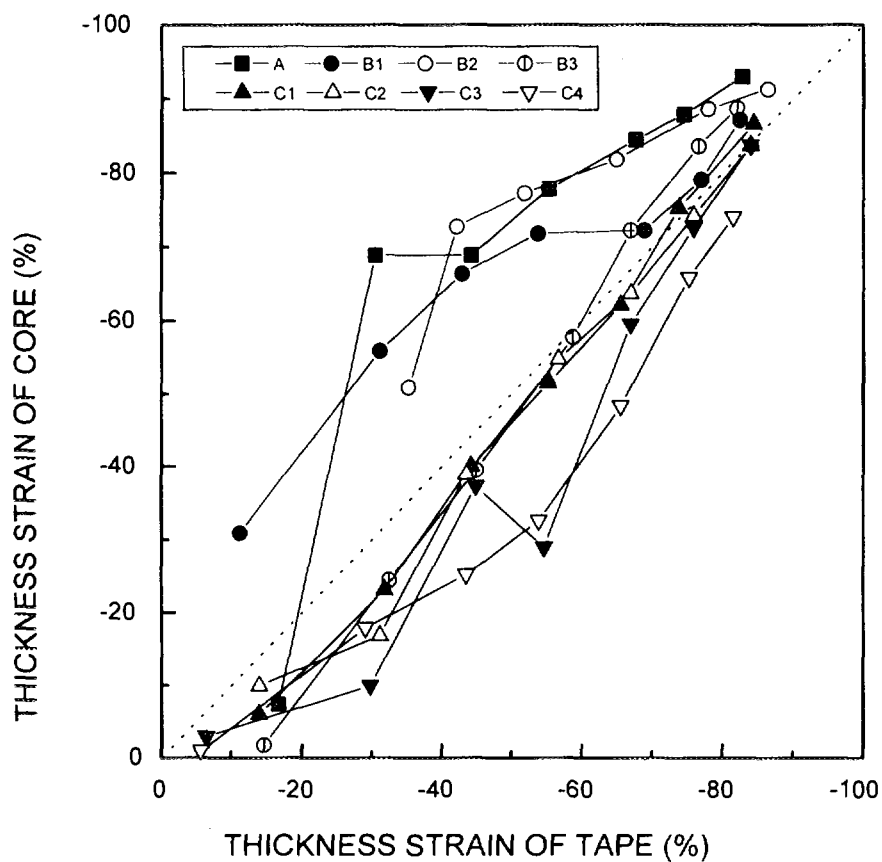


Fig. 3-68. Thickness strain of core as a function of thickness strain of whole tape in mono-filamentary Ag/Bi-2223 tapes.

[94]은 산화물 코어의 미소경도값이 코어의 밀도값과 연관된다고 하였으며, 49심의 선재의 코어의 위치에 의존하여 변화되었다고 하였다. 그러므로 고려되는 밀도변화 없이 형태상으로의 변형들은 Ag/Bi-2223선재에서 코어의 실제 변형상태를 반영하지 않을 것이다. 이들 목표를 이루기 위해서는 코어 밀도의 측정과 코어 형태의 정밀하고 완전한 측정이 요구된다.

#### (4) 결론

단심 Ag/Bi-2223 선재에서 다른 위치에 놓인 산화물 코어의 변형상태가 관찰되었다. 선재의 중간면에 위치한 코어들에 대하여 두께방향과 폭방향으로의 변형률은 매우 컸다. 선재 표면부근의 코어들에 대하여는 두께 및 폭방향으로의 변형은 최소화 되었다. Ag/Bi-2223 19심 선재의 경우에는 코어위치에 보다 적게 의존하여 변형된다. 이것은 취성의 세라믹 코어들의 변형 거동들은 주변에 이웃한 세라믹코어의 존재여부 뿐만 아니라 은 매질안의 위치에도 큰 영향을 받는다.

차. Ag/Bi-2223 초전도선재에서 Pressing이 미세조직 및 초전도 특성에 미치는 영향

#### (1) 서 론

Bi계 고온 초전도체가 발견된 이후 이를 응용하려는 연구가 활발히 진행되어 current lead, busbar, flexible cable conductors, magnet 등에 응용이 가능하게 되었다.[104] 이들 분야에서 사용되기 위해서는 Bi계의 선재화가 필요하며 PIT (powder-in-tube)법[54] 의해 Ag를 피복금속으로 하는  $Ag/(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 의 형태로 만드는 것이 일반적이다. PIT 공정법으로 만들어진 Ag/Bi-2223선재에서 임계전류밀도(critical current density,  $J_c$ )값은 분말의 출발조성 및 순도, 하소조건, 기계적 가공조건, 열처리조건 등에 영향을 받으며 열처리후의 미세구조에 의해서도 큰 영향을 받는다. 선재내의 완전한 미세구조적 묘사는 결정립크기와

형상,  $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi-2223) 결정들의 입자배열성(grain alignment), texture정도, 결정립계면의 국부적인 약결합(weaklink), 그리고 코어의 최종밀도 등을 포함한다.[105] 선재의 제조공정에서 초전도특성을 향상시킬 수 있는 texturing과 입자배열이 반복적인 열기계적 가공에 의해 보다 쉽게 얻어질 수 있으며, 이때 기계적 가공으로 채택되는 것으로 압연(rolling)법과 프레스싱(pressing)법 등이 있다. 일반적으로 가공압력이 클수록 반복열처리후 선재의  $J_c$ 는 높아지며 자기장 하에서도 높은  $J_c$ 를 유지할 수 있는데, 이는 선재내에서 약결합으로 작용을 하는 제2상의 미세화와 초전도 코어의 입자 배열 및 texture가 기계적 가공과 열처리에 의해 향상되기 때문이다. 그러나 가공압력이 증가함에 따라 결함(microcracks)이 발생되고 반복적인 열처리 후에도 코어내에 남게되어 초전도 특성을 저하시키는 원인으로 작용을 한다. Han 등[107]은 발생하는 결함의 방향이 프레스싱법과 압연법이 서로 다르고 프레스싱법의 경우 작용하는 가공압력이 시편전체에 걸쳐 균일하지만 압연법은 불균일하기 때문에 압연법의 경우가  $J_c$ 값의 감소가 더 심하다고 하였다. Grasso 등[106]은 열기계적 공정중 1 GPa보다 높은 가공압력의 경우에 압연법과 프레스싱법에 따라 열처리후의  $J_c$ 값이 차이가 나며, 이는 가공방법에 따라 작용하는 압력의 방향이 달라 발생하는 결함의 방향이 서로 다르기 때문이라고 하였다. 그러나 1 GPa보다 낮은 압력에 대해서는 체계적으로 연구된 바가 없으며, 본 연구에서는 가공압력을 제어하기 용이한 프레스싱법을 택하여 압력에 따른 선재의 미세조직 및 임계전류 특성의 변화를 관찰하였으며 특히 1 GPa보다 낮은 압력에서의 특성변화를 주로 관찰하였다.

## (2) 실험방법

$\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.03}\text{O}_x$ 의 목적조성을 갖도록  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , 그리고  $\text{CuO}$ 의 산화물들을 혼합, 건조, 분쇄한 후 하소(calcination)를 하였다. 하소는 공기중 700 °C, 800 °C, 855 °C에서 각각 12시간, 8시간, 8시간 동안 하였으며 중간에 미분쇄를 실시하였다. 하소처리된 분말의 입자크기를 줄이고 반응성을 향상시키기 위하여 ball milling을 24시간 동안 하였다. 인발(drawing)을 하기 전 균일한 충전밀도의 확보를 위해

불밀링된 분말을 CIP(cold isostatic pressing)를 통하여 직경 4 mm의 봉재형태로 만들었으며 잔류하는 탄소를 제거해 주기 위해 공기중 800 °C에서 24 시간동안 열처리(degassing)를 하였다. 만들어진 봉재형태의 분말을 외경(outer diameter, O.D.) 6 mm, 내경(inner diameter, I.D.) 4 mm의 은관(Ag tube)에 넣은 후, 선(wire)형태로 만들기 위하여 스웨이징(swaging) 및 인발을 하였으며 인발시의 면적 감소율은 약 10 %로 유지하였고 외경 5 mm $\phi$ 와 3 mm $\phi$ 일 때 600 °C에서 30 분간 응력완화 어닐링을 거쳐 최종 직경 1 mm까지 인발을 하였다. 이를 테이프(tape)형태로 만들기 위해 평롤압연(flat rolling)을 실시하였으며 압하비(reduction/pass)는 10 %로 하여 최종 두께가 180  $\mu$ m, 폭이 약 1.87 mm의 선재를 얻었다. 압연된 선재를 길이 50 mm로 짧게 잘라 공기중 840 °C에서 50 시간 동안 열처리(소결, sintering)를 하였다. 소결된 선재들을 여러 가지 성형압력으로 일축가압성형(uni-axial pressing)을 하였고 이를 다시 840 °C에서 50 시간동안 반복열처리를 하였다. 각 조건에 대해서 3개이상의 시편을 만들어 실험을 하였으며, 프레싱과 반복열처리된 시편에 대해서 가공후의 정확한 형상변화측정을 위해 광학현미경(Optical microscope, OM)관찰, 상분석을 위해 X선회절(X-ray diffraction, XRD)분석, 주사전자현미경(Scanning Electronic Microscope, SEM)관찰, 경도(vickers hardness, Hv)측정, 그리고 표준4단자법(with 1 $\mu$ V/cm criterion)을 통한 임계전류(critical current,  $I_c$ )측정을 각각 실시하였다.

### (3) 결과 및 고찰

압연후와 소결된 선재의 XRD분석결과 Fig. 3-69 (a),(b)에서 볼 수 있듯이 Bi-2223가 주상이었으며 Bi-2212 및 기타 제2상 등이 소결을 통해 생성되었음을 알 수 있다.

이에 대한 임계전류를 표준 4단자법으로 측정한 결과 임계전류( $I_c$ )는 평균 3.4 A이었다. 소결된 시편을 여러 가지 압력으로 프레싱한 후 광학현미경을 통하여 압력에 따른 선재의 폭방향으로의 변형을 관찰한 결과를 Fig. 3-70에 나타내었다. 가공압력 50~500 MPa까지의 낮은 압력에서는 선재의 변형이 선형적으로 증가하다가 600 MPa이상부터 변형이 급격히

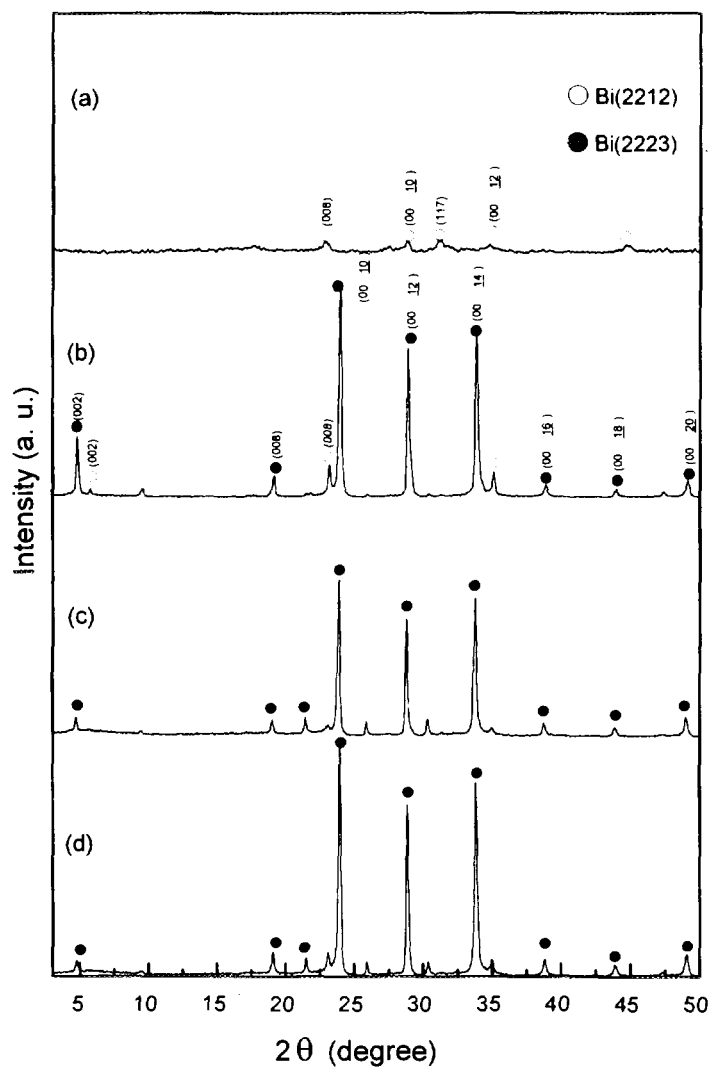


Fig. 3-69. XRD patterns of (a) R, (b) R+H, (c) R+2H, and (d) R+H+P+H tapes (R: as-rolled, H: sintered at 840 °C for 50 h in air, and P: pressed with 600 MPa).



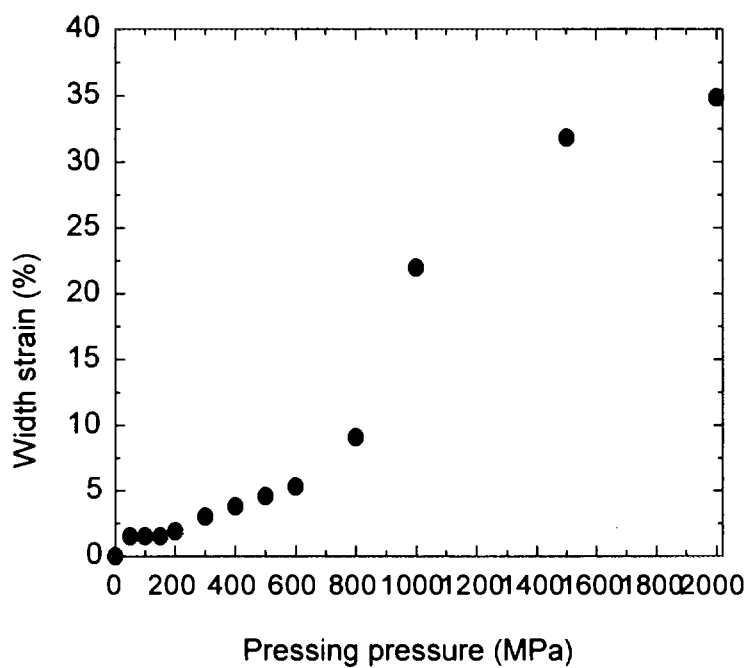


Fig. 3-70. Width strain of Bi-2223 core vs uni-axial pressure for the Ag/Bi-2223 tape pressed with various pressures.

증가 되었다. 이러한 선재의 변형은 선재내 초전도 결정들의 거동과 연관이 있을 수 있다. 초기 낮은 가공압력에서 선재에 가해지는 압축응력은 Bi-2223코어의 밀도증가에 대부분이 작용을 하게되므로 선재의 변형은 크지 않은 것이고, 성형압력의 증가에 따라 코어는 더욱 치밀화 되며 밀도가 mass redistribution을 발생할 정도에 이르게 되면 변형이 급격히 커지게 되는 것이다.[107] 이는 선재내 초전도 코어의 밀도를 간접적으로 나타낼 수 있는 Vickers경도값의 측정결과와도 관련이 되어진다. Fig. 3-71은 압력에 따른 초전도코어의 경도값 변화를 측정한 결과로 초기 낮은 압력에서는 경도값의 증가가 뚜렷하다가 600~800 MPa사이에서 둔화되는 것을 알 수 있다. 이상과 같이 여러 가지 가공압력으로 프레싱한 선재들에 대하여 임계전류를 측정한 결과를 Fig. 3-72에 나타내었다. 600 MPa보다 낮은 압력에서는 선재의  $I_c$ 는 어느정도 남아 있으며, 600 MPa이후부터는 0가 되었다. Bi-2223결정은 이방성이 강한 형태(platelet)를 가지기 때문에 가공압력에 의해서 결정립의 연결이 끊어질 수 있다. 따라서 초기 낮은 압력에서는 초전류를 흘릴 수 있는 current path(결정립간의 연결성)의 단절이 부분적으로 일어나게 되고 초전류는 단절되지 않은 부분으로 흐르게 되므로 전체의 임계전류가 감소하게 되는 것이다. 그러나 압력이 증가함에 따라 미소균열(microcrack), 결정립 파쇄(grain crushing) 등의 결함이 발생하여[97], 결국에는 초전류가 흐르지 못하게 되어 임계전류가 0이 되는 것이다.

한편 Singh 등[35]은 선재의 길이방향으로 작용하는 인장력에 의한 변형이 진행함에 따라 선재의 임계전류는 감소하여, 2 %변형시  $I_c$ 가 0이 된다고 하였다. 본실험에서 냉간가공법으로 사용한 프레싱의 경우는 선재에 두께방향으로의 압축응력을 작용하여 폭방향으로의 변형을 유발하게 된다. Fig. 3-72에서 처럼 600 MPa압력(5.3 %의 폭변형)에서  $I_c$ 값이 0이 되는 것을 고려하였을 때, 길이방향으로의 인장력의 작용과 두께방향으로의 압축력의 작용을 비교한다면 인장력의 작용이 선재의 초전류를 흘릴 수 있는 전류흐름 경로를 압축력보다도 더 쉽게 단절시킬 수 있다는 것을 알 수 있게된다. 이는 실제 선재가 사용되어질 때 인장응력이 작용하는 때보다는 압축응력이 작용하는 경우가 보다 안정적으로 쓰일 수 있다

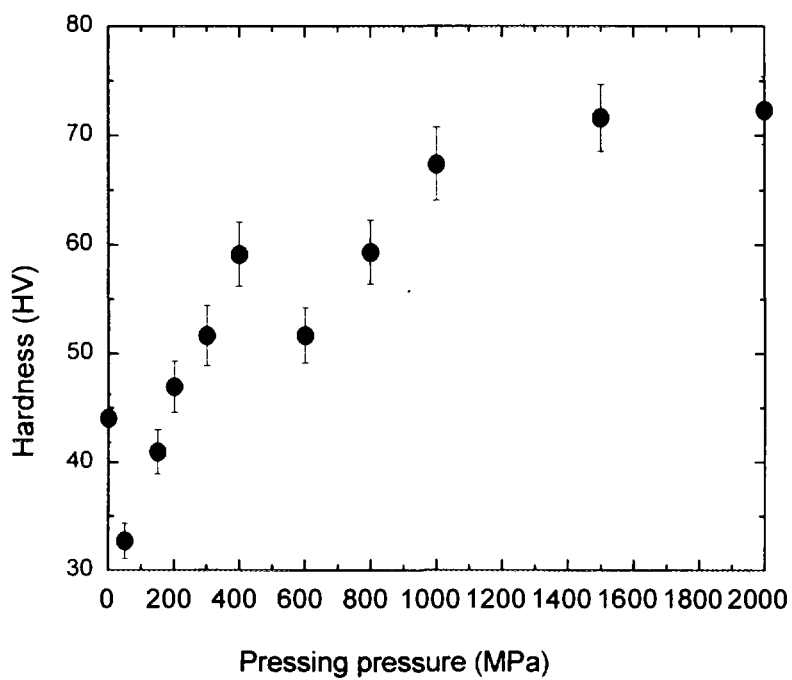


Fig. 3-71. Hardness vs pressing pressure for the Bi-2223 core of the Ag/Bi-2223 tape pressed with various pressures

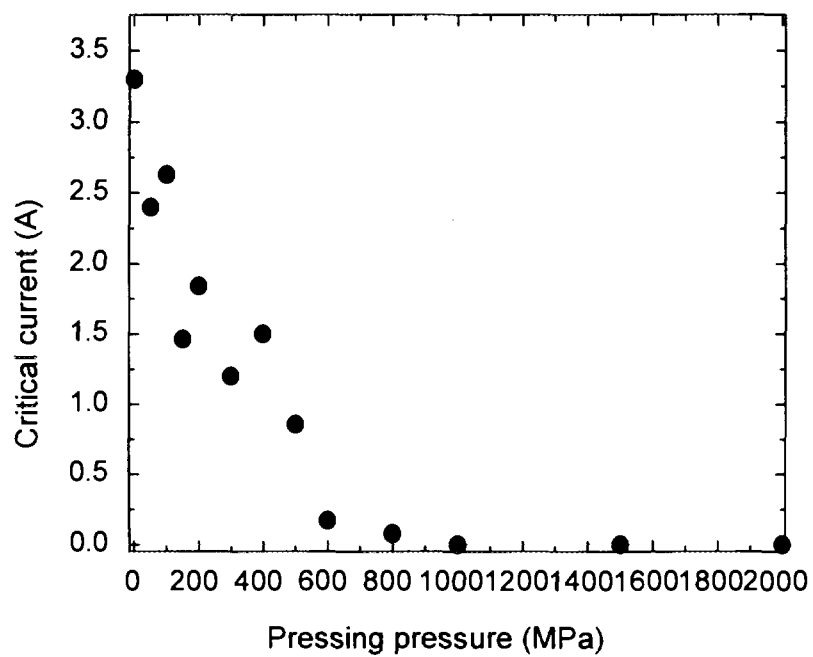


Fig. 3-72.  $I_c$  (77K, 0 T) vs pressing pressure of the tape pressed with various pressures.

는 것을 의미한다. 이러한 결과는 또한 가공에 따른 선재의 미세조직의 변화와 연관지어 설명할 수 있다. Fig. 3-73 에서 보듯이 500 MPa의 시편에서부터 길이방향으로의 미소균열이 관찰되었으며 성형압력이 증가함에 따라 더욱 많은 균열의 발생과 결정립의 파쇄(crushing) 또한 일어남을 알 수 있다. Fig. 3-74는 프레싱된 선재를 다시 공기중 840 °C에서 50시간동안 열처리하여 임계전류를 측정한 결과를 나타낸 것으로 전체적으로는 가공압력이 증가할수록 임계전류값이 열처리를 하기전보다 향상되고 압력증가에 따라 같이 증가하는 경향을 보이는데 이는 기존의 다른 연구결과와 일치한다.[106,107] 하지만 가공압력이 500 MPa보다 낮은 경우에는 프레싱을 하지 않고 열처리한 것보다  $I_c$ 값이 낮게 나왔으며 특히 200 MPa보다 낮은 압력의 경우에는 각 시편이 프레싱직후의 임계전류 값보다 오히려 감소하는 결과를 보였다. Ochiai 등[108]은 Ag/BSCCO계 선재의 경우 피복금속인 Ag와 세라믹재료인 BSCCO간의 열팽창계수에 차이가 나기 때문에 가열시 은의 경우에는 압축응력이 작용하고 코어의 경우에는 인장응력이 작용을 한다고 하였으며 냉각의 경우에는 반대의 힘이 작용하기 때문에 반복적인 가열 냉각시에 코어내에 열응력으로 인한 미소균열 등의 결함이 발생하여 임계전류밀도를 저하시킨다고 하였다.[108] 이러한 열응력은 선재를 열처리할 경우에도 상온과 열처리온도(840°C)사이의 차이에 의해서도 발생할 수 있다. Fig. 3-75는  $I_c$ 가 평균 7A인 선재를 300 MPa의 압력으로 프레싱한 후 남아있는  $I_c$ 가 평균 4.6 A인 시편을 550 °C이하의 여러 온도에서 30분간 유지한 시편의 임계전류값의 변화를 나타낸 것으로, 가열·냉각속도를 100 °C/h로 일정하게 하여 실험을 한 결과이다.

그림에서 보듯이 어닐링온도의 증가에 따라 임계전류값이 감소하는 경향을 보였다. 한편 프레싱을 하지 않은 선재를 위와 동일하게 저온에서 어닐링을 해보았으나 임계전류의 감소를 관찰할 수 없었다. 550 °C 이하의 온도에서는 Bi-2223가 상변화 및 결정성장을 일으키지 않는 온도 구역이므로 Fig. 3-75의 결과는 가공에 의한 초전류흐름 경로의 파괴가 저온어닐링 과정에서 가열 시 발생한 열응력에 의해서 더욱 심해지기 때문이라고 할 수 있다. 한편 500 MPa이상의 가공압력부터 미소균열이 관찰되

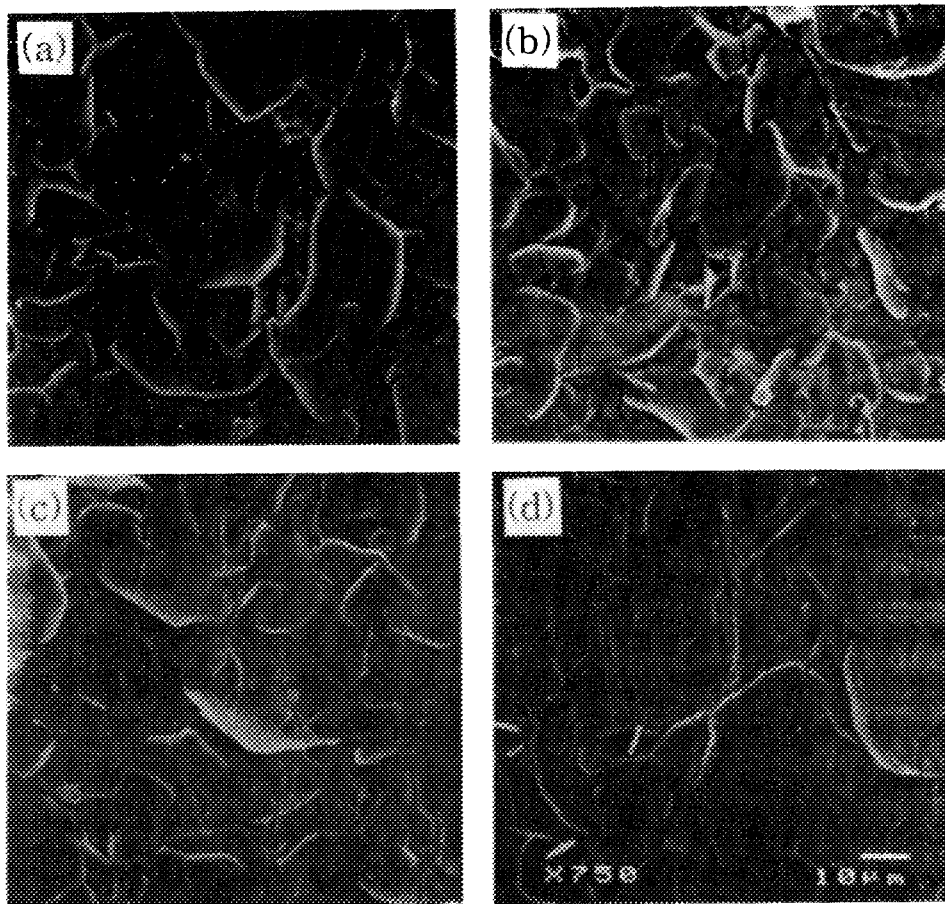


Fig. 3-73. Surface SEM micrographs of Bi-2223 core of the Ag/Bi-2223 tape pressed with (a) 500MPa, (b) 600MPa, (c) 800MPa and (d) 1GPa.

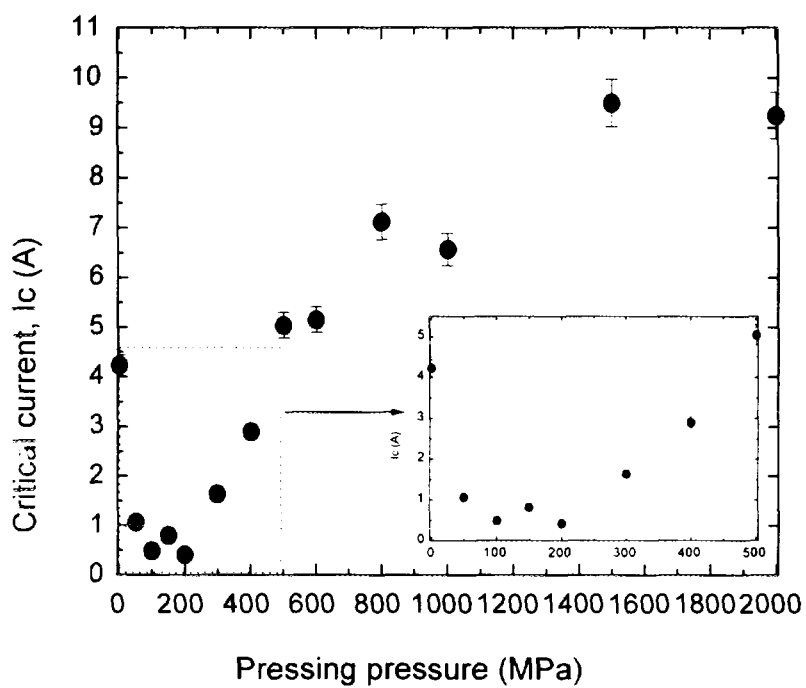


Fig. 3-74.  $I_c$ ( 77K, 0 T ) vs pressing pressure of the tape annealed at 840°C for 50h in air after pressing with various pressures.

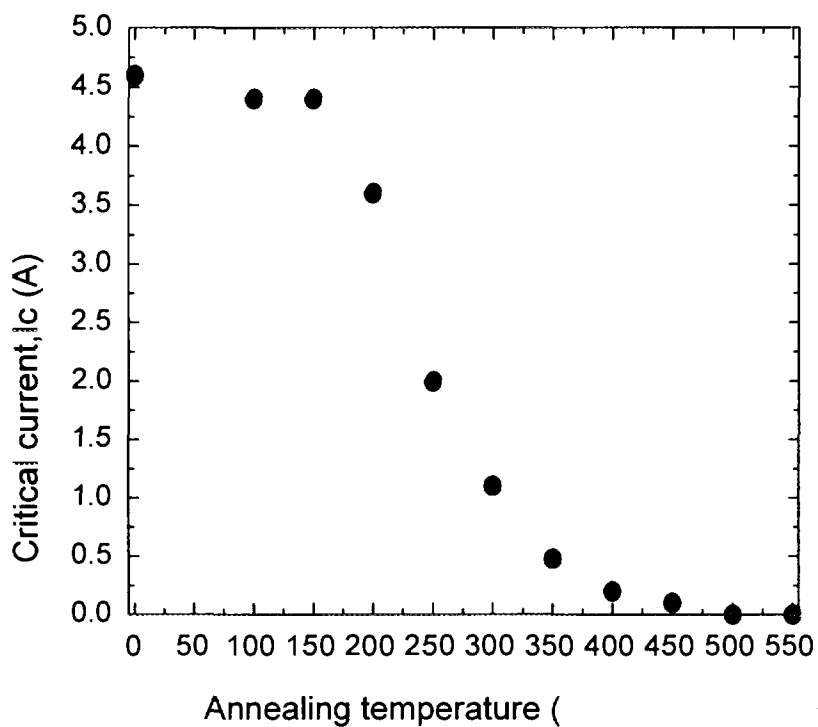


Fig. 3-75.  $I_c$ ( 77K, 0 T ) vs annealing temperature for the low temperature annealed tape. Tape with  $I_c = 4.6$  A was pressed with a pressure of 300 MPa and then annealed for 30 min at the annealing temperature.



는데, 열응력이 발생할 경우 이들 균열에 집중이 되므로 시편전체는 열응력에 대한 저항성이 증가하게 된다. 이상을 통해서 Fig. 3-72에 나타난 바와 같이 가공압력에 따라 파괴된 초전도흐름의 경로는 소결후 Fig. 3-74와 같은 각기 다른 거동을 보이게 된다. 즉, 200 MPa이하의 압력으로 프레싱한 선재들의 경우에는 열처리를 거치는 동안 발생되어진 열응력이 전체 초전도결정들의 연결성을 더욱 저하시켜 낮은 임계전류값을 보이며 미소균열이 관찰되어지는 프레싱 압력이상에서는 열응력의 영향없이 소결에 의해 임계전류값이 증가하는 것이라고 판단되어진다.

#### (4) 결 론

압연하여 소결된 Ag/Bi-2223 선재에 대한 열기계적공정중 단일축가압성형(uni-axial pressing)의 가공압력에 따른 선재의 미세구조 및 임계전류특성에 미치는 영향은 다음과 같았다.

프레싱에 따른 선재의 변형은 초기 낮은압력에서는 적게 일어났고, 약 500 MPa이상의 가공압력부터 변형의 증가와 더불어 미소균열을 관찰할 수 있었으며, 600~800 MPa이상의 압력부터 급격히 증가하였다. 가공직후 프레싱압력의 증가에 따라 선재의 임계전류는 감소하다가 600 MPa에서 0이 되었으며 이때 선재의 폭변형율은 5.3 %이었다. 열처리후의 임계전류값은 전체적으로는 열처리 전보다 향상되었으나, 200 MPa이하의 낮은 압력의 경우에는 열처리전보다 저하되었으며, 이는 가열중에 발생한 열응력 때문이라고 판단된다.

### 3. 고온 초전도 선재의 가공 기술

#### 가. Ag/BSCCO 선재의 접합

##### (1) 서론

고온초전도체를 전력및 에너지분야에 응용하기 위하여서는 초전도체

를 선재 형태로 가공하여야 한다. 고온초전도체는 세라믹인 관계로 열전도성이 낮고 또한 외부 충격에 약한 특성을 갖는다. 따라서 이러한 세라믹초전도체를 선재 형태로 가공하기 위해서는 바깥부분에 열전도성이 좋고 기계적으로 충격에 강한 물질로 감싸서 가공하는 방법이 제안되었다. Powder-in-tube(PIT)법으로 불리는 이 방법은 은 튜브 안에 고온초전도 분말을 충전한 후 이를 수 회의 인발 압연등의 기계 가공을 통해 제조하는 방법으로 사용하기 편리하고 초전도 성질이 뛰어난 Ag/BSCCO 초전도선재가 개발되었다.

본 연구팀 및 KfK의 초전도선재 개발연구팀에서도 이와 관련한 연구를 지속적으로 진행하여 현재 초전도성질이 우수한 Ag/BSCCO선재 제조기술을 보유하고 있다. 초전도선재를 응용하기 위해서는 선재의 전기적 특성뿐 아니라 기계적인 성질의 향상도 중요하다. 이를 위해 튜브재료인 은에 Mg, Ti등의 원소를 첨가하여 석출경화 기구에 의한 기계적 강도의 증가를 이룩하였다. 한편 초전도선재를 응용시에 이를 core나 bobbin에 감는 등의 기계적 작업을 통해 필요한 형태로 가공한다. 이에 따라 초전도선재는 기계적 변형을 수반할 수 있게 되며 이때 전기적 성질의 저하가 일어나게 된다. 이러한 기계적 변형에 따른 전기적 성질의 저하는 초전도분말에 은을 첨가하거나 은-초전도 복합체를 단심이 아닌 다심으로 제조하여 완화시킬 수 있음이 알려져 있다. 따라서 현재 IGC, ASC, Argonne National Laboratory 등 이 분야의 연구를 주도하고 있는 많은 연구팀들이 Ag/BSCCO초전도 선재 제조공정에 있어 다심선재의 제조에 많은 노력을 기울이고 있다.

이와함께 초전도체를 실제 응용에 적용하기 위해서는 길이가 긴 선재에서 길이에 따른 초전도 성질의 변화가 적은 즉 균질한 선재를 제조할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 제조공정에 있어 압연, 인발, 분말충진, 분말제조, 열처리등 많은 제조변수를 잘 조절하여야 한다. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 선재의 일부분이 결함을 보일 경우 한 부분의 결함으로 인해 전체 초전도선재를 사용하지 못하는 경우도 생각할 수 있다. 이러한 경우에 결함부분을 제거하고 양단을 접합하여도 초전도성질이 저하되지 않는다면 문제를 해결할 수 있다. 또한 NMR용 자석, 초전도 스위

치등을 제조할 시에는 선재와 선재를 접합할 수 있어야 한다. 이 때 접합은 기계적으로도 성질이 우수하여야 할 뿐만 아니라 또한 초전도특성을 지녀야만한다.

최근에 Tkaczyk등은[109] Ag/Bi-2223 초전도선재를 열적-기계적 방법을 사용하여 접합한 부분의 임계전류밀도가 접합하지 않은 부분의 반에 해당하는 접합에 성공하였다. Shibutani 등[110]과 Hayashi 등[111]은 또한 Ag/Bi-2212 초전도선재를 열적 방법을 사용하여 접합한 부분의 임계전류밀도가 접합하지 않은 부분과 비슷한 접합에 성공하였다. 보다 최근에 Lee등은[112] Ag/Bi-2223 초전도선재를 열적-기계적 방법과 etching에 의한 은피복 제거를 사용하여 접합한 부분의 임계전류밀도가 접합하지 않은 부분의 반에 해당하는 접합에 성공하였다.

## (2) 실험방법

Ag/BSCCO초전도선재의 초전도접합을 이루기 위해서는 우선 Ag/BSCCO 초전도선재의 피복재인 은에 쌓여있는 초전도심(core)끼리 접촉시킨 후 이를 열처리를 통해 접합시켜야 한다. 그러나 초전도선재의 두께가 100 ~ 200  $\mu\text{m}$ 임을 생각하면 그 작업이 거의 불가능하다. 따라서 초전도 core 끼리의 접합면적을 늘리는 한편 접합부위의 부분의 은은 손상되지 않는 방법을 고려하여야 한다. 또한 초전도접합을 이루기 위한 접합공정 중에 선재의 초전도 특성이 손상되지 않아야 한다. 초전도 core가 손상받지 않으면서도 은피복을 부분적으로 제거하기 위해서는 기계적방법과 함께 화학적방법이 있을 수 있다. 그러나 기계적방법은 가공부분의 조절이 어렵고 은피복 제거공정시에 초전도심의 손상이 수반될 위험이 있다. 화학적방법은 선택적 식각작업을 통해 원하는 부분의 은피복만을 제거시킬 수 있는 장점이 있으나 다른 한편 초전도심과 화학용액과의 반응이 초전도심의 초전도성을 저하시킬 우려가 있다.

은의 etching에는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와  $\text{HNO}_3$  혼합액을 사용하였다. Handbook에서 찾아낸 이 혼합용액은 Bi계 초전도체와 화학적으로 안정하며 초전도성을 저하시키지 않았다. 따라서 본 연구에서는 은피복 제거방법으로 화학적 방법을 사용하여 수행하였다.

### (3) 결과 및 고찰

다음 절에서 나타낼 그림 3-90의 9심 다심 선재는 초전도 core의 배열이 비교적 규칙적인 것을 알 수 있다. 이는 인발시 사각 die를 사용함으로써 격자배열을 그대로 유지 할 수 있었으며 압연시 이들의 배열이 크게 변하지 않았기 때문이다. 그림 3-90의 단면 조직은 그 동안 발표된 선재 가운데 가장 규칙적인 것으로 사료 된다. 그림 3-76은 앞의 다심선재를 이용하여 초전도 접합을 만드는 과정을 나타낸 것이다. 기계적 grinding과 화학적 etching을 통해 초전도선의 core가 표면에 드러나도록 한다. 또한 은피복을 선택적으로 etching하기 위해 etching할 부분 이외는 paint를 도포하였다. 도포한 paint는 acetone으로 쉽게 제거할 수 있었다.

그림 3-77은 상기 방법으로 접합한 다심선재의 단면조직이다. 각 층의 초전도 core 끼리 서로 접합된 것을 볼 수 있다. 대각선 방향으로 초전도 core의 두께가 두꺼워진 곳이 접합부이다. 그림 3-78은 접합부의 고배율 사진이다. 초전도 core간에 접합외에도 초전도 core를 분리하는 은도 접합이 잘 이루어진 것을 볼 수 있다.

본 연구에서 목적인 바는 다심초전도 선을 접합하면서 다심선재의 장점을 살릴 수 있도록 은층끼리의 접합도 이루는 것이었으며, 미세조직관찰을 통해 이러한 목적이 잘 성취었으며 상기의 접합방법을 사용하면 다심선재의 특성을 살리면서도 초전도접합을 이룰 수 있는 것으로 사료된다. 그림 3-79는 상기 방법으로 제조한 초전도 선재의 접합부와 접합하지 않은 부분의 전류에 따른 전압강하를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 때 전압단자 간의 전압강하값이 어느 정도 전류이상에서 갑자기 증가하는 것을 볼 수 있다. 접합하지 않은 부분은 1.1 volt에서 전압강하가 나타나기 시작하며 접합부에서는 0.65 volt에서 전압강하가 나타나기 시작하였다. 이는 선재에 흐를 수 있는 임계전류가 접합부에서가 접합하지 않은 부분의 50%밖에 안됨을 의미한다. 본 실험에 사용한 선재는 심이 9개로서 만일 모두 접합부의 임계전류가 접합하지 않은 부분의 X %라고 가정하면 y 개의 선을 직렬연결한 경우 접합부는 접합하지 않은 부분에 대해  $(X/100)^y$  %에 해당하는 임계전류밀도를 갖게 된다. 그러나 본 연구를 통

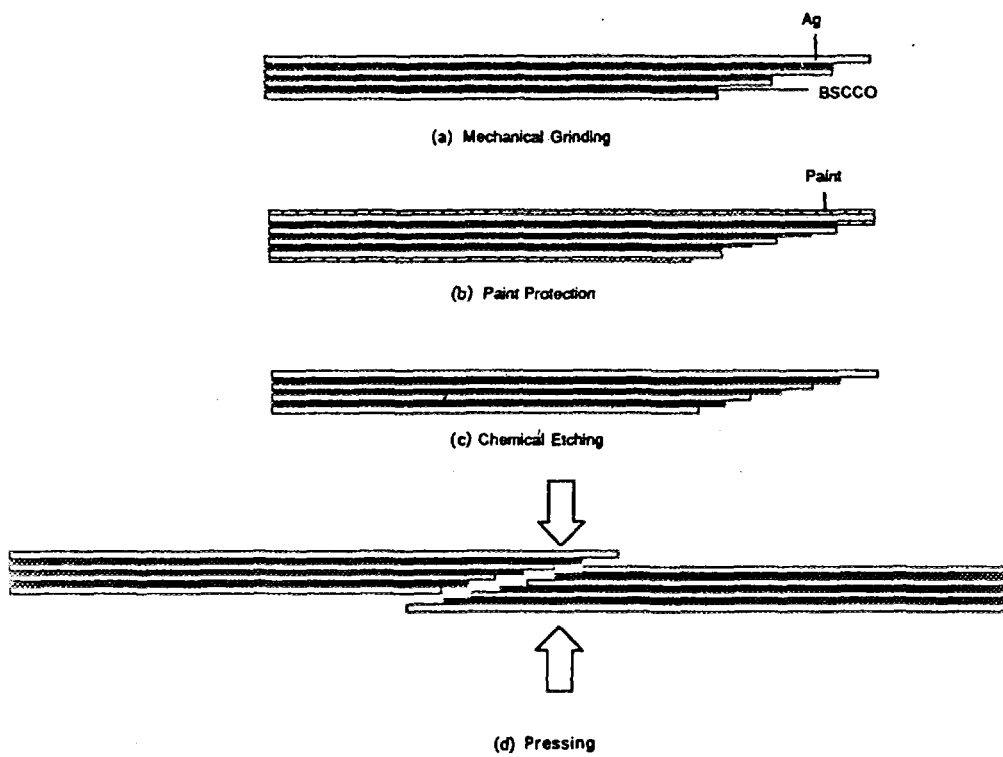


Fig. 3-76. Schematic drawing of joining process.

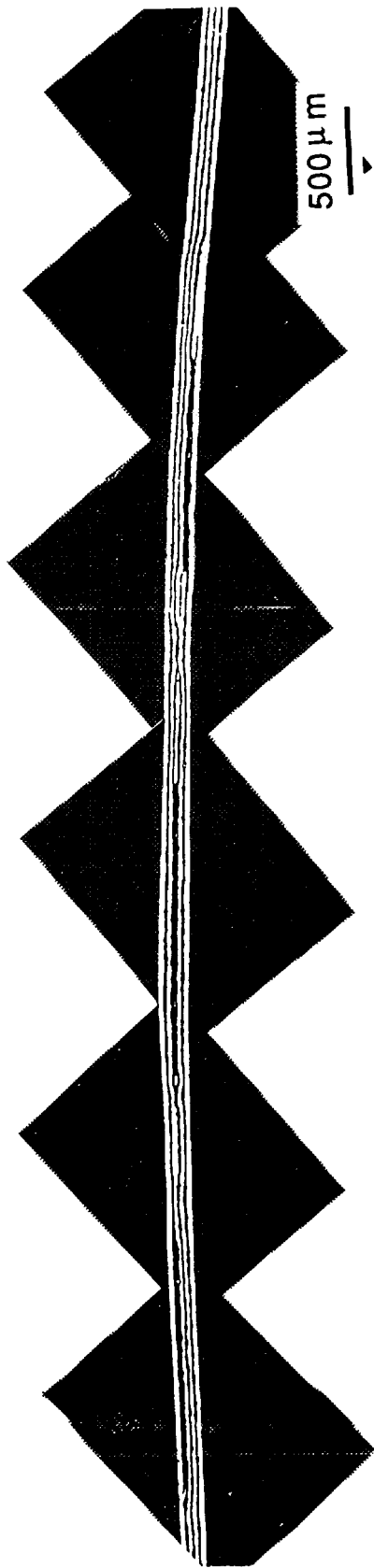


Fig. 3-77. Longitudinal cross section of joined area.

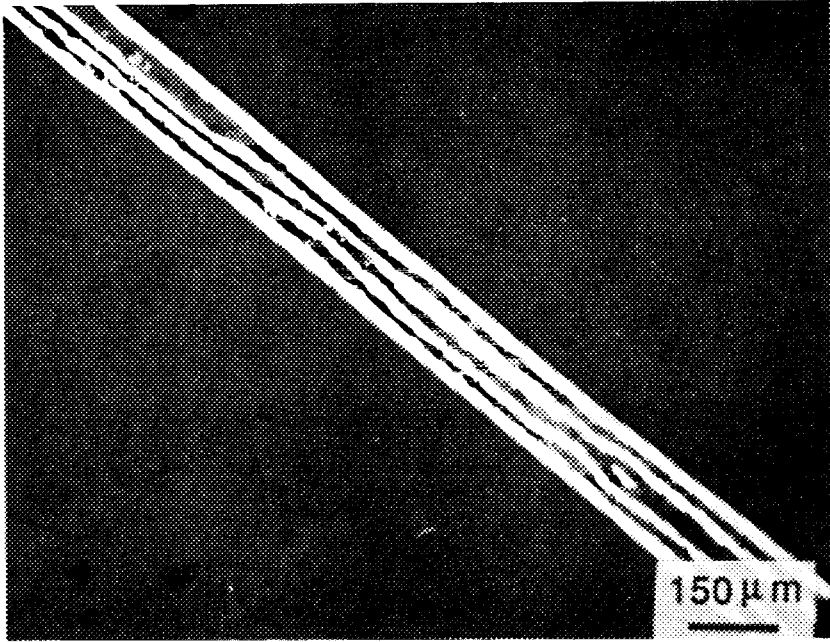


Fig. 3-78. High magnification of Fig. 3-77.

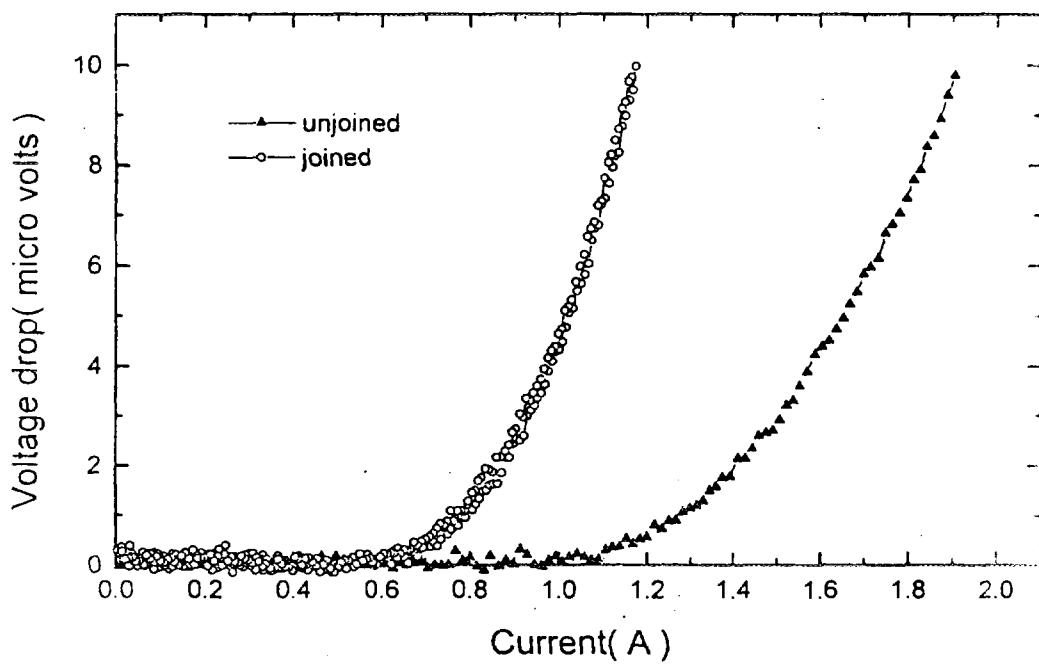


Fig. 3-79. I-V curves of joined and unjoined area of multifilament tape.



해 개발한 방법은 각각의 filament가 독립적으로 연결되었기 때문에 각 접합부의 특성으로 나타나게 된다. 즉  $i$ 번 제 선의 임계전류가 접합하지 않은 부분의  $X_i$  %라고 가정하면, 접합부의 임계전류는 접합하지 않은 부분의  $S X_i / y$  % 표시된다. 따라서 위 결과는 9개 filament 접합부의 평균값임을 알 수 있다.

다심선재에서의 접합부의 전기적 특성의 저하가 더 크게 나타난 것은 접합부의 수가 많아 상대적으로 부분적으로 접합특성이 나쁠 수 있으며 또한 filament간의 접합시 정확하게 match 시킬 수 없기 때문인 것으로 사료된다.

#### (4) 결론

고온초전도 선재 제조에 대한 연구는 세계적으로 많은 연구 group에 의해 진행되어 왔다. 그러한 노력의 결과 현재 수 km의 장선재에서도 임계전류밀도가  $10,000 \text{ A/cm}^2$  이상의 값을 얻을 수 있다고 보고되어 있다. 한편 현재 IGC, ASC, Argonne National Lab. 등 이 분야의 연구를 주도하고 있는 많은 연구팀들이 Ag/BSCCO초전도 선재 제조공정에 있어 다심선재의 제조에 많은 노력을 기울이고 있다. 이와함께 초전도체를 실제 응용에 적용하기 위해서는 길이가 긴 선재에서 길이에 따른 초전도 성질의 변화가 적은 즉 균질한 선재를 제조할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 제조공정에 있어 압연, 인발, 분말충진, 분말제조, 열처리등 많은 제조변수를 잘 조절하여야 한다. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 선재의 일부분이 결함을 보일 경우 한 부분의 결함으로 인해 전체 초전도선재를 사용하지 못하는 경우도 생각할 수 있다. 이러한 경우에 결함부분을 제거하고 양단을 접합하여도 초전도성질이 저하하지 않는다면 문제를 해결할 수 있다. 또한 NMR용 자석, 초전도 스위치등을 제조할 시에는 선재와 선재를 접합할 수 있어야 한다. 이 때 접합은 기계적으로도 성질이 우수하여야 하나 또한 초전도특성을 지녀야만한다.

본 연구를 통해 단면의 미세구조를 조절한 초전도선재제조와 함께 초전도선재의 응용을 위해 필수적인 선재간 접합에 관한 연구를 공동으로 진행한 결과 세계에서 처음으로 다심선재에서 초전도 core를 서로 하나

씩 접합하는 filament-to-filament 접합기술을 성공적으로 개발하였다.

## 나. 사각 인발 die를 이용한 선재 제조

### (1) 서론

기존의 선재제조방법은 원형단면을 갖는 은튜브에 분말을 채운 후 이를 계속하여 원형의 인발 Die를 사용하여 이를 최종 직경이 약 1mm 의 wire로 인발 가공한다. 다심선재를 제조할 시에도 1차로 인발한 선을 직경이 큰 은튜브에 원하는 수만큼의 가는 선을 넣은 후 원형 인발 Die를 사용하여 원하는 직경을 갖는 선으로 가공한다. 제조하고자 하는 filament수에 따라 이 공정을 반복하기도 한다. 이렇게 제조한 원형 단면을 갖는 선을 압연을 통해 원하는 두께의 tape 형태로 가공하여 열처리 및 압연 또는 압축가공하여 높은 임계전류밀도(Jc)를 갖는 최종 선재를 제조한다.

원형의 인발 Die를 사용하여 제조한 Ag/BSCCO 선재의 종단면의 미세구조는 선재의 중앙 부분의 두께가 두껍고 양단 부분이 얇은 렌즈형태의 단면조직을 갖는다. Geneve 그룹의 연구에 따르면 중앙의 두꺼운 부분에 비해 양단의 얇은 부분의 임계전류밀도가 높다고 보고되었다. 따라서 선재의 단면 폭 방향으로의 불균일한 미세구조는 선재의 전기적성질에도 불균일성을 가져오게 된다. 이를 개선하기 위해 최근 미국 IGC 및 독일의 Kernforschungszentrum Karlsruhe(KfK)등에서는 압연시 폭방향으로의 가공을 제어할 수 있는 새로운 형태의 압연기를 사용하여 종단면의 모양을 렌즈 형태가 아닌 사각모양으로 가공하였다. 사각 형태의 종단면을 갖는 선재의 예상되는 장점은 선재의 길이 방향 뿐 아니라 선재의 종단면 방향으로의 전기적 기계적 성질의 균일성을 높여 선재 제조시 임계전류밀도가 높고 재현성이 좋은 선재를 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 그림 3-80은 독일 KfK 연구소에서 사용하는 압연기의 roll부분의 종단면을 나타낸 것이다. 압연기의 roll은 수직방향 뿐아니라 수평방향으로도 조정할 수 있게 되어있다. 따라서 선재의 폭을 고정시키고 두께만을 조절할 수 있으며 또한 폭과 두께를 동시에 조절할 수 도 있다. 그림에서

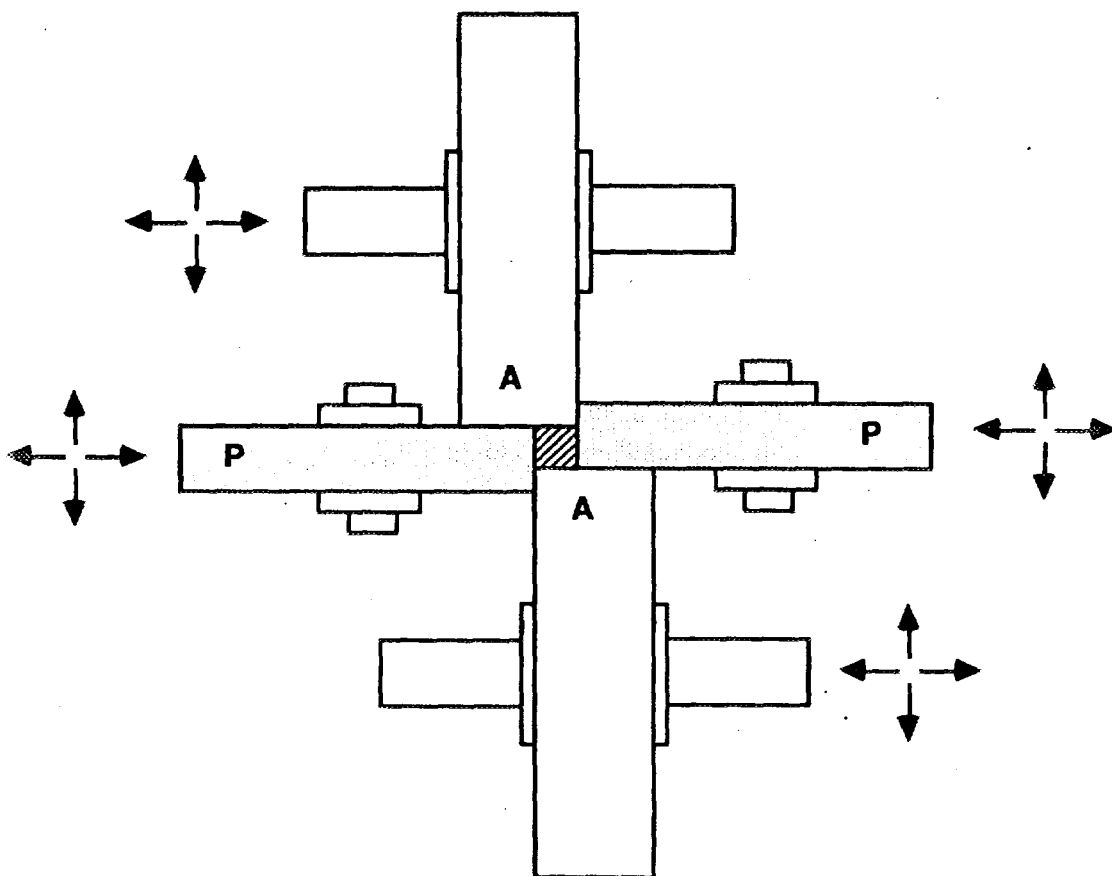


Fig. 3-80. Schematic drawing of the roller which can control the thickness and width of the species.

빋금 친 부분이 압연되는 시료의 단면이 된다.

본 실험에서는 선재의 폭 방향으로의 변형은 고정시키고 두께 방향으로만 가공할 수 있는 cassette roller를 사용하였을 때 선재의 종단면을 조절할 수 있는 가능성을 살펴봄과 동시에 인발시에 인발 die의 모양을 바꿈으로써 선재의 종단면 조절을 통한 선재의 미세구조 및 전기적 성질의 향상을 꾀하였다.

## (2) 실험방법

초기에 사용한 분말에 따라 제조한 초전도선재의 초전도 특성은 차이를 보일 것으로 예상된다. 따라서 초기 사용 분말의 영향을 살펴보기 위한 목적으로 공침법으로 제조한 oxalate분말을 사용하여 초전도선재를 제조하였다. 초전도 분말 준비과정은 다음과 같다. 일본 Furuuchi사에서 구입한  $\text{Bi}_{1.72}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.832}\text{Ca}_{1.97}\text{Cu}_{3.13}\text{O}_x$  조성의 oxalate분말을 적당량 측량한 후 다음의 과정을 거쳐 분말을 제조하였다.

- 1st Calcination( $800^{\circ}\text{C}$  , 24h, air)
- Dry ball milling( 3h )
- Pelletizing with a pressure of  $\sim 200$  kN
- 2nd Calcination( $820^{\circ}\text{C}$  , 24h, air)
- Dry ball milling( 3h )
- Pelletizing with a pressure of  $\sim 200$  kN
- 3rd Calcination( $820^{\circ}\text{C}$  , 24h, air)
- Dry ball milling( 3h )

Ball milling 과 고압으로의 pelletizing 은 분말을 반응성을 높여 미반응상의 양과 크기를 줄이기 위함이다. 특히 ball milling 은 분말의 혼합 및 파쇄의 두 가지 기능을 동시에 하게 된다. Ball milling의 시간을 너무 오래하면 분말이 비정질화되어 최종 초전도 선재의 전기적성질에 나쁜 영향을 주는 것으로 알려졌다. 위의 복잡한 과정을 거쳐 제조한 분말을 acetone으로 세척한 은튜브에 넣고 인발과 압연을 거쳐  $180\ \mu\text{m}$ 까지 압

연하였다. 압연한 선재를 약 10cm 길이로 잘라서 YSZ 천위에 올려놓고 공기중에서 관상로를 사용하여 열처리하였다.

앞서 언급한 바와 같이 선재의 단면조직을 사각형의 형태로 가공하는 일은 임계전류밀도 향상 및 재현성 높은 제조공정 개발을 위한 노력의 하나이다. 본 연구를 통해 우선 고가의 장비를 사용하지 않고 간단한 방법을 통해 단면을 조절할 수 있는 가능성을 찾는 일환으로 원형 인발 die 대신에 사각 인발 die를 사용하는 방안을 검토하였다. 본 실험에서는 사용한 사각 인발 die는 가로와 세로의 폭이 같은 정사각형 die를 사용하였다. 단심선재를 제조하기 위해서는 원형 인발 die를 이용하여 1.3 mm 까지 인발가공한 선을 1 mm 사각 인발 die를 이용하여 사각단면을 갖는 선으로 가공하였다. 이 사각 단면을 갖는 선재를 180  $\mu\text{m}$ 까지 압연하고 이를 알루미늄나 튜브에 감아 열처리 하였다. 열처리하는 공기중과 낮은 산소분압( $\text{PO}_2 = 0.076$ )에서 행하였다. 1차열처리 후 150  $\mu\text{m}$ 로 압연한 후 이를 같은 온도 조건에서 재열처리 하였다. 열처리로의 온도균일 영역이 크기 않기 때문에 5m의 긴 선재를 짧은 길이의 알루미늄나 튜브에 감기 위해 알루미늄나 튜브에 여러 층으로 solenoid형태로 선재를 감았으며 이 때 선재 간에 붙는 것을 방지하기 위해 미국 ZIRCA사의 Y-stabilized zirconia ( 0.03" 두께) 천을 사용하였다.

### (3) 결과 및 고찰

#### (가) 단심선재

그림 3-81과 3-82는 two powder법으로 제조한 분말을 외경 6mm, 내경 4mm 튜브에 넣어 인발및 압연을 통해 180  $\mu\text{m}$ 까지 압연하고 이를 압연 및 열처리를 반복한 선재의 액체질소의 비등점인 77K 온도에서의 I-V 특성곡선이다. 임계전류밀도의 측정은 선재의 길이 방향으로의 균일도를 알아보기 위해 길이 방향으로 매 1 cm 마다 적어도 3회 이상 측정하였다. 낮은 산소분압에서 열처리한 선재는 820  $^{\circ}\text{C}$  에서 24시간 열처리한 후 이를 다시 150  $\mu\text{m}$  까지 압연하여 815  $^{\circ}\text{C}$  에서 50시간 열처리하였다. 공기 중에서 열처리한 선재는 845  $^{\circ}\text{C}$  에서 50시간 열처리한 후 이

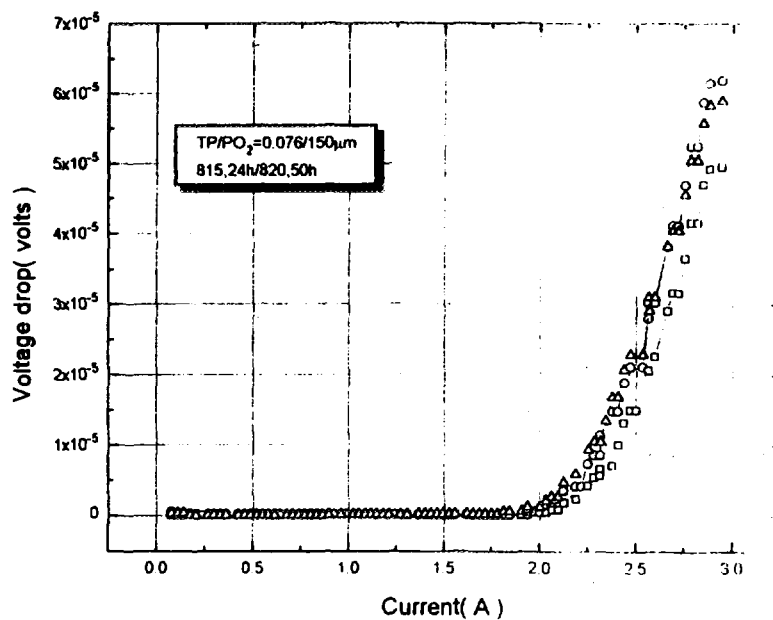


Fig. 3-81. I-V curve of Ag/BSCCO tape. Heat treatment was conducted at a reduced oxygen atmosphere of  $PO_2=0.076$  atm. Specimen was annealed at  $815^\circ\text{C}$  for 24 h, rolled to  $150\ \mu\text{m}$  and then heat treated again at  $820^\circ\text{C}$  for 50 h.

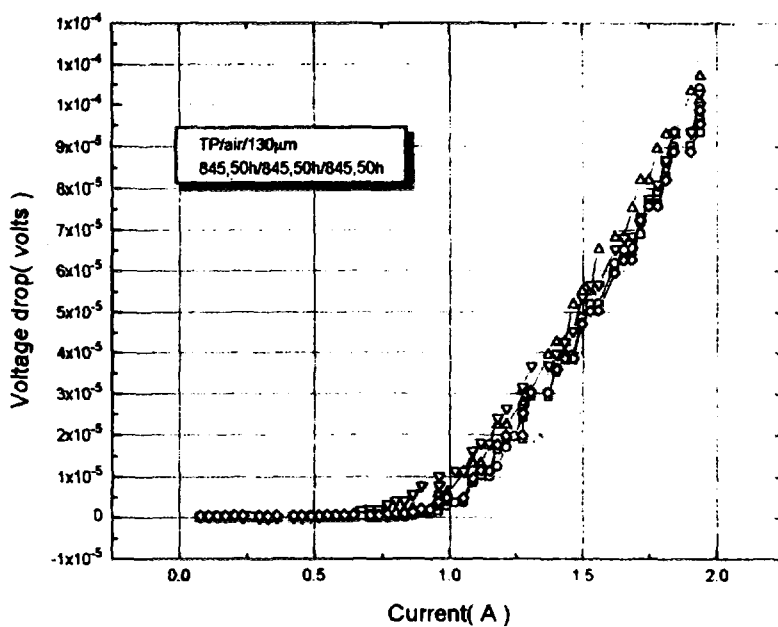


Fig. 3-82. I-V curve of Ag/BSCCO tape. Heat treatment was conducted in air atmosphere. Specimen was annealed at 845°C for 50 h, rolled to 150  $\mu\text{m}$ , heat treated at 845°C for 50 h, rolled to 130  $\mu\text{m}$  and then finally annealed at 845°C for 50 h.

를 다시  $150\mu\text{m}$  까지 압연하여  $845\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 50시간 열처리한 후 다시  $130\mu\text{m}$  까지 압연하여  $845\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 50시간 열처리하였다. 그림 3-83에 I-V 특성곡선 측정을 위한 probe를 나타내었다. 임계전류 측정시 전류 및 전압단자는 은 paste를 사용하였으며 측정 후 시료를 떼어내기 위해서 아세톤을 사용하였다. 임계전류밀도 측정용 시료 holder는 기판을 perchloic acid를 사용하여 선택적으로 부식시켜 제조하였으며 매 1cm마다 임계전류를 측정할 수 있도록 만들었다. 그림 3-81과 3-82에서 볼 수 있는 바와 같이 튜브로에서 산소분압이 0.076 atm 에서 열처리한 시료와 공기중에서 열처리한 경우 모두에서 선재의 임계전류가 길이방향에 따라 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 공기 중에서 열처리한 선재의 임계전류가 작게 나타나면 임계전류의 균일도가 약간 감소하였다. 이는 Argonne 연구소의 보고와 일치하는 결과로 산소분압이 낮은 조건에서 열처리하면 2223 고온상이 형성되는 온도범위가 넓어서 시료의 위치에 따른 불균일도가 적기 때문으로 알려져 있다. 따라서 본 실험을 통해서도 확인되는 바와 같이 공기중의 열처리보다 산소분압을 조절한 분위기에서 열처리하는 것이 길이방향으로 임계전류 값의 차이가 적게하는 방법임을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 선재열처리의 실험 cycle 이 길고 튜브로의 공간이 좁은 관계로 대부분의 실험을 공기 중에서 행하였다.

그림 3-84는 두께  $180\mu\text{m}$ , 길이 3m의 선재를 직경 4cm 알루미늄 튜브에 감아  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 24시간 열처리한 후 이를 다시  $150\mu\text{m}$  까지 압연하여  $815\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 100시간 열처리한 선재의 I-V 특성곡선이다. 40cm 길이의 선재를 직경 15cm 인 튜브에 다시 감아 측정한 결과이다.  $1\mu\text{V/cm}$  의 전압강하를 나타내는 곳의 전류를 임계전류밀도( $J_c$ )로 정의할 때  $6200\text{ A/cm}^2$  로 측정되었다. 열처리된 선재는 조그만 힘을 가해도 쉽게 변형되며 그림 3-84의 선재도 측정을 위해 알루미늄 튜브에 옮겨 감는 도중에 변형을 심하게 받아 다른 부분의 선재는 사용할 수 없었다. 그림 3-85는 동일한 선재를 2회 열처리를 거쳐 제조한 선재의 I-V 특성곡선이다. 이번에는 열처리 시에 사용한 알루미늄 튜브와 크기가 비슷한 직경 5cm 알루미늄 튜브에 감아 측정하였다.  $1\mu\text{V/cm}$  의 전압강하를 기준으로 한  $J_c$ 는  $12,000\text{ A/cm}^2$  로 측정되었다. 그러나 저항을 나타내기 시작하



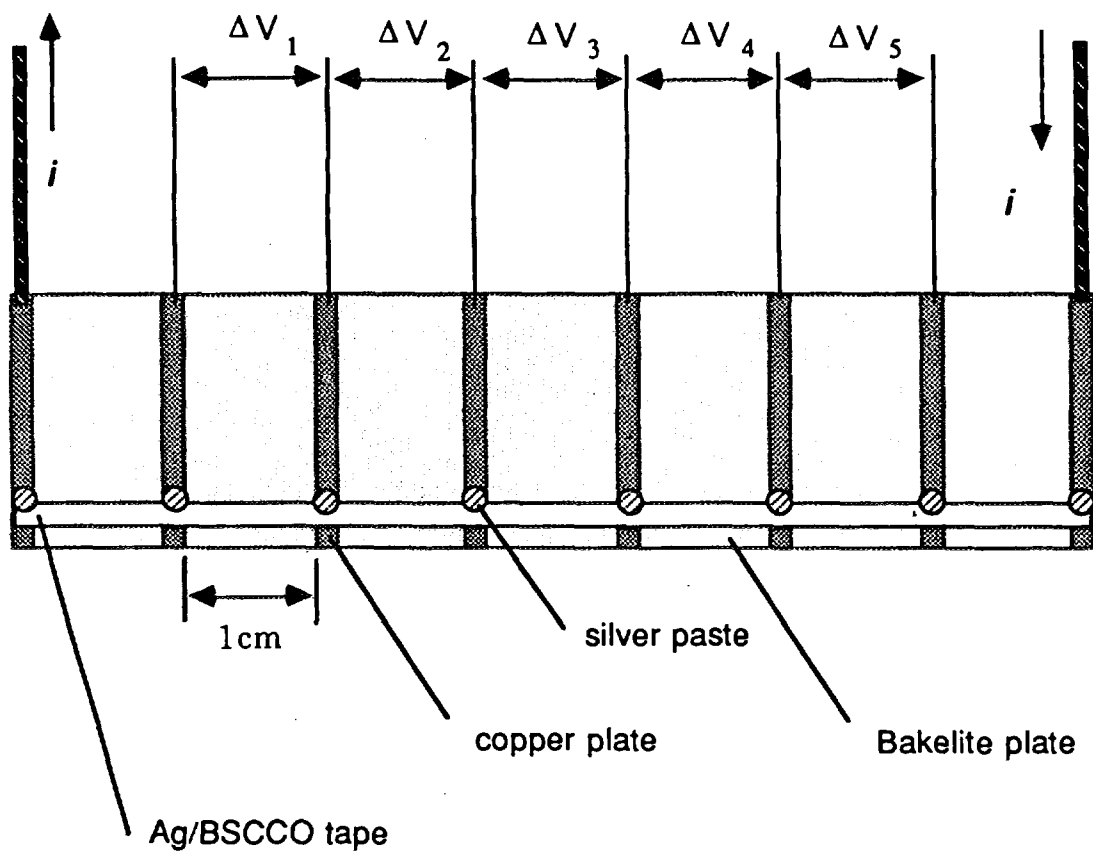


Fig. 3-83. Schematic drawing of the probe for I-V measurement.

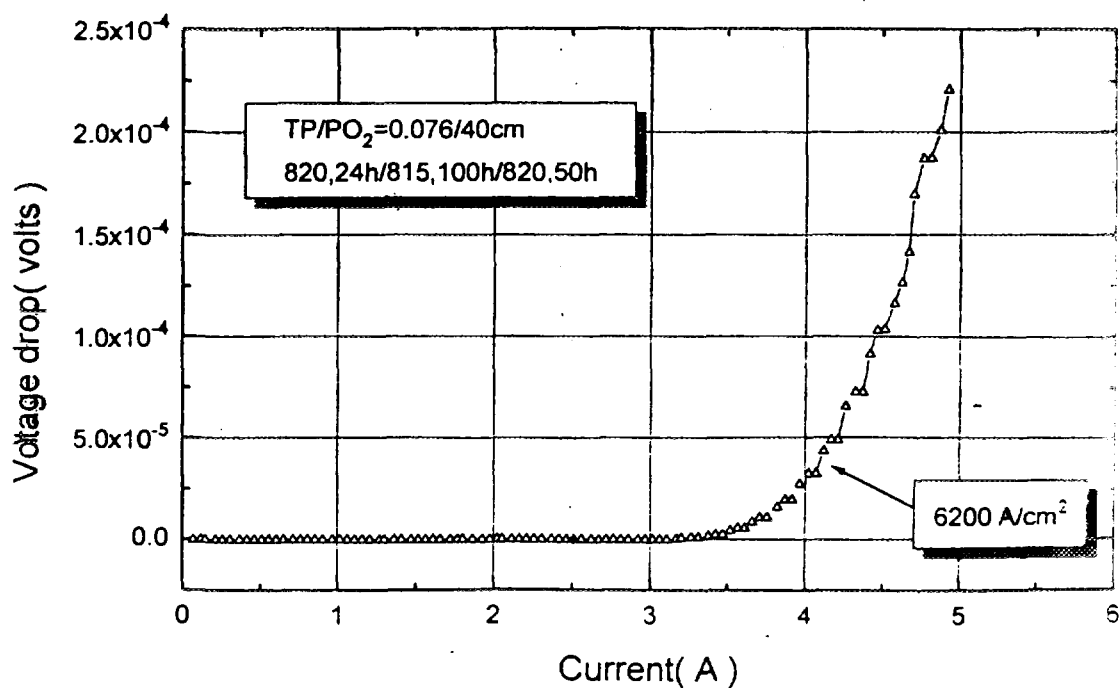


Fig. 3-84. I-V curve of a 40 cm long Ag/BSCCO tape. Heat treatment was conducted at a reduced oxygen atmosphere of PO<sub>2</sub>=0.076 atm. Specimen was annealed at 820°C for 24 h, rolled to 150  $\mu$ m, heat treated at 815°C for 100 h, rolled to 130  $\mu$ m and then finally annealed at 820°C for 50 h.

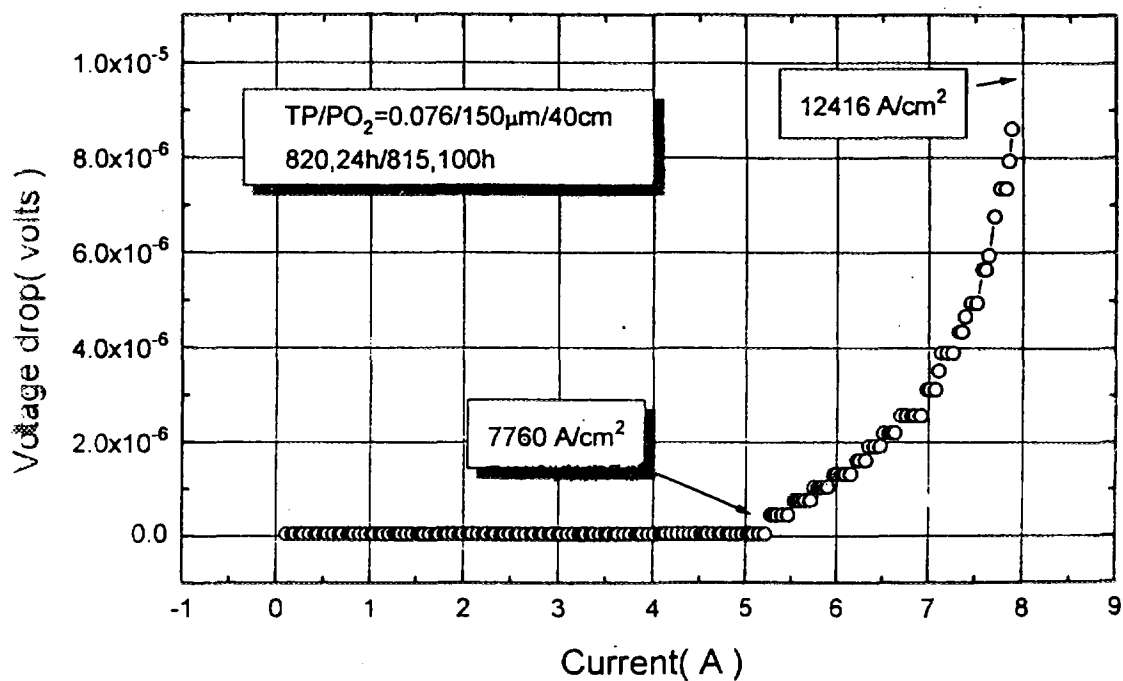


Fig. 3-85. I-V curve of a 40 cm long Ag/BSCCO tape. Heat treatment was conducted at a reduced oxygen atmosphere of  $\text{PO}_2 = 0.076$  atm. Specimen was annealed at  $820^\circ\text{C}$  for 24 h, rolled to  $150 \mu\text{m}$  and then heat treated at  $815^\circ\text{C}$  for 100 h.

는 점을 기준으로 하면  $7,760 \text{ A/cm}^2$  로 측정되었다. 그림에서 전류 값이 5 ~ 7 amphere사이에서 곡선의 기울기가 다르게 나타난 것을 알 수 있다. 이는 선재 내부의 초전도체가 2223 고온상 뿐 아니라 2212의 80K 상이 같이 존재함을 의미한다. 따라서 위 열처리 조건이 아직 최적이지 않음을 알 수 있다. 그림 3-86은 동일한 선재를  $820^\circ\text{C}$  에서 24시간 열처리한 후 이를 다시  $150 \mu\text{m}$  까지 압연하여  $815^\circ\text{C}$  에서 50시간 열처리한 선재의 I-V 특성곡선이다. 1.5m 길이와 1cm 간격에서의 전압강하를 측정한 것으로 전류증가에 따른 전압강하값의 증가속도가 비슷하게 나타난 것은 1.5m 길이에서 측정한 전압강하 값을 150으로 나누어 주었기 때문이다.

#### (나) 다심선재제조

초전도 선재는 사용목적에 따라 선재의 형태등 선재의 설계가 수반되어야 한다. 초전도선재는 사용하는 목적에 관계없이 자석으로의 가공과정 혹은 사용중에 변형을 받게 된다. 따라서 선재의 변형에 대한 저항성이 높을 수록 좋다. 보고에 따르면 초전도선재의 기계적 변형에 임계전류밀도의 저하는 다심보다 단심일 경우 심하다. 따라서 최근의 선재 연구는 다심선재에 주력하는 경향이 있다.

앞서 언급한 바와 같이 다심선재 제조과정은 원형 또는 6각으로 인발한 선을 다시 은 튜브에 넣어 제조한다. 이 때 원형 또는 6각의 선재를 채워 다심선재를 제조하는 경우 인발 및 압연공정을 거치는 동안 길이방향으로 단면의 미세구조가 일정하지 않게 된다. 선재의 단면구조가 일정하지 않으면 선재 길이 방향으로의 기계적, 전기적 성질의 변화가 있을 수 있는 요인이 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 선재의 길이 방향으로의 단면이 일정한 선재를 제조할 수 있는 방안을 고안하고자 하였다.

본 실험에서 채택한 방법은 정사각형의 인발 die를 사용하는 것이다. 즉 1차 인발의 최종단계에서 선을 단면이 정사각형인 인발 die를 사용하여 단면의 모양이 정사각형이 되도록 가공하였다. 정사각형 단면을 갖는 선을 다시 정사각형 단면을 갖는 은튜브에 넣은 후 이를 사각의 인발 die를 사용하여 다심선재를 제조하였다. 그림 3-87은 filament 수가 각각 4개 36개인 다심선재의 압연전의 단면 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이

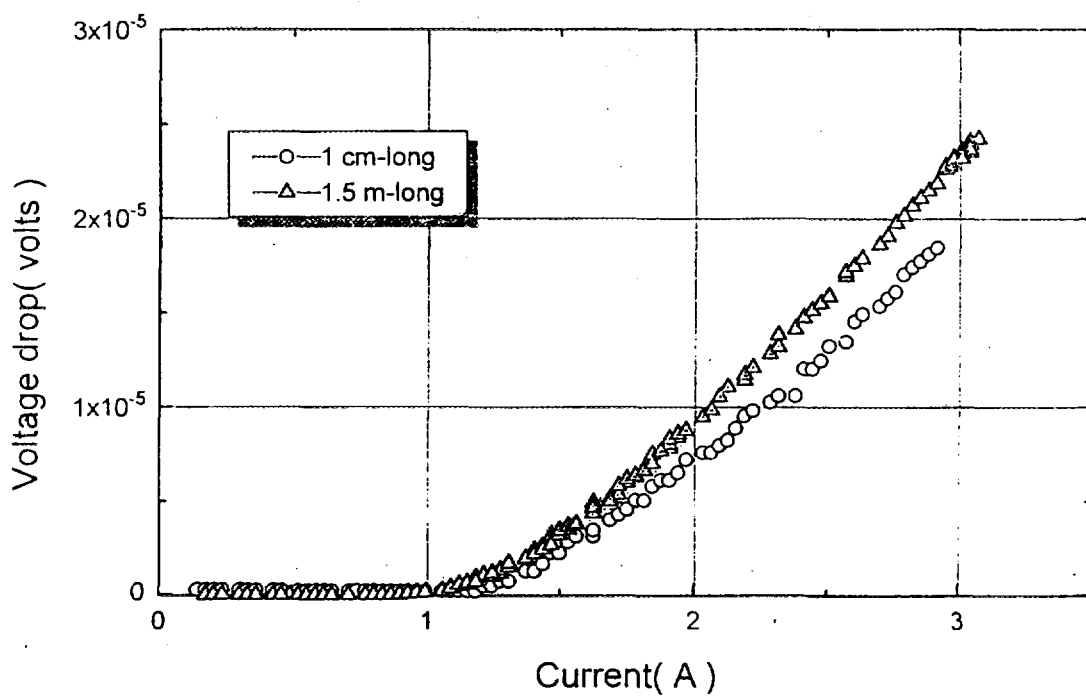


Fig. 3-86. I-V curve of Ag/BSCCO tape. Voltage drop was measured with the distances of 1 cm and 150 cm.

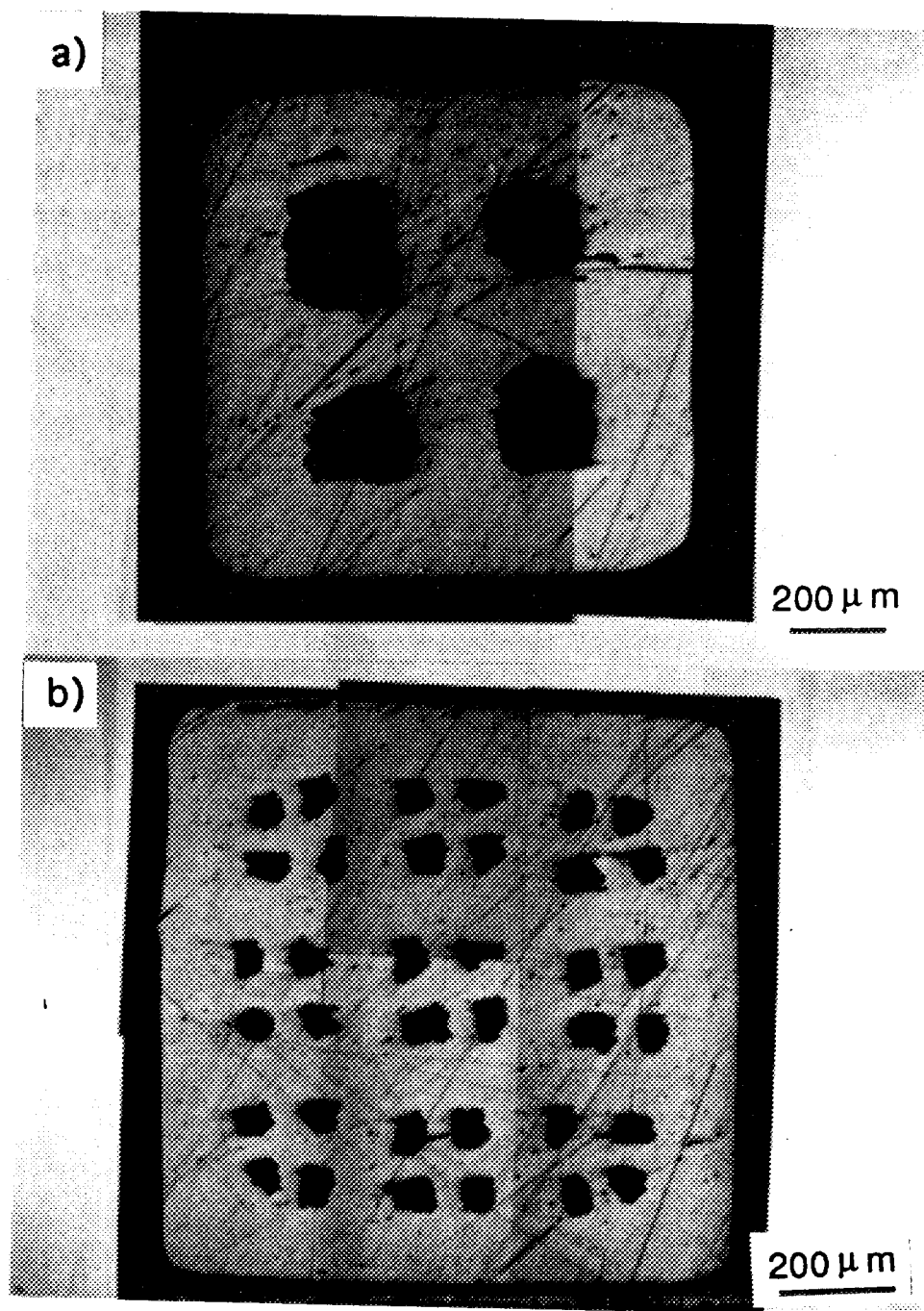


Fig. 3-87. Cross sectional views of as-drawn multifilamentary wires with 4-filaments and 36-filaments.

단면의 조직이 바둑판과 같이 규칙적인 모양을 갖고 있음을 볼 수 있다. 따라서 이 선을 사용하여 압연을 행하면 최종압연 후에도 단면조직의 규칙적인 모양을 유지할 수 있을 것으로 사료되었다.

그림 3-88은 본 실험에서 고안한 간단한 cassette roller의 개략도이다. 두 장치의 차이점은 본 실험에서 고안한 장치는 옆 부분으로 존재하는 공차가 크다는 점이다. 또한 구동식이 아닌 인발에 의한 것이다. 그림 3-89는 정사각형의 인발 die를 사용하여 제조한 9심 다심선의 압연전 단면사진과 이를 4개 넣은 후 다시 제조한 36심 다심선재를 cassette roller를 이용하여 압연한 선의 단면조직이다. 본 실험에서 고안한 장치를 사용하여 제조한 다심선재의 단면조직이다. 단면의 조직이 비교적 규칙적인 형태를 유지하고 있는 것을 볼 수 있다. 그림 3-90은 본 연구소의 사각인발 die를 사용하여 제조한 다심선재를 KfK의 압연기를 사용하여 폭방향의 폭을 고정시키고 두께만 줄여가며 압연한 시료의 단면 조직이다. 그림에서 볼 수 있듯이 단면조직이 가로와 세로 방향으로 잘 배열된 것을 볼 수 있다. 단면조직을 길이방향으로 2m 간격에서의 단면에 대해 조사하였다. 단면조직 사진을 서로 겹쳐 놓아 단면이 서로 중첩되는 면적은 80%이상 이었다. 이는 위와 같은 방법으로 제조한 선재의 단면의 임의의 부위를 잘라 서로 중첩시켜 놓을 경우 서로 공통되는 부분이 80%이상임을 뜻한다. 따라서 위 방법으로 제조한 선재의 경우 기존이 원형 die를 사용하여 제조한 선재가 갖는 기계적 변형에 대한 저항성 뿐만 아니라 두 선의 접합시 filament-to-filament 접합이 가능한 것으로 사료된다. 이에 대한 것은 앞절의 선재 접합부에서 언급한 바와 같다.

그림 3-91은 12심을 갖는 다심선재의 I-V 특성곡선이다. 길이방향에 따라 임계전류 값이 최고 6A로 매우 높게 나타나는 부분이 있는가 하면 전혀 초전도성을 보이지 않는 부위도 있음을 알 수 있다. 이 다심선재의 경우 열처리 후에 시료의 은피복이 부풀어 오르는 현상을 보였다. Sato등에[98] 따르면 은피복이 부풀어 오르는 선재의 경우 임계전류 밀도 값이 낮고 길이 방향으로의 불균일성이 나타난다고 보고하였다.

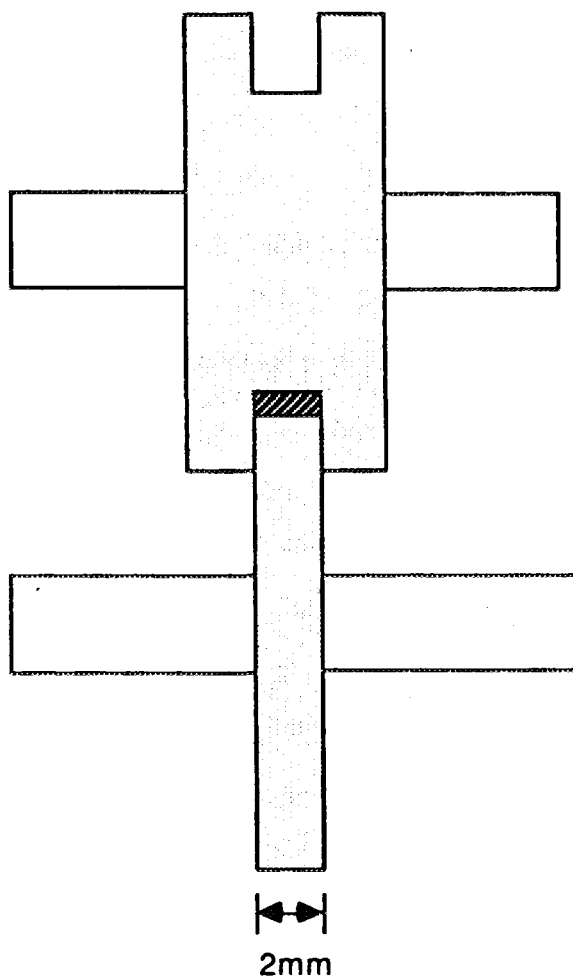


Fig. 3-88. Schematic drawing of cassette roller.



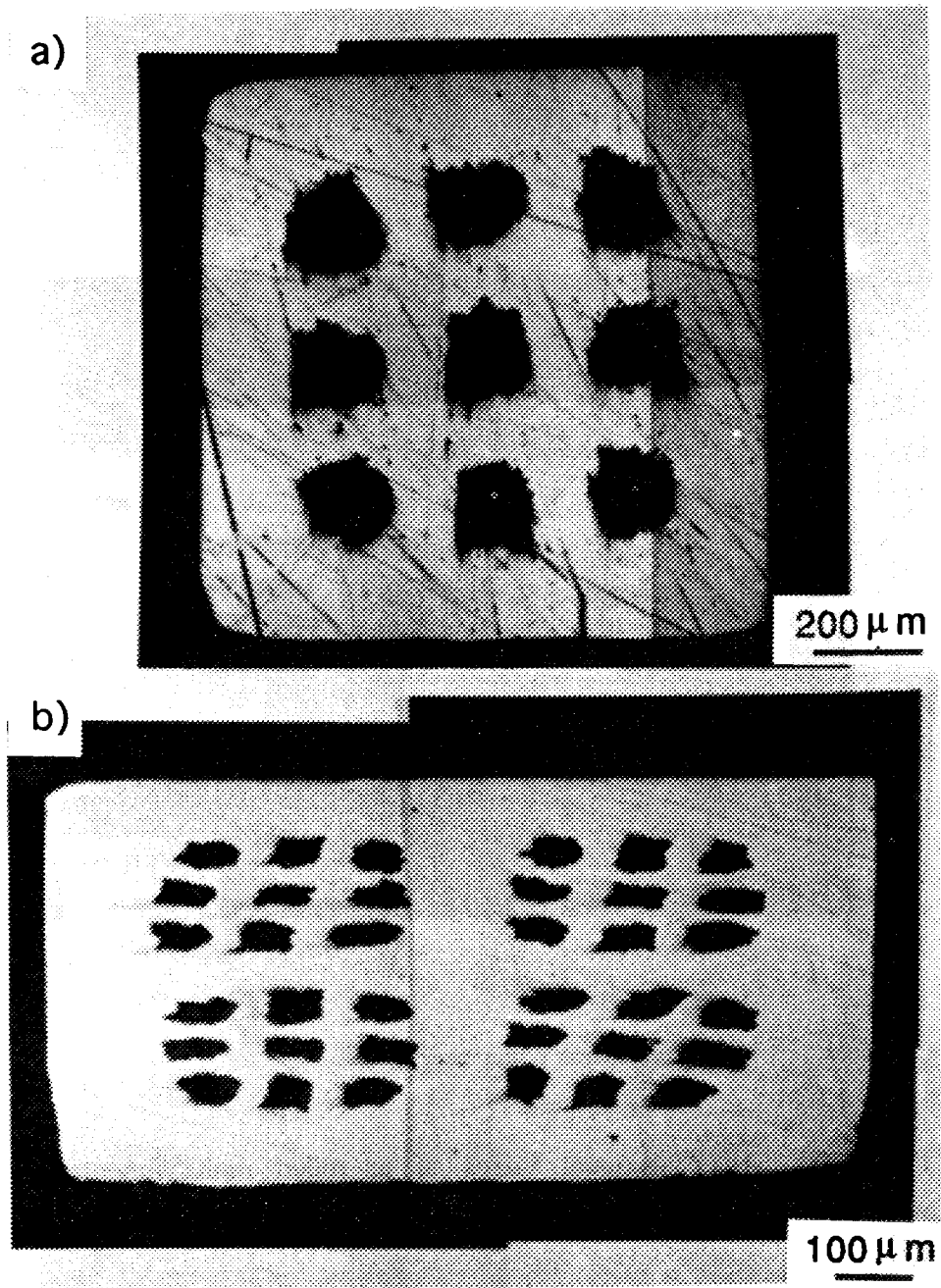


Fig. 3-89. Cross sectional views of as-drawn wire with 9-filaments and rolled tape with 36-filaments using cassette roller.

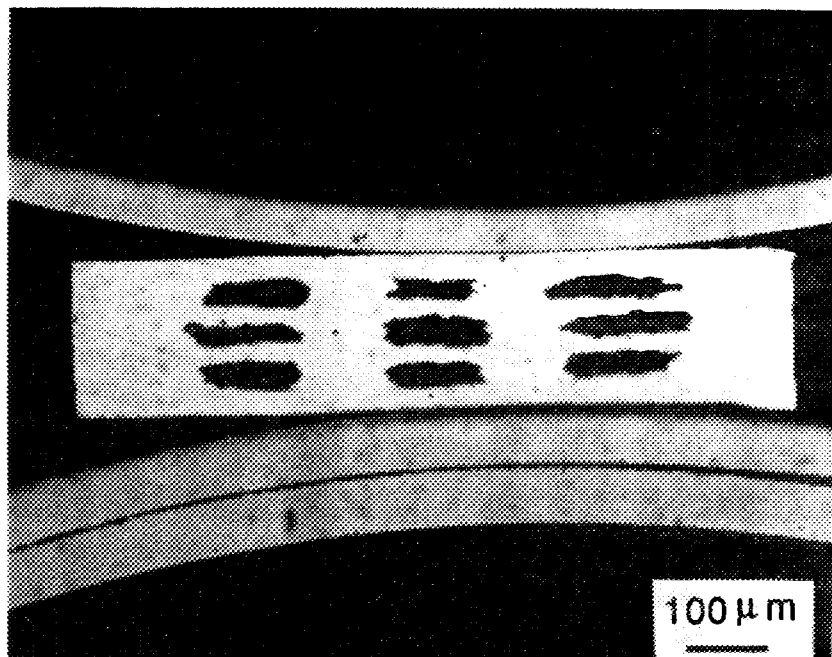


Fig. 3-90. Cross sectional views of as-rolled multifilamentary tape with 9-filaments. Cold reduction was made using 2-D control roller at KfK.

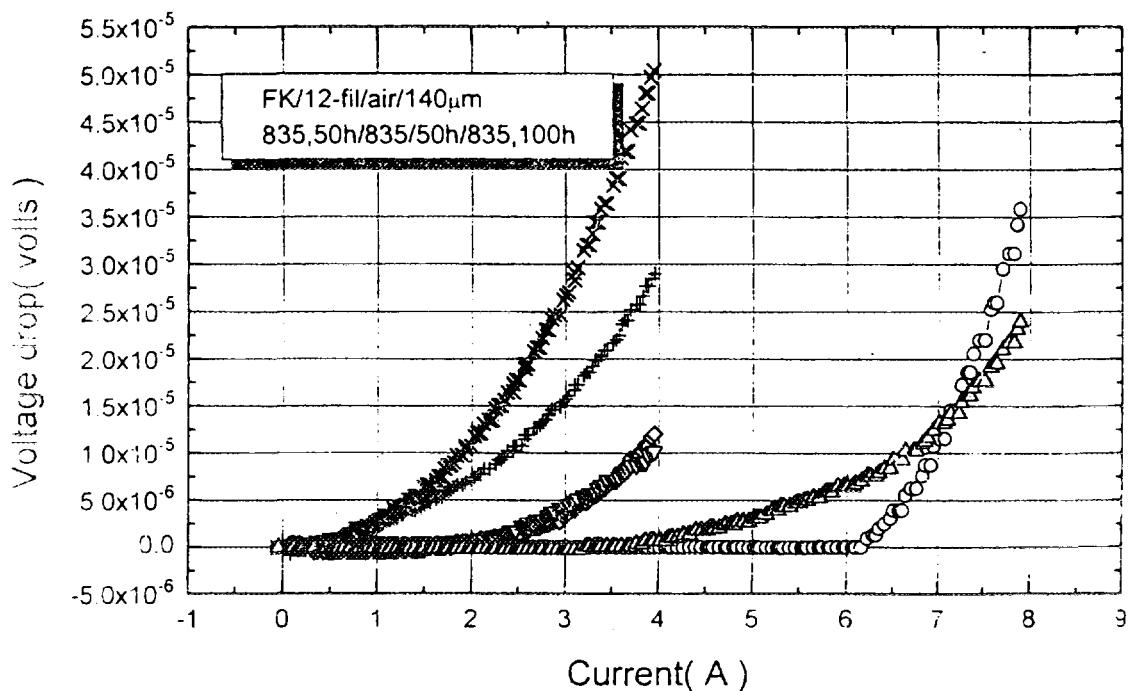


Fig. 3-91. I-V curve of a multifilamentary Ag/BSCCO tape with 12 filaments. Heat treatment was conducted in air atmosphere. Specimen was annealed at 835°C for 50 h, rolled to 150  $\mu$ m, heat treated at 835°C for 100 h, rolled to 140  $\mu$ m and then finally annealed at 835°C for 50 h.

## 4. 초전도 선재의 응용

고온 초전도체를 전기저장(SMES), 초전도자석, 송전케이블등의 전력 시스템에 응용하기 위해서는 긴 선재 형태로 가공할 수 있어야 하며 동시에 임계전류밀도 및 기계적 성질이 사용조건에 적합해야 한다. 그러나 고온 초전도체는 취성이 큰 세라믹으로서 기존의 금속합금계 저온초전도체처럼 긴 선재형태로 제조할 때 가공 및 유연성(flexibility), 강성(integrity)을 유지하는데 어려움이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 여러가지 가공공정 개발과 더불어 제조공정조건의 확립을 통한 임계전류밀도의 향상이 요구되고 있다. 현재까지 이러한 세라믹 초전도체의 취성에 의한 난가공성을 극복하기 위하여 분말충진법 (powder-in-tube method)으로 주로 선재가 제조되고 있다. 현재까지의 연구결과로는 powder in tube 방법으로 선재를 제조할 때,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (BSCCO) 초전도체는 임계전이온도가 110K로 높으며 냉간가공시 방향성 배열이 좋아 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있다. 따라서 Y계 초전도체 보다는 Bi계 초전도체가 선재가공에 유리하며 선재화에 적합한 재료로 알려져 있다.

BSCCO 초전도 선재의 열-기계가공(thermomechanical process)에서 산화물코어의 방향성배열 정도는 임계전류밀도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 최근의 연구결과에 의하면 Ag/BSCCO 초전도선재를 적절한 기계적 가공과 열처리 방법을 병행함으로써 결정입자의 치밀화 및 방향성 배열화가 개선되는 것으로 알려져 있다. Sato ( $5.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ), Yamada ( $3.3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ), Dou ( $1.19 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ) 등은 수 cm 의 짧은 시편에서  $10^4 \text{ A/cm}^2$  (77K, 0 Tesla) 급의 높은 임계전류밀도를 갖는 선재를 제조하였으며, 또한 100 m 이상으로 장선화하여 전기적, 열적, 기계적 특성 시험을 거쳐 고온 초전도선재의 실용 가능성을 조사하여 보고하고 있다.

Ag/BSCCO 초전도 선재의 주 응용가능 분야로는 초전도자석 권선용 코일(coil)이나 전력수송용 전력케이블을 예상할 수 있으며 소형으로 대

전류를 흘릴 수 있는 전류리드(current lead)에 사용가능하다. 저온초전도 자석의 전류리드의 경우 4.2K와 77K의 온도영역에서 기존에 사용되 오던 구리리드 대신에 고온초전도 선재를 current lead로 사용한다면 헬륨의 증발량을 크게 줄일 수 있다. 따라서 고온초전도 선재를 응용하기 위해서는 선재의 전기적 특성에 관한 여러가지 가공공정 및 열처리 조건 등에 대한 체계적인 연구가 요구되며, 이 결과를 바탕으로 고온선재의 응용연구가 필요하다.

## 가. Ag/BSCCO 선재의 자기 차폐

### (1) 서론

자기차폐는 고온초전도체의 가장 실질적인 응용분야 중의 하나이다. 고온초전도체가 개발된 이래 disk [114,115], tube [116,117], bowl [118,119] 등 여러 형태의 모양을 갖는 시료에 대한 자기차폐 특성이 보고되었으며 몇몇 이론적인 설명이 제시되었다. 이에 관련하여 대부분의 연구는 저자장하에서 행해졌으며 이는 이들이 사용한 고온초전도체가 낮은  $H_{c1}$  값을 갖기때문이다. SQUID magnetometer의 자기차폐는 저자장차폐의 일예이다. static field가  $H_{c1}$ 보다 커지면 type II 초전도체에서는 자기장이 시료의 내부로 침투하기 시작한다. 그러나 무한히 긴 길이의 구멍 내부의 자장은 차폐임계전류가 모든 곳에서 zero로 될때까지 zero로 된다. 만일 static field가 더욱 증가하여 구멍내부의 자장이 더이상 zero가 아니더라도 작은 교류자장이 증첩된 것에 대한 차폐능은 유지된다 [116,117]. 거기에다 만일 시료가 field cooled 되면 거의 대부분의 교류자장은 static field가  $H_{c2}$ 가 될 때까지 차폐될 수 있다. 높은 static field에서 고온초전도체관에 의한 교류차폐의 유용한 응용중의 하나는 NMR에서 자동 자장조절이다.

NMR등 연구목적으로 사용하기 위한 자석의 중요한 재원은 최대 자장, 자장균일도, 안정성이다. 초전도자석은 최대자기장이 영구자석 또는 전자석에 비해 크고, 전자석에 비해 안정성이 크기 때문에 널리 사용된다. 그러나 전자석은 초전도자석에 비해 싸고 자장을 쉽게 변화시킬 수

있기 때문에 아직 널리 사용되고 있다. 자장을 변화시키는 것은 NMR spectroscopy에서 측정하고자 하는 물리적 특성의 frequency 의존성을 측정하기 위해 필수적이다. 전자석을 사용하여 고분해능 NMR의 안정성을 높히는 것은 매우 중요하다. 자석에 부가된 100A에서 1ppm의 안정성을 얻기 위해서는 100  $\mu$ A 내에서 조절되어야 한다.

전자석의 자장을 조절하기 위해서는 전류조절과 자장조절의 두 가지 방법이 있다. 첫번째 방법에서는 부가되는 전류를 feedback 회로를 써서 일정하게 유지한다. 자장조절으로는 자장을 작은 NMR probe로 측정하고 공명주파수의 변화를 측정하여 power supply를 조절한다. 또 다른 방법으로 초전도체의 자기차폐를 이용하는 것이다. Ring 또는 관 형태의 초전도체는 내부의 자장을 일정하게 유지하는 성질을 가지고 있기 때문에 수동적(passive)인 자장조절 작용을 할 수 있다. 따라서 초전도체를 ring 이나 관형태로 제조하면 자장조절에 사용할 수 있는 것이다.

본 연구에서는 PIP법으로 제조한 Bi-2223판의 ac 저자장 하에서의 자기차폐에 관해 조사하였다.

## (2) 실험방법

자기차폐 측정을 위한 시료의 제작은 앞서 기술한 바와 같이 새로 개발한 PIP법을 사용하여 4 x 5 cm 의 Bi-2223 고온초전도판을 제조하였다. 초전도체의 두께는 100  $\mu$ m 였으며 전기적 특성은 임계전류밀도가 3,500 A/cm<sup>2</sup> (77K, 0T) 로 측정되었으며 Tc는 102K로 그리 높지는 않았다.

Fig. 3-92에 초전도 tile의 자기차폐능 측정을 위한 개략적인 장치 구성도를 나타내었다. Lock-in-amp를 사용하여 전자석의 ac주파수와 pick-up coil에서 전압으로 측정되는 자기장의 위상을 일치시켜 교류자기장에 대한 초전도 자기 타일의 자기차폐능을 측정한다. 자기차폐능은 상온에서 pick-up coil을 통해 측정한 전압 V(300K)와 V(77K)의 역수비로 나타내 진다.

## (3) 결과 및 고찰

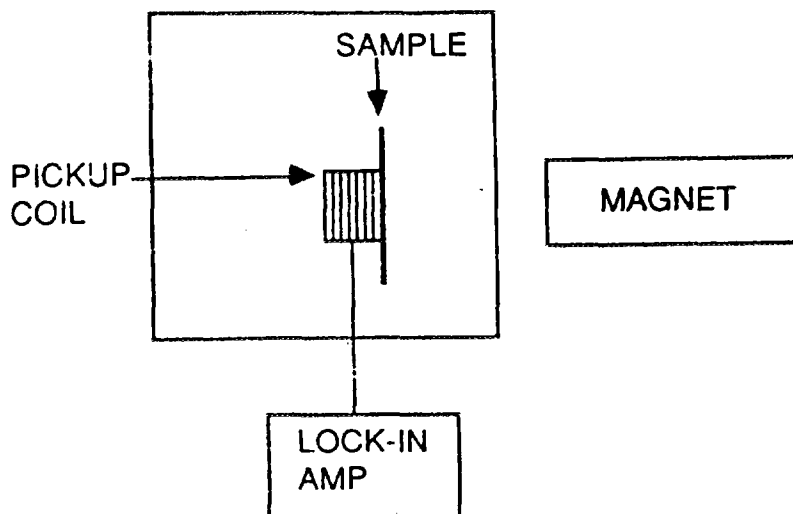


Fig. 3-92. Schematic drawing of magnetic shielding property measurement.

Fig. 3-93은 PIP법으로 제조한 Bi-2223 판재를 100Hz, 1KHz의 교류 자장하에서 lock-in amp를 사용해 측정한 pickup coil의 전압을 300K와 77K에서의 비로 나타내었다. 그림으로부터 교류주파수가 높을때가 낮을 때보다 자기차폐 효과가 큰 것을 알 수 있다. 세로 축에 표시된  $V(77K)/(300K)$ 의 역수로 표시되는 자기차폐능은 가해진 외부자장에 따라 달라지며 0.3 Gauss에서 약 40, 0.05 Gauss에서 약 200으로 측정되었다.

자기차폐를 위해 Bi-2223 판재를 타일 모양 또는 판재를 그대로 사용할 수도 있으나 NMR의 자기 안정화를 위한 실린더 모양으로 만들어야 할 경우에도 본 연구와 함께 수행된 초전도체 접합기술을 이용하면 분말법으로 제조한 초전도판재를 실린더 모양의 시료로 쉽게 제조할 수 있을 것이다.

## 나. 장선재의 열간적층 접합선재 제조

### (1) 서론

선재는 고온초전도 재료를 응용하는데 기본이 되는 형태이다. 저온초전도체와 마찬가지로 고온초전도체도 선재로 가공되어야 자석코일, 케이블 등 실제 산업 분야에 적용이 가능하다. 선재는 사용목적에 따라 충분한 길이로 장선화 되어야 하며, 임계전류도 충분히 높아야 한다. 현재 초전도 선재의 주된 응용 분야는 자석 코일용 권선소재로 예상되고 있다. 저온초전도체의 경우 자석코일의 권선용으로 사용하기 위한 원형단면의 선재가 1-3 km 길이의 단위로 상품화되고 있다. 고온초전도 선재의 경우는 아직 상품화된 선재는 없으며, 사각 단면의 테이프 형상 선재 가공기술이 개발되어, 1-30m 길이의 선재를 사용한 시제품 팬케이크(pan-cake) 코일을 권선한 결과가 발표되고 있을 뿐이다. 팬케이크의 코일을 제조하기 위해서는 임계전류가 크고 안정한 전류흐름을 가지면서 충분한 강성을 갖는 선재를 제조하는 것이 필요하다.

고온초전도체는 산화물이기 때문에 취성과 이방성이 커서 높은 임계전류밀도를 얻기 힘들다. 최근에 개발된 powder-in-tube방법은 가공에 의한 초전도체의 방향성이 향상됨과 동시에 은피복에 의해 어느정도의



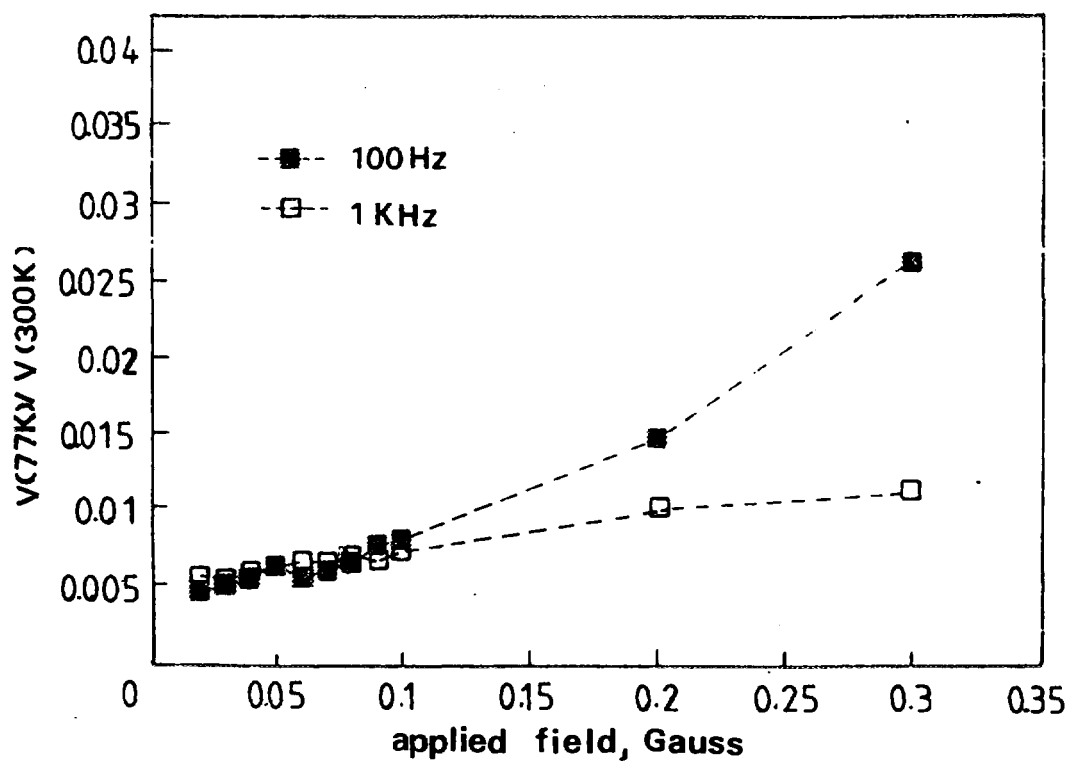


Fig. 3-93.  $V(77K)/V(300K)$  vs applied external field. Frequencies used were 100 Hz and 1 kHz.

변형에도 초전도성을 잃지 않는다. Powder-in-tube 방법으로 Ag/BSCCO 초전도 복합선재를 제조하는 경우 튜브내 분말의 초기충진압력은 선재의 가공성 및 임계전류밀도에 영향을 미칠 수 있으며, 다심선재 제조시 재현성있는 선재를 제조하는데 중요한 변수가 될 수 있다. 또한 5-10 cm의 짧은 선재는 pressing법으로 간단하게 제조할 수 있을 뿐 아니라 임계전류밀도도 높으며 재현성도 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 긴선으로의 제조가 가능한 압연(rolling)가공의 경우 임계전류밀도가 pressing으로 제조한 경우보다 임계전류밀도가 낮을 뿐 아니라 길이방향으로의 전기적 성질의 불균일성이 나타난다. 따라서 본연구에서는 임계전류가 크고 안정한 전류흐름을 가지면서 다루기가 쉬운 고온 초전도선재를 만들기 위해서 기존 개발된 장선 테이프들을 적층화하여, 선재에 충분한 강성과 원하는 전류를 흘릴 수 있는 단면적을 얻을 수 있도록 하는 열간적층 접합방법에 관한 연구를 실시하였다. 본실험을 통하여 장선의 선재를 열간적층 접합하여 최종 pancake 형태의 고온 초전도 자석을 제조하는데 활용하고자 하였다.

## (2) 실험 방법

본 실험에서 고온초전도 선재제조에 사용한 Bi계 초전도 분말은 순도 99.9%의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ 를 초기원료로 사용하였다. 이들 초기원료들을 칭량하여 최종 분말의 조성이  $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.84 : 0.34 : 1.91 : 2.03 : 3.06$ 이 되도록 혼합하였다. 혼합원료는 알루미늄도가니에 담아서 상자로 (box furnace)에 넣은후  $810^\circ\text{C}$ 에서 24시간 3회 하소하였다. 매회 하소시 미분쇄를 실시하였으며 최종분말은 200mesh 표준망체에 통과시켜 원료분말로 사용하였다.

산화물 고온초전도의 경우 취성을 갖는 초전도분말에 기계적 강성과 유연성을 주고 비초전도상태로의 전이시 안정화재의 역할을 하며 열처리시에 산화물 초전도 체와 반응하여 특성을 저하시키지 않는 은이 금속 피복재료로 주로 연구되고 있다. 인발가공시 은튜브는 산화물 분말을 보호하며 소성흐름이 좋아 가공이 용이하다. 인발(drawing)은 원형 다이에 재료를 통과시켜 다이(die) 구멍의 최소단면치수와 형상으로 가공하는

방법으로 외력으로는 인장력이 작용하나, 다이벽면과 재료사이에는 압축력이 작용하게 된다. 초전도 분말과 은의 복합체인 초전도선재는 강성이 높지 않기 때문에 본 실험에서는 인발속도를 2 mm/sec, 단면감축율을 25% 이하로 조절하여 점진적으로 선재직경을 줄이면서 가공하였다. 인발기에 사용된 다이각은 8-9° 이었다. 인발에서는 초전도 봉선의 한끝을 미리 다이의 구멍을 통과 시킬 필요가 있다. 이 부분을 가늘게 하는 예비가공으로 회전단조기(swaging machine)를 사용하여 포인팅(pointing) 작업을 실시하였다. 인발이 끝난 시편은 압연 공정을 통해 두께 0.17 mm, 폭 2.77 mm 의 테이프 선재로 가공하였다.

임계 전류 밀도는 dc 전원 공급기(HEWLETT PACKARD CO. model : 6033A)를 사용하여 전류의 세기를 서서히 증가 시키면서 가운데 1cm 간격의 두전압강하 측정단자 사이에서 ASTM의 기준인 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  전압강하가 발생하였을때의 전류의 세기를 측정하여 이를 산화물의 단면적으로 나눈 값이다.

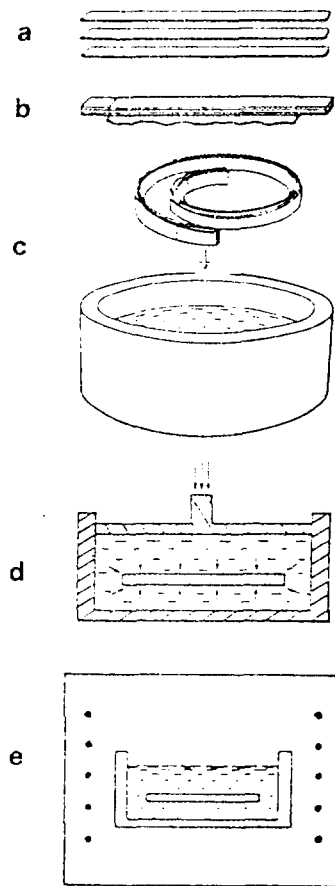
$$J_c = I / A$$

여기서  $J_c$  : critical current density( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),  $I$  : current(Ampere),  $A$  : cross section of ceramic core( $\text{cm}^2$ ) 이다.

### (3) 장선 테이프의 열간적층 접합

선재의 열간적층 접합 공정은 그림 3-94의 흐름도와 같다. 먼저 원하는 길이로 초전도 테이프를 자른 후 원하는 갯수의 테이프들을 임시 적층한다. 테이프 선재를 1m 길이로 3 개 절단하여 두께 방향으로 3층으로 쌓은 후, 유기 재료 접착재의 한 종류인 0.064 mm 두께의 스카치 접착테이프로 감싼다. 이때 스카치 접착테이프는 초전도 테이프 선재들의 적층을 쉽게 하고, 임시 적층된 선재를 다루기 쉽게 한다.

내화 분말을 담고 또 프레스로 압축 충전하기 위해 그림 3-95과 같은 용기 및 가압 프랜지를 가공하였다. 사용한 내화 분말은 내화 단열 벽돌 B-7 ( 내가열 수축율 2%를 넘지 않는 온도 : 1500℃ ) 을 분쇄하여 사용하였으며, 분말을 pressing할때 충전 밀도를 높이기 위해 미세한 크기의 알루미나 분말을 첨가하였다. 그림 3-95와 같은 용기에 그림 3-96



a	b	c	d	e
cutting the tapes	stacking the tapes	tapes putting into the powder	pressing (60 kg/cm <sup>2</sup> )	heat treatment (600°C, 5hr)

Fig. 3-94. Fabrication procedure for thermal stacking bond of long tapes by using continuum pressure of powder.

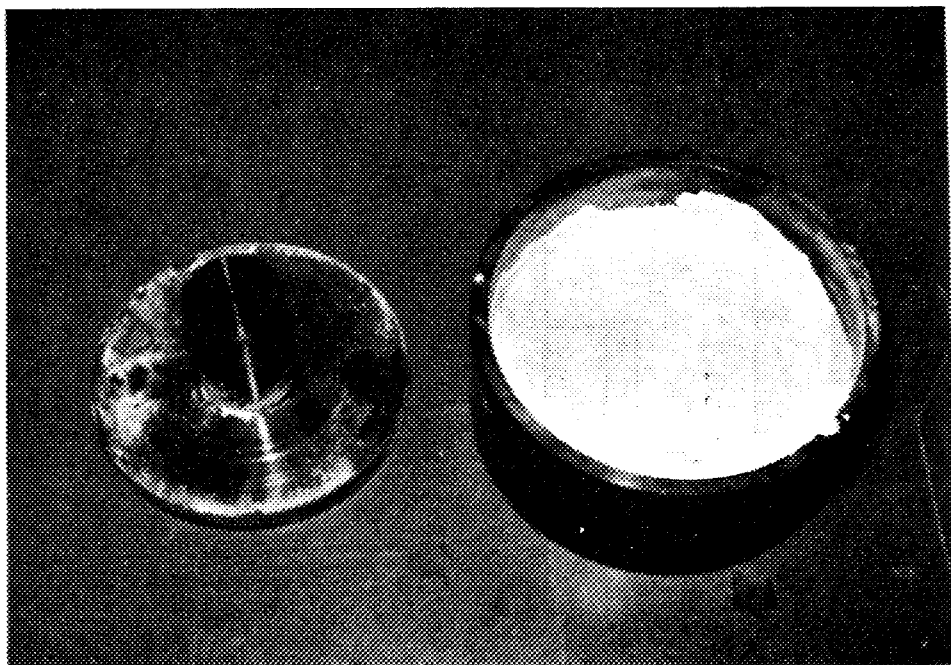


Fig. 3-95. Vessel of powder and pressing flange.

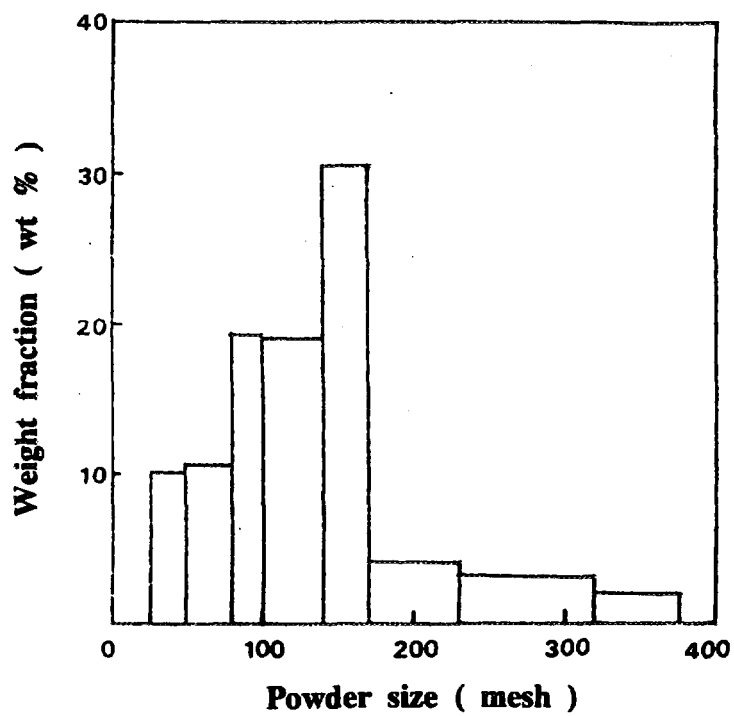


Fig. 3-96. Distribution of powder size.

의 입도 분포를 갖는 분말을 넣고 프레스로 충전 가압하는 경우, 가한 압력에 따른 용기 내의 분말 충전 밀도의 변화는 그림 3-97과 같았다.

내화 분말을 분말 용기의 중간정도 넣고 적당히 다진 후, 위에서 언급한 대로 유기 접착 테이프로 감싸여 임시 적층된 초전도 선재 테이프를 용기 중앙에서 부터 나선형으로 배치시킨다. 그 후 초전도 테이프에 파손을 주지않고, 분말에 의한 3차원 압력을 형성 시킬 수 있도록 분말을 용기 가득히 넣고 가압 프랜지를 덮은 다음, 프레스를 사용하여 서서히 4,500 kg(표면 가압  $57.8 \text{ kg/cm}^2$ ) 까지 가압한다. 분말 속의 임시 적층된 초전도 테이프는 가압 충전된 분말속에 묻힌 상태 그대로 분말 용기를 가열로에 넣어  $600^\circ\text{C}$ 에서 5시간 가열하여 열간적층 접합하였다. 열간 접합 후 충전된 분말을 조심스럽게 걷어 낸후 분말 속에서 그림 3-98과 같이 적층 접합된 테이프 선재를 얻을 수 있었다. 테이프 선재의 단면 사진은 그림 3-99와 같으며 사용된 스카치 테이프는 완전히 연소된 상태였다. 이렇게 열간 적층 접합된 초전도 선재는 완전한 결합체로 이 후의 작업 공정에 아무런 취급상의 문제가 발생하지 않았다.

적층된 초전도 테이프 선재를 압연하고 열처리( $840^\circ\text{C}$ , 200시간) 하였으며, 다시 반복하여 압연한 후, 나머지 50시간의 열처리를 계속 수행하여 초전도성을 갖게 하였다. 이 과정을 통해 그림 3-99에서 볼수 있었던 불완전한 접착부분이 그림 3-100의 최종 테이프 선재의 단면에서 보듯이, 나머지 열처리 및 압연과정을 통해 완벽한 접합상태가 되었음을 알 수 있었다. 이렇게 제작된 고온 초전도 선재를 4 단자법으로 액체질소온도에서 임계전류를 측정하였다. 측정 결과 5 cm 로 절단해낸 짧은 시편에서는 1.9 A 정도의 임계전류가 흘렀으며, 90 cm 의 긴 선재테이프에서는 약 0.9 A ( $500 \text{ A/cm}^2$  임계전류밀도) 정도의 임계전류가 흘렀다.

따라서 본 방법으로 팬 케이크 형태의 코일(pancake coil)에 사용할 수 있는 비교적 긴 고온초전도 테이프인 2-5 m 정도의 긴 선재를 매우 안정된 형태로 적층하고 한정된 가열로 공간내에서 열간 접합시킬 수 있을 것으로 생각 된다. 분말을 적당한 용기에 담은 후 분말표면에서 프레스로 압력을 가하는 경우 분말의 연속체 특성에 의해 분말 내부에 묻혀있는 초전도선재에 3차원 압력이 가해지며, 이때 외부의 압축 압력을

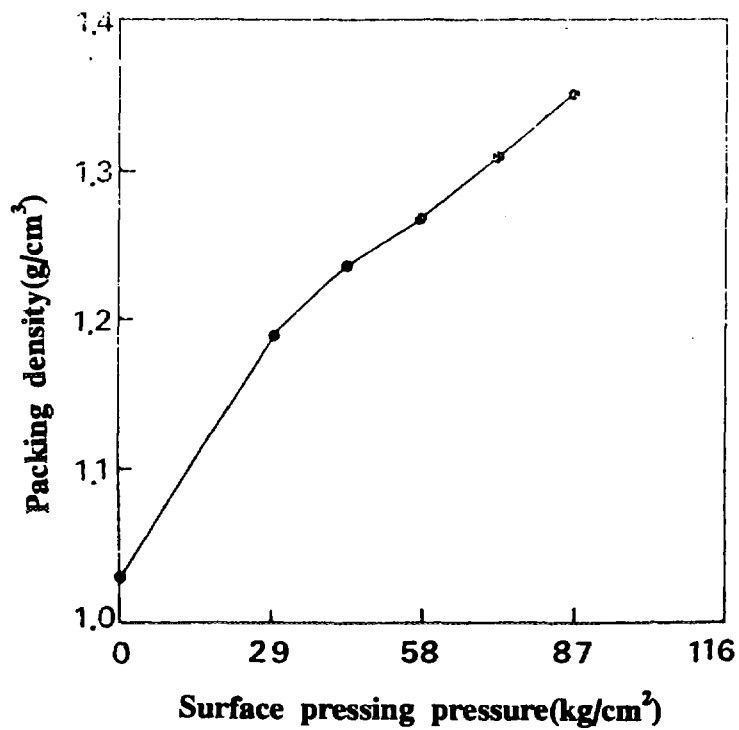


Fig. 3-97. Variation of packing density with the applied pressure on powder surface.



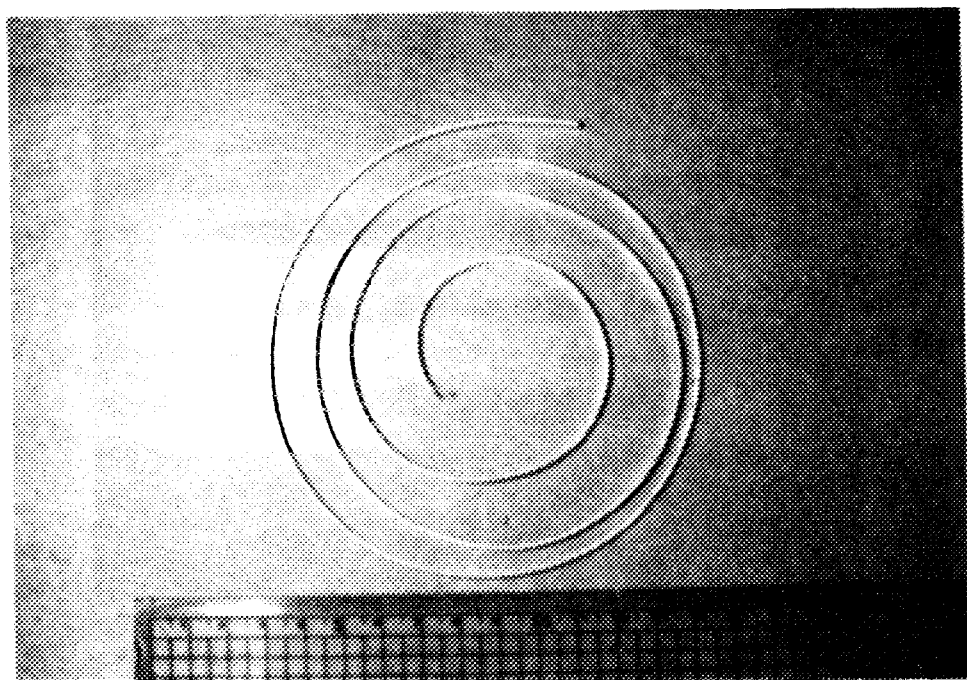


Fig. 3-98. Shape of the assembled tape after thermal bonding of the tape of 3 pieces.



Fig. 3-99. Cross sectional view of bonded tapes after thermal bonding at 600°C for 5 h.

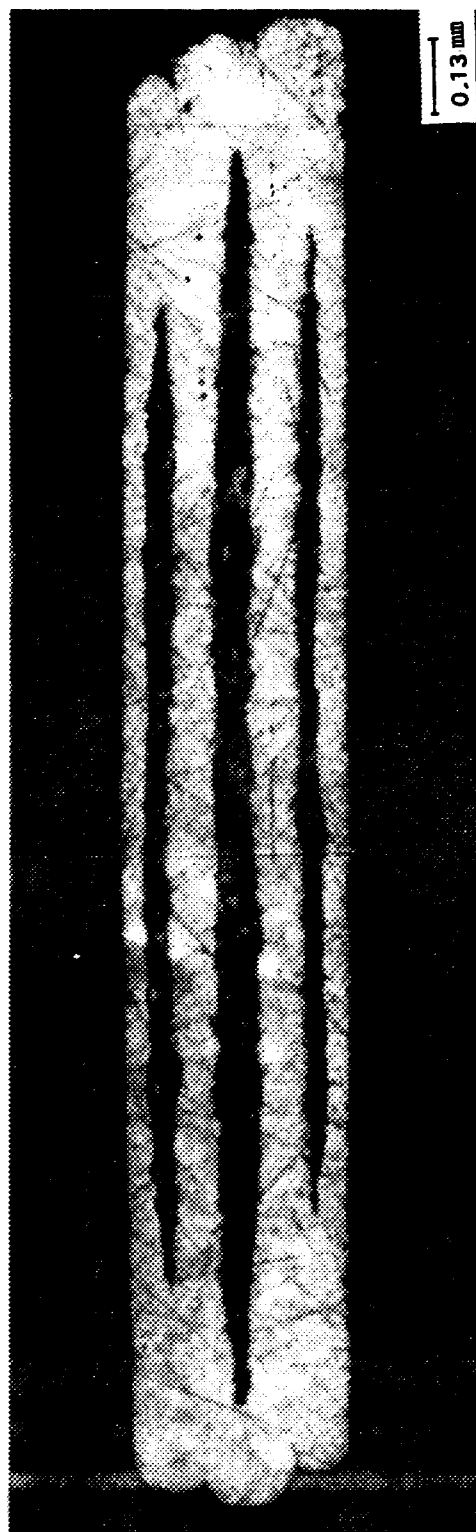


Fig. 3-100. Cross sectional view of final tape after thermomechanical process.

제거하여도 충전 밀도가 거의 변하지 않고, 분말 내부에 있는 초전도선재가 그대로 고정되는 것을 실험결과를 통해 알 수 있었다. 이러한 분말의 성질을 이용하여 초전도 테이프들을 적층 열간접합 한다면 큰 단면을 갖는 장선의 선재제조가 가능할 것으로 사료된다. 본 방법을 이용하여 장선의 적층선재를 열간접합 한다면 pancake 형태의 고온 초전도코일을 제조하는데 응용될 수 있을 것이다.

#### 다. Ag/BSCCO 초전도선재를 이용한 대전류 통전 conductor 제작

##### (1) 대전류 통전 Ag/BSCCO conductor

소형이면서 대전류를 통전할 수 있어야 하는 conductor의 경우 제조한 초전도체의 실용화를 위한 특성평가를 할 수 있기 때문에 중요한 의미를 갖는다. 대부분의 대규모 전류 통전을 위한 conductor 의 경우 특히 시료의 길이가 길지 않아도 되기 때문에 시료제조를 위한 열처리로를 소형으로 할수 있다. 대전류를 통전할 수 있는 conductor 를 제작하기 위해서는 기존의 초전도 단심선재를 제조하는 기술을 응용할 수 있을 것으로 사료된다. 우선 BiSrCaCuO고온초전도체를 사용하여 powder-in-tube 방법으로 장선의 선재로 가공한 후 이를 원하는 길이로 절단하여 적층한 후 열처리하면 선재 하나가 홀릴 수 있는 통전전류 ( $I_c$ ) 에 적층한 선재 수를 곱한 만큼의 전류를 홀릴 수 있다. 이 때 고려해야 할 사항으로는 선재 간에 상하 평형을 맞추고 또한 열처리 혹은 가공을 통해 선재 간 접합력이 생겨야 한다.

본 연구에서는 이러한 사항을 고려하여 powder-in-tube법으로 분말의 초기충진압력별 및 가공공정별로 Ag/BSCCO 선재를 제조하여 적합한 선재제조 조건을 조사한 후, 최종 대전류를 통전할 수 있는 고온 초전도 선재를 이용한 current lead를 제작하고자 하였다.

##### (2) 대전류통전 Ag/BSCCO 초전도선재 제조방법

고온초전도체는 줄(joule)열이 발생하지 않으며, 열전도도가 낮기 때문에 current lead로의 응용가능성이 매우 높다. 고온 초전도선재의 전류리드(current lead)는 헬륨온도인 4.2K 에서 사용되는 초전도자석용의 전류리드로 사용가능하다.

대전류통전용 current lead의 선재제조는 앞에서 언급한 장선재 접합에 사용된 가공공정과 동일한 방법으로 Ag/BSCCO 단심선재를 수회 인발하여 직경 1 mm, 길이 10m인 선재를 여러개 제조한후, 수회의 압연공정을 거쳐 두께 0.20 mm의 테이프로 가공하였다. 이들 장선 테이프를 알루미늄 튜브에 감아서 840°C 에서 150시간 열처리를 실시하였다.

단심들의 적층방법은 단심테이프를 수개 자른 다음 그림 3-101에 처럼 적층하여 열처리하면 선재 하나가 홀릴 수 있는 통전전류(transport current)에 적층한 선재 수를 곱한 만큼의 전류를 홀릴 수 있다. 전체 다층몽치의 필요한 통전전류를 계산한 다음, 단심개수를 결정하여 몽치를 만든다. 적층몽치를 2개의 세라믹판 사이에 놓은 다음 가압판의 볼트를 조여 두께방향으로 압력을 가한상태로 전기로에서 600°C에서 5시간 열간접합 시킨다. 열간접합의 목적은 선재간 접합을 유도하여 움직임을 방지하고 이후 기계가공을 원활히 하기위해 적용한다. 열간접합된 선재는 열-기계가공의 반복공정으로 최종선재로 제조한다.

그림 3-101은 앞서 제조한 1 m 길이의 단심선재를 여러장 적층하여 하나의 다심선재로 제조한 선재의 단면사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 각 단심선재의 은피복이 틈이 없이 서로간에 물리적으로 잘 결합되어 있는 것을 볼 수 있다. 0.20 mm두께의 선재를 10 cm길이의 선으로 자른 후 이를 열간적층하여 2회의 pressing 및 열처리를 수행하였다. Pressing을 통한 두께의 감소는 초기의 1/2이 되도록하였다( 50% reduction ). 총 열처리시간은 적정 열처리 시간으로 예상되는 840°C 에서 250시간 열처리를 실시한다. 여러개의 단심선재들을 적층하여 제조한 적층 선재들의 모양을 그림 3-102에 나타내었다. 그림에서 처럼 적층갯수를 마음대로 조정하여 제조할 수 있다. 65장을 적층하였을 경우 통전전류(Ic)는 그림 3-103의 전류-전압(I-V)곡선에 나타낸것 처럼 54 A 로 측정되었으며, 이 값은 단심선재를 하나씩 열처리하여 적층한 것

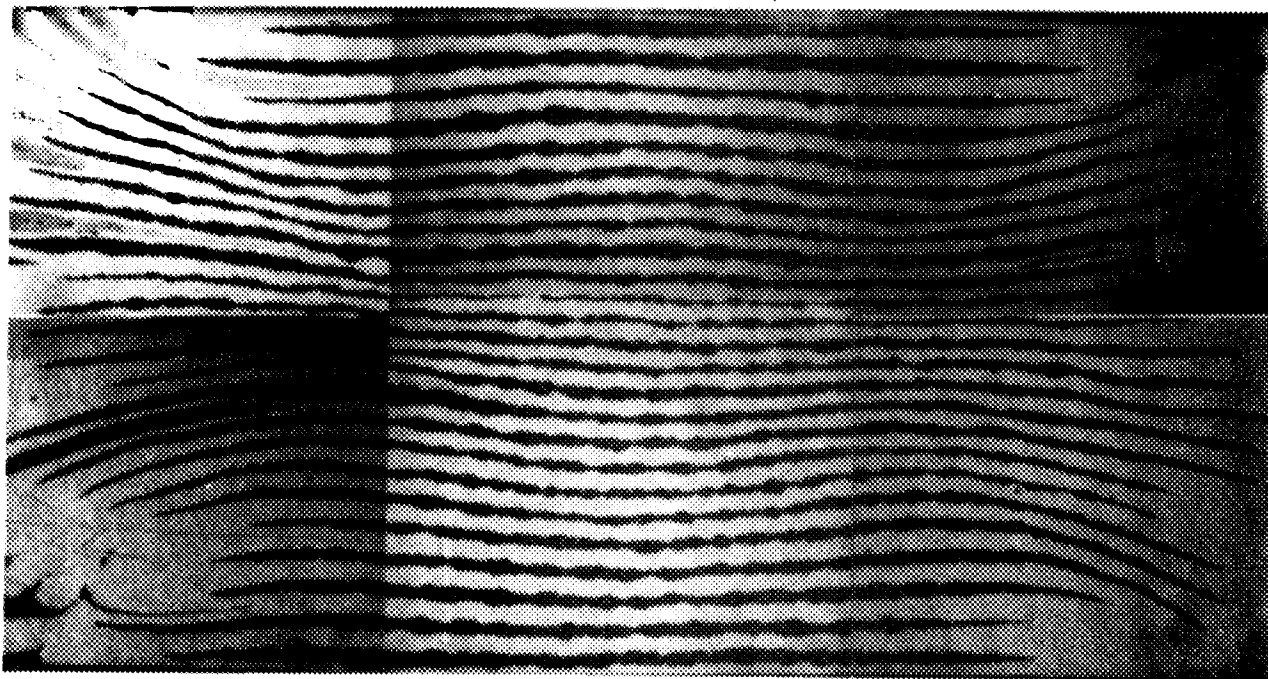


Fig. 3-101. Cross sectional view of the multi-assembly tape.

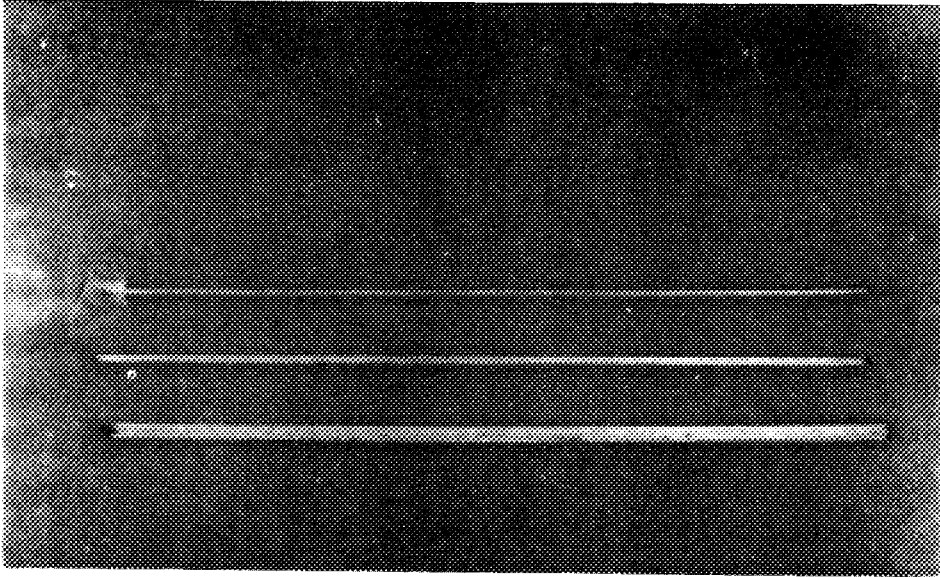


Fig. 3-102. Various shapes of the assembled tapes.

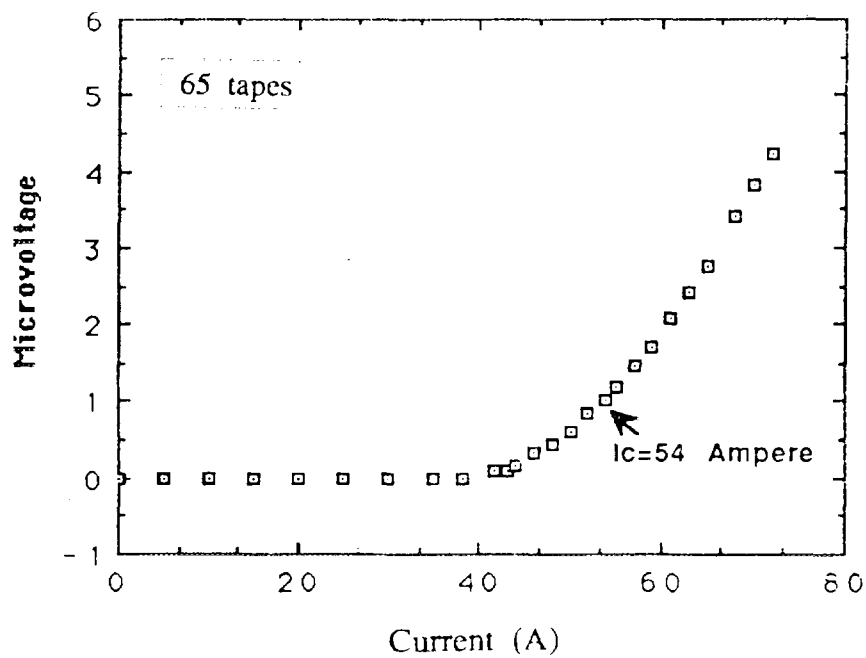


Fig. 3-103. Transport current versus shunt voltage of the stacking assembled high- $T_c$  superconducting conductor in DC-4 probe method.



에 비해 낮은 값이다. 적층한 다심선재의 임계전류값이 단심선재에서보다 낮게 나온 것은 단심선재에서의 최적열처리 조건과 적층다심선재에서의 최적열처리 조건이 다르기 때문인 것으로 사료되며 이에 대한 연구가 진행 중이다.

### (3) Current lead 시제품 제작

그림 3-104는 본 연구를 통하여 Ag/BSCCO 초전도 선재를 대전류 통전용 current lead로 사용하기 위해 제작한 시제품 사진이다. 40개의 단심들이 적층된 2개 뭉치로 제조하였다. 제조방법은 위와 동일한 방법으로 rolling 가공후 테이프들을 수개 만든후 pressing공정으로 단심테이프들을 가공하여 적층한다. 단심 테이프들을 600°C 에서 5시간 열간접합을 실시한 후 pressing 및 열처리의 반복공정으로 두께를 줄여 제조하였다. 각 적층된 최종 current lead의 두께는 5 mm, 폭은 8 mm, 길이는 10 cm로 제작하였으며, H형의 FRP 속에 적층된 각 선재를 묶어 선재의 움직임 방지하도록 하였다. 전류 인입선 단자와 자석용코일에 연결하기 위한 연결부를 전기전도도가 좋은 구리 및 은판을 사용하여 제작하였다. 적층된 선재의 1개 뭉치에 흘릴 수 있는 통전임계전류는 약 30 Ampere로 총 60 Ampere의 전류를 통전할 수 있는 current lead 이다.

이상의 실험에서 처럼 Ag/BSCCO 초전도 선재를 이용하여 current lead로 사용한다면, 통전전류에 대한 적층선재의 크기와 형태를 사용자의 요구에 따라 쉽게 조절 가능하며, 임계전류밀도가 높기 때문에 소형으로 큰 전류를 통전할 수 있다. 초전도자석용(4.2K)의 전류인입선에 기존에 사용되오던 구리선 대신에 Ag/BSCCO 고온 초전도선재를 current lead로 사용한다면 헬륨의 손실량을 줄일 수 있어 응용 가능성이 높을 것으로 기대된다.

## 5. 결 론

고온 초전도 선재 제조에 대한 연구는 세계적으로 많은 연구그룹에



Fig. 3-104. Shape of the current lead fabricated by using Ag/BSCCO superconductor.

의해 진행되고 있으나 이를 실제 응용에 적용하기 위해서는 길이가 긴 선재에서 길이에 따른 초전도 성질의 변화가 적은 균일한 선재를 제조할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 선재 제조 공정에 있어 압연, 인발, 분말 충전, 분말 제조, 열처리 등 제반 제조 변수의 최적화에 대해 연구하였으며 선재의 가공 기술 및 선재의 응용 분야에 관한 연구를 수행하였다.

우선 선재 제조를 위한 장치를 설계 및 제작하였으며 초기 분말의 미세화 기술과 최적 조성에 관하여 연구하였다. 이를 통해 임계 전류밀도가 약  $20,000 \text{ A/cm}^2$  인 선재를 제조할 수 있었다. 하소 분말의 분쇄는 선재의 미세구조에서 이차상의 크기를 감소시키고 분포를 균일하게 함으로써 고온상으로의 상전이를 촉진시키며 조대한 이차상 주변에서 texturing이 방해받는 현상을 최소화함으로써 선재의 특성이 향상되었다. 그러나 과도한 분쇄는 상전이를 오히려 방해하여 선재의 전기적 특성에 악영향을 미치므로 분쇄 공정의 적절한 제어가 필요함을 알 수 있었다. 또한 반응성이 우수한 분말을 제조하기 위하여 emulsion drying 방법에 의해 BSCCO 계 초전도체 분말을 합성하였다. 이때의 최적 emulsion을 제조하기 위해 사용된 surfactant와 유기상등에 대한 제조공정 부피비와 시간변화에 따라 분리가 발생하지 않는 실험 제조 조건등의 제반 변수를 확립하였다. 이때 얻어진 분말의 평균분말 크기는  $1\mu\text{m}$  이하의 구형 입자였으며 좁은 입도 분포를 나타내었다. 합성된 분말을 가지고 열처리를 실시한 결과 최적의 하소조건과 소결조건을 정하였으며  $840^\circ\text{C}$  온도에서 50시간 이상 소결함으로써 고온상을 얻을 수 있었다. 이때의 임계온도는 108 K를 나타내었다. 분말 충전에 있어서 정수압 방식의 Billet 장입은 은 튜브 내 분말의 충전 밀도와 초전도 Core의 단면적 분포를 대략 30% 가량 증가시켰으며, 두께  $130\mu\text{m}$ (Core 단면:  $45\mu\text{m}$ ), 폭  $5.24\text{mm}$  pressing 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 34A,  $J_c$ 는  $16,700\text{A/cm}^2(77\text{K}, 0\text{T})$ 로 측정되었다. 또한 3회 압연한 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 7.2A,  $J_c$ 는  $11,000\text{A/cm}^2(77\text{K}, 0\text{T})$ 로 측정되었다.

Powder-in-tube 법의 단점을 해결한 powder-in-powder 법을 개발하였다. PIT 법은 압연방향에 직각인 면의 단면의 두께가 불균일한 단점을 가지며, 분말의 충전시 충전압력을 조절하기 힘들며 합금을 만들기 어렵

다. 그러나 분말법을 사용하면 은합금을 분말야금으로 쉽게 만들 수 있을 뿐만 아니라 분말의 충전압력을 쉽게 조절할 수 있으며 폭이 넓은 시료를 쉽게 만들 수 있는 장점이 있다. 분말법을 이용해 제조한 초전도 판재의 경우 가공이 용이하여 산화물에서 비교적 가공이 어려운 H자 모양의 얇은 판을 제조할 수 있었으며 또한 자기 차폐용으로 사용할 수 있는  $40 \times 50 \text{ mm}^2$  크기의 타일을 제조하였다. 초전도체 타일의 자기 차폐 효율은 0.5 gauss에서 약 200으로 측정되었다.

Etching, pressing, annealing, 공정을 통한 Ag/BSCCO 접합을 제작한 결과 접합하지 않은 원래의 선재에 비해 임계전류가 80%에 달하는 접합기술을 개발하였다. 초전도 접합의 전기적 특성은 사용 가능한 것으로 평가되나 기계적, 열적 성질에 관한 연구가 필요한 것으로 사료된다. 접합을 위해 은의 선택적인 etching이 필요하며 이는 도료를 시료에 도포함으로써 해결하였다.

임계전류가 크고 안정한 전기 흐름을 가지면서 다루기가 쉬운 고온 초전도 선재를 만들기 위해서 기존 개발된 장선 테이프들을 적층화하여, 선재에 충분한 강성과 원하는 전류를 흘릴 수 있는 단면적을 얻을 수 있도록 하는 열간 적층 접합에 관한 연구를 실시하였다. 액체질소 온도에서 측정 결과 5 cm로 절단해낸 짧은 시편에서는 1.9 A 정도의 임계전류가 흘렀으며, 90 cm의 긴 선재 테이프에서는 약 0.9 A ( $500 \text{ A/cm}^2$ ) 정도의 임계전류를 나타내었다. 본 방법을 이용하여 장선의 적층선재를 열간 접합한다면 pancake 형태의 고온 초전도 코일을 제조하는데 응용할 수 있을 것이다. 길이가 짧은 초전도 테이프 65장을 적층하였을 경우 통전 전류는 54 A로 측정되었다. 이 방법을 이용하여 총 60 A의 전류를 통전할 수 있는 current lead 시제품을 제작하였다. 본 시제품을 H형의 FRP 속에 적층된 각 선재를 묶어 전기 전도도가 좋은 구리 및 은판을 접합하여 제작하였다.

## 참고문헌

1. D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart, Phys. Rev., B41 (1990) 4038.
2. M. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomo, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L209.
3. J. A. Parrell, Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin, 1996.
4. H.G. Lee, G.W. Hong, J.J. Kim and M.Y. Song, Materials Letters, 23 (1995) 65.
5. D.C. Labalestier, X.Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A. Umezawa, G.N. Riley Jr and W.L. Carter, Physica C, 221 (1994) 299.
6. U. Welp, D.O. Gunter, G.W. Crabtree, J.S. Luo, V.A. Maroni, W.L. Carter, V.K. Vlasko-Vlasov and V.I. Nikitenko, Appl. Phys. Lett., 66(10) (1995) 1270.
7. M. Lelovic, P. Krishnaraji, N.G. Ero and U. Balachandran, Supercond. Sci. Technol., 8 (1995) 336.
8. W. J. Kim, J.K. You, S.C. Kwon, H.J. Lee, H.G. Lee, G.W. Hong, presented at 1997 TMS spring meeting, Anaheim (1997).
9. J. Y. Huang et al., J. Electron. Mater., 24(12) (1995) 1793.
10. J. E. Tkaczyk et al., IEEE Trans. Magn., (1993).
11. H. G. Lee et al., to be published in Physica C.
12. R. Jammy et al., High-Temperature Superconductors: Synthesis, Processing and Large-Scale Applications, eds. U. Balachandran, P. J. McGinn, and J. Abel (Warrendale, PA: TMS, 1996) pp. 1-11.
13. M. Lelovic et al., Physica C, 242 (1995) 246.
14. A. Pashitski et al., (Paper presented at the Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, 1994).
15. U. Welp et al., Nature, 376 (1995) 44.
16. M. Lelovic et al., Supercond. Sci. Technol., 9 (1996) 201.

17. N. Vasanthamohan et al., (Paper presented at the Annual Meeting of American Ceramic Society, Indianapolis, 1996).
18. X. D. Wu et al., (Paper presented at the Spring Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, 1995).
19. A. Goyal et al., (Paper presented at the Spring Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, 1995).
20. K. Aota et al., Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2196.
21. J. C. Grivel et al., Supercond. Sci. Technol., 6 (1993) 725.
22. A. Oota et al., Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L1171.
23. J. P. Singh and N. Vasanthamohan, submitted to J. Mater. Res.
24. R. H. Arendt et al., Physica C, 194 (1992) 383.
25. A. Jeremie et al., Physica C, 225 (1995) 53.
26. M. T. Lanagan et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 5 (1995) 1475.
27. P. Haldar et al., Adv. Cryog. Eng., 40 (1994) 313.
28. L. R. Motowidlo et al., Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 736.
29. L. R. Motowidlo et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 3 (1992) 942.
30. M. Okada et al., submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
31. A. Bolza et al., (Paper presented at 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, Houston, TX, March 1996).
32. D. Driscoll et al., (Paper presented at 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, Houston, TX, March 1996).
33. S. X. Dou et al., Supercond. Sci. Technol., 6 (1993) 195.
34. S. X. Dou et al., Appl. Supercond., 2 (1994) 191.
35. J. P. Singh et al., J. Mater. Res., 8 (1993) 2458.
36. J. Yau et al., J. Mater. Synth. Proc., 2 (1994) 45.
37. J. Schwartz et al., Appl. Supercond., 2 (1994) 271.

38. T. A. Miller et al., Appl. Phys. Lett., 58 (1991) 2159.
39. Y. Yamada, M. Satou, T. Masegi, S. Nomura, S. Murase, T. Koizumi and Y. Kamisada, Adv. Superconductivity VI( Proc. 6th Int. Symp. on Superconductivity, ISS '93) 609.
40. K. Sato, 6th US-Japan Workshop on HTSC, Houston (1993) 115.
41. G.N. Riley, D.R. Parker, C.J. Christopherson, P.K. Miles, J.J. Pickett, S.E. Hughson, J.D. Schreiber, A. Polyanskii, A. Pashitskii and D.C. Labalestier, Physica C, 235 (1994) 3407.
42. T.A. Miller, J.E. Ostenson, Q. Li, L.A. Schwatzkopf, D.K. Finnemore, J. Righi, R.A. Gleixner and D. Zeigler, Appl. Phys., 30 (1991) L1384.
43. Q. Li, J.E. Ostenson and D.K. Finnemore, J. Appl. Phys., 70(8) (1991) 4392.
44. K. Sato, T. Hikata, M. Mukai, M. Ueyama, N. Shibuta, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata and T. Mitsui, IEEE Tras. Mag., 27(2) (1991) 1231.
45. G.N. Riley Jr and C.J. Christopherson, Proc. of '95 MRS-ISTEC Joint Workshop, Hawaii, (1995) 238
46. K. Kato, K. Ohkura, K. Hayashi, T. Hikata and T. Kaneko, Proc. of '95 MRS-ISTEC Joint Workshop, Hawaii, (1995) 234.
47. K. Takita, Proc. 52th Meeting on Cryogenics and Superconductivity, (1994) 167.
48. N. Tomita, Adv. Superconductivity VI( Proc. 6th Int. Symp. on Superconductivity, ISS '94).
49. K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Ueyama, N. Shibuta, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata and T. Misui, IEEE Tans. on Mag. 27(1991)1231.
50. Y. Yamada, M. Satou, S. Murase, T. Kimura and Y. Kamise, presented at 6th Int'l Symp. on Superconductivity, Oct. 26-29, Hiroshima(1993).

51. Q. Li, K. Bøderesen, H. A. Hjuler and T. Freltoft, *Physica C*, 217 (1993) 360.
52. H. G. Lee, submitted to *Cryogenics*.
53. I. Matsubara, R. Funahashi, T. Ogura, H. Yamashita, Y. Uzawa, K. Tanizoe and T. Kawai, *Physics C*, 218 (1993) 181.
54. Hikata, K. Kase and H. Hitotsuyanagi, *Jpn J. Appl. Phys.*, 28 (1992) L82.
55. R. Flukiger, T. Graf, M. Decroux, C. Groth and Y. Yamada, *IEEE Trans. on Mag.*, 27 (1991) 1258.
56. 초전도재료 응용기술 개발, KAERI/RR-1327/94 과학기술처(1994).
57. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.*, B64, 189 (1986)
58. C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Men, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang and Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 941, (1988)
59. Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *nature* 332, 55, (1988)
60. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, Y. Lepage, N. Stoffel and M. Giroud, *Phy. Rev.*, B 38, 8885, (1988)
61. Y. L. Chen and R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (5), 1142, (1992)
62. Y. L. Chen and R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (5), 1160, (1992)
63. H. K. Liu, S. X. Dou, N. Savvides, J. P. Zhou, N. X. Tan, A. J. Bourdillon and C. C. Sorell, *Physica C*, 157, (1989)
64. K. Tanaka, A. Nozue and K. Kamiya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 934, (1989)
65. K. Song, H. Liu, S. Dou and C. C. Sorell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (6), 1771, (1990)
66. P. Reynen, H. Bastius and M. Fiedler, PP 405 edited by P. Vinconzini, Elsevier scientific Publishers Co., Amsterdam (1983)
67. S. M. Johnson, M. I. Gousman, D. L. Hidenbrand and C. B. Eom,



"Better ceramics through chemistryII" p. 99

68. L. L. Schramm , "Advances in chemistry series 231" pp. 5 (1992)
69. D. Myers , "Surfactant science and technology", pp.11
70. 澤田豊, 植松敬三, "セラミックスの 製造 フ°ロセス" セラミックス 16, 12 (1981)
71. 三田村孝 "セラミックスの 製造 フ°ロセス" セラミックス 27, 10 (1982)
72. S. Koyama, U. Endo and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys, 27, 10, 1861, (1988)
73. S. X. Dou and H. K. Liu, Supercond. Sci. Technol., 6, 297 (1993).
74. Y. Hakuraku and Z. Mori, J. Appl. Phys., 73, 309 (1993).
75. G. Grasso, B. Hensel, A. Jeremie and R. Flükiger, Physica C, 241, 45 (1995)
76. N. Wu, T. Wei, S. Hou and S. Wong, J. Mater. Res., 5, 2056 (1990).
77. T. Kanai, T. Kamo and S.-P. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L412 (1990).
78. A. Jeremie, R. Flükiger and E. W. Seibt, IEEE Trans. Magn., 30, 1883 (1994).
79. E. W. Seibt, A. Jeremie and R. Flükiger, Thin Solid Films, 228, 196 (1993).
80. Q. Y. Hu, H. K. Liu and S. X. Dou, Applied Supercond., 4, 17 (1996).
81. W. Wong-Ng, C. K. Chiang, S. W. Freiman, L. P. Cook and M. D. Hill, Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (1992) 1261.
82. D. K. Finnemore, M. Xu, D. Kouzoudis, T. Bloomer, M. J. Kramer, S. Mckernan, U. Balachandran and P. Haldar, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 556.
83. W. -J. Kim, S. -C. Kwon, H. J. Lee, H. -G. Lee and G. -W. Hong, Physica C, submitted.

84. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).
85. J. S. Luo, N. Merchant, E. Escorcia-Aparicio, V. A. Maroni, D. M. Gruen, B. S. Tani, G. N. Riley, Jr. and W. L. Carter, IEEE Trans. Appl. Supercond., 3, 972 (1993).
86. Y. S. Sung and E. E. Hellstrom, J. Am. Ceram. Soc., 78, 2003 (1995).
87. M. R. De Guire, N. P. Bansai and C. J. Kim, J. Am. Ceram. Soc., 73, 1165 (1990).
88. Y. Massalker, A. N. Sembira and J. Baram, J. Mater. Res., 8, 2445 (1993).
89. S. Ikeda, H. Ichinose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishida and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L999 (1988).
90. W. Bian, Y. Zhu, Y. L. Wang and M. Suenaga, Physica C, 248, 119 (1995).
91. Y. -L. Wang, W. Bian, Y. Zhu, Z. X. Cai, D. O. Welch, R. L. Sabatini, M. Suenaga and T. R. Thurston, Appl. Phys. Lett., 69, 580 (1996).
92. P. E. D. Morgan, R. M. Housley, J. R. Porter and J. J. Ratto, Physica C, 176, 279 (1991).
93. Q. Y. Hu, H. K. Liu and S. X. Dou, Physica C, 250, 7 (1995).
94. K. Fischer, U. Schlaefler, Ch. Rodig, M. Schubert, W. Haessler, B. raos, H. W. Neumueller, a. Jenovelis and B. Wolf, Preceeding of the 2nd Eurpean Conf. on Appl. Superconductivity, Scotland, July 3-6(1995) 363-366.
95. K. H. Sandhage, C. N. Riley, Jr. and W. L. Carter, JOM (March 1991) 21.
96. P. Haldar and L. Motowidlo, JOM (October 1992) 54.
97. H.G. Lee, S.C. Kwon, S.C. Kwon, G.W. Hong, J.J. Kim and M.Y. Song, Physica C 250 (1995) 101.
98. W.R. Blumenthal, Y. T, Zhu, T.C. Lowe and J. Asaro, 'submitted

- to Physica C.
99. G.N. Riley Jr, J.J. Gannon Jr, P.K. Miles and D.R. Parker, Applied superconductivity, Vol. 2, NO. 3.4 (1994) 201-215.
  100. Y. Yamada, B. Oberst and R. Fluekiger, Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 165.
  101. G. E. Dieter, "Mechanical metallurgy", 2nd edition, International student edition (1976) 544, 627.
  102. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, " Introduction to ceramics", 2nd edition, John Wiley & Sons (1960) 714.
  103. I. Husek, P. Kovac and W. Pachla, Supercond. Sci. Technol., 8 (1995) 617.
  104. K. Sato, N. Shibuta, H. Mukai, T. Kato, and J. Fujikami, Cryogenics, 33 (1993) 243.
  105. B. A. Glowacki et al., J. Appl. Phys. 75(60) (1994) 2992.
  106. G. Grasso, A. Jeremie and R. Flükiger. Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 827.
  107. Z. Han. and T. Freltoft. Applied superconductivity, 2(3/4) (1994) 201.
  108. S. Ochiai, K. Hayashi and K. Osamura, Cryogenics, 30 (1991) 954.
  109. J.E. Tkaczyk, R.H. Arendt, P.J. Bednarczyk, M.F. Gabauskas, B.A. Jones, R.J. Kilmer and K.W. Lay, IEEE on Appl. Supercond., 3(1993)946.
  110. K. Shibuta, T. Egi, S. Hayashi, I. Shigaki, R. Ogawa, Y. Kawate and P. Lambert, Advances in Supercond. V (1992) 725.
  111. S. Hayashi, T. Egi, T. Harase, K. Shibutani, R. Ogawa and Y. Kawate, Advances in Cryogenic Eng., vol.40, eds. R.P. Reed et al. (Plenum, New York, 1994) 319.
  112. H.G. Lee, G.W. Hong, J.J. Kim and M.Y. Song, Physica C, 242 (1995) 81.
  113. K. Sato and T. Hikada, U.S. Patent 5,288,699.

114. T. hatorri, N. Higemoto, S. Kanazawa and M. Kobayashi, Jpn J. Appl. Phys. 27 (1988) L1120.
115. O. G. Symko, W. J. Yeh, D. J. Sheng and S. Kulkarni, J. Appl. Phys., 65 (1986) 2142.
116. Q. Y. Chen, J. L. McArdle, T. R. Werner and J. E. Lenz, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 2603.
117. M. Ishii, M. Tanaka and T. Yamashita, Mol. Crys. Liq. Crys. 84 (1990) 256.
118. Y. B. Kim, C. F. Hempstead and A. R. Strnad, Phys. Rev. Lett., 9 (1992) 306.
119. Y. B. Kim, C. F. Hempstead and A. R. Strnad, Phys. Rev. Lett., 129 (1993) 528.

## 제 4 절 초전도자석 설계 및 제작 평가

### 1. NMR 용 저온 초전도자석 제작 및 평가

#### 가. 서 론

초전도체가 발견된 이래 현재까지 초전도의 특성을 가장 효율있게 이용하는 분야는 자석 (magnet) 관련 분야이며, 그 중 핵자기 공명 (Nuclear Magnetic Resonance) 장치는 초전도 자석이 갖는 특성에 의해 초전도체의 완벽한 응용분야로 알려져 있다[1].

핵 자기 공명 현상을 이용하는 spectrometer 는 운전 중 보통 다음과 같은 기능을 가져야 한다. 즉 frequency sweep, base line stabilization, field stabilization, double irradiation 과 같은 것들이다. 따라서 자기장 및 운전 진동수는 몇시간동안 대상물을 scanning 하여도 항상 같은 spectrum 을 얻기 위해 시간에 따라 매우 안정해야 하며, 운전공간내에서 자기장 또한 균질해야 한다. 이러한 특성을 잘 만족 시킬 수 있는 시스템으로 초전도체를 이용하는 고자장 spectrometer 가 최근의 주 연구 대상이 되고 있다.

핵 자기 공명 현상은 다음과 같은 Larmor식으로 표현할 수 있다[2].

$$2\pi\nu = \gamma B_0 \quad (4-1)$$

여기서  $\nu$  는 induced transient frequency,  $\gamma$  는 nuclear gyromagnetic ratio 이다. 즉 주어진 자기장하에서 대상 핵종 (nuclear species) 이 갖는 nuclear gyromagnetic ratio 에 의해 transient frequency 가 결정된다. 모든 핵은 주위의 같은 종류 혹은 다른 종류의 핵들에 의해 그 자기장의 세기가 각기 다르며 이것을 magnetic dipole interaction 이라고 부른다. 이것이 갖는 의미는 같은 종류의 핵이 같은 외부 자기장하에 있다 해도 그것이 위치한 장소에 따라 서로 다른 자기장하에 놓여 있는 것과 같으며 따라서 서로 다른 공명

진동수를 갖게된다. 이것이 상업화되고 있는 핵 자기공명 시스템의 기본 원리이다. 고체 대상물인 경우 액체나 가스 대상물에 비해 매우 좁은 공명진동수 폭을 가지게되므로 이를 분리 측정하기 위해서는 외부 자장이 매우 좋은 자기장 균질도를 가져야 한다.

핵자기 공명 시스템에 사용되는 자석은 강한 자기장, 균질한 자기장 그리고 시간에 따른 높은 자기장의 안정도를 가져야 한다. 일반적으로 핵자기공명 신호는 매우 미약하므로 장비의 분해능 (sensitivity) 를 증가시키기 위해서는 강한 외부 자기장이 필요하다. 자기장 균질도는 주어진 공간안에서 총 자기장  $B_0$  에 대한 최대 자기장 변화량 dB 의 비율로 정의된다. 자기장 균질도가 나쁘면 측정 결과에 예상할 수 없는 허상효과가 발생한다. 자기장의 안정도는 주어진 시간내에서 총 자기장에 대한 최대 자기장의 변화량 dB(t) 의 비율로 정의한다. NMR (Nuclear Magnetic Resonance ) 신호는 매우 적어서 multichannel sampling 기법을 사용하게 되는데 이때 주어진 시간동안 계속하는 경우 안정되고 동일한 신호를 얻기 위해 매우 중요한 인자이다. 이러한 자석 시스템의 3 가지 인자가 핵 자기 공명 현상을 이용하는 spectrometer 의 품질을 결정하게 된다[2].

고온초전도 선재를 이용하는 초전도자석을 제조하기 위한 전단계로서 가장 정밀하고 다양한 설계 및 제작 기술을 습득할 수 있는 NMR 저온 초전도 자석을 실제 설계 제작함으로써 고온초전도 자석 설계 제조의 기반을 마련하고자 하였다.

## 나. 자석의 설계 개념

초전도 선재는 임계 온도이하에서 저항이 없으며 상전도 선재에 비해 단위 면적당의 통전 전류량이 크고 전기저항에 의한 발열이 거의 없으므로 자석으로의 응용에 매우 유리하다. 초전도체의 경우 자기장의 안정도는 영구 전류 상태를 만드므로써 시간에 따른 에너지의 손실을 최소한으로 할 수 있다. 일반적으로 자석 시스템의 경우 선재와 선재 혹은 전류 인입선과 선재사이의 연결 접합은 필연적이다. 이런 접합 위치에서 시스템은 저항을 갖게되고 따라서 전류손실을 가져오게 된다. 이 전류손실은 자기장의 감쇠를 가져오게 된다.

따라서 초전도체와 초전도체 혹은 그밖의 연결위치의 저항을 최대한 감소시키는 기술 개발이 필요하다. 또한 균질한 자기장을 얻기 위해서는 자기장 계산을 통한 자석의 세밀한 해석 및 설계가 필요하며, 이 계산 및 설계 기술이 우선되어야 정밀 초전도 자석의 제작이 가능하다.

자기장은 식 4-2와 같은 Laplaces 식을 만족시킨다. 솔레노이드 형태의 자석에서 자기장의 영향은 주로 축방향 자기장  $B_z$  에 의해 지배를 받는다[3].

$$\frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 B_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 B_z}{\partial y^2} = 0 \quad (4-2)$$

솔레노이드 내부에서 원하는 운전 공간은 주로 구 (sphere) 형태이므로 구 좌표계를 이용하여 표현하는 것이 매우 편리한 경우가 많다. 위 4-2식을 구 좌표계에서 표현하면 식 4-3 과같이 나타낼 수 있다. 구 좌표 시스템의 성분은 그림 4-1과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial B_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial B_z}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 B_z}{\partial \phi^2} = 0 \quad (4-3)$$

위식의 해를 구하기 위해  $B_z$  를 변수 분리하여 가정하면 식 4-4 와 같다[4].

$$B_z = f_r(r) f_\theta(\theta) f_\phi(\phi) = R S \quad (4-4)$$

이 식으로 부터 구한 일반해는 식 4-5 와 같이 표현된다.

$$R = A_1 r^n + A_2 r^{-n} \quad (4-5.a)$$

$$S = P_n^m(u) [D_1 \sin m\phi + D_2 \sin n\phi] \quad (4-5.b)$$

$$\text{with } u = \cos \theta$$

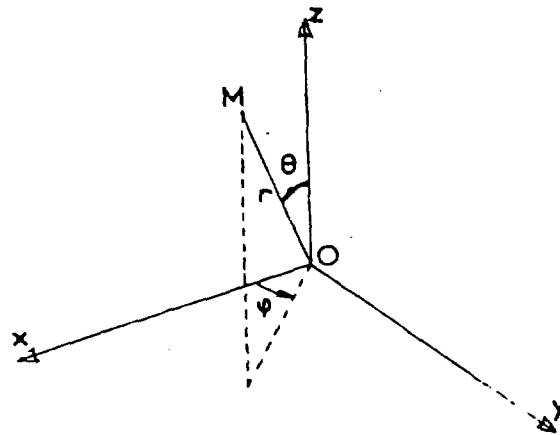


Fig 4-1 Spherical coordinate system.



여기서  $n, m$  은 정수이며,  $A_1, A_2, D_1, D_2$ 는 임의의 상수이다.  $P_n(u)$  는 Legendre function 이며 다음식으로 표현할 수 있다.

$$P_n^m(u) = (1-u^2)^{\frac{m}{2}} \frac{1}{2^n n!} \frac{\partial^{n+m} (u^2-1)^n}{\partial u^{n+m}} \quad (4-6)$$

자기장 보정을 위해 하나의 코일에 대하여 변수로 사용할 수 있는 항목으로 전류밀도, 내경, 외경, 왼쪽 끝단 위치, 오른쪽 끝단 위치를 생각 할 수 있다.

코일 set profile 을 설계하여 제작하는 경우 여러가지 요인에 의해 원하는 자기장을 얻을 수 없는 경우가 대부분이다, 따라서 자석 권선 및 조합 후 이 error 를 제거하고 원하는 자기장의 분포를 얻기 위해 shimming 이라는 자기장 보정을 수행해야 한다. 자기장 보정 방법에는 그 특성에 따라 기계적 보정, 전기적 보정, 자기적 보정의 3종류로 나눌 수 있다. 자석제조 후 자기장의 error 를 발생시키는 요인을 살펴보면 다음과 같다. 자석 bobbin의 제작과정 중 가공여유에 의해 동일한 크기와 위치를 만족시키지 못하는 경우이며, 자기장 계산시 가정한 사각단면의 코일의 형태를 권선 작업중 만족시키지 못하는 경우이며, 또한 각각의 코일을 조립하면서 정확한 위치를 일치시키지 못하는 경우등을 생각할 수 있다[4].

여러개의 코일을 조합한 후 자기장의 분포 및 크기가 설계요구치를 만족시키지 못하는 경우 코일의 위치를 기계적으로 이동시킴으로써 자석의 자기장을 보정할 수 있다. 이방법은 코일을 완전히 권선하고 선재를 resin 으로 고정시킨 후에도 보정작업이 가능하다. 보정코일 혹은 자장발생 주 코일을 축 방향으로 소량 이동시키는 경우 높은 급수항이 작은 급수항에 비해 그 자기장의 변화는 적게 나타나고 있으나 전기적 보정이나 자기장 보정작업이 높은 급수항을 제거시키기에 어려운 방법이라고 볼 때 비교적 유리한 방법이라고 생각할 수 있다. 그러나 선택적으로 원하는 급수항을 제거 시키는 데에는 적당하지는 않다. 이동 방향은 축방향은 물론 반경 방향으로 이동시킴으로써  $zx, zx^3, \dots, z^3x, z^3x^3$  과 같은 높은 급수항의 자기장을 보정할 수 있다[3].

자기장을 보정하는 방법 중 가장 효과적이며 가장 많이 사용되는 방법으

로서 불연속한 코일들을 계산에 의하여 제작하고 서로 조합시킴으로써 전체 자석코일의 불균일한 자기장 분포를 균질하게 보정하는 방법이다. 축 방향 고정 코일의 경우 권선수가 적은 원주 방향의 코일을 사용하여  $z, z^2, z^3, z^4 \dots$  급수항의 자기장을 선택적으로 발생시킬 수 있으며,  $z=0$ 의 단면을 중심으로 좌우로 호(arc) 형태로 배치시킴으로써 반경 방향의 자기장 기울기를 만들 수 있다. 전기적 혹은 자기적 보정방법은 운전 자기장과는 독립적으로 작용하여 보정할 수 있다는 매우 큰 장점을 가지고 있다. 또한 상온 보정코일을 사용하는 경우 매우 미세한 자기장을 조정할 수 있으며 따라서 높은 자기장 균질도를 얻을 수 있다.

#### 다. 정밀 초전도 자석 설계 및 제조

초전도 자석에 관한 분야의 연구 수행단계에서 NMR용으로 쓰일 수 있는 고 균질 자장과 시간에 따른 자기장의 고 안정도를 갖는 초전도 자석의 설계 및 제조 기술의 확보는 그 연구 분야의 연구 수준을 가늠할 수 있는 좋은 기준이 될 수 있다. 정밀 초전도 자석은 bore가 충분히 크면서 높고 균등한 자기장분포가 필요하므로 자석을 제작하기 위해서는 자장의 안정도 향상을 위해 영구전류 모드 스위치 및 미소저항 초전도 선재 접합기술이 필요하며, 균등한 자기장의 분포를 얻기위해 자장해석 기술 및 보정 코일 설계 및 제작기술이 확보되어야 한다. 이처럼 여러 분야의 설계 및 제작기술은 초전도 관련 분야를 발전시키기 위해서는 반드시 거쳐야하는 단계로 생각할 수 있다.

이 자석을 설계 제작하던 당시 국내의 저온관련 연구는 거의 수행되지 못한 상태였으며, 저변의 기술도 확보되지 못한 단계였다. 본 연구에서는 저온 초전도체를 이용하는 정밀 초전도자석의 설계 제작 기술을 빠르고 효율있게 확보하기 위해 러시아 쿠르차토프연구소의 초전도자석연구실의 기술 및 인력을 활용하였다. 설계 및 제작하기로 한 초전도 자석의 기술적인 사양은 표 4-1과 같다.

##### (1) 초전도 자석 설계 및 제조

4 Tesla 의 자기장을 얻을 수 있는 솔레노이드 형태의 주 코일을 설계

Table 4-1. Technical specifications of  
precise superconducting magnet

center field	4 T
field inhomogeneity	10 ppm / 50 mm dsv
field instability	0.1 ppm / hour
operating current	130 Ampere
number of shims	9-12 EA
liquid helium hold time	30 days

및 제작하는 것이 정밀 초전도 자석 설계 제조에서 우선 수행되어야 할 중요한 단계이다. 이미 bore 내경이 운전공간으로 설계 사양에 주어졌으므로 이를 제한조건으로 하여 코일의 크기 및 전류값 그리고 권선 수를 결정하였다. 본연구에서 사용한 자기장 발생용 주 코일은 그림 4-2 와 같이 자기장 발생을 위한 3 개의 초전도 코일과 자기장 보정을 할 수 있도록 나사를 이용하여 축방향으로 이동이 가능토록 한 2개의 양단 보정 코일로 구성되어 있다.

보통 솔레노이드 형태의 코일에서는 중앙부의 자기장이 제일 높으며, 양 끝으로 갈수록 자기장의 세기는 작아진다. 일정한 bore 내부 공간에서 일정한 자기장의 분포를 얻기 위해서는 코일의 중앙부 보다 솔레노이드 양단의 권선 수를 크게함으로써 양단의 자기장을 높여 전체적으로 균질한 자기장의 영역을 크게할 수 있다.

그림 4-3 과 같은 솔레노이드 코일에서 축 방향의 자기장의 세기를 구하기 위해서는 다음과 같은 계산식을 사용하여 코일의 크기 및 권선 수를 계산할 수 있었다. 여기서 5개의 코일에 의한 조합된 자기장의 합은 각각 독립적으로 작용하므로 단순한 중첩에 의해 계산될 수 있다[1].

$$B_{z0} = \frac{4\pi\beta}{10} \ln \frac{\alpha + (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}}{1 + (1 + \beta^2)^{1/2}} \quad (4-7)$$

$$\alpha = \frac{a_2}{a_1}, \quad \beta = \frac{b}{a_1}$$

여기서  $a_1$  은 코일의 내경,  $a_2$  는 코일의 외경, 그리고  $b$  는 코일의 길이 이다.

초전도 선재는 주 코일의 경우 약 1.0 mm 직경을 갖는 원형 단면의 초전도 선재를 사용하였다. 임의의 전류를 흘릴 때 quench 가 발생시키지 않는 sress 약 700 Kg/cm<sup>2</sup> 의 경험치를 사용하는 경우 허용되는 전류는 약 140 A 정도로 예상되었다. 이 전류를 이용해 중앙부에서의 요구되는 자기장 4 Tesla 를 얻기 위해서는 위 식 4-7 을 이용해 계산하는 경우 코일의 형상 및 크기를 결정할 수 있는  $\alpha, \beta$  를 계산할 수 있다. 초전도 자석에 쓰이는 여러 코일들은 그 특성에 따라 또는 가공상의 문제점, 그리고 선재의 접속방법

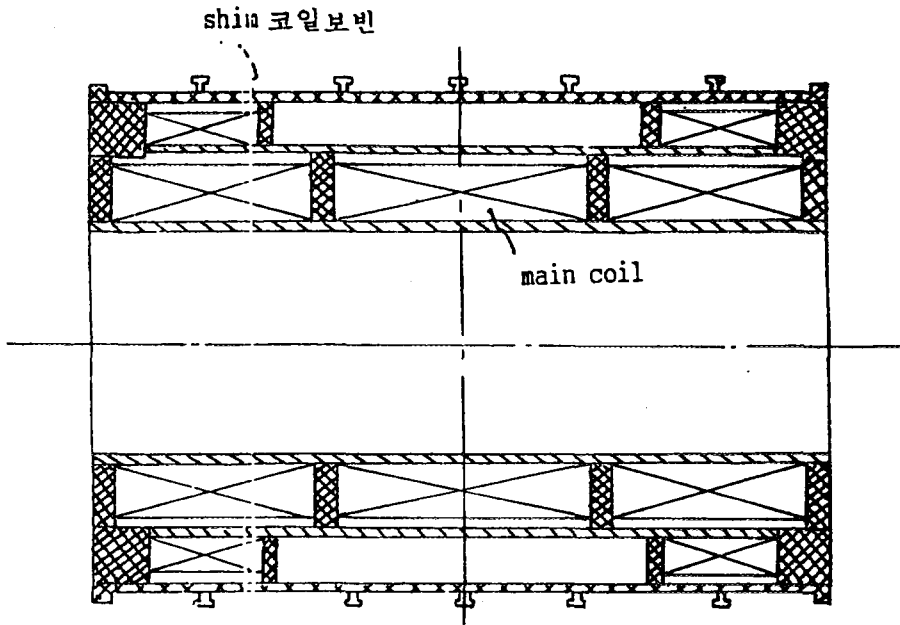


Fig 4-2 Schematic drawing of field generating main coils and end-side compensate coils

$$\alpha = a_2/a_1, \quad \beta = b/a_1, \quad \gamma = z/a_1.$$

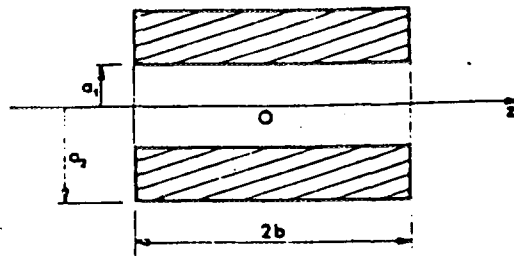


Fig 4-3 Thick solenoid, normalized coordinates.

에 따라 여러가지 초전도 선재가 복합적으로 사용된다. 러시아 쿠르차토프 연구소에서 공급한 NbTi 계 초전도 선재를 사용하였으며, 사용위치에 따른 선재의 기술 사양은 표 4-2 와 같다. 그림 4-2 에서 보듯이 바깥쪽에 2개의 대칭인 보정 코일을 조합하게된다. 이 코일은 물론 계산 설계시 높은 자기장 균질도를 갖도록하는 위치에 설치하게된다. 그러나 전체 자석 시스템을 제조하는 과정에 생기는 여러 요인에 의해 설계치대로 자기장의 분포를 얻지 못하는 경우가 거의 대부분이다. 이처럼 전체 코일의 권선 작업이 모두 끝나고 resin 으로 완전히 굳혀진 상태에서라도 양단 보정 코일을 좌우로 이동시킴으로써 자기장의 변화를 줄 수 있다.

주 코일의 설계 방법은 다음과 같다. 그림 4-2 에서 나타 낸 중앙의 코일을 고정시키고 4 개의 코일의 위치 권선수를 변수로 하여 정수항을 제외한 각 급수 전개항의 제곱의 합이 최소가되는 값을 찾는 최적화 설계이다. 사용한 설계 계산 프로그램은 이와 같은 최적화를 위해 conjugate steepest gradient method 를 사용하였다. 이렇게 결정된 계산 결과에 따라 5개의 코일 위치 및 권선수가 결정되어 제조 작업에 들어간다[4].

그림 4-4 에서와 같은 권선 장비를 이용하여 솔레노이드 형태의 코일을 권선하였다. Bobbin 을 최대로 감을 수 있는 직경은 800 mm, bobbin 최대 플랜지간의 거리는 1100 mm 로 비교적 크게 제작하였다. 권선시 고르게 잘 감기고 권선 후 선재의 움직임을 방지하기 위해 선재에 장력을 주도록 tension motor 를 사용하여 권선장비를 제작하였다. 제어부는 main motor와 AC servo motor 가 interface 되도록 하였으며, 모든 동작은 수치제어 프로그램에 의해 자동 및 수동으로 작동할 수 있도록 제작하였다. 실제 권선과정에서는 자동 및 수동을 교대로 전환 사용해야 될 경우가 많았으며, 코일의 모서리 부분은 주로 수동상태에서 작업을 수행하였다.

보빈의 재질은 비자성체 재료로 알루미늄과 glass fiber reinforced plastic( GFRP ) 를 사용하였다. 그림 4-5 에 주 코일 권선용 bobbin의 형태가 나타나 있다. 초전도 선재의 권선 작업 중 주의해야 할 점은 선재와 선재사이 혹은 선재와 보빈사이에 합선이 생기지 않도록 주의하는 일이다. 권선 작업은 각 층마다 열 경화성 resin 을 함침한 유리섬유천을 절연재로 사용하였다.

초전도 선재는 copper strip 과 같은 지지물에 납땜 작업을 통해 항상

Table 4-2 Specifications of NbTi superconducting wires.

location	wire diameter	No of filaments	critical ampere at 7,6,5 T		
main coil ( 3 parts )	1 mm	60	408	518	630
		36	230	282	342
end compensate coil	0.85mm	210	330	430	530
shim coil	0.3 mm	18	36	47	57

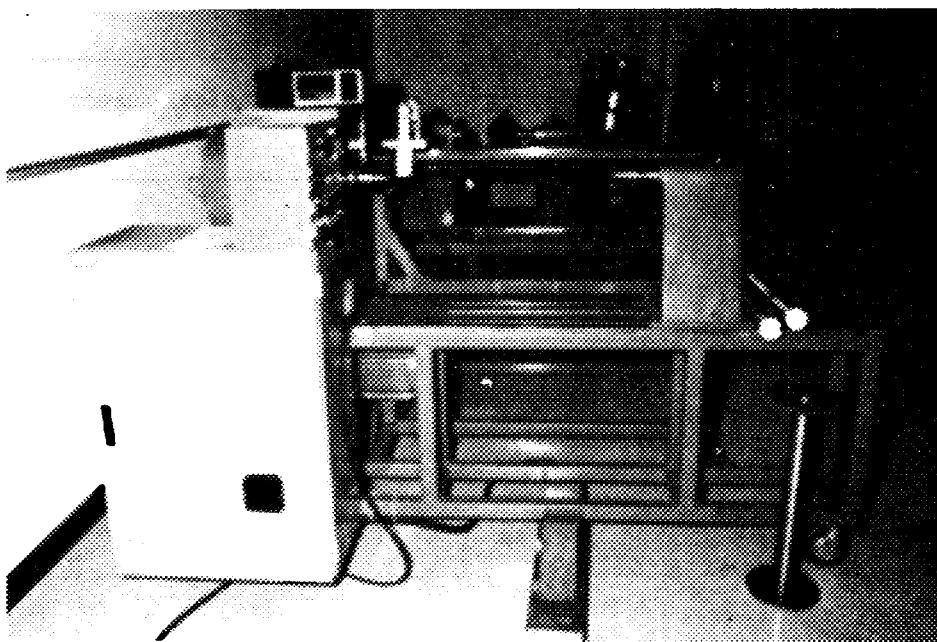


Fig 4-4 The winding machine for solenoidal coils.



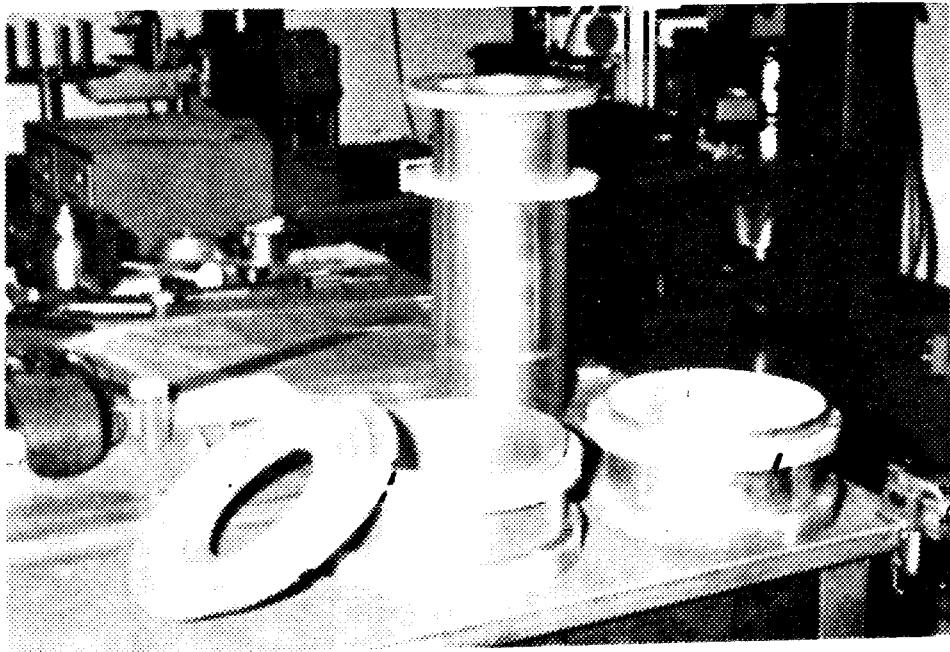


Fig 4-5 Bobbins for field generating main coils and end-side compensate coil.

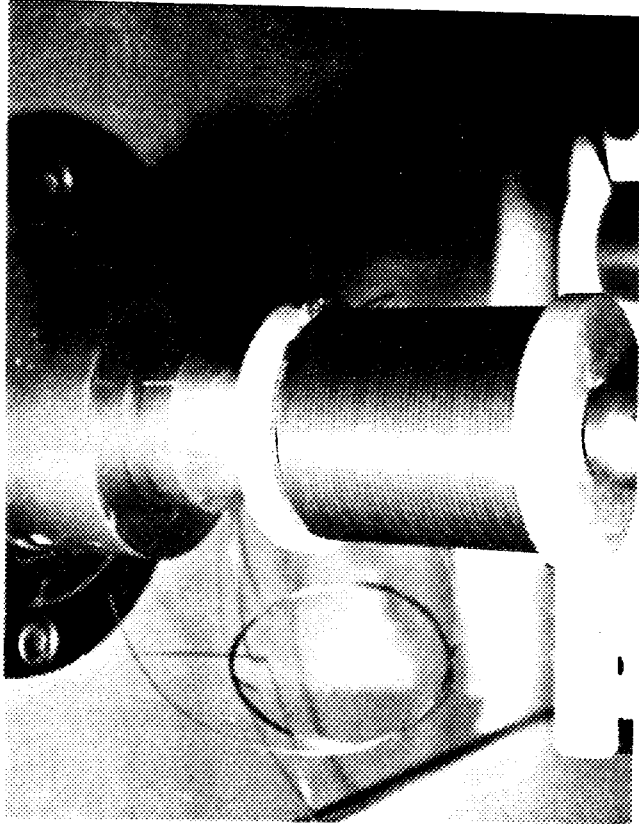


Fig 4-6 A main superconducting switch being wound with superconducting wire.

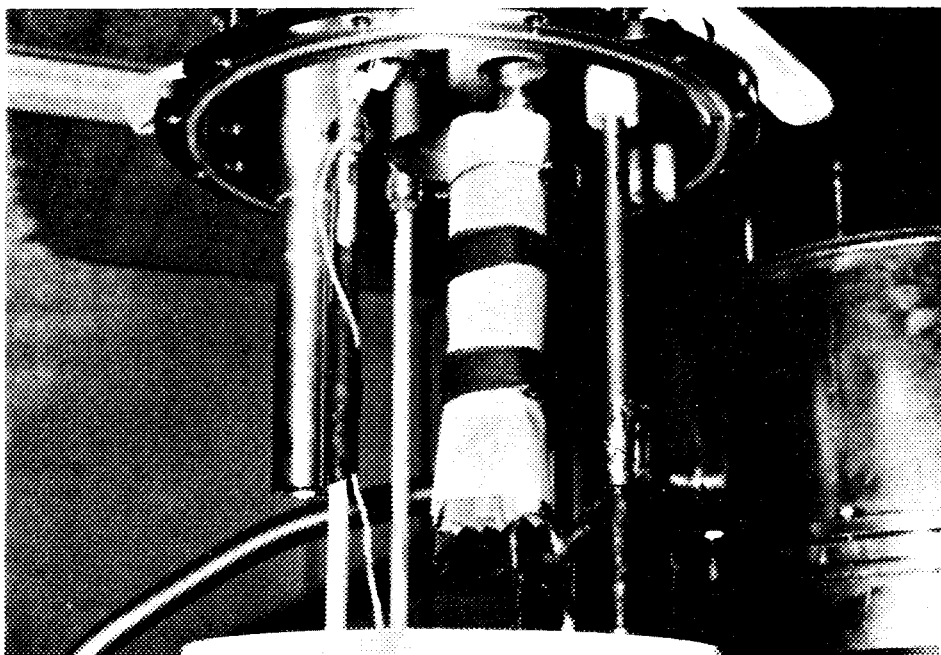


Fig 4-7 A shunt resistor preventing the system.

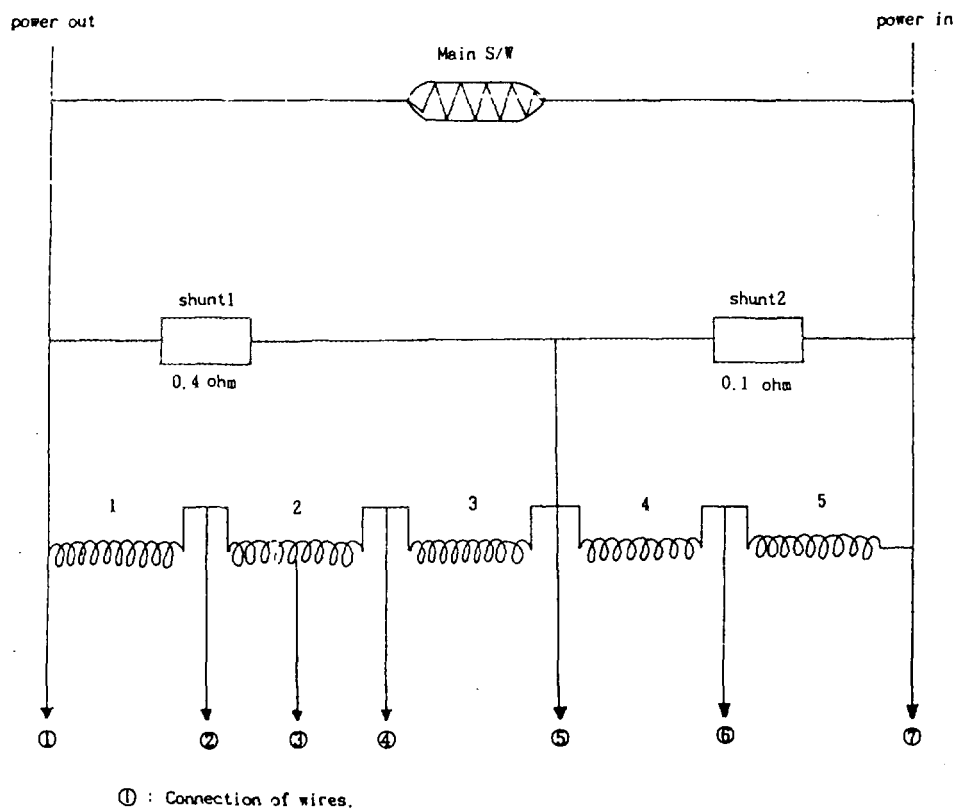


Fig 4-8 Schematic circuit daigram of main magnet system without shim coils.

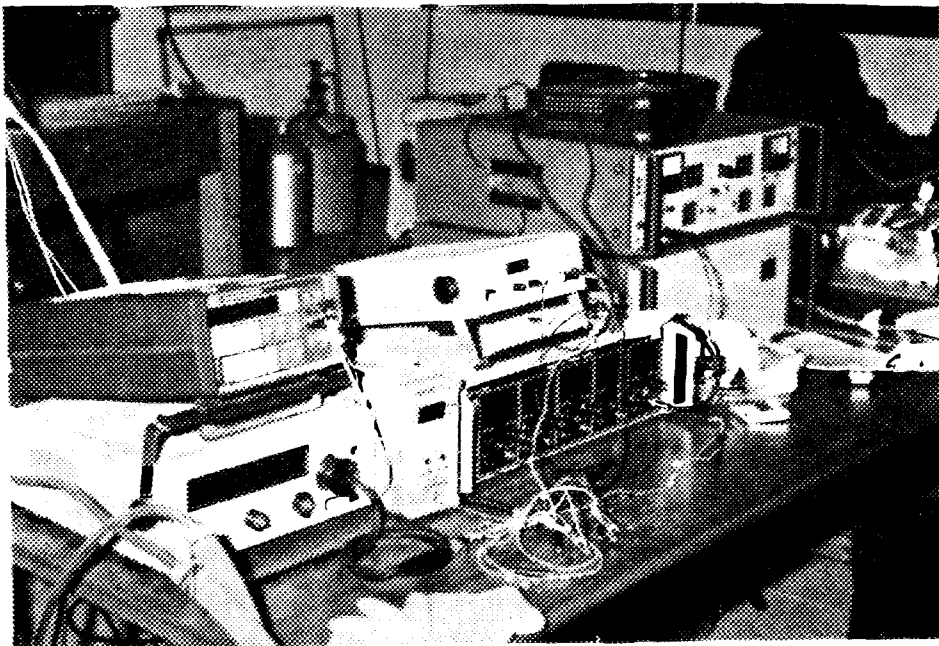


Fig 4-9 Test equipments : power suppliers and the voltmeters  
for liquid He lever meter and a hall probe.

고정되어 있도록 하여야 한다. 권선 전 후에 생기는 lead 선의 경우 완전히 고정시킬 수 있는 자리를 확보하여 실제 운전시 선재의 움직임에 의해 quench가 일어나지 않도록 조심하여야 한다. 초전도 선재 권선 후 초전도 선재를 보호하기 위해 절연된 구리선으로 bandage작업을 수행하였다.

## (2) 코일의 중간 시험

주 코일이 실제로 quench 없이 4 Tesla의 중심 자기장을 갖는지 미리 확인 할 필요가 있다. 최종 조립이 끝난 후 한번에 시험하는 경우 문제가 발생하면 거의 보수가 불가능하며 또한 보정코일의 설계를 위해 중간 시험단계가 반드시 필요하다. 또한 주 코일을 영구전류모드 상태로 만들기 위한 초전도 스위치의 제작 및 작동시험도 동시에 이루어 져야 한다.

초전도 스위치를 상전도 상태로 만들기 위해 스위치 내부에 열발생 코일을 삽입하여야 한다. 열발생 코일은 저항이 18 ohm/m 의 절연 코팅된 constantan wire를 사용하였다. 그림 4-6 은 초전도 스위치를 권선하는 작업 과정이다. 그림에서 보듯이 마지막 초전도 선재 turn 에 constantan wire를 트위스트시켜 감은 모습을 볼 수 있다. 이렇게 권선인 끝난 스위치는 절연 상태를 조사한 후 glue 와 유리섬유 천을 이용해 5층 정도 두껍게 감쌌다. 이처럼 두껍게 감는 이유는 액체 헬륨내에서 초전도 스위가 작동하는 경우 constantan wire 에서의 발생열이 냉각되는 것을 방지하기 위해서 이다.

또한 자석 quench 시 초전도 자석을 보호하기 위해 그림 4-7 과 같은 shunt 저항을 병렬로 연결 하였다. 사용한 재질은 0.5mm 스테인레스 스틸 strip 을 사용하였다. 전체의 자석 시스템에 대한 개략적 회로도도 그림 4-8 과 같다.

시험에 사용된 저온조는 액체 헬륨에 담궈 사용하는 cold bore 상태에서 운전하도록 되어 있다. 저온조는 단열을 위해 액체 질소 chamber 층을 가지고 있다. 시험에 사용된 장비는 그림 4-9 에서 보는 것처럼 코일에 전류를 공급하기 위한 300A 급 power supplier 와 액체 헬륨의 수위를 측정하기위한 level meter, 그리고 자기장의 세기를 측정하기위한 hall probe 및 voltage 측정을 위한 voltmeter가 사용되었다.

본 시험에서는 139 A 외부 전류 공급에 의해 quench 없이 4.02 Tesla 에 도달하였다. 계산에 의하면 133A에서 4 tesla 를 얻을 수 있을 것으로 예상되

었으나 계산보다 높은 전류 값에서 원하는 자기장의 세기를 얻었다. 이 이유 중의 하나는 초전도 스위치가 자석 코일과 병렬 연결되어 전류의 흐름이 생겼기 때문으로 생각된다. 초전도 상태 및 영구전류 모드가 된것을 확인 한 후, 자석의 자기장 분포를 확인하기 위하여 3차원 방향의 자기장을 동시에 측정할 수 있는 hall probe 를 z 방향으로 이동시키면서 자기장을 측정하였다. 측정결과 그림 4-10 과 같은 중심 축에서의 자기장 균질도 분포를 얻었다. 이 그림에서 보면 5cm 운전공간 내에서의 최대 deviation 값은 약 180 ppm 정도였으며 2차 급수 전개항에 의한 자기장이 그 경향을 지배하고 있음을 알 수 있었다.

#### 라. 초전도 보정 (shim) 코일과 보정코일 용 초전도 스위치 설계 제작

초전도 자석의 중간 시험을 통해 초전도 자석의 권선 상태가 건전하며 또한 만족할 수 있는 초전도 스위치의 운전 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 다음 단계 즉 자기장의 균질도를 향상시키기 위한 보정 (shim) 코일 설계 및 제작 그리고 안정도 향상을 위한 선재 접합 작업을 수행하였다.

초전도 자석의 자기장 보정을 위해 초전도 보정 (shim) 코일을 설계 제작하였다. z 방향 axial shim 코일로 z,  $z^2$  급수항 코일을 설계 제작하였으며, 반경 방향의 보정 (shim) 코일로 x, y 급수항 코일을 설계 제작하였다.

보정 코일의 설계 개념은 앞서도 이야기 했듯이 각기 목적으로 하는 보정 급수항에만 영향을 줄 수 있는 특정 보정코일을 만드는 것이다. 만일 이런 보정코일의 설계 및 제작이 제대로 이루어지지 못하는 경우 목적인 급수항 이외에도 영향을 주어 보정이 비선형적으로 이루어진다. 즉 각 급수항이 서로 dependent 한 상태가 되어 자기장 보정이 매우 어렵거나 혹은 불가능해질 수도 있다.

솔레노이드 형태의 자석에서 자기장을 보정하는 경우 x 방향 및 y 방향의 자기장의 변화는 상대적으로 적으므로 z방향에 대한 자장 균질도만을 해석하는 것으로 운전공간의 자기장 균질도를 조절할 수 있다. 자기장 분포를 cartesian 좌표계로 변환하는 경우 식 4-8과 같이 표현할 수 있다. 이 식은 cartesian

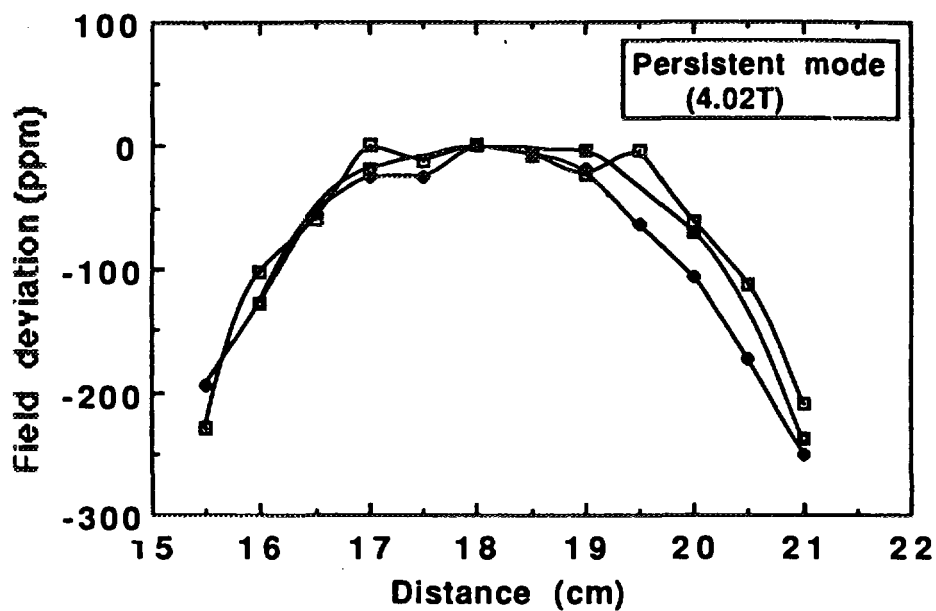


Fig 4-10 The magnetic field deviations measured by hall probe along the Z-axis in persistent mode of 4.02T.



좌표계에서 자기장이 어떻게 분포되고 변화하는지를 확인하는데 매우 유용한 식이다[2].

$$B_z = A_1^0 + 2A_2^0 + 3A_3^1 x + 3B_2^1 y + (3/2)A_3^0(2z^2 - x^2 - y^2) + 12A_3^1 zx + 12B_3^1 zy + 15A_3^2(x^2 - y^2) + 30B_3^2 xy \quad (4-8)$$

위의 전개식의 각 항들은 서로 독립적이다. 따라서 자기장을 보정하기 위해 해당 급수항을 갖는 코일을 제작하여 보정하는 경우 목적하는 급수항에 대하여 영향을 미치고 다른 급수항에 대해서는 영향을 주지 않는다. 이것이 자기장 보정의 중요한 특성 중의 하나이다.

$z$  및  $z^2$  항 보정코일을 권선하기 위한 bobbin은 그림 4-11 과 같다.  $z$  와  $z^2$ 을 GFRP로 가공한 원통 모양의 bobbin 에 감게되는데 감는 방법은 주 코일 권선 작업과 유사하다. 단지 권선 작업을 수행하면서 전류의 방향을 고려하여 bobbin 을 좌우의 방향을 바꾸어 권선해야 한다. 주 코일에서도 마찬가지로 코일 권선시 주의해야 할 점은 선과 선사이의 간섭이 생기지 않도록 선재가 지나는 groove 를 세심하게 설계 제작하는 것이다. groove 안의 선재는 resin 으로 굳혀 운전 중 움직이지 않도록 하여야 한다. 권선 작업이 끝난 후 0.5mm 구리 선으로 bandage 작업을 수행하였다. 각 급수항마다 초전도 스위치를 설치하여야만 전체 자석 시스템의 안정도를 유지 할 수 있다. 따라서 각 항의 코일을 제작하기전 미리 초전도 스위치를 권선 제작하고 연결 하여 계속 보정 코일을 권선하였다.

반경 방향 보정 코일의 경우 그 형태는 솔레노이드와는 다른 그림 4-12 와 같은 racetrack 형태의 권선 방법으로 제작한다. 0.5 mm 의 얇은 GFRP 판위에 초전도 선재를 4각형 모양의 racetrack 으로 깔아 resin 으로 고정시킨다. 이 방법은 권선이 매우 어려우므로 그림 4-12 와 같은 임시 bobbin 을 만들어 권선한다. 이 때 권선 중 절연층은 두지 않으며 계속 resin 이 흘러들어 가도록하여 완전히 굳힌 후 임시 보빈을 제거한다. 이때 선재 lead 가 임시 bobbin 에 붙지 않도록 주의해야 하며 필요한 경우 grease 를 발라 해체가 쉽도록 한다. 그림 4-13 은  $x$  항 보정 코일이다.  $y$  항 코일은  $x$  항

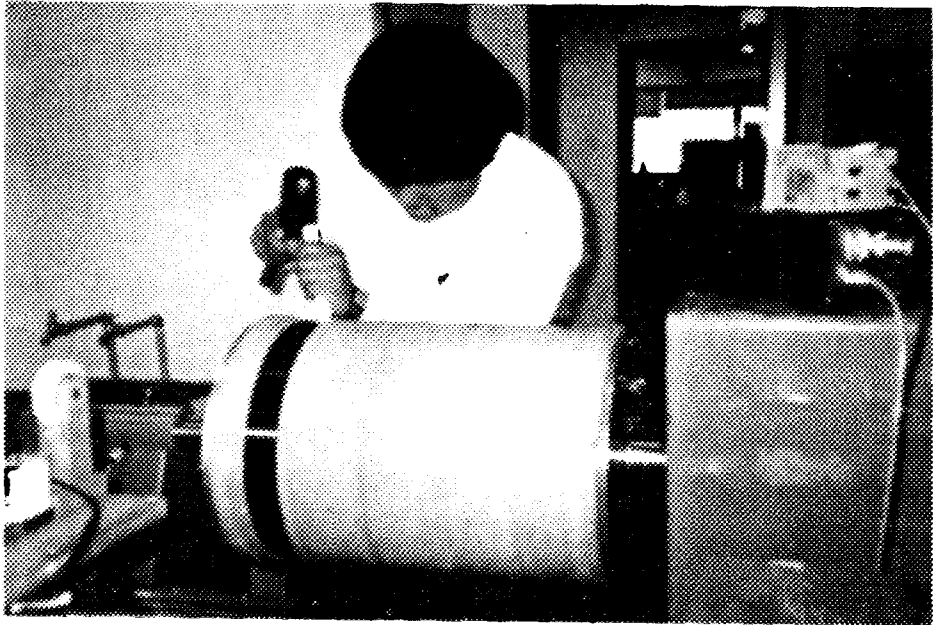


Fig 4-11 A Z directional shim bobbin which has  $Z$  and  $Z^2$  terms.

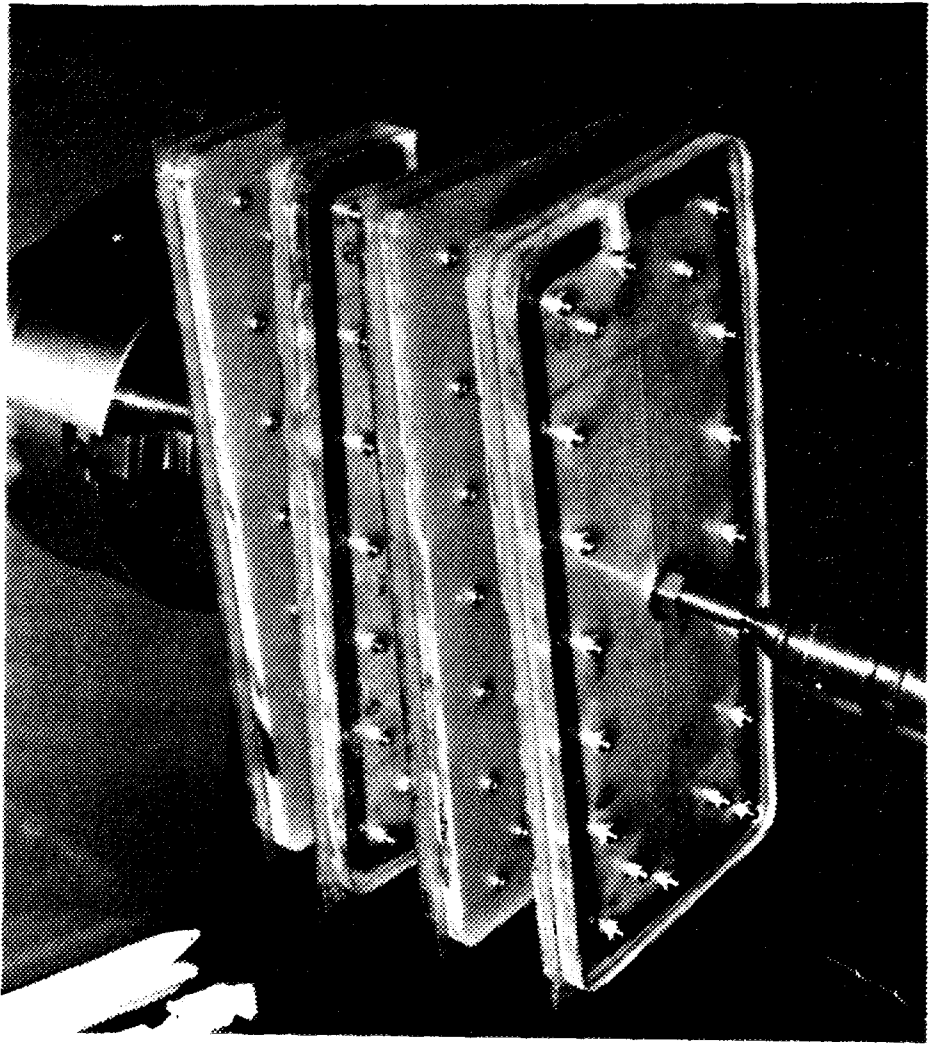


Fig 4-12 x-term shim coils are wound with temporary fixtures.

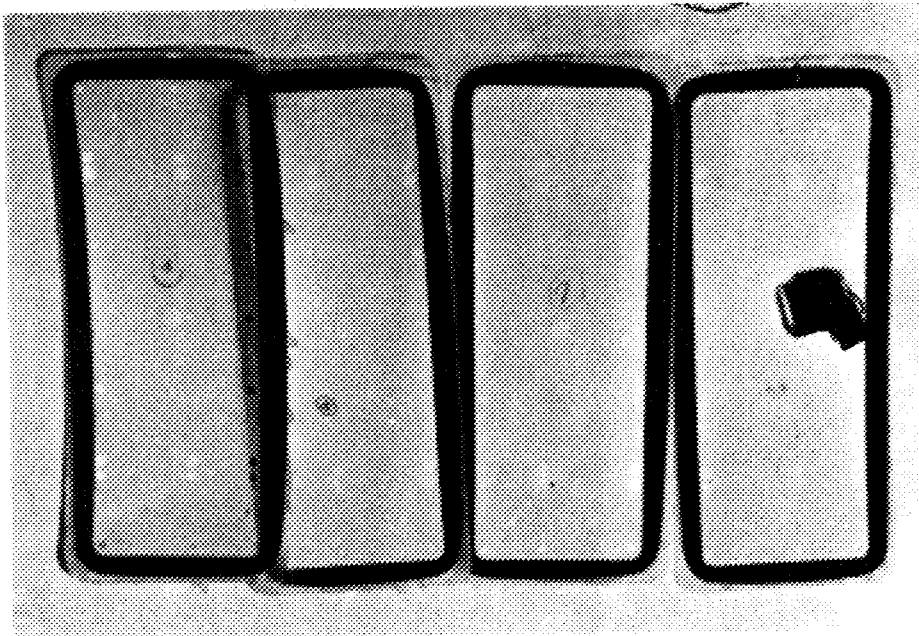


Fig 4-13 x-term shim coils are wound with a superconducting switch.

보정코일과 동일 하게 제조 한다.

#### 마. 초전도 선재 접합

초전도 자석 시스템의 시간에 따른 자기장의 안정도는 영구전류모드를 만듦으로써 얻을 수 있다. 그러나 선재와 선재간의 접합부의 저항이 커지는 경우 그 부위에서 발열하게되며 따라서 에너지 손실에 의해 자기장이 감소하게 된다. 이를 방지하기 위해 초전도 선재간의 미소 저항 접합이 필요하다.

이들 접합은 자석 설계치를 만족 시킬 수 있는 기계적, 전기적, 열적 제한조건에 부응하여야 한다. 접합부의 전기적 저항은 전력손실을 가능한 한 줄일 수 있어야 하고, 여러 온도에서의 열 하중에서도 충분한 기계적 강도를 유지할 수 있어야 한다. 설계전류에서 접합저항으로 인하여 발생된 높은 열하중은 과도한 냉각을 요구하거나 혹은 상전도 상태로 전이하는 시발점이 되어 결국 자석전체에 켄칭(quenching)을 일으킬 수 있다. 또한 초전도 접합부위는 원래 초전도체 만큼의 충분한 기계적 강도를 가져야 하는데, 만약 접합부에서 기계적 손상이 발생한다면 자석코일에 심각한 결과를 초래할 수도 있다. 이와 같이 초전도 접합의 설계와 방법은 자석시스템에서 요구되는 전기적저항 수준과 초전도 선재의 종류 및 형태등에 밀접하게 의존된다[5,6].

접합부의 슬리브(sleeve)로 사용하는 NbTi 초전도 육각봉을 길이 20 mm로 자른 후 선재의 초전도 단면적의 2배 크기로 드릴가공으로 구멍을 가공한다. 구멍가공이 끝난 육각 슬리브는 드릴가공시 절삭유등에 의한 오염을 제거하기 위해 아세톤 용액에서 세척하여 보관하였다. NbTi 초전도 선재 외피안정화 구리를 원활히 녹여내기 위해 선재 양끝단(접합할 부분)의 약 30 mm에 대해 sand paper로 선재외피의 코팅을 벗겨낸다. 코팅을 벗겨낸 상부 5 mm를 soldering하여 이후 작업을 용이하게 하고 선재의 움직임을 방지한다. Soldering 작업 후 알콜용액으로 깨끗히 닦아내었다. NbTi 초전도 선재의 외피 구리기지를 녹여내기 위해 아래와 같은 용액비로 용액을 만든 다음 시편을 질산용액에 약 20-30분간 담구어 구리를 녹여내어 세심 필라멘트들이 완전히 나타나도록 하였다. 세심 필라멘트들이 완전히 나타나면 증류

수(pure water)에 담구어 산용액을 깨끗이 씻어낸다. 이때 녹여 낼 선재길이는 soldering 한 부분이 닿지 않는 약 20 mm 정도를 녹여낸다. 질산용액에서 녹여진 세심필라멘트와 구멍가공된 육각슬리이브에 대해 산화물(oxide)을 제거하기 위해 증류수속에 즉시 담구어 산용액을 수초간에 걸쳐 세척한 다음 알콜 용액속에 담구어 둔다.

깨끗히 세척된 각 세심 필라멘트의 양끝단을 한두바퀴 정도 감은후 슬리이브 속으로 가볍게 밀어 넣은후 유압프레스로 5톤의 가압력을 적용하여 niobium 슬리이브를 1차 프레스링 접합한다. 1차 프레스링작업 이후 선재끝단 부위에 가압지그(pressing jig)를 사용하여 2톤의 가압력으로 2차 프레스링 작업을 실시하여 그림 4-14 같은 접합부를 얻었다. 2차 프레스링의 작업목적은 산용액에서 반응된 각 세심 필라멘트 표면위의  $\text{NbO}_2$  등의 산화피막을 제거하고 선재간 충분한 접합을 유도하기 위해 적용하였다.

#### 바. 코일의 최종 평가 시험

최종 평가 시험은 그림 4-15 에서 보듯이 중간 평가 시험과 거의 유사하게 진행되었다. 단지 중간 시험에 사용된 hall probe 는 10 ppm 의 설계 요구치를 확인 할 수 있는 정밀도를 가지지 못하므로 이 요구치를 확인 하기 위해서는 NMR probe 와 같은 정밀한 측정 센서가 필요하다. 이 NMR probe 는 상온에서 운전되어야 하므로 내부가 상온인 6.4 cm 내경의 warm bore inserted 저온조를 사용하였다. 측정시 NMR probe 가 냉각되는 것을 방지하기 위해 질소가스를 계속 공급하였다. 사용된 NMR probe 및 측정 장비의 sensitivity 는 0.3 ppm 정도였으며 이의 설계 및 제작에 대한 사항은 위탁과제 보고서 [10]에 자세히 기술되어 있다.

초전도 자석의 주 코일을 영구 전류 모드로 만든 후, z 축을 따라 NMR probe 로 측정하여 그 경향을 조사한다. 또한 각각의 보정코일들에 대해 차례로 여기시킨 후 전류 증가에 따른 자기장의 변화를 측정 조사하였다.

여기서 얻은 자료는 측정된 자기장에 대하여 어느정도의 전류를 보정코일에 흘려야 원하는 양만큼의 자기장을 보정시킬 수 있을지를 가늠하게 된다. z 항 보정코일의 경우 자기장 분포는 완전히 선형적으로 변하고 있으며,

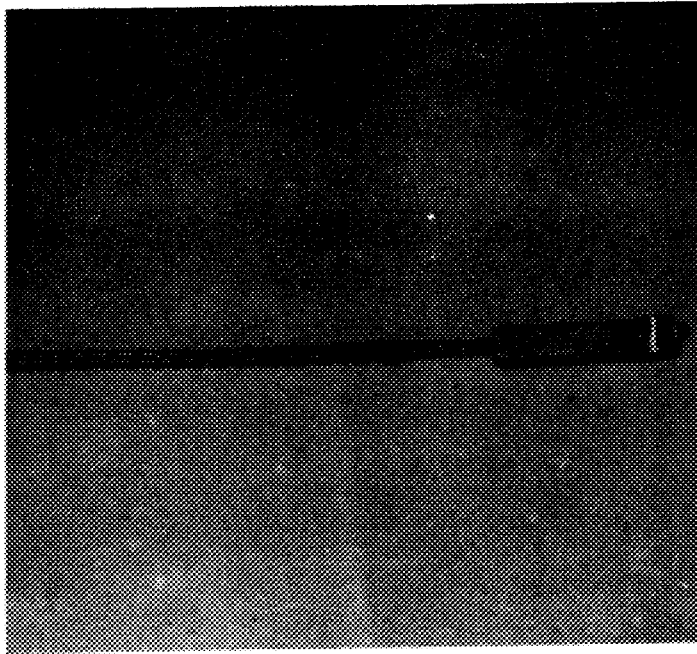


Fig 4-14 A Superconducting wire joint.

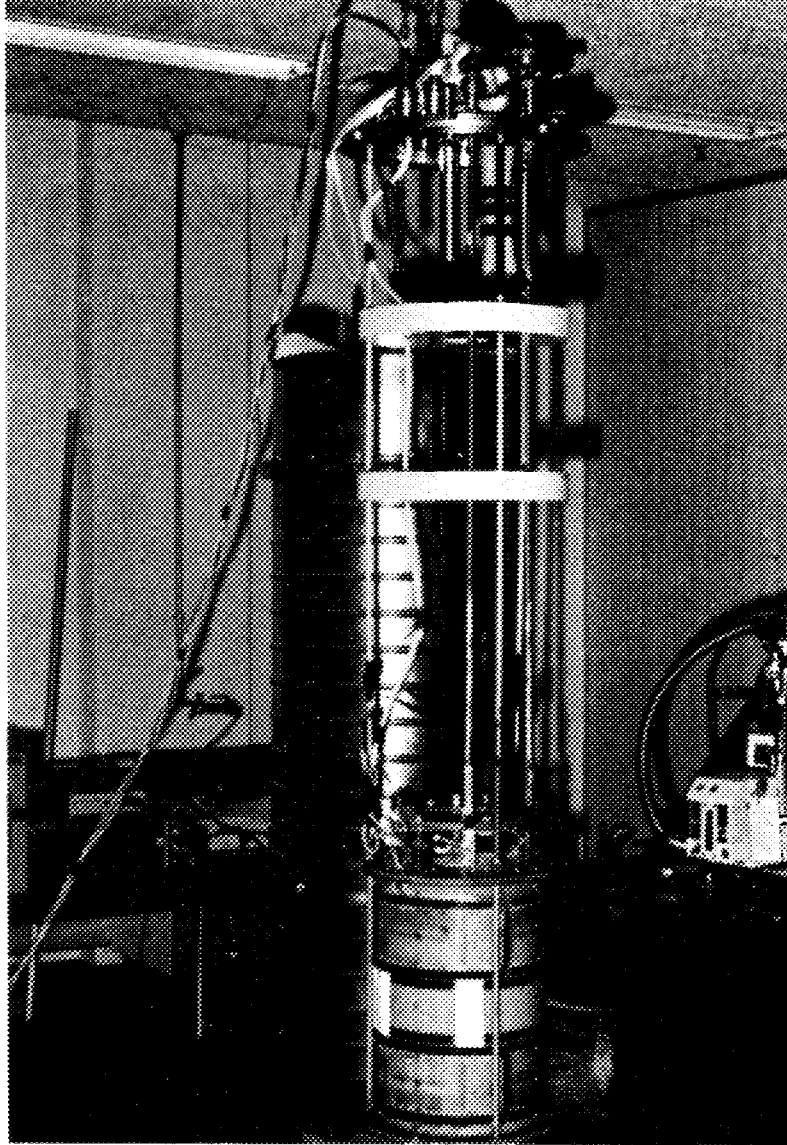


Fig 4-15 Assembled Magnet system for second operating test.



$z^2$  항 보정코일의 경우 2차 함수의 형태를 잘 나타내고 있음을 알 수 있었다.

또한 반경이 17 mm 인 지그를 만든 후 그위치에 NMR probe 을 위치시킨 후 지그를 회전시키면서 원주 방향의 자기장의 분포를 조사한 결과 선형적인 기울기를 갖는 자기장의 분포를 얻을 수 있었으며, x 항과 y 항 보정 코일이 거의 동일한 기울기를 가지고 있음을 볼 수 있었다.

그림 4-16 및 4-17 에 보이는 자기장 deviation 은 각 보정 코일의 전류값이  $z=4.3A$ ,  $z_2=3.7A$ ,  $x=-1.82A$ ,  $y=-0.37A$  로 보정된 경우 얻은 측정 결과의 값이다. 이 공간내의 여러 부분에서 측정한 결과  $z=2.5cm$ ,  $r=1.7cm$  위치에서 최대 30 ppm 정도의 자기장 균질도를 얻었다. 이 값은 초기의 사양 값에는 못 미치고 있으나 사양이 상온 보정코일 ( room temperature shim coil) 을 사용하는 경우에서 얻어진 값이므로 이 차이는 보정이 가능한 것으로 생각된다. 그림 4-15 에 보이는 자기장 deviation 형태는 3차 급수 항이 지배하고 있는 것으로 보여지며, 이는 설계된 초전도 보정 코일로는 보정이 불가능하고 높은 급수 전개항을 갖는 상온 보정 코일로 보정이 가능할 것으로 생각 된다.

시간에 따른 자기의 안정도를 측정하였다. 시간에 따른 자기장의 변화는 그림 4-18 과 같이 지수함수처럼 감소하고 있음을 알 수 있었다. 우선 자기장이 정상상태에 도달한 후 시간에 따른 자기장의 변화를 조사하였다. 자기장이 정상상태에 이르기 까지의 시간은 대략 10 시간 정도였으며 이 후 5 시간정도 자기장을 측정한 결과 거의 자기장의 변화가 없었다.

## 사. 결 론

정밀 초전도 자석은 bore가 충분히 크면서 높은 자기장을 가져야 하며, 자석의 안정도 향상을 위해 영구전류 모드 스위치 및 미소저항 초전도 선재 접합기술을 가져야 하고, 균등한 자기장의 분포를 얻기위해 자장해석 기술 및 보정 코일 설계 및 제작기술이 확보되어야 한다. 정밀 초전도 자석을 설계 제조하였으며, 중간 시험을 통해 코일 평가에서는 139 A 외부 전류 공급에 의해 quench 없이 4.01 Tesla 에 도달하였다. 자기장의 균질도를 향상시키기 위한 보정 (shim) 코일 설계 및 제작 그리고 안정도 향상을 위한 선재

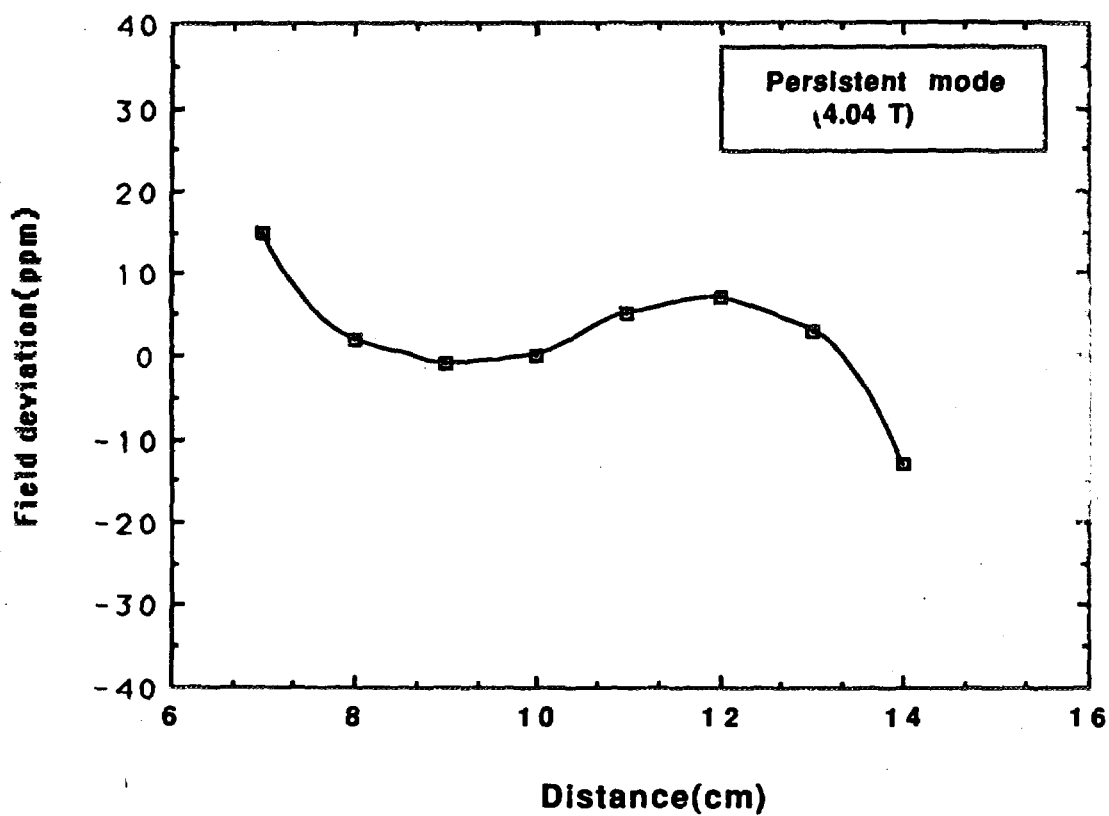


Fig 4-16 The magnetic field deviations measured by NMR probe along the Z-axis in persistent mode of 4.04T corrected by shim coils.

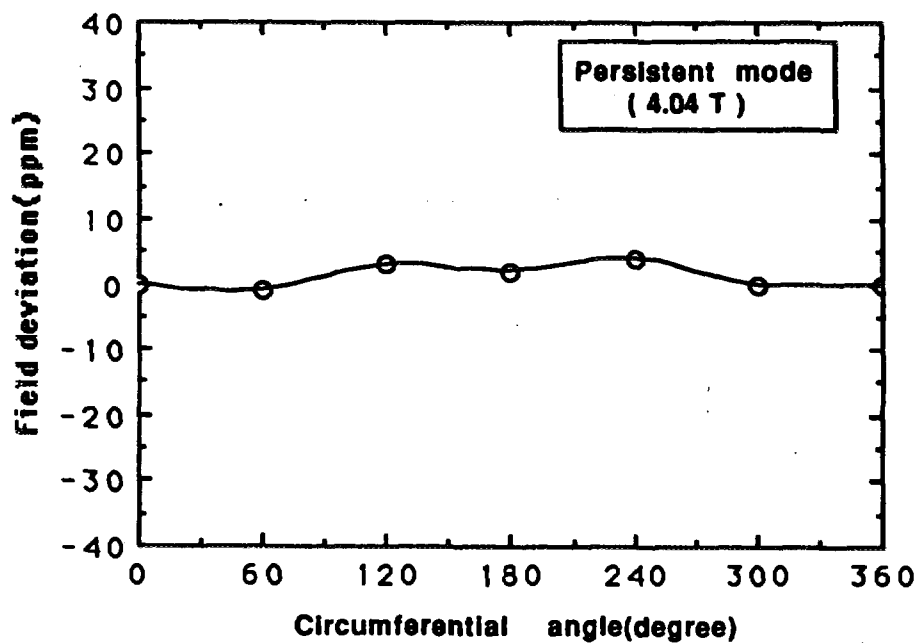


Fig 4-17 The magnetic field deviations measured by NMR probe along the circumferential direction in persistent mode of 4.04T corrected by shim soils. Measuring points are on the line of  $Z_c=10\text{cm}$ ,  $R=1.7\text{cm}$ .

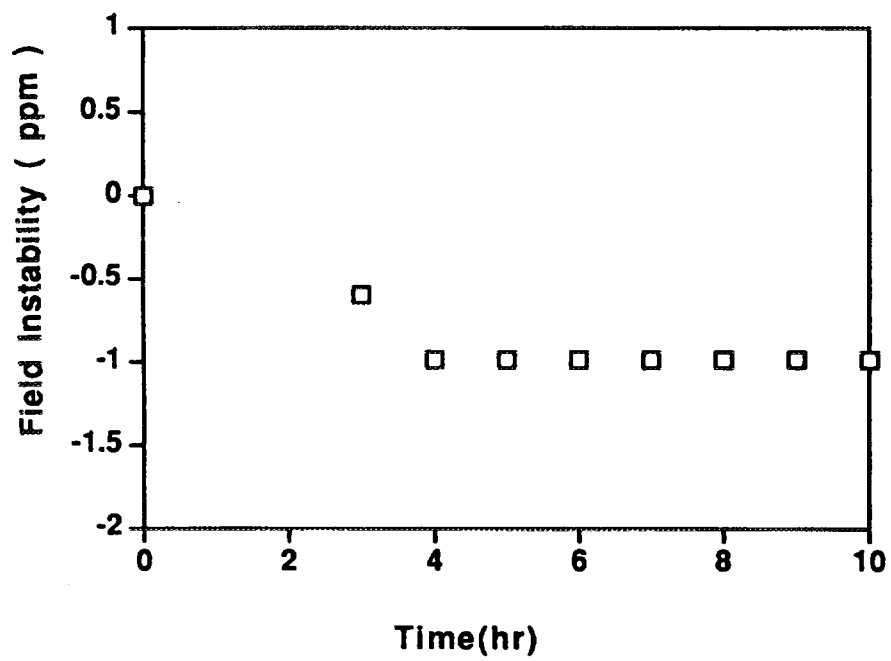


Fig 4-18 Field stability with time

접합 작업이 진행되었다.

최종 자석 평가시험에서 자기장 deviation 은 각 보정 코일의 전류값이  $z=4.3A$ ,  $z_2=3.7A$ ,  $x=-1.82A$ ,  $y=-0.37A$  로 보정된 경우  $z$  축을 따라 5 cm길이에서 10ppm 이하의 균질도를 얻을 수 있었으나,  $z=2.5cm$ ,  $r=1.7cm$  위치에서 최대 30 ppm 정도의 자기장 균질도를 얻었다. 높은 급수 전개항을 갖는 상온 보정 코일로 보정이 가능할 것으로 생각 된다. 5 시간정도 자기장을 측정 한 결과 거의 자기장의 변화가 없었으며 사양에서 제시한 0.1 ppm/ hour 의 안정도를 충분히 만족하였다.

## 2. 고온초전도 코일 제조

### 가. 서 론

1987 년에 고온 초전도체가 발견되면서 부터 초전도체의 임계 온도는 비약적으로 상승하게 되었다. 고온초전도체의 재료적, 물리적인 발전과 함께 전력공학이나 자석 분야 등에 이용하기 위해서는 고온초전도체의 장선화가 필요하다. 고온 초전도체는 대부분이 산화물이기 때문에 이것을 선재화하는 데에는 많은 어려움이 따르고 또 그 선재를 길게 만드는 데에도 어려움이 수반된다. 현재까지 보고된바에 의하면 약 500 ~ 1000 m 의 선재가 제조되고 있으며, 선재의 길이가 1000 ~ 3000 m 이상이 되어야 실용적으로 사용 가능한 자석을 제작할 수 있다[7].

고온초전도체를 자석분야로 응용하는 연구는 고온초전도 자석이 저온 초전도 자석을 대신해서 차세대 자석의 위치를 차지하게 될 것이 확실하다는 전망하에 많은 연구가 수행되어왔으나 고온초전도체의 재료문제와 장선화의 어려움 때문에 아직 실용화에는 이르지 못하였다. 초전도 에너지 저장장치, 초전도 발전기, 초전도 전동기, 초전도 가속기, 초전도 단층촬영기 등의 핵심 기술은 자장발생 장치에 있다고 말할수 있으며 이를 위한 연구가 수행되고 있다.

일본의 Showa 전선에서는 Bi-2223 Ag-sheathed wire 를 이용하여 4.2 K 에서 1.42 T 를 발생시킨바 있으며, 최근에는 미국의 ASC사 (American Superconductor Corporation) 에서 극세다심용 BSCCO 2223 선재를 이용하여 27 K 에서 2.16 T 의 자장을 발생시켰다. 일본의 스미토모 전기에서는 BSCCO 선재를 이용하여 4.2 K 에서 4 T, 20 K 에서 3 T 를 발생시켰다고 보고하였으며, N. Tomita 는 40 K, 0 자기장하에서 2.6 T 정도의 자기장을 얻었다고 발표하였다[8,9]. 이와 같은 경과들의 의미는 철의 포화영역을 넘어서는 자장의 영역을 고온초전도자석을 이용하여 구현하였다는 것이며, 세계적인 연구조류는 초전도 자석 뿐만아니라, 보다 응용된 형태의 연구가 수행되고 있다[7].

#### 나. Double pancake 초전도코일 제조

본과제 수행 중 제조된 장선재를 이용하여 double pancake 형태의 코일을 제조하고자 하였다. 고온초전도 선재는 초전도성을 갖는 코아부분이 세라믹이므로 기계적 변형에 대하여 매우 취약하다. 따라서 권선과정 중 혹은 조작과정 중 초전도 선재에 최소한의 변형이 생기도록 권선장치 및 작업 순서를 마련해야 한다. 고온초전도 선재는 초전도성을 향상시키기 위해 매우 얇은 테이프형태를 가지고 있으므로 원형단면을 갖는 NbTi 와 같이 솔레노이드 형태의 자석을 연속적인 권선으로 만들 수 없다. 따라서 pancake 형태의 단위 코일을 제조한 후 이것들을 서로 접합, 적층하여 최종 솔레노이드 코일 형태를 만들게 된다.

단위 pancake 코일을 적층할때, single 형태의 경우 코일의 안쪽과 바깥쪽 모두 이웃하는 pancake 코일과 접합되어야 하므로 접합면에서의 에너지 손실 및 작업성 어려움으로 인해 자석의 특성이 떨어뜨릴 수 있다. 따라서 2개의 층을 한번에 권선하는 double pancake 코일 형태가 고온초전도자석의 단위로 많이 사용되고 있다. 이 방법은 코일의 바깥쪽에서만 단위 코일간의 접합이 이루어 지므로 접합부의 수를 줄이고 간단한 작업성을 가지므로 제작에 유리하다. 그러나 단위 코일에 사용되는 선재의 길이가 single pancake 코일에 비해 2배가 길어지므로 높은 수준의 선재 장선화 기술이 필요하다.

코일을 제조하기 위한 방법으로 react and wind 법과 wind and react 법이 사용되고 있다. 과제 목적에 적절한 방법을 찾기 위해 2가지 방법으로 코일을 제조하였다. Wind and react 방법은 코일의 권선이 열처리 이전에 끝나므로 선재의 권선 중의 변형으로 인한 임계전류 감소나 선재의 손상을 막을 수 있다. 선재를 PIT 법으로 제조 할 때 최후의 열처리전 코일의 형태로 권선하고, 열처리 중 turn 간의 원하지 않는 고착을 막기 위해 알루미늄이 포함된 종이 테이프를 코일의 turn 사이에 끼워 넣었다. 이 종이 테이프는 열처리 중 타서 재 형태로 코일의 turn 사이에 남게 되어 turn 과 turn 사이의 고착을 막는다. 로에서 꺼낸 후 이 재가 남아 있는 틈에 Mylar sheet를 끼워 넣어 insulator 역할을 하도록 하였다. 그러나 이 insulator를 끼워 넣는 작업이 매우 어려우며 코일의 형상을 유지 시키기가 어려워 react and wind 방법을 본 연구에서 사용하기로 하였다. 제 3 절에서 보듯이 과제 중 제작된 다심선재는 변형에 대하여 유연성을 가지고 있다. 선재의 변형에서 오는 임계전류의 감소를 받아들이 수 있는 한도내에서 변형이 생기도록 권선 작업을 수행하는 경우 react and wind 법이 유리 함을 알 수 있으며, 선재의 상업화의 경우 react and wind 법을 사용할 수 있는 선재가 상대적으로 경쟁력을 가질 것으로 생각된다.

액체질소 비등온도에서 0.1 T 의 자기장을 갖는 자석의 단위 double pancake 코일의 사양을 결정하기 위해 식 4-9 를 이용하여 코일의 자기장을 계산하였다. 계산결과 얻을 수 있는 코일의 사양은 표 4-3 과 같다. 여기서 선재의 내경은 40 mm 로 고정하였는데 이는 과도한 선재의 굽힘으로 인해 선재의 임계전류가 감소하는 것을 막기 위해서이다. 표 4-3 에서 보듯이 0.1 T 자석의 단위코일 권선에 필요한 길이는 28 m 정도이나, lead 선 및 선재 제조과정 중 nose 부분 및 tail 부분의 불안정한 부분을 고려하는 경우 40-50 m 정도가 한번의 batch 작업길이로 적절할 것으로 생각되었다. 위와 같은 단위 double pancake 코일을 사용하는 경우 조립된 solenoid 의 자기장을 다음과 같이 확인하였다. 10 A 의 전류를 통전하는 경우 중앙부에서의 자기장 계산은 식 4-9 를 사용하였다.

Table 4-3. Specifications of double pancake  
module for 0.1 HTS coil.

Inner diameter : 40 mm
Outer diameter : 85 mm
Thickness : 6 mm
Turn density : 30 layer/ cm ( 0.15mm insulator )
Total layer of DPC : 67 layer/single x 2 = 134 layer
Total length of wire : 28 m



$$B_0 = J a F(\alpha, \beta) \quad (4-9)$$

$$\alpha = 2.13, \beta = 0.75, F = 6 \times 10^{-7}$$

통전전류가 10 A 인 경우  $J = 9.9 \times 10^6$

$$B_0 = 0.11 \text{ T}$$

위식에 의하면 전류의 크기에 대한 자기장의 변화는 1차 함수 형태로 변화하므로 전류의 값을 조절하는 경우 1차 함수 형태의 자기장 증가를 얻을 수 있다. 0.1 T 초전도 솔레노이드를 제작하기 위해서는 약 140 m 정도가 필요하며, 선재 제작 batch 작업길이의 경우 약 200-250 m 정도의 선재가 필요할 것으로 예상되었다.

단위 코일을 권선하기 위해 그림 4-19 와 같은 권선장치를 제작하여 double pancake을 제작하였다. 권선 중 테이프 형태의 선재가 엉키는 것을 방지하기 위해 선재를 감는 roll 의 홈을 선재의 폭보다 약간 넓게 3 mm 정도로 하여 roll 에 선재가 한 개의 층으로 감기도록 하였다. 장치 재료는 투명한 아크릴을 사용하여 작업 중 roll 에 남아 있는 선재의 양이나 상태를 항상 확인할 수 있도록 하였으며, 각 roll 의 분리가 쉽게 이루어 지도록 하였다. 이 장치는 선재 roll 과 insulator roll 각각 1 개씩, 1개의 권선 roll 그리고 1개의 임시 roll 로 구성되어 있다. 권선하는 방법은 2개의 roll 에 선재와 insulator를 각각 감아 놓은 후 동시에 선재와 insulator 를 권선 roll 에 권선하였다. 이때 double pancake 코일의 한쪽 코일을 감을 수 있는 양 만큼 감아 놓은 후, 이 roll 을 권선 roll 옆에 부착 시켜 함께 회전하도록 하였다. 한 layer 가 완전히 권선된 후 임시 roll 을 선재가 감겨있던 roll 축에 끼워 넣은 후 같은 방법으로 나머지 layer를 권선하였다.

과제 중 제작된 고온초전도 선재의 피복재는 순수한 은을 사용하였다. 순수한 은을 사용하는 선재를 최종 열처리하여 사용하는 경우, 선재가 부

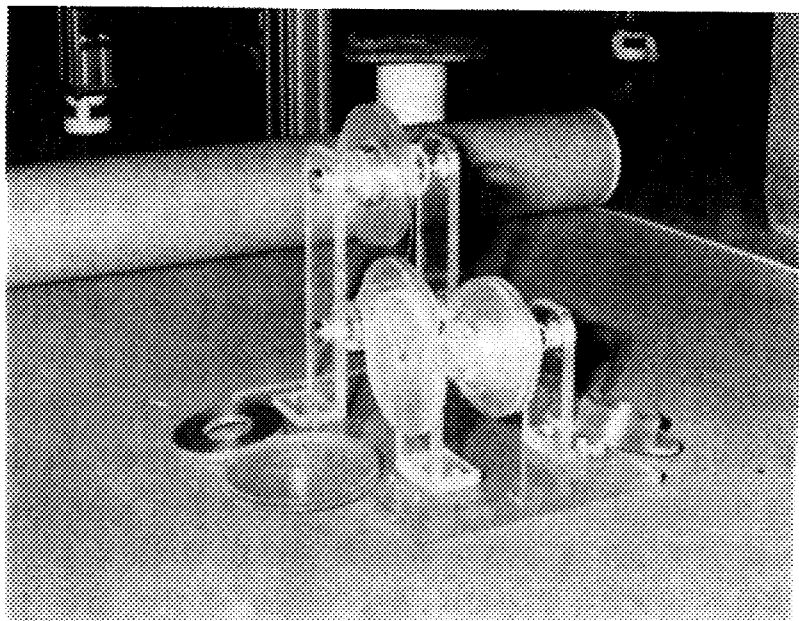


Fig 4-19 Winding fixture for double pancake coil.

드러워져 권선시 선재 조작이 매우 어려워진다. 따라서 초전도선재의 특성을 향상시키기 위해서는 물론, 열처리 후 권선시 적당한 강성을 주기 위해서도 은 합금의 사용은 매우 중요할 것으로 생각되었다.

코일을 권선한 후 접착재로 코일의 형태가 유지되도록 임시 고정된 후 권선 roll 에서 밀어 내어 탈착 한다. 이때 탈착이 잘 되도록 권선 roll 시작면에 Mylar sheet를 한 층 미리 감아 놓는다. 탈착된 단위 코일은 epoxy resin 으로 함침 한 후 로에서 70°C 로 약 1시간 경화시켰다. 그림 4-20 은 위에서 서술한 방법으로 권선된 단위 double pancake 코일이다. 이 코일은 권선의 방법 및 문제점을 조사하기 위해 제조되었으며, 실제 전류를 통하는 운전 시험은 수행되지 않았다.

#### 다. 결 론

PIT 법으로 제조된 다심 장선재를 사용하여 0.1 T 의 고온초전도 솔레노이드의 단위 double pancake 코일의 권선 기술을 조사하고자 하였다. 권선 중 초전도선재의 변형을 최소화 하기 위한 방법들이 모색되었으며, 권선 장치를 제작하여 권선작업에 활용하였다.

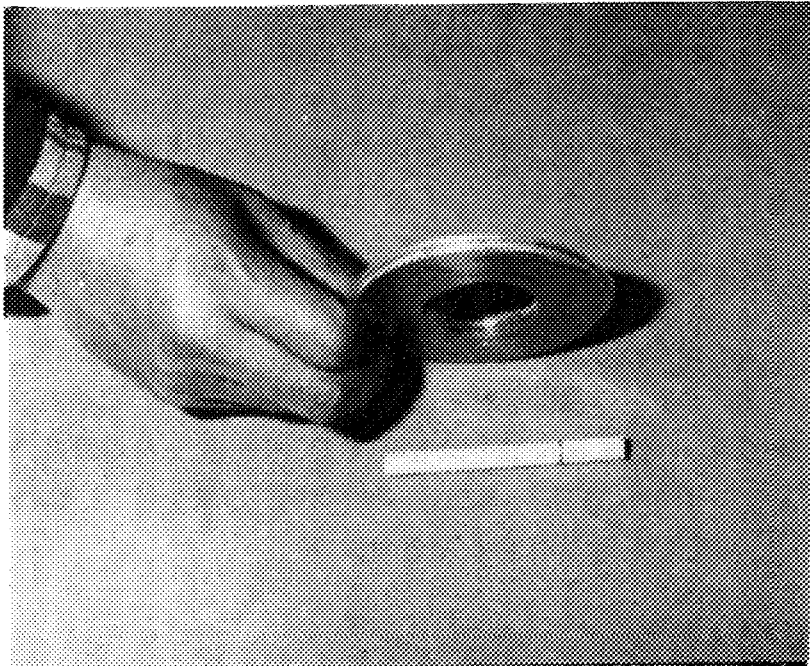


Fig 4-20 Wound double pancake module coil.

## 참고 문헌

1. MartinN. Wilson, "Superconducting Magnet", *Oxford University Press*, (1983)
2. L. Marton , *Advanced in Electronics and Electron Physics*, Vol 34, Academic press, (1973)
3. D. Bruce Montgomery, *Solenoid Magnet Design*, John Wiley & Sons, (1980)
4. John E.C. Williams, " Superconducting magnet for MRI ", *IEEE Tran. on Nuclear Sci.* Vol NS-31, No4, Aug. (1984) pp994-1005
5. R. D. Blaugher, et al., "Recent developments on methods for superconductor jointing," *Adv. In Cryogenic Engineering*", Vol. 28, (1982) pp. 689-700
6. M. Mizutame, K. Nakanishi, "超電導材料の接合プロセスと継手の性能評價", *溶接學會誌*, Vol. 56, (1987) pp. 12-16
7. K. Sato, *Processing and Properties of High Tc Superconductors*, ed. by S. Jin, World Science Pub., (1993) pp121-153
8. K. Sato et. al, *Physica B* 216 (1996) pp2658-2604
9. N. Tomita et. al, *Cryogenics* 36 (1996) pp 485-490
10. 이순철외 " 초전도 자석의 자기장 정밀 측정 및 응용기술개발 ",  
" 94 원자력 중장기 연구/원자력 신소재 개발/초전도재료응용기술개발/  
초전도 자석의 자기장 정밀 측정 연구 1차년도 연차보고서/한국과학  
기술원-한국 원자력 연구소" , 1994. 6.

## 제 5 절 고온초전도체의 운전특성 및 냉각

### 1. 저온냉동기로 냉각된 Bi 계 초전도선재의 안정성

#### 가. 서론

Bi 계 고온 초전도체는 저온 금속계 초전도체에 비해 임계온도가 높고, 높은 자기장에서 높은 임계전류 밀도를 가지고 있으므로 상전도 혹은 저온 초전도체보다 안정하고 효율이 높은 코일을 제작할 수 있을 것으로 기대된다[1]. 고온 초전도체의 임계온도는 액체질소 비등온도 이상이므로, 선재의 사용 가능한 온도의 범위는 액체헬륨을 사용하는 저온 초전도선재에 비해 매우 넓다. 이와 같이 사용 가능한 온도 범위에서 적절한 운전온도를 결정하는 것은 고온 초전도선재의 안정성 및 경제성을 위해 고려되어야 할 중요한 설계요소이다[2].

초전도체의 사용 온도를 임계온도로 부터 낮게 냉각시키면 시킬수록 임계전류가 커지는 등 초전도의 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 고온 초전도코일의 경우 운전온도를 20-40 K 정도로 낮춤으로써 임계전류를 향상시키고, 에너지 margin 을 크게하여 안전한 시스템으로 만드는 연구가 수행되고 있다[3]. 이와 같이 운전온도를 낮추기 위해서는 기화된 헬륨과 같은 저온매질을 사용하거나, 혹은 최근 그 특성이 크게 향상된 저온냉동기 (cryocooler) 를 사용하는 방법들이 예상된다[4].

초전도코일의 운전 도중 예상치 못한 외부 교란 (disturbance) 에 의해 quench , 즉 초전도체가 상전도체로 변하는 현상으로 특히 상전도 영역이 초전도체로 다시 회복하지 못하고 순간적으로 코일 전체로 전파하는 현상이 발생되고, 이때 코일이 가지고 있던 자기 에너지에 의해 초전도 시스템이 파손되는 경우가 있다. 이와 같은 현상을 방지하기 위해서는 코일의 에너지 방출을 위한 시스템의 전기회로 연구와 전도체의 안정성 연구가 필요하다. 초전도선재와 관련된 분야로는 주로 quench 발생에 대한 안정성 연구로서, 온도에 따른 초전도체 및 안정화재의 전기적/열적

물성 측정과 상전도영역의 전파속도 측정 및 해석이 필요하다[5]. 1990년대 들어 실험 및 수치해석을 통한 고온 초전도체의 안정성 연구논문이 발표되기 시작하였다. R.H. Bellis 는 고온 초전도선재와 저온 초전도선재의 열적/전기적 안정성 특성을 비교한 결과, 고온 초전도선재의 경우 quench 를 일으키는 외란 에너지는 매우 커 발생 억제면에서는 저온 초전도선재에 비해 유리하나 quench 전달속도가 느려 quench 가 발생하는 경우 국소적인 발열에 의해 코일을 파손시킬 수 있으므로 코일의 설계면에서 이에 대한 대처가 필요하다고 제안하였다[6].

본 연구에서는 고상반응으로 제조된 Bi-2223 고온 초전도선재의 기본적인 운전 및 물성 자료를 얻고자 하였다. 저온냉동기를 이용하여 초전도선재를 냉각하고, 냉각 온도에 따른 선재의 임계전류와 은 (silver) 피복재의 전기저항의 변화를 살펴 보았다. 저온냉동기로 냉각된 고온 초전도선재의 안정성을 조사하기 위해 heater 를 사용하여 인위적인 외부 교란을 주고 이에 따른 전기적/열적 특성을 측정하였으며, 위에서 얻은 물성값을 이용하여 정량적인 해석을 수행하고자 하였다.

## 나. 실험방법

Bi-2223 초전도상을 갖는 선재는 고상반응을 이용한 powder-in-tube (PIT) 방법으로 제조되었다. 최종조성이  $\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.03}\text{O}_y$  가 되도록 산화물 분말을 혼합하고, 하소, 분쇄한 후, 은 튜브에 장입하고 인발 및 rolling 가공을 수행하였다. 열처리는  $840^\circ\text{C}$  에서 200 시간 열처리하였으며, 열처리 중간에 rolling 가공을 수행하여 선재의 방향성을 높이고자 하였다[7]. 초전도선재의 온도에 따른 임계전류의 변화 및 피복재의 전기 비저항 (resistivity) 을 측정하기 위해 그림 5-1a 와 같이 단면적 측정이 쉽고 제조가 비교적 간단한 단심선재를 제작하였으며, 초전도 선재의 열적 안정성을 조사하기 위해서 19 개의 세심 (filament) 을 갖는 그림 5-2a 와 같은 초전도선재를 제조하였다. 이 다심선재는 react-and-wind 법으로 고온 초전도코일을 제작하기 위해 개발되고 있는 시편이다.

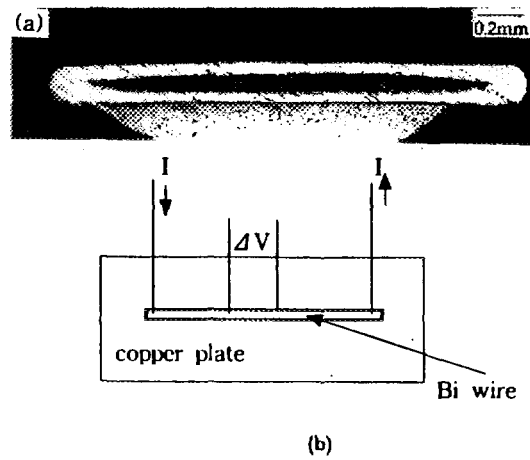


Fig. 5-1. (a) Cross section of Bi-based monofilament wire, (b) A specimen for measuring the critical current of wire and the resistivity of sheath materials.



단심선재는 열처리후 50 mm 길이로 절단한 후 그림 5-1b 와 같이 3 mm 두께의 구리판 위에 epoxy 로 고정하였으며, 선재의 voltage tap 간격은 10 mm 로 하였다. 냉동기의 cold head 에 구리판을 나사 체결하므로써, 시편을 고정하는 동시에 시편에서 발생하는 열을 흡수할 수 있는 heat sinker 의 역할을 하도록 하였다. Cold head 와 구리판 사이는 접촉 열전달을 좋게 하기 위해 indium sheet 를 사용하였으며, 구리판과 초전도선재 사이는 전기절연을 위해 130  $\mu$ m mylar sheet를 사용하였다. 시편의 온도 측정을 위해 silicon diode 형의 온도 sensor 를 부착하였다.

다심선재의 열적 안정성을 조사하기 위해 그림 5-2b 와 같이 외경 50 mm 의 구리 ring 바깥쪽에 약 15 cm 의 선재를 epoxy 로 고정하였다. 이 다심선재는 단심선재와 달리 그림 5-2a 와 같이 매우 미세한 세심들로 구성되어 있어 굽힘에 대하여 유연성을 가지고 있으므로 최종 열처리 후 react-and-wind 법으로 시편을 준비하였다. 초전도선재와 구리 ring 사이는 130  $\mu$ m mylar sheet 를 3 겹 겹쳐 놓아 전기적인 절연은 물론 외부 교란의 역할을 하는 heater 의 발생열 중 구리 ring 으로 전달되는량을 줄이고자 하였다. 길이에 따른 초전도선재의 임계전류 값 변화를 조사하기 위해 20 mm 간격으로 3개의 구간에서 전압강하를 측정하였다. 가로/세로 각각 5 mm, 두께 0.1 mm 의 얇은 120  $\Omega$  의 strain gage 를 heater 로 사용하여 인위적인 외부 교란을 가하였으며, 이때 발생하는 선재의 전기적 특성의 변화를 확인하기 위해 heater 의 중앙에서 10 mm 떨어진 위치로부터 설치된 20 mm 간격의 연속된 2개 구간에서 시간에 따른 전압강하의 변화를 동시에 측정하였다.

그림 5-1b 및 5-2b 와 같이 준비된 초전도선재 시편을 냉각하기 위해 그림 5-3과 같은 진공용기 및 저온냉동기를 사용하였다. 저온냉동기의 2차 stage 에 시편을 설치하고, 진공용기를  $10^{-2} - 10^{-3}$  mb 정도의 진공상태로 만든 후 냉동기의 compressor 를 작동시켰다. 복사 열손실을 줄이기 위해 aluminized plastic film 으로 시편주위를 감쌌다. 사용된 저온냉동기는 GM-type 냉동기로 2 단계의 stage 를 가지고 있으며, 성능곡선에 의하면 1차 stage 의 열부하가 없는 경우 24 K에서 6 W 정도의 냉각능력을 가지고 있다. 무 부하 냉각의 경우 2차 stage 온도는 45 분

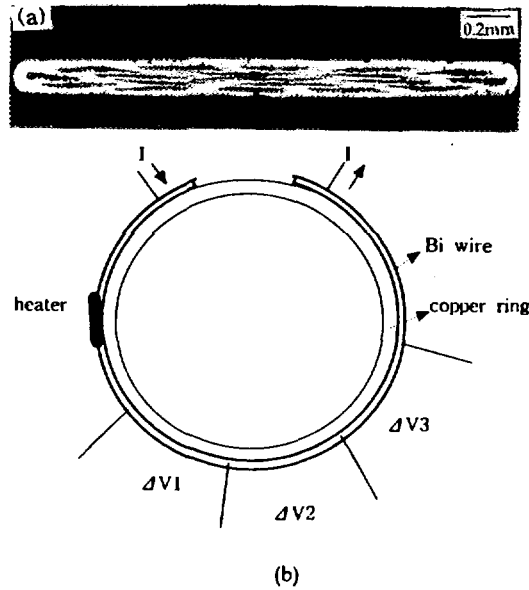


Fig. 5-2. (a) Cross section of Bi-based multifilament wire, (b) A specimen for investigating the stability of superconducting wire.

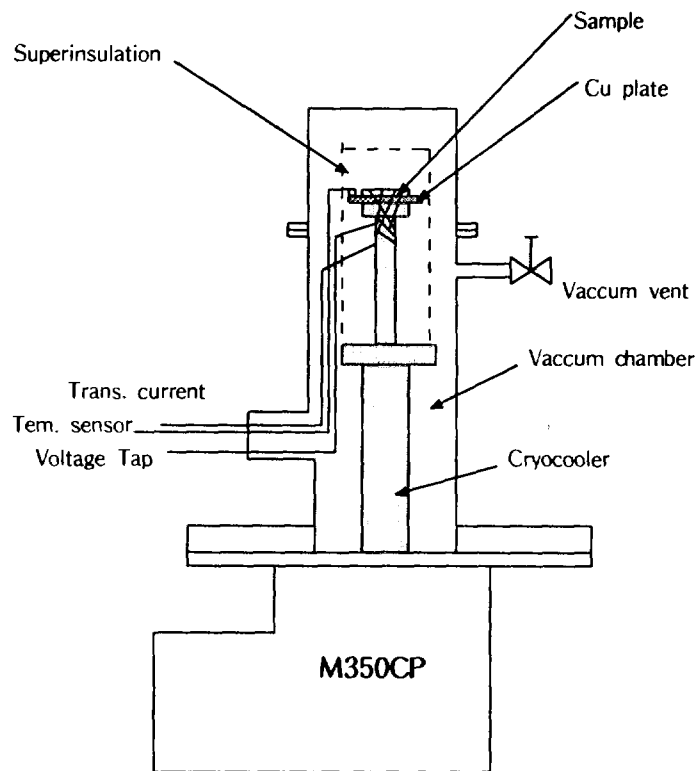


Fig. 5-3. Schematic of a cryocooler with a vacuum chamber system.

만에 10 K 까지 냉각되었으나, 시편을 장착하는 경우 voltage tap 리드선과 전류인입선이 연결된 feed-through 를 통해 외부로 전도 열손실이 되므로 시편 장착조건에 따라 최저 냉각온도가 결정된다. 즉 열 손실과 냉동기의 냉각용량과의 평형상태에서 시편의 최저 냉각온도가 결정되는 것을 확인하였다.

#### 다. 임계전류 측정

그림 1b 와 같은 시편을 저온냉동기로 냉각시킨 후, 각각의 냉각 온도에 대하여 Bi 계 초전도선재의 임계전류 변화를 측정하였다. 시편을 23 K 까지 냉각시킨 후 임계전류를 측정하고, 냉동기의 전원을 끊고 온도를 높이면서 임계전류의 변화를 측정하였다. 4 단자법으로 임계전류를 측정하였으며 초전도체의 전압강하 기준은  $0.1 \mu\text{V}/\text{cm}$  로 하였다. 측정 중 통전전류가 작아 전류인입선과 선재의 납땜 접합부에서의 Joule 발생 열은 비교적 적을 것으로 예상되었다.

실험결과 그림 5-4와 같이 측정온도에 따른 임계전류의 변화를 얻을 수 있었다. 그림에서 보듯이 23 K 에서 측정된 임계전류는 3.4 A 로서 액체질소 속에서 측정된 임계전류 0.5 A에 비해 약 7 배 정도의 높은 임계전류 값을 가지고 있었다. 이 결과는 초전도선재를 액체질소로 냉각하는 것보다 저온냉동기나 혹은 비등점이 더 낮은 액체 또는 기체 매질을 사용하는 경우 높은 임계전류를 얻을 수 있으며, 코일을 제작하여 20-40 K 영역에서 운전하는 경우 상대적으로 높은 자기장을 얻을 수 있음을 의미한다.

그림 5-4에서 보듯이 액체질소 속 (77K) 에서 측정된 임계전류 값과 냉동기에서 측정된 77 K 의 임계전류 값이 차이가 나는 이유는 온도가 상승되면서 온도측정 위치와 시편 주위의 냉각온도가 완전한 평형을 이루지 못한 상태에서 측정되었기 때문으로 생각된다. 그림에 의하면 액체질소 속에서, 즉 정확한 77 K에서 측정된 임계전류보다 낮은 임계전류값들이 측정되는 것으로 보아 Bi 계 초전도선재의 임계온도는 거의 100 K 정도로 예상된다.

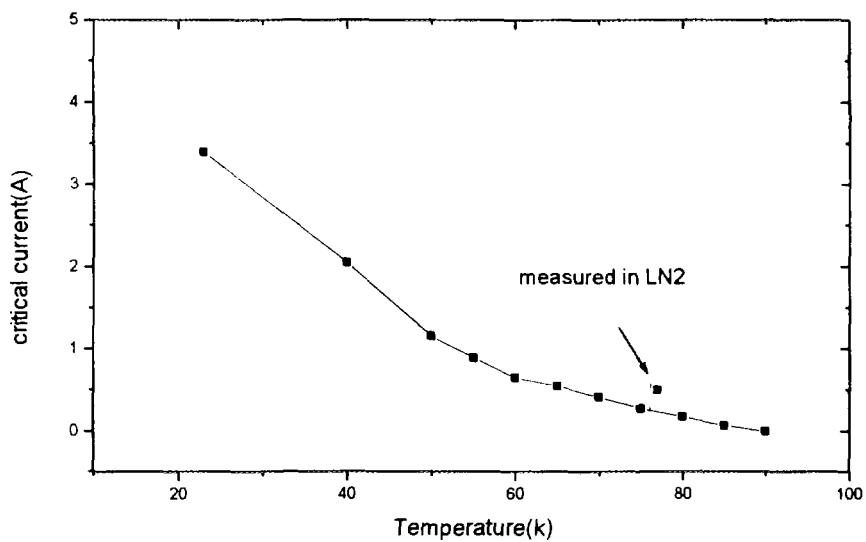


Fig. 5-4. Temperature dependency of critical current for Bi-based superconducting wire.

## 라. 피복재의 전기 비저항 비 (ratio) 측정

고온 초전도선재의 피복재로 사용되는 은 (silver) 은 제작과정 중 산화물 초전도분말을 성형하거나 보호하기 위한 목적으로 사용되나, 초전도선재로서 운전되는 경우 초전도선재를 열적 안정화 시키는 안정화재의 역할을 수행한다. 고온 초전도선재의 경우 피복재 연구는 제조 중 초전도코어 (core) 의 방향성을 향상시키거나, 혹은 열처리 과정 중 초전도체와의 반응성과 같은 재료적인 연구가 주로 수행되어 왔으나, 응용을 위해서는 피복재의 전기적/열적 물성 및 거동에 대한 연구가 필요하다.

고온 초전도선재의 피복재로 많이 쓰이고 있는 99.99% 의 은 (silver) 은 그림 5-5에 표시한 참고자료와 같이 사용온도가 떨어질수록 전기저항이 떨어진다. 저온 초전도선재의 안정화재로 사용되고 있는 구리는 불순물을 많이 포함하는 경우 상온에서의 비저항은 불순물이 적은 구리와 거의 비슷하나, 온도가 떨어질수록 불순물이 적은 구리보다 높은 비저항을 나타낸다[8]. 초전도 안정화재 혹은 피복재로의 불순물 유입은 주로 장시간 열처리 과정 중 발생하는 것이 일반적이다. 고온 초전도선재 역시 200 시간 이상의 장시간 열처리 과정을 통해 은으로의 불순물 유입이 예상되며, 따라서 온도에 따른 전기 비저항 비 (ratio) 의 변화가 생길 것을 예상할 수 있다.

4 단자법을 사용하여 통전전류에 대한 은의 전압강하 기울기를 측정하고, 은 피복재의 전기저항을 구한 후, 비저항을 계산하였다. 임계온도 이상에서는 초전도성이 깨지므로 은에 의한 완전 선형 (linear) 의 전압강하와 전류 관계를 얻을 수 있었으나, 그 이하 온도에서는 전류가 초전도코어로만 흐르거나 혹은 피복재와 서로 전류를 sharing 하므로 선형관계의 저항 기울기는 얻을 수 없다. 따라서 초전도코어는 임계전류까지만 저항없이 흘릴 수 있으며, 그 이상의 통전전류는 피복재로 흘러 피복재의 저항에 비례하여 전압강하가 발생한다고 가정하여, 고온 초전도선재의 전류 및 전압강하 관계도에서 선형 부분의 기울기를 측정하였다[6].

상온의 전기 비저항을 기준으로 한 각각의 온도에서의 비저항 비의

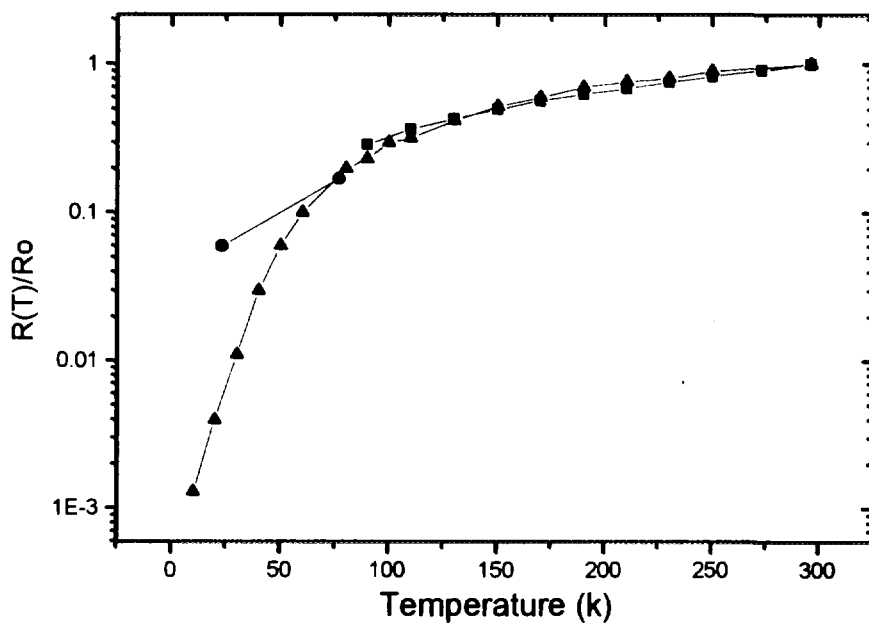


Fig. 5-5. Normalized electrical resistivity vs. temperature plots (▲ : reference[8], ● : measured under critical current, ■ : measured above critical current)

변화를 측정 및 계산하여 그림 5-5와 같은 결과를 얻었다. 상온에서 측정 후 계산된 비저항 값은  $15 \text{ n}\Omega\text{m}$  로서, 99.99 % 은의 상온 값으로 알려진  $17 \text{ n}\Omega\text{m}$  와 어느정도 잘 일치하고 있는 것으로 생각되었다[8]. 그림 5-5에서 보듯이 80 K 이상에서는 99.99 % 은의 비저항 비 곡선과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 액체질소 속에서 초전도선재를 사용하는 경우 선재의 냉각온도가 최소한 77 K 이상으로 한정되므로 불순물 침투에 의해 얻어진 저항값의 변화는 설계 시 고려할 필요가 없음을 알 수 있다. 그러나 20-40 K에서 고온 초전도선재를 운전하는 경우 그림에서 볼수 있듯이 열처리 과정중의 불순물 침입에 의해 전기저항이 상대적으로 높으므로 설계시 적절한 물성값을 적용하는 것이 필요하다. 이것은 저온 초전도선재의 안정화재로 쓰이는 구리의 경우 불순물 량에 따라 약 50 K 이하의 온도영역에서 비저항 값이 크게 차이가 나므로 설계시 매우 중요한 설계인자가 되는 것과 같은 이유이다.

#### 마. 열적 외부 교란에 대한 안정성

초전도코일을 운전하면서 예상치 못한 외부 교란에 의해 상전도 영역이 발생하는 경우 선재의 피복 안정화재 저항에 의해 Joule 열이 발생되며, 이 저항열 값이 냉각 용량을 초과하는 경우 초전도코일에 quench가 발생한다. 그림 5-2b 와 같이 준비된 시편을 이용하여 초전도코일 설계 및 운전을 위한 안정성 실험을 수행하였다.

시편을 43 K 까지 냉각시킨 후 임계전류를 측정하였으며, 이 값을 액체질소 속에서 측정한 값과 비교하였다. 약 4 배 정도의 임계전류값의 증가를 확인할 수 있었으며, 이 결과는 그림 5-4 의 냉각온도에 따른 임계전류값 변화와 잘 일치하고 있었다. 액체질소 속에서 측정된 임계전류는 6 cm 의 선재 간격에서 거의 0.7-0.8 A 즉 20% 정도의 값 차이를 나타내고 있으며, 전체 선재의 임계전류 값이 선재의 일부분에서 측정된 최소 임계전류 값에 의해 결정된다고 할 때, 장 선재의 임계전류 향상을 위해서는 선재 방향으로의 물성 유지가 중요함을 알 수 있다.

그림 5-6은 43 K 로 냉각 된 그림 2b 시편에 9 A 의 전류를 선재에



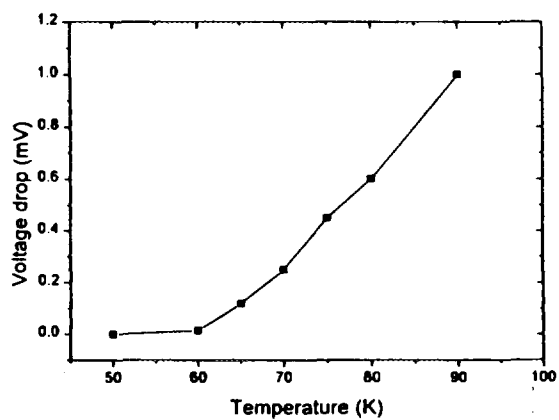


Fig. 5-6. Voltage drop response vs. cooling temperature within a 20 mm segment. The specimen was initially at 43 K carrying 9 A.

홀리면서 온도 상승에 따라 20 mm 간격의 첫번째 구간에서 얻어진 전압 강하의 변화를 나타낸 것이다. 90 K 에서 약 1 mV 정도의 전압 강하를 나타내고 있다. 그림 5-4의 임계전류 변화에 의하면 43 K 임계전류의 약 75 % 전류가 흐르는 경우 60-90 K 영역은 전류 sharing 영역으로 예상된다. 즉 43 K 에서 흐르는 9 A 는 초전도 임계전류 이하의 값이므로 전압강하가 없으나, 이 전류 상태에서 온도가 상승함에 따라 임계전류가 작아져 냉각온도의 임계전류 만큼 초전도코어로 전류가 흐르고 나머지 전류는 은 피복재를 통해 흐르면서 전압 강하를 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

초전도선재의 안정성에 대한 조사를 위해 그림 2b의 시편을 43 K 로 냉각시키고, 임계전류값의 약 75 % 정도의 운전전류로 초전도선재를 운전한다고 가정하여 초전도선재에 9 A 전류를 흘리면서, 장착된 heater 로 인위적인 열적 외부 교란을 가하였다. Heater 의 전류값은 0.22 A 로 일정하게 한 후 유지시간을 조정하여 초전도선재에 전달되는 열 에너지를 변화시켰다. 상전도 영역 생성을 확인하기 위해 연속된 2개의 구간에서 전압강하를 측정하였다. 그림 5-7은 heater 에 의해 입력된 총에너지 량, 즉 heater 의 작동시간, 에 따라 20 mm 간격의 2 개 구간에서 얻어진 시간에 따른 전압강하의 변화를 나타내고 있다.

6초 동안 heater 에 전류를 공급한 후 전원을 끊는 경우 그림 5-7a 와 같이 첫 번째 구간에서는 약 1-2초 후 전압강하가 일어나기 시작한 후 다시 원래의 상태로 되돌아 오고 있으나, 두 번째 구간에서는 측정 장비의 분해능 한도내에서 확실한 변화를 확인 할 수 없었다. 즉 첫 번째 구간에서는 heater 발열에 의해 초전도성이 깨진후 다시 초전도성을 회복하고 있음을 알 수 있으며, 두 번째 구간까지는 열 전도가 아직 초전도성을 깨뜨릴 만큼 진행되지 않았음을 알 수 있다. 그림 5-7b 와 c 곡선의 경우 두 번째 구간에서도 전압강하가 측정되었다. 이때 두 번째 구간의 전압강하는 각각 최고 0.7 mV 및 1.1 mV 정도였다. 그림 5-6 의 냉각온도 및 전압강하의 관계곡선에 의하면, 초기 43 K 에서 온도가 점차 상승하면서 임계전류가 작아지고, 임계전류값 이외의 전류가 은을 통하여 흐르고 있음을 예상할 수 있다. 그림 5-7d의 경우 최고 전압강하 값에

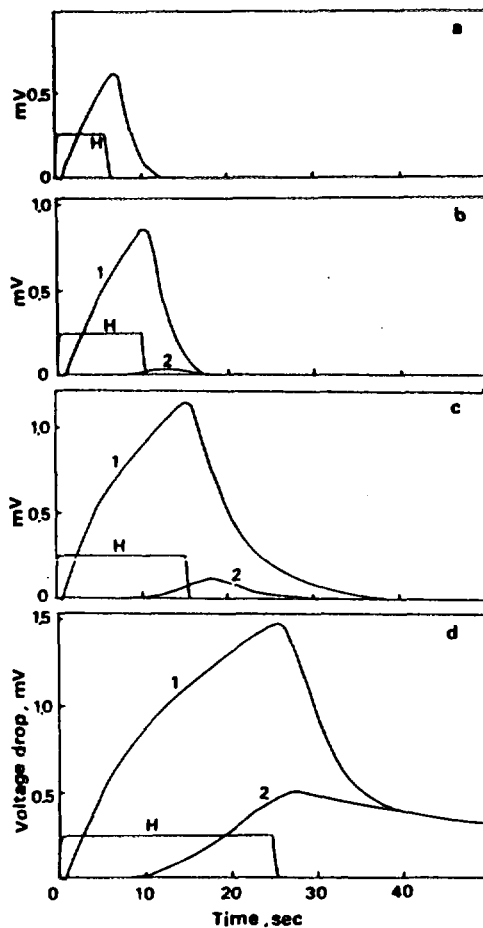


Fig. 5-7. Voltage trace recorded during the normal zone occurrence (1 : voltage trace of the first segment in wire, 2 : voltage trace of the second segment in wire, H : heater voltage drop of arbitrary scale)  
Heater operating time (a) 6 sec, (b) 10 sec, (c) 15 sec, (d) 25 sec

의하면 첫 번째 구간에서는 Bi 계 초전도체의 임계온도인 100 K 이상의 온도에 도달한 것으로 보여지며, 전체 전류가 대부분 은으로 흐르고 있음을 예상할 수 있다. 두 번째 구간에서도 열전도에 의해 전압 강하가 일어나고 있으나 측정 전압강하가 최대 0.5 mV 이하인 점으로 볼 때 전류 sharing 영역으로 예상된다. 시간이 경과하면서 1,2 번 구간의 전압강하량이 같아지는 것으로 보아 선재에서의 온도 분포가 길이 방향으로 점차 넓게 퍼지고 있는 것으로 생각된다.

실험결과 얻은 그림 5-7의 전압강하곡선은 모두 heater 전원이 제거 되면 최고 전압강하 값을 보인 후 초전도성을 회복 (recovery) 하거나 혹은 회복하는 방향의 기울기를 가지고 있다. 약 5.7 W 의 heater 용량에 비해 저온냉동기의 냉각용량이 크고 또한 구리 ring 을 통한 열 전도량이 많아 초전도선재의 상전도 영역이 전파하지 못하고 있다. 또한 고온 초전도선재의 임계전류가 작아 은 피복재의 Joule 발열량이 작은 것도 상전도 영역의 전파를 일으키지 못하게 한 요인으로 생각된다. 이와 같은 결과를 볼 때 구리 bobbin 을 사용하여 저온냉동기로 전도 냉각시키는 고온 초전도코일은 냉각온도에 따른 임계전류 증가는 물론 안정성 면에서도 바람직 할 것으로 예상되었다.

#### 바. 결론

Bi 계 고온 초전도선재의 온도에 따른 임계전류 변화 및 피복재의 비저항 변화를 측정하였다. 저온냉동기로 각각 23 K , 43 K 냉각된 시편의 경우 액체질소 속에서 측정된 각각의 임계전류에 비해 약 7배, 4 배 정도의 증가를 보였다. 피복재 은의 비저항은 80 K 이상에서는 99.99 % 은의 비저항 비 (ratio) 변화와 비슷한 경향을 보였으나, 그 이하에서는 높게 측정되었는데, 이는 열처리과정 중 불순물 침입때문으로 생각된다. 43 K 로 냉각된 다심선재에 임계전류의 75%, 즉 9A 의 전류를 흘리며 heater 로 5.7 W 의 인위적인 열적 교란을 준 결과 상전도 영역이 발생하였으나, 교란 제거 후 초전도체로 회복되는 경향을 확인하였으며, 정량적 해석결과 전류의 sharing 이 일어난 것으로 예상되었다. 이와 같은 결

과는 저온냉동기를 이용하여 20-40 K 로 냉각시키는 고온 초전도코일의 경우 높은 자기장을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 안정성 면에서도 충분히 사용 가능할 것으로 생각된다.

## 2. 저온 냉각된 YBCO 벌크 초전도체의 부상 특성

### 가. 서 론

산화물 고온초전도체는 그 형상에 따라 벌크, 선재, 혹은 박막형태의 초전도체로 분류할 수 있다. 벌크 초전도체의 재료로는 YBCO 가 최근 많이 사용되고 있으며, 가장 유력한 응용 분야는 자석의 부상특성을 이용한 베어링을 예상하고 있다[9]. 자석과 초전도체 사이에 작용하는 전자기적인 힘을 이용하여 기존의 베어링 역할을 무접촉 상태로 수행할 수 있으므로 고속회전이 가능하고, 기계적 접촉에 의한 손실을 감소시킨다. 고온초전도체는  $Nb_3Sn$  혹은  $NbTi$  와 같은 금속계 초전도체에 비해 높은 임계온도를 가지고 있으므로 냉각을 고려할 때 응용에 유리한 재료이다. 고온초전도체의 경우 임계온도가 높아 비교적 적은 용량의 냉동기를 사용하여 냉각시킬 수 있으며, 운전온도를 자유로이 조절할 수 있으므로 저온초전도체에 비해 냉동기 냉각이 유리하다[4].

초전도체는 냉각온도에 따라 임계전류가 변화하는 온도의존성을 가지고 있다[9]. 선재의 경우 자석연구와 함께 온도변화에 따른 초전도특성연구가 전도체의 안정성 해석과 관련하여 비교적 많이 수행되었으나, 벌크초전도체의 경우 액체질소에 의해 냉각이 용이한 형태이며, 운전 중 발열에 의해 냉각온도의 변화가 거의 없고, quench 의 위험이 없으므로 온도에 따른 특성 변화연구가 충분히 수행되지 않았다. 본 연구에서는 벌크초전도체의 소규모 베어링 응용과 관련하여 냉동기로 냉각된 YBCO 벌크초전도체의 부상력, damping 에 대한 온도의존성을 측정하고, 이 결과를 온도에 따른 자기화 곡선의 변화로 설명하였다.

## 나. 초전도체의 부상력

초전도체를 베어링으로 사용하기 위해서는 설계에 필요한 베어링의 부상력, stiffness, damping 등의 특성을 조사해야 한다. 벌크 초전도체에 외부 자기장이 작용하는 경우 초전도체가 자화(magnetization) 되면서, 외부자기장에 의해 다음과 같은 식의 힘을 초전도체가 받게 된다[10].

$$F = m \cdot \nabla H \quad (5-1)$$

여기서  $m$  은 magnetic diapole,  $H$  는 외부자기장이다. 부상력이 큰 초전도체를 만들기 위해서는  $m$  이 큰 재료를 만들어야 한다. 재료의 임계 전류가 커야 하고, 전류가 흐르는 반경을 크게 하기위해 결정입자가 커야 부상력이 큰 재료를 만들 수 있다. 벌크초전도체 위에 영구자석을 위치시키는 것은 초전도체에 외부 자기장을 주는 것과 같으며, 이 영구자석의 자기장에 의해 초전도체가 자화되어 자석과 반발력 혹은 인력을 가지게 된다. 임의의 물질 외부에  $H$  의 자기장이 있고, 물질의 내부로  $B$  라는 자기장이 침투되는 경우 식 5-2 와 같이 물질이 자화된다[10].

$$M = \frac{m}{V} = \frac{B}{\mu_0} - H \quad (5-2)$$

$M$  은 magnetization density,  $V$  는 자화체 부피,  $\mu_0$  는 진공중에서의 permeability 이다.

## 다. 실험 방법

YBCO 벌크초전도체는 용융공정으로 제조되었으며[4], 크기는 직경 38 mm, 높이 20 mm 였다. 저온 냉동기를 이용하여 YBCO 벌크초전도체를 원하는 온도로 냉각한 후 lever 형태의 장치를 이용하여 부상력 및

그때의 변위를 측정하였다. 그림 5-8과 같이 냉동기 cold head 에 벌크 초전도체를 은 paste 로 부착하고, 온도 sensor 를 초전도체 옆면에 부착하였다. 진공용기의 덮개중앙 부분을 두께 1.5 mm 정도로 절삭가공하여 초전도체와 외부 자석과의 거리를 가깝게 하였다. 실험 중 초전도체와 자석간이 최소거리는 약 5 mm 정도였다. 벌크초전도체는 복사열 손실을 막기위해 super insulation film 을 사용하였다. 부상력을 측정하기 위해 황동을 340 mm 길이로 가공한 후 표면에 strain gage 부착하여 자석에 걸리는 힘을 측정하였으며, 자석의 위치를 측정하기 위해 레이저 detector를 사용하였다. lever 끝단에 설치한 영구자석은 내경 외경이 각각 5 mm, 17 mm 인 ring 형태이며, 표면에서의 자기장 세기는 0.29 T 였다. 자석에서 5 mm 떨어진 위치에서는 중앙부의 자기장 세기는 0.07-0.08 T 정도로서 이 값은 초전도체와 자석이 가장 가까운 위치에서의 자기장 세기이다.

#### 라. 온도에 따른 부상력 측정

그림 5-9 에 보이는 곡선들은 각각의 냉각온도에서 zero field cooling 한 벌크초전도체의 위치에 따른 반발력의 변화를 나타낸다. 각 온도는 측정 후 완전히 warming up 한 후 원하는 온도로 다시 냉각하였다. 부상력은 냉각온도가 낮을수록 높게 측정되었으며, 이력정도는 이와 반대로 냉각온도가 높을수록 크게 측정되었다. 80 K- 85 K에서 급격히 부상력이 감소하고 있으며, 이력정도는 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 5-10 에 부상력의 크기를 온도에 따라 나타내었다. 액체질소 비등온도 77 K 위치는 그림 5-10에서 보듯이 부상력이 급격히 감소하는 변곡 영역에 놓여 있다. 액체 질소 냉각온도는 80 K 이상의 영역과 비교하는 경우 비교적 높은 부상력을 얻을 수 있는 냉각 영역임을 알 수 있다.

부상력의 온도에 따른 변화는 critical state model 에 의해 설명될 수 있다. 초전도체 외부에 H 자기장이 있는 경우 초전도체 표면에 screening 전류가 생겨 외부 자기장이 내부로 침투되는 것을 막는다. 그

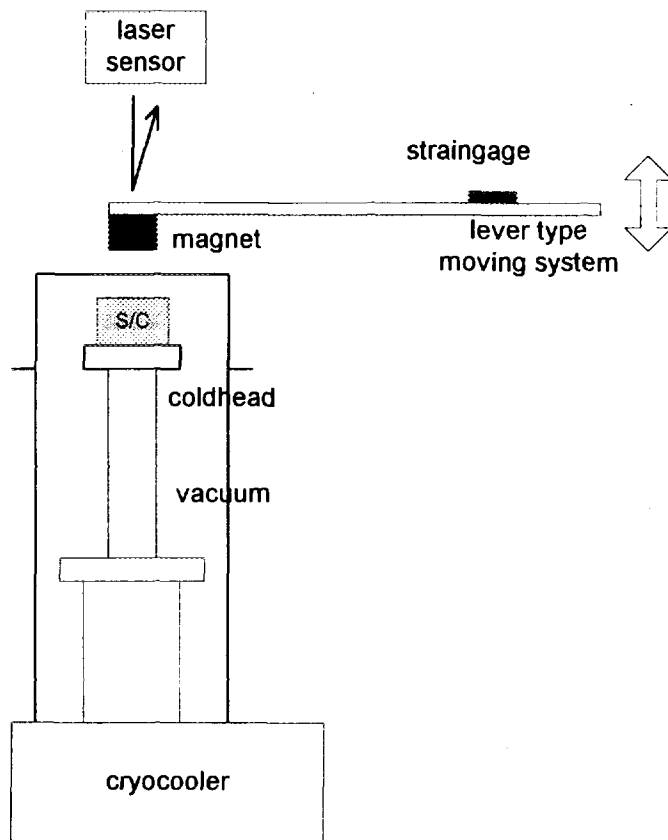


Fig. 5-8 Experimental setup for levitation force permanent magnet above cryocooled YBCO bulk superconductor.



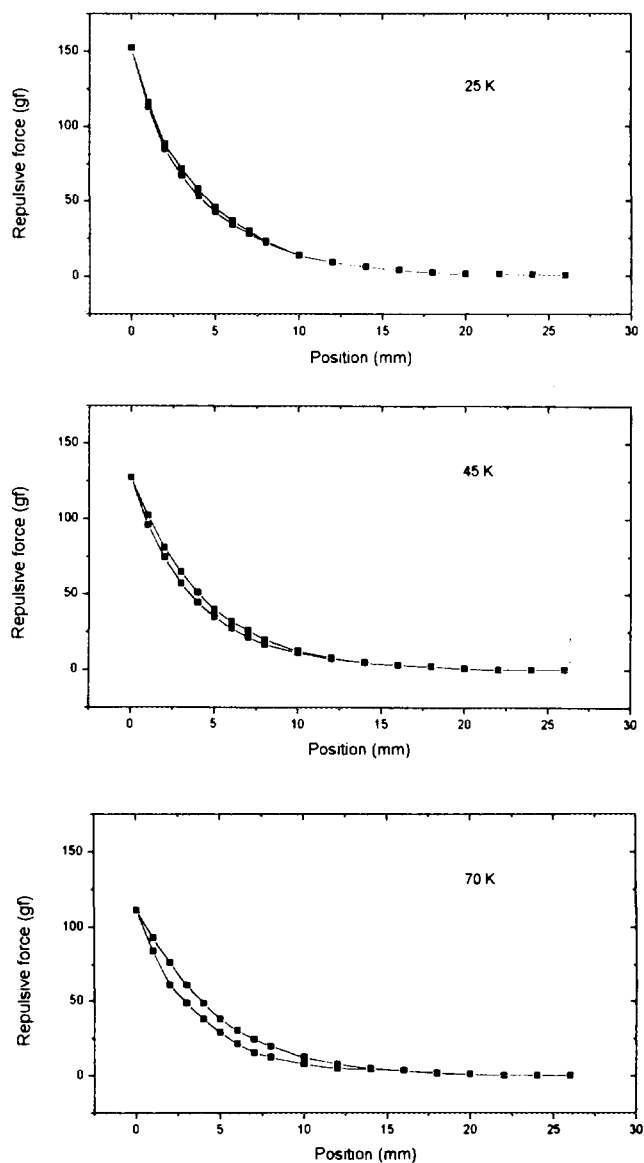


Fig. 5-9 Levitation force of permanent magnet above cryocooled YBCO superconductor at different temperatures in case of zero field cooling (position 0 corresponds to the distance of 5 mm between superconductor and permanent magnet).

-permanent magnet: 0.29 T surface field strength, 5 mm ID, 17 mm OD, ring shape

-YBCO superconductor: 38 mm Dia, 20 mm height

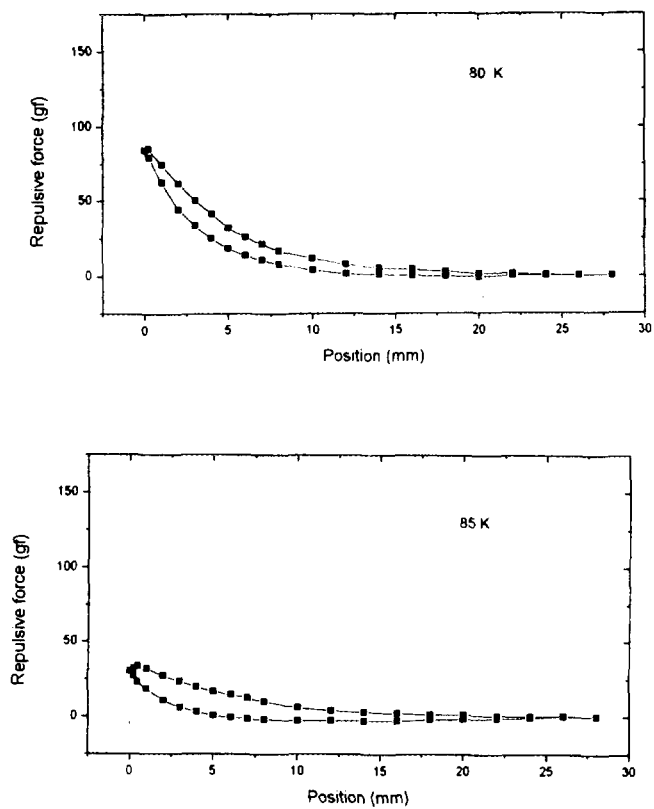


Fig. 5-9 Continued.

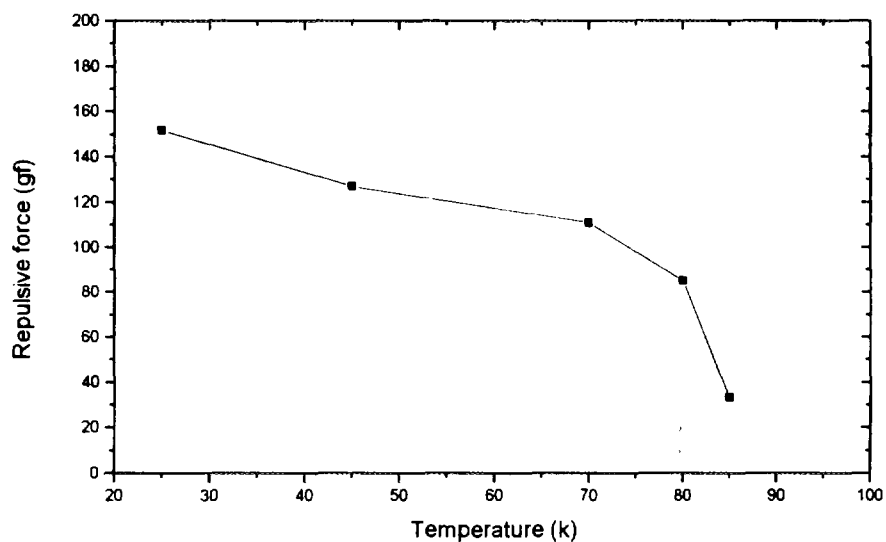


Fig. 5-10 Dependence of repulsive force of permanent magnet above the cryocooled YBCO superconductor on temperature in case of zero field cooling.

-permanent magnet: 0.29 T surface field strength, 5 mm ID, 17 mm OD, ring shape

-YBCO superconductor: 38 mm Dia, 20 mm height

러나 표면의 전류 흐름의 두께가 매우 작으므로 전류가  $J_c$  이상이 되어 초전도성이 깨지고 따라서 외부의 자기장이 침투하게 된다. 외부자기장과 침투된 자기장의 크기 차이 만큼 초전도체가 자화하게 된다. 또한 외부자기장이 초전도체를 완전히 침투한 이 후에는 일정한값의 자화량을 가지게 된다[12].

그림 5-11 의 용융법으로 제조된 YBCO 초전도 벌크 sample 에서 얻은 온도에 따른 자기이력 곡선의 경우 온도가 낮아 질수록 자화량이 커지는 것을 알 수 있다[11]. 실험에서 초전도체 위에 자석을 위치하는 경우 초전도체와 자석간의 거리가 5 mm 정도 일 때 최대 얻을 수 있는 자기장의 세기는 0.07-0.08 T 정도이다. 냉각온도가 낮을수록 이 정도의 자기장에서는 초전도체로 자기장이 완전히 침투하지 못하고 있으며, 외부자기장을 제거시키는 경우 거의 같은 경로로 자기장이 제거되어 이력 정도가 적게 나타날 것으로 예상할 수 있다. 그러나 77 K에서 보듯이 0.1 T 정도의 외부자기장으로 초전도체를 완전히 침투하게 되며, 이 후 외부자기장을 제거하게 되면 자기장이 가해질 때와 다른 경로로 제거되므로 이력정도가 크게 나타남을 알 수 있다. 이처럼 부상력 및 이력정도는 초전도체 자체의 성질은 물론, 영구자석의 운전위치, 냉각온도등에 따라 변하게 되므로 운전조건에서의 자기이력곡선을 구해 외부자기장이 완전히 침투되는 자기장 영역을 확인하는 것이 중요하다.

그림 5-12 는 field cooling 한 초전도체와 자석사이에 작용하는 위치에 따른 인력의 변화를 냉각온도에 따라 측정하였다. 이 값은 초전도체를 베어링으로 사용하는 경우 자석의 위치 안정성을 위해 field cooling 하는 경우가 많으므로 설계시 중요한 자료이다. 인력의 경우 냉각온도가 낮을수록 증가하며, 이력정도는 적게 나타나고 있다. 또한 냉각온도가 낮을수록 정적인 stiffness 가 크게 측정되었다.

## 마. 결론

용융공정으로 제조된 YBCO 벌크초전도체를 저온 냉동기를 이용하여 액체질소이하의 저온으로 냉각하였다. 부상력은 냉각온도가 낮을수록 높

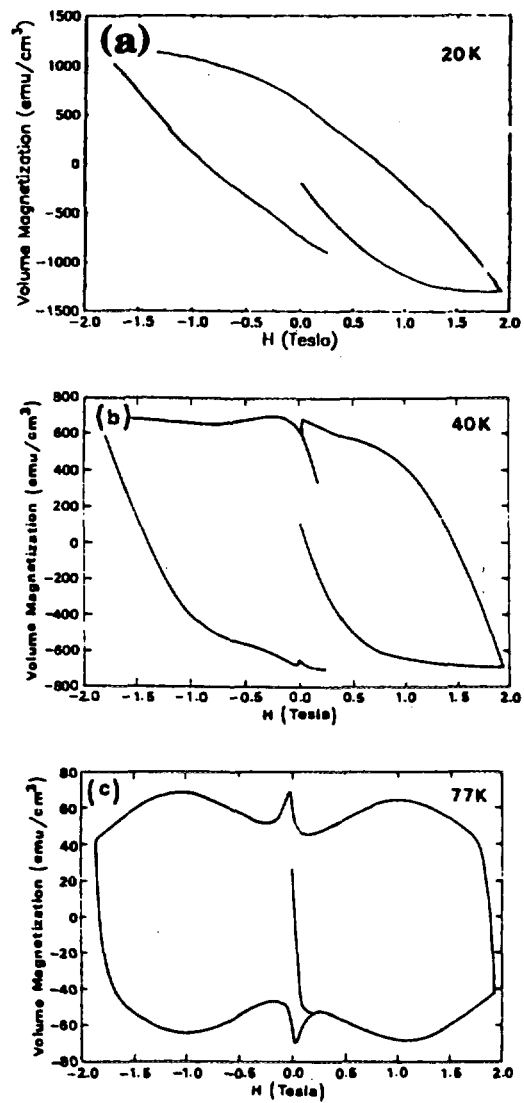


Fig 5-11 Dependence of magnetization of melt-processed YBCO superconductor on temperature.

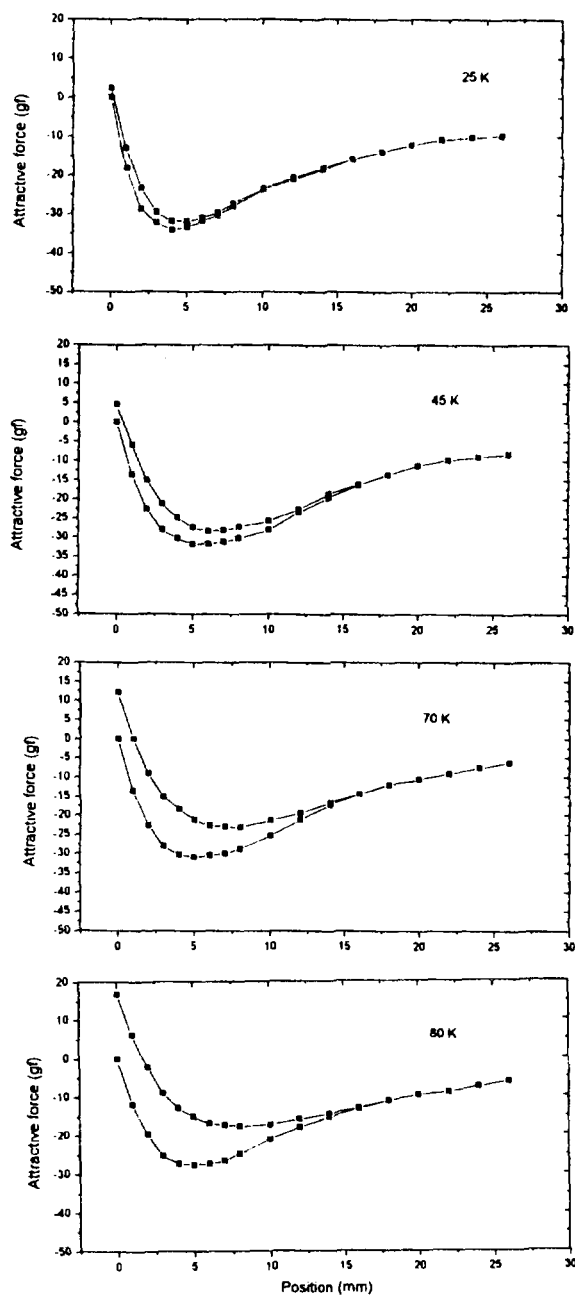


Fig. 5-12 Attractive force on permanent magnet above cryocooled YBCO superconductor at different temperatures in case of field cooling (position 0 corresponds to the distance of 5 mm between superconductor and permanent magnet).

-permanent magnet: 0.29 T surface field strength, 5 mm ID, 17 mm OD, ring shape

-YBCO superconductor: 38 mm Dia, 20 mm height

게 측정되었으며, 이력정도는 이와 반대로 냉각온도가 낮을수록 적게 측정되었다. 80 K- 85 K 영역에서 측정된 부상력은 급격히 감소하고 있으며, 이력정도는 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 자기이력곡선으로 어느정도 정량화 할 수 있으므로, 운전조건에 대한 자기이력곡선을 구하고 자기장이 완전히 침투하는 자기장의 영역을 확인하는 것이 베어링 응용에 필요한 설계방법이다.

### 3. 초전도체-영구자석 부상 시스템에서의 AC loss 측정

#### 가. 서 론

초전도체-영구자석 부상 시스템에서 시간에 따라 변하는 외부자기장, 즉 진동하는 자석 아래에 있는 초전도 bulk 의 damping loss 를 측정하였다. 이와같은 초전도체와 자석간의 진동특성 조사 및 damping loss 의 측정은 전력저장용 초전도플라이휠 운전시 자석의 비균질성에 의한 에너지 손실을 예상하기 위해 수행되었다. 실험장치는 초전도와 자석, 그리고 자석을 진동시키기위한 코일과 진동시스템에서의 자석 진동형태를 측정하기 위한 sensing 코일로 구성되어 있다. 초전도체가 가지고 있는 damping 과 같은 진동에 관련된 물리적 특성을 자석의 공진의 형태로 측정하여 초전도체의 damping 값을 조사할 수 있다[13,14].

#### 나. 실험방법

실험장치는 그림 5-13 과 같이 용기안에 설치되며, 이 용기를 액체 질소안에 담겨 냉각 시킴으로써 용기안의 초전도체를 포함하는 모든 부품들이 액체질소 비등온도가 되도록 하였다. 용기에 platform을 설치하고 이 곳에 초전도 벌크를 부착한다. 55x20x1.5 mm 스테인레스 스틸 cantilever를 사용하여 양쪽에 Nd-Fe-B 자석을 부착하였다. 표면의 자기

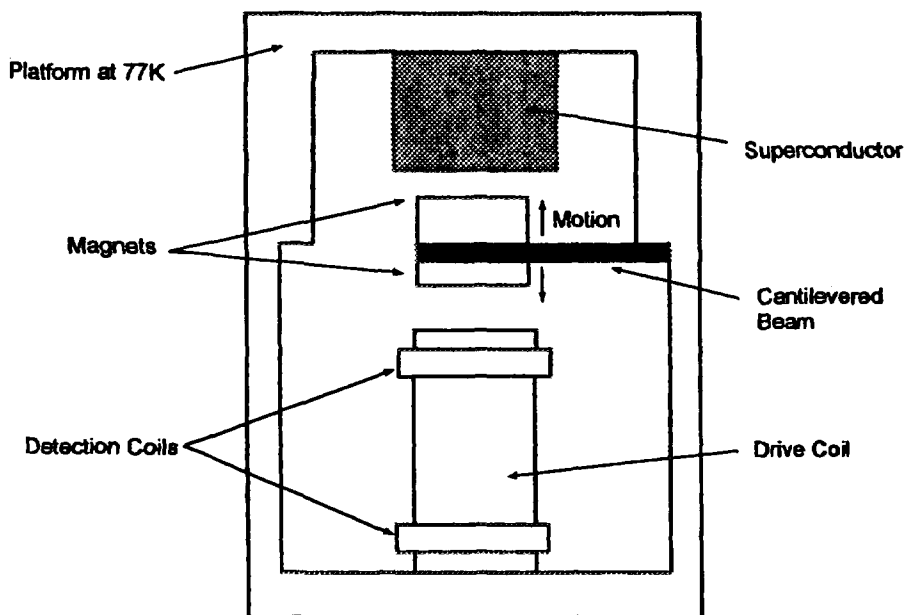


Fig. 5-13 Experimental setup for damping measurement in YBCO bulk superconductor and permanent magnet system at 77 K.



장의 세기는 0.42 T 였다. 자석 밑에 솔레노이드를 설치하였다. 이 솔레노이드 중앙에는 자석을 진동시키기 위한 driving coil이 감겨 있으며, 이 코일 양단에는 서로 다른 방향으로 솔레노이드를 감아 induction zero 인 상태에서 자석의 움직임을 측정할 수 있는 pick-up coil을 설치하였다. Driving coil 에 정확한 ac current를 주기 위해 정밀한 function generator 를 사용하였으며 오실로스코프를 이용하여 측정된 자석의 공진 형태를 측정하였다. 본 과제 수행 과정 중 제조된 3 종류의 초전도체 bulk 시편을 선정하여 각각 시편에 대한 damping 값을 측정 비교하였다. 이 초전도체는 melt-textured YBCO 초전도체로서 tetragonal 상에서 orthorombic 상으로 변환하기 위해 500°C에서 산소를 흘리면서 각각 2시간(N1), 100 시간 (N2), 열처리한 시편이며, 나머지 하나는 Sm 123 seed growing 한 시편으로서 500°C 에서 산소 가스를 흘리면서 100 시간 열처리한 시편 (N3) 이다[15].

#### 다. 초전도체-영구자석 시스템의 damping 특성

자석의 진동 수를 function gnerator 로 조절하여 초전도체를 포함하는 시스템의 고유진동수와 같아 지면 공진을 한다. 이때 공진의 형태를 관찰함으로써 시스템이 갖는 damping 을 측정할 수 있다. 그림 5-14 에서 보듯이 초전도체가 초전도성을 가지지 않는 경우 얻은 값과 초전도체가 초전도성을 갖는 경우에 대한 공진 형태를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 초전도성을 갖는 경우 공진 주파수가 약간 증가하고 있으며, 형태는 진폭이 작고 peak 의 폭이 넓은 것으로 보아 초전도체를 포함하는 진동 시스템이 damping을 가지고 있음을 잘 알수 있다. 이 그림으로부터 시스템의 damping 정도를 나타내기 위해 Q 값을 사용하였다. 이 값은 식 5-3 으로 표현되며 이 Q 값에 의한 에너지 loss 는 식 5-4 로 표현된다.

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta \omega} \quad (5-3)$$

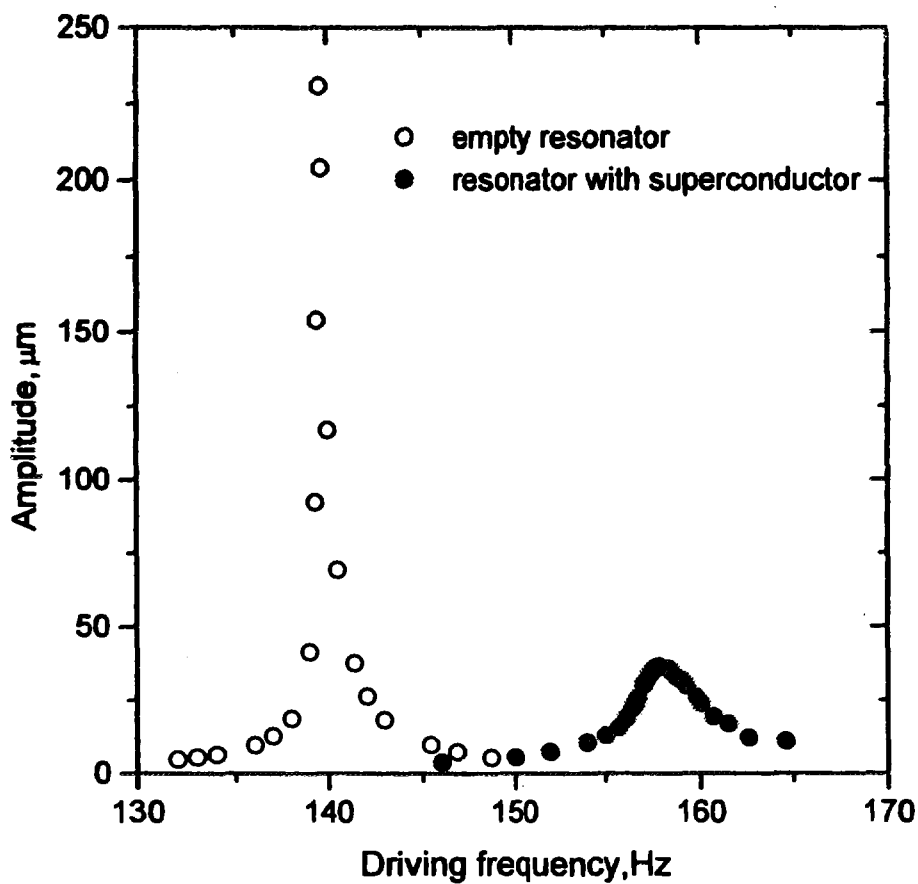


Fig. 5-14 Amplitude-frequency characteristics for the mechanical oscillator with attached magnet with no superconductor in place and with superconductor N1.

$$W=2\pi\frac{E_s}{Q} \quad (5-4)$$

$$E_s=m\omega_0^2A^2/2 \quad (5-5)$$

여기서  $m$  은 자석의 질량,  $A$  는 진폭,  $\omega_0$  는 공진주파수,  $\Delta\omega$  는 진동 폭의 1/2 되는 위치에서의 peak 폭을 나타낸다.

실험결과 그림 5-15 와 같이 각 시편에 대하여 자석 진폭에 의한 에너지 손실값을 얻을 수 있었다. 그림에 의하면 같은 진폭에 대하여 N3, N2, N1 시편의 순서로 에너지 손실이 커지는 것을 알 수 있다. 이 결과에 의하면 부상력이 큰 시편일수록 상대적으로 damping 효과가 적음을 알 수 있다. 그림에서 3개의 직선의 기울기는 거의 일정한 2.49-2.58 정도를 나타내고 있다. Bean's 모델에 의하면 식 5-6 에서 보듯이 에너지 손실이 외부 자기장의 크기변화 (진동 시스템의 경우 외부자기장의 변화는 자석의 진폭에 해당) 의 3 승에 비례하는 경우 순수한 초전도체의 hysteresis 효과라고 생각 할 수 있다.

$$W=2\mu_0H_{ac}^3/3j_c a \quad (5-6)$$

그러나 그림 5-15 에서 보는 2.5 정도의 기울기는 외부 자기장의 변화에 대한 damping loss 는 초전도 자체의 hysteresis loss 이외에 eddy current loss 가 복합적으로 발생하고 있음을 예상할 수 있다. 이 eddy loss 의 발생원인 및 발생부분을 알아보기 위해 자석에 copper를 붙여 자석에서 생기는 loss 의 발생가능성을 확인하였다. 이 결과 그림 5-16 에서 보듯이 기울가가 2.19로서 eddy current loss 의 2 승 값에 접근하는 것을 알수 있었다. 즉 ac loss 는 초전도체뿐만아니라 자석부분에서도 발생하고 있음을 확인할 수 있었다. 초전도체의 외부에서 자석을 진동시켜 자기장을 변화시키는 경우, 초전도체에 자기장의 변화가 형성되고 이

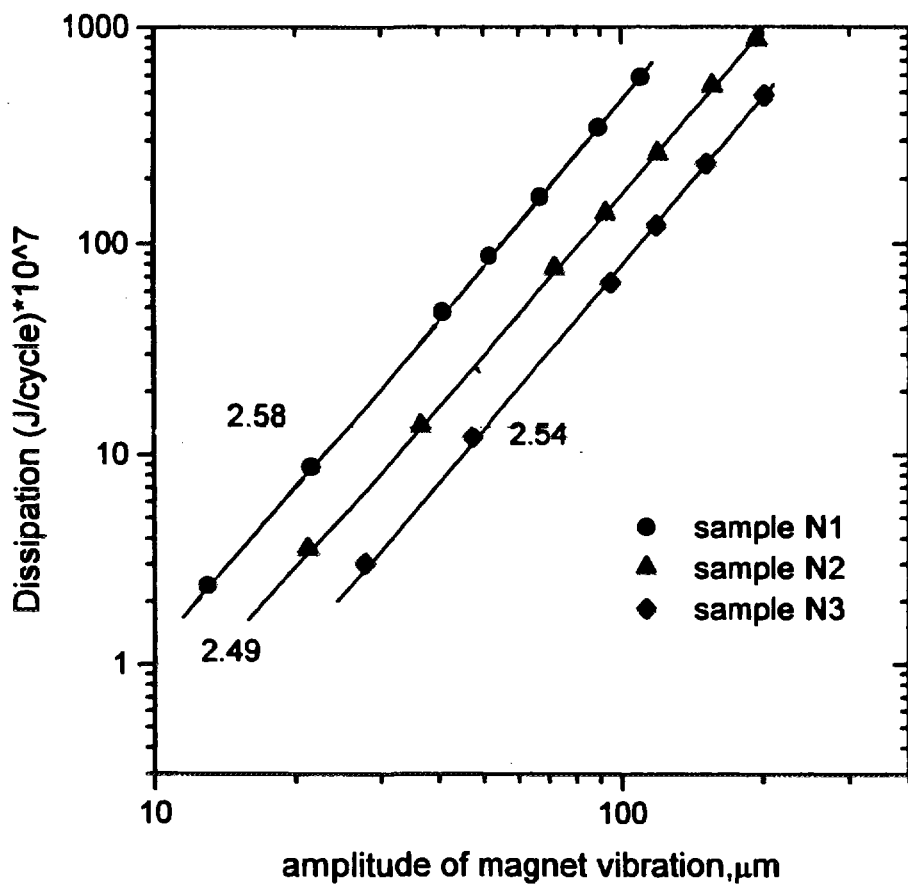


Fig. 5-15 A plot of dissipation as a function of the amplitude of magnet vibration for different YBCO sample. The numbers indicate the values of the exponent in the fitted power law function.

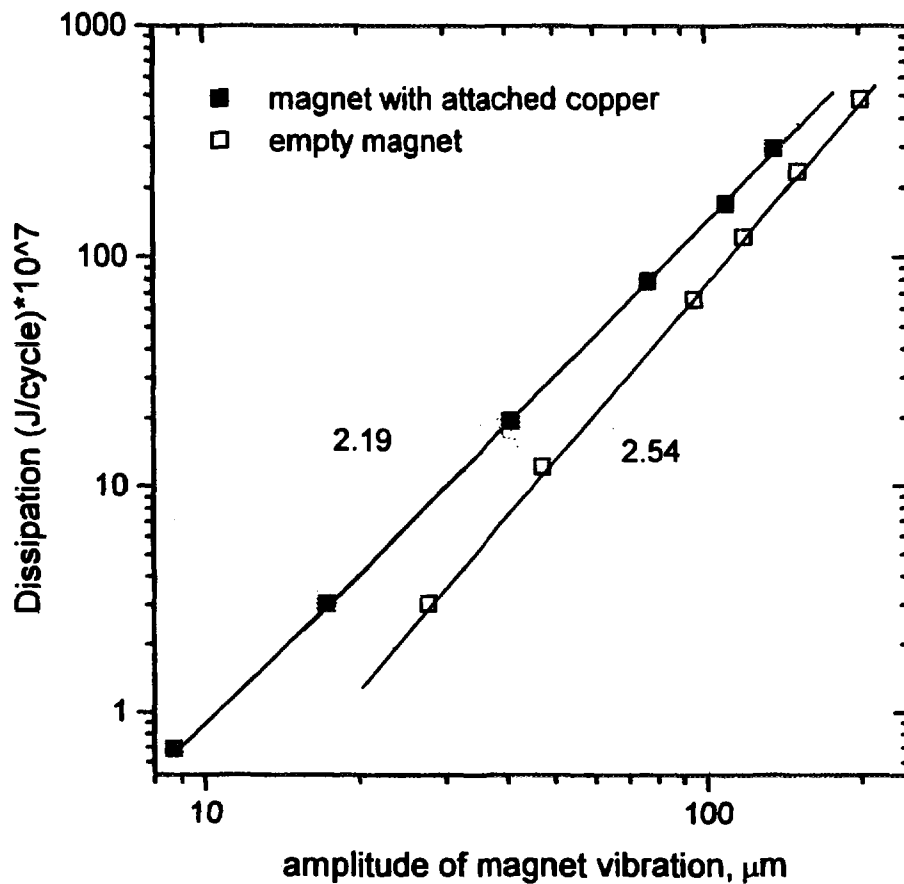


Fig. 5-16 A plot of dissipation as a function of the amplitude of magnet vibration for empty magnet and for magnet with attached copper foil. The numbers indicate the values of the exponent in the fitted power law function.

것에 의해 다시 자석에 eddy current loss 가 발생하는 것을 예상할 수 있다.

실험에 사용된 Nb-Fe-B 자석을 전기를 통하지 않는 ferrite 계 자석으로 교환하여 자석에 eddy current 가 생기지 않도록 하였다. 그림 5-17에서 보듯이 ferrite 자석을 사용하는 경우 기울기가 2.79, 2.78로서 거의 3의 값에 접근하는 것을 볼 수 있다. 즉 자석에 형성되는 eddy current loss 가 줄어들어 변화하는 외부자장에 대해 초전도체가 갖는 hysteresis loss 의 양상을 가지게 되는 것을 알 수 있다.

#### 라. 결론

초전도체-영구자석 부상 시스템에서 진동하는 자석 아래에 있는 초전도 bulk 의 damping loss 를 측정하였다. 측정결과 부상력이 큰 시편일수록 상대적으로 damping 효과가 적음을 알 수 있었다. ac loss 에너지의 발생기구를 확인한 결과 ac loss 는 초전도체뿐만아니라 자석부분에서도 eddy current loss 형태로 발생하고 있음을 확인하였다. 초전도체의 외부에서 자석을 진동시켜 자기장을 변화시키는 경우, 초전도체에 자기장의 변화가 형성되고 이것에 의해 다시 자석에 eddy current loss 가 발생하는 것으로 예상되었다. 따라서 에너지 저장 플라이휠의 에너지 손실을 줄이기 위해서는 자석의 배치, 자기장의 균질성이 매우 중요한 변수임을 알 수 있다.

### 4. 초전도코일 냉각용 액체헬륨 저온조 해석

#### 가. 서론

산업기술이 가속적으로 발전하면서, 효율적이며 부가가치가 높은 상품개발에 대한 필요성이 점점 증가하고 있다. 1960년대 초부터 시작된 초

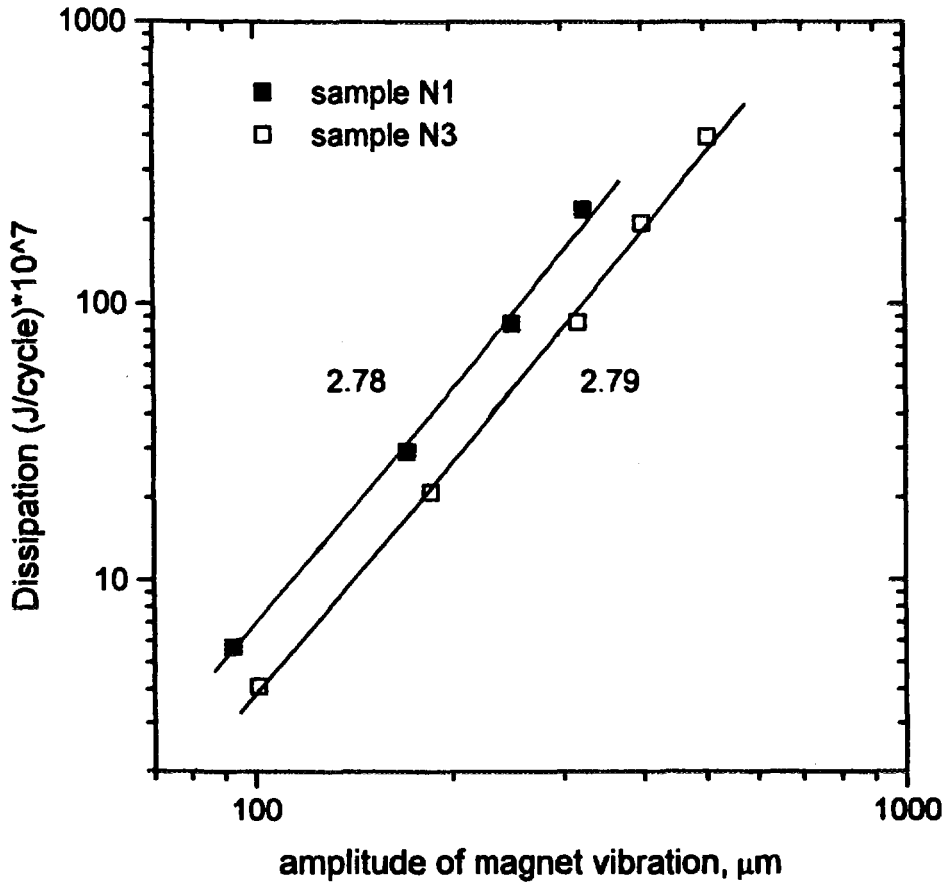


Fig. 5-17 A plot of dissipation as a function of the amplitude of magnet vibration when non-contacting ferrite magnet is attached to the oscillator. The numbers indicate the values of the exponent in the fitted power law function.

전도체 응용의 급속한 발전은 기존 전력케이블이나 자석에 사용되오던 구리와 같은 상전도체의 기능을 효율있게 대체함으로써 핵융합을 비롯한 에너지 관련 분야는 물론, MRI (Magnetic Resonance Imaging) 와 같은 고품질의 장치 제작을 가능하게 하였다[16]. 더우기 1980년대 말부터 시작된 고온 임계온도를 갖는 초전도체의 연구는 지금까지 발전되어 오던 초전도체의 응용분야를 더욱 확대시키는 계기가 되었다.

초전도체는 임계온도 이하에서 저항이 거의 없어지며, 반 자성체의 성질을 나타낸다. 지금까지 발견된 금속계 초전도체의 경우 임계온도는 거의 액체헬륨의 비등온도 (4.2K) 근처로서 매우 낮은 온도이다. 최근 발견된 고온초전도체의 경우는 임계온도가 액체질소의 비등온도 (77K) 이상의 비교적 높은 온도이나, 효율적인 응용을 위해서는 운전 온도를 저온 초전도체와 같이 낮게하는 것이 유리하다고 알려져 있다[17]. 따라서 초전도체의 발전은 필연적으로 효율적인 저온장치 및 냉각방법을 요구하게 된다. 초전도체를 이용하는 자석시스템의 경우, 교류손실이나 코일과 저온조 벽사이에서 발생하는 와전류손실 혹은 current lead 에 의한 열손실과 같이 코일시스템에서 발생하는 열 손실과, 외부와의 온도구배에 의해 발생하는 저온조 자체의 열손실로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 저온조 외부온도와 액체헬륨온도 구배에서 발생하는 열손실과, 그때의 액체헬륨 손실량을 해석해를 이용하여 계산하는 방법을 제시하였다. 상품성을 갖는 초전도체의 응용을 위해서는 저온조의 구조가 열손실을 최소화하는 동시에 작고 단순하여야 한다. 이와 같이 상반된 개념을 갖는 저온조를 제작하기 위해서는 수학적인 해석을 통한 설계가 필요함을 쉽게 예상할 수 있다[18].

초전도체를 냉각하는 방식은 대상이나 사용 목적에 따라 다르다. 길이가 긴 케이블과 같은 경우, 케이블 둘레에 냉매를 순환시키고 외부를 단열시키는 방법이 고려되고 있으며, 코일과 같은 형태로 응용하는 경우는 크기에 따라 케이블과 같은 방법을 사용하거나 혹은 냉매속에 코일을 담귀 냉각시키는 방법을 사용한다. MRI 나 실험용 코일과 같이 비교적 크기가 작은 경우는 거의가 냉매에 담귀 냉각하는 방법을 사용한다. 현재 초전도코일은 대부분 사용목적에 따라 주문제작의 형태로 제작되므로, 코



일의 효율적인 운전을 위해서는 코일에 적합하도록 설계 및 제작된 저온조를 사용하고 있다.

본 연구에서는 액체헬륨을 담아 코일을 냉각하는 일반적인 형태의 저온조에 대한 열유동 현상을 해석적인 방법을 통해 계산하는 방법을 제시하고, personal computer 를 이용하는 전산 알고리즘에 대하여 언급하였다. 또한 실제 저온조에 적용하여 계산한 후 그 결과를 분석하는 방법에 대하여 서술하였다.

#### 나. 액체헬륨 저온조에서의 열유동

액체헬륨을 저장하는 저온조의 일반적인 형태는 그림 5-18 에서와 같이 액체헬륨용기, 중간단열층, 액체질소용기, 그리고 외벽으로 구성되어 있으며, 외벽과 액체헬륨용기 사이는 진공상태를 유지시킴으로써 단열효과를 높이게 된다. 액체질소용기는 경우에 따라 용기의 부피를 감소시키고 사용상의 편리함을 위해 생략하는 경우가 있으나, 이 경우 중간단열층의 수를 늘여 단열효과를 높이는 방법을 사용한다. 액체질소용기 층은 단순한 단열층 효과외에 외부로 부터 침입된 열을 흡수하여 제거하는 heat sink 의 역할을 하게되므로 설치 효과는 매우 큰것으로 알려져 있다.

저온조에서의 열유동은 저온조가 충분한 시간 냉각되어 열적으로 정적상태를 유지하고 있다는 가정하에 계산이 수행된다. 저온조의 크기에 비해 단열층간의 거리가 매우 적으므로 평판에서의 두께 방향 1차원 열유동으로 가정한 후, 열전달 해석해를 이용하여 열유동 계산을 수행하였다. 그림 5-18 과 같은 저온조의 경우 외부로의 열손실은 코일시스템에 의한 열손실을 고려하지 않는 경우 다음과 같은 4가지의 형태로 분류할 수 있다[18]. 처음으로 생각할 수 있는 열전달 방법은 벽면에서의 복사 열전달( $Q_{il}$ )로서 각층에 대하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$Q_{il} = A_i \epsilon \sigma (T_i^4 - T_j^4) \quad (5-7)$$

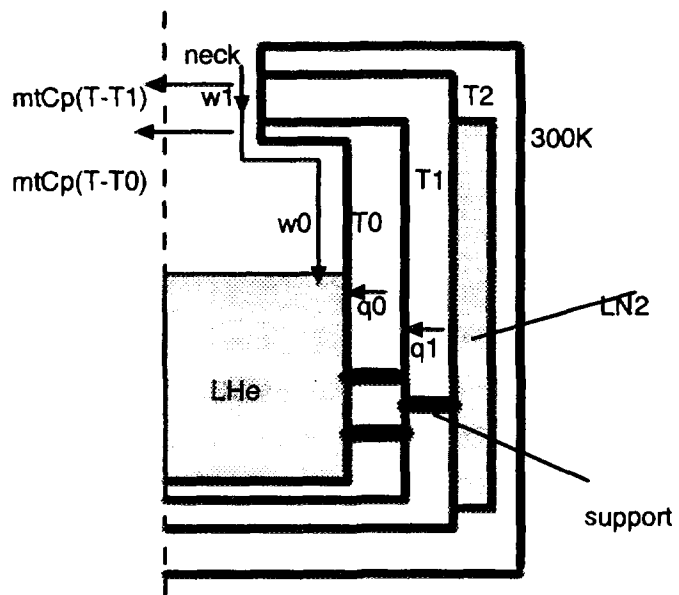


Fig. 5-18 Heat flow in a LHe cryostat

여기서  $A_i$  은 벽면의 넓이,  $T$  는 온도,  $\varepsilon$  은 coefficient of reflection,  $\sigma$  는 Boltzman 상수이며,  $i$  및  $j$  는 각각의 단열층에 대한 index 를 나타낸다. 일반적으로 진공상태에서는 복사에 의한 열손실이 상대적으로 큰 것으로 알려져 있다. 위 식에서 보듯이 복사 열전달량은 표면 온도의 4승에 비례하므로, 중간 단열층이 많을 수록 복사 손실이 적게 될 수 있음을 예상할 수 있다.

두번째로 고려할 수 있는 열전달 방법은 단열층이나 용기를 고정하기 위해 설치하는 벽면 지지대를 통한 전도에 의한 열전달( $Q_2$ ) 이다. 지지대를 통한 전도 열전달은 다음식과 같이 표현할 수 있다.

$$Q_2 = A_i \frac{k_s}{l_s} (T_i - T_j) \quad (5-8)$$

여기서  $k_s$  는 지지대의 열전도계수이며,  $l_s$  는 지지대의 길이이다.

그 다음으로 고려할 수 있는 열전달 방법은 벽과 벽사이의 진공 공간에 잔류하는 기체를 통한 열전달( $Q_3$ ) 이다. 이 공간에서의 열전달은 저밀도 열전달방법으로 기체의 mean-free path가 열전달하는 고체 표면의 면적에 비해 매우 작다고 가정할 수 없는 경우를 말한다. 이 경우 고체표면 온도와, 이 표면에 접한 기체사이에서는 온도의 jump 가 발생하여 온도의 기울기가 줄어들게 되고, 따라서 열전달량이 감소하게 된다. 이 방법에 의해 전달되는 열량은 다음식들로 부터 계산되어 질 수 있다[19].

$$\Delta T = \frac{2 - \alpha_c}{\alpha_c} \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \frac{\lambda}{Pr} \frac{(T_i - T_j - 2\Delta T)}{l_g} \quad (5-9-1)$$

여기서  $\lambda = 2.27 \times 10^{-5} \frac{T}{p}$

$$Q_3 = k_g A_i \frac{(T_i - T_j - 2\Delta T)}{l_g} \quad (5-9-2)$$

여기서  $\Delta T$ 는 기체와 고체표면사이의 온도 jump이며,  $a_c$  는 accommodation coefficient,  $\gamma$  는 isentropic exponent ( $C_p/C_v$ ),  $Pr$  은 Prandtl number,  $l_g$  는 벽과 벽사이의 거리,  $k_g$  는 저밀도 기체의 열전도 계수를 나타낸다.  $p$  는 압력으로 단위는  $N/m^2$  이며, 이때  $\lambda$  는 mean-free path 로서 단위는  $m$  이다.

마지막으로 고려할 수 있는 열전달 방법은 저온조의 neck 부분을 통하여 외부에서 전도되어 들어오는 침입열( $w_0$ )과, 액체헬륨이 기화되어 neck 부위로 흘러나가면서 저온조 neck로 부터 열을 흡수하는 복잡한 형태의 열유동 방법이다. 열의 평형식을 세우면 식 5-10-1 과 같은 미분방정식으로 표현할 수 있으며, 이 방정식을 그림 5-18 과 같은 경계조건으로 계산하면 식 5-10-2 와 같은 열전달 해를 얻을 수 있다[20].

$$k(T)A_{nek} \frac{dT}{dx} = A_{nek} [k_0 + \alpha(T - T_0)] \frac{dT}{dx} = w_0 + m_t C_p (T - T_0) \quad (5-10-1)$$

$$\frac{l_{nek}}{A_{nek}} = \frac{1}{m_t C_p} \left[ \alpha(T - T_0) + \left( k_0 - w_0 \frac{\alpha}{m_t C_p} \right) \ln \frac{w_0 + m_t C_p (T - T_0)}{w_0} \right] \quad (5-10-2)$$

여기서  $k(T)$  는 온도함수인 열전도계수이며,  $m_t$  는 LHe의 시간 당 손실량,  $A_{nek}$  는 neck 의 벽 단면적,  $l_{nek}$  는 저온조 neck 부분의 높이,  $C_p$  는 헬륨기체의 정압비열,  $\alpha$  는 온도함수인 열전도계수의 온도에 따른 기울기,  $w_0$  는 중간단열층의 연결위치에서 부터 저온조의 neck 를 따라 전도되어 액체헬륨 용기안으로 전달되는 열량이며, 하첨자 zero 는 액체헬륨에 관한 물성치를 나타낸다.

이상과 같이 언급한 열전달 방법을 이용하여, 액체헬륨용기 벽면과 인

접한 단열층사이에서의 열 평형방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_0 = m_t L \quad (5-11-1)$$

$$q_0 + m_t C_p (T_1 - T_0) = q_1 \quad (5-11-2)$$

$$q_0 = Q_{01} + Q_{02} + Q_{03} + u \quad (5-11-3)$$

$$w = w_0 + m_t C_p (T_1 - T_0) \quad (5-11-4)$$

여기서  $L$  은 액체헬륨의 기화 잠열을 나타낸다.

이렇게 각각의 단열층 사이에서 얻어진 열평형 방정식들을 그림 5-18 과같은 저온조에 적용하는 경우, 각층사이에서 세워진 열평형식들을 모아 저온조 전체에 대한 열유동현상을 나타내는 연립방정식을 만들어 계산해야 한다. 그림 5-18 의 경우 정적상태에서 액체헬륨용기와 액체질소용기 혹은 외벽의 온도가 주위 냉매에 의해 결정되므로, 구하고자 하는 미지수가 그만큼 줄어들게 된다. 여기서 구하고자 하는 값들은 implicit 하게 서로 비독립적인 관계를 가지고 있으므로 iteration 에 의한 계산방법을 이용해야 한다. 이와같이 해석적인 방법을 이용하는 열손실 계산은 러시아에서 저온조 설계과정에 사용하는 방법으로서, 저온조의 특성을 예상하는데 매우 유용하게 쓰이고 있다.

#### 다. 열손실 계산을 위한 알고리즘

그림 5-18 에서와 같이 액체헬륨용기 벽과 액체질소용기 벽 사이에 1개의 중간단열층이 있는 경우 다음과 같은 알고리즘에 의해 계산할 수 있다.

- (1) 중간단열층의 온도( $T_{tem}$ )를 양쪽 용기의 중간 온도로 가정하여 초기화 한다.
- (2) 액체헬륨용기 벽 (4K) 과 중간 단열층과의 열 유동량을 계산한다.
  - (2.1)  $Q_0 = Q_{01} + Q_{02} + Q_{03}$  를 식 5-7, 5-8, 5-9-2 를 통해 계산한다.

(2.2)  $w_{01} = 0.001$ ,  $w_{02} = 0.01$  과 같이 한 자리수 차이가 나도록 초기치를 잡아 각각의 초기치에 대한 다음식과 같이 액체헬륨손실량을 계산한다.

$$m_1 = \frac{q_0}{L} = \frac{Q_0 + w_{01}}{L}, \quad m_2 = \frac{q_0}{L} = \frac{Q_0 + w_{02}}{L} \quad (5-12)$$

(2.3) 이렇게 계산된 각각의 값을 식 5-10을 변형한 다음식에 넣어 그 값들의 부호를 조사하여 초기에 잡은  $w_{01}$ ,  $w_{02}$  의 값사이에서 원하는 액체헬륨손실량이 존재 하는지 확인한다. 만일 이 조건을 만족하지 않으면  $w_{01}$ ,  $w_{02}$  의 크기를 다시 조정하여 같은 과정을 반복한다.

$$Res = \frac{1}{m_t C_p} \left[ \alpha(T - T_0) + (k_0 - w_0 \frac{\alpha}{m_t C_p}) \ln \frac{w_0 + m_t C_p (T - T_0)}{w_0} \right] - \frac{l_{nek}}{A_{nek}} \quad (5-13)$$

(2.4) (2.3) 항을 만족하는  $w_{01}, w_{02}$  사이에서 2분법을 사용하여 정확한  $w_0$ ,  $m_t$  값을 찾는다.

(3) 이렇게 얻어진  $T_{tem}$ ,  $q_0$ ,  $m_t$ ,  $w_0$  를 가지고, 중간 단열층과 액체질소용기 벽과의 열전달량을 계산하여 얻어진 열전달량  $q_1$  과의 관계를 비교하여 열전달 평형식을 만족하지 못하는 경우 새로운  $T_{tem}$  을 선택한 후 (1) 번 항부터 다시 반복수행한다.

(3.1)  $Q_1 = Q_{11} + Q_{12} + Q_{13}$  를 식 5-7, 5-8, 5-9-2 를 통해 계산한다.

(3.2)  $w_1$  을 (2.2), (2.3), (2.4) 항의 방법으로 구한다. 단 여기서  $m_t$  는 (2)항에서 얻어진 값으로 고정하여 계산한다. 이는 그림에서 보듯이 증발되는 헬륨량은 양쪽 계산영역에서 같게 작용하기 때문이다. 중간 단열층으로 전달된 총 열량  $q_1$  은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$q_1 = Q_1 + w_1 \quad (5-14)$$

(3.3) 중간단열층에서 열평형방정식을 만족하는지를 조사한다.

$$dq = q_1 - [q_0 + m_i C_p (T_{tem} - T_0)] \quad (5-15)$$

(3.4)  $dq$  가 허용치 이상의 값을 나타내는 경우, 2 분법에 의해 새로운  $T_{tem}$  결정한다. 이 경우  $dq$  의 부호를 조사하여  $T_{tem}$  의 증감을 결정한 후 (1) 항부터 같은 과정을 반복한다.

라. Wide-neck 액체헬륨 저온조의 열손실 계산

초전도코일의 응용분야가 넓어지고 그 용량과 크기가 점차 커짐에 따라 neck 부분이 넓은 액체헬륨 저온조가 많이 사용되고 있다. 이와 같은 저온조는 사용기간이 짧고 간단한 실험용으로는 적합하나 장시간 운전에는 헬륨의 손실량이 많아 부 적합한 경우가 대부분이다. 저온조의 neck 부분이 넓어지면 전도되는 단면적이 커지고, 또한 neck 벽면으로부터 기체화된 헬륨으로의 열전달이 나빠지기 때문이다[18]. 지금까지 제시한 해석방법 알고리즘에 의해 P.C. 용 프로그램을 만든 후, 그림 5-19 와 같이 wide-neck 을 갖는 SMES( Superconducting Magnetic Energy Storage ) 용 저온조에 대한 열해석을 수행하였다. 이 저온조는 한국전력에서 수행한 SMES 코일의 냉각에 사용된 장비로서 러시아에서 제작된 장비이다[19]. 그림에서 보듯이 이 저온조는 중간단열층을 사용하지 않고 액체헬륨용기와 액체질소용기와 외벽으로 구성되어 있다. 저온조의 neck 부분은 코일을 저온조 안에 넣기 위해 충분히 넓은 구조를 가지고 있으며, 이 neck 와 연결된 상단 flange 부분은 상온의 외기와 접해 있다. 이와 같은 구조로 볼때 저온조 neck 을 통한 열 손실은 다른 열전달 방법에 의한 열손실보다 클 것으로 예상할 수 있다.

이 경우에 대하여 표 5-1 및 표 5-2 와 같은 입력자료를 이용하여 계산한 결과 표 5-3 과 같은 열손실 결과를 얻을 수 있었다. 이 경우 중간

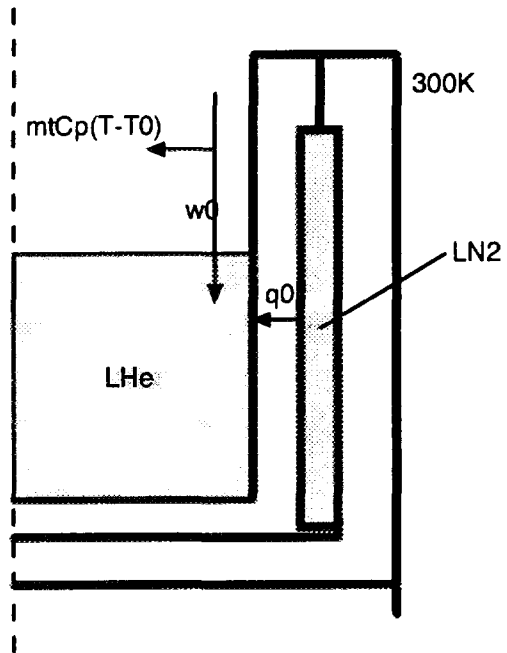


Fig. 5-19 Wide-neck cryostat for 0.5 MJ SMES testing



표 5-1. 0.5MJ SMES 코일 냉각용실험용  
액체헬륨 저온조의 치수

---

재질 :	스테인레스 스틸
LHe vessel 직경 :	640 mm
높이 :	2365 mm
Cryostat outside 직경 :	800 mm
높이 :	2518 mm
LN2 vessel 폭 :	40 mm

---

표 5-2. 계산에 사용된 저온조의 물성 및 치수 데이터[3]

---

LHe latent heat	:	20.6 J/g
Cp	:	6.0 J/g K
LHe area	:	4.14 m <sup>2</sup>
LN2 area	:	4.49 m <sup>2</sup>
black factor	:	0.3
support area/length	:	0.012
He accomodation factor	:	0.6
N2 accomodation factor	:	0.6
Plandtle coefficient	:	0.78
Vacuum gas pressure	:	1.0E-6 N/m <sup>2</sup>
Vacuum heat transfer	:	0.009 W/mK
Vacuum layer thickness	:	0.025 m
neck area	:	0.0045 m <sup>2</sup>
neck length	:	0.5 m

---

표 5-3. 0.5MJ SMES 코일 냉각용 저온조의  
계산된 열유동 양

---

복사 열손실	:	0.25 W
지지물 전도손실	:	0.039 W
저밀도가스층 전도	:	0.0004 W
neck 통한 전도손실	:	3.2 W

---

총손실	:	3.49 W
LHe 손실율	:	4.88 liter/hour

---

단열층이 없으므로 액체헬륨용기와 액체질소용기사이의 열유동과 neck를 통한 열손실량만을 고려하면 된다. 계산된 액체헬륨 손실량은 저온조 제작자가 제공한 기술 사양서에 제시한 값 5 리터/hour 에 근접하고 있다. 계산된 결과를 보면 열손실의 대부분은 저온조 neck 을 통한 전도 열손실임을 알 수 있다. 이와 같이 입구가 큰 구조를 갖는 저온조의 경우, neck 을 통한 열손실을 줄일 수 있는 방법을 찾는 것이 중요한 열 설계항목임을 알 수 있다.

제시된 액체헬륨 손실량은 비교적 큰 값으로 생각되며 이 저온조는 장치에 부착하여 계속 사용하기 위한 목적이라기 보다는, 코일에 대한 특성을 파악하기 위한 실험용 측정장비임을 알 수 있다. 운전 중 액체헬륨의 손실이 계속되어 액체헬륨의 수위가 떨어지는 경우 neck 의 길이가 상대적으로 증가하고, 반경방향으로의 열전달 벽 면적도 감소하게 되어 점차 열손실이 감소하게 되는 것이 일반적인 현상이다[18]. 따라서 해석적 방법을 사용하는 경우 같은 저온조라도 neck 의 길이를 비롯한 여러 입력자료들이 운전 조건이나 저온조 가공조건에 따라 적절히 선택되어야 하며, 많은 운전 경험 및 설계 경험은 정확한 결과 예측에 도움을 줄 것으로 생각할 수 있다. 본 해석방법은 유한요소법과 같이 정확한 해를 구하는 것이 아니라, 비교적 많은 가정을 통해 간단한 해석해를 이용하는 engineering 개념의 해석 방법으로서, 사용하고자 하는 저온조에서 어떠한 열전달 요소가 전체 열손실에 크게 영향을 주는지 확인할 수 있으며, 그 결과를 설계에 직접 반영할 수 있다.

구조변경에 따른 단열효과의 변화를 예상하기위해 표 5-1. 및 5-2. 와 같은 저온조에 그림 5-18 과 같이 중간 단열층을 설치하고, 액체질소용기의 벽을 연장하여 액체헬륨용기에 접합연결 시키는 경우에 대한 열손실을 계산하였다. 그 결과 표 5-4. 에서 보듯이 액체헬륨 손실량은 약 1/5로 줄어 들고 있다. 액체질소용기 벽이 연결된 부분에서부터 시작된 neck 을 통한 열침입은 중간 단열층으로 흐르며, 액체헬륨으로 전달되는 열 침입은 급격히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 볼 때 중간 단열층의 설치와, 외부열을 차단할 수 있는 액체질소용기와 같은 열흡수.층을 액체헬륨용기 neck 에 열적으로 연결 시키는 작업은 저온조

표 5-4. 0.5MJ SMES 코일 냉각용 저온조에서 중간단열층과 액체헬륨용기사이의 계산 열유동 양

중간단열층설치경우 (그림5-18.구조)		$A_{nek}/l_{nek}$ 값을 1/10 감소시키는 경우(그림5-18.구조)
복사 열손실	0.0075 W	0.0086 W
지지물 전도손실	0.058 W	0.061 W
저밀도가스층 전도	0.00035 W	0.00036 W
neck 통한 전도손실	0.62 W	0.036 W
총 손실량	0.69 W	0.11 W
LHe 손실율	0.96 liter/hour	0.15 liter/hour

의 상품성을 높이는데 매우 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다. 물론 이와 같은 작업은 그림 5-19 의 저온조와 같이 간단한 구조에 비해 높은 제작기술과 비용이 요구될 것이다. 저온조 neck 부분으로의 열 손실을 막기 위해  $A_{nek}/l_{nek}$  값을 1/10 로 줄이는 경우 표 5-4 와 같이 액체헬륨 손실량을 줄일 수 있다. 이 경우는 저온조의 입구를 작게하거나, 두께가 얇은 스테인레스 스틸을 사용하거나, neck 부분의 높이를 윗쪽으로 길게 연장시키거나, 혹은 neck 부분을 상부 flange 에 연결하지 않고 중간단열층에 열적 연결시키는 경우에 해당된다고 가정할 수 있다. 물론 이 경우 코일을 저온조 내부로 넣을 수 없거나, 혹은 충분한 강성으로 저온조의 형태를 유지할 수 없거나, 매우 길이가 긴 저온조 형태가 되어 사용하기에 불편하거나, 제작기술이 어렵고 제작비가 많이 드는 문제가 발생할 수 있을 것이다. 초전도코일의 영구사용 목적 저온조의 경우 운전상의 경제성을 고려하여 위에서 언급한 복잡한 형태의 단열기법을 사용하여 설계하는 것이 보통이며, 설치 후 분해 및 재 조립이 어려운 경우도 많다. 지금까지 설명한 해석해를 이용하는 열손실 계산방법은 그 자체로서의 의미 보다는 전자기적 설계 및 기계적 강도설계 그리고 제작기술 수준을 고려하여 최적의 저온조를 설계하는 중요한 수단으로 사용될 수 있을 것이다.

## 마. 결 론

국내의 경우 초전도체에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있으며, 응용에 대한 관심도 매우 높다. 고온초전도체는 물론 저온초전도체를 대규모 이용하는 분야로서 SMES 산업화연구, MRI 용 초전도선재 제조 및 고 균질 자기장의 코일 제조 연구, 고 자기장코일에 대한 연구가 수행되었거나 되고 있으며, 핵융합용 코일과 같은 미래기술 응용에 까지도 관심을 가지고 연구를 수행하고 있다. 그러나 국내 산업체의 경우 극저온장치 및 냉각기술 개발에 대한 역사가 짧고, 초전도체를 산업화하기 위해 필요한 코일 냉각기술 수준이 상대적으로 낮아 산학 협동 연구에 불균형을

이루고 있다. 더욱이 다양한 저온조 특성상 중소기업에 의해 설계 제작이 이루어지고 있으므로, 여건에 맞는 기술 및 설계 방법이 개발되어야 한다. 본 연구에서 제시한 해석해를 이용한 저온조 열손실 계산 방법은 비교적 손쉽게 설계단계에 적용하여 높은 상품성을 갖는 저온조를 설계 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이 방법은 러시아에서 저온조 설계에 많이 사용하는 방법으로 그 효용성은 충분히 가지고 있는 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. Y. Tanaka, "High-Tc Superconducting Wires and Tapes for Electric Applications", The international Workshop on Superconductivity Co-sponsored by ISTEK and MRS - Honolulu, (1992) pp 220-223.
2. Y. Iwasa, Case Studies in Superconducting Magnets, Plenum Press, (1994) pp 256-258.
3. Ken-itch Sato, "Recent Progress of Bismuth-based HTS Tapes and Application", Proceedings of the conference on High Tc Superconductivity - Yongpyung, (1996) pp 14-17.
4. 浦出 昌身 "冷媒 のいらない 超電導 マグネット", J.IEE, Japan, Vol.114, No.12, (1994) pp 817-821.
5. M.N. Wilson, Superconducting Magnet, Clarendon Press Oxford, (1983) pp 200-232.
6. R.H. Bellis and Y.Iwasa, "Quench propagation in high Tc superconductors", Cryogenics, Vol.34, No.2, (1994) pp 129-144.
7. Weon-Ju Kim et al., "Effect of Particle Size Reduction on the Microstructure Evolution and Critical Current Density of Ag/Bi-2223 Tapes", Proceedings of the conference on High Tc Superconductivity - Yongpyung, (1996) pp 214-217.
8. Y. Iwasa, Case Studies in Superconducting Magnets, Plenum Press, (1994) pp 391.
9. F.C. Moon, Superconducting Levitation Applications to Bearings and Magnetic Transportation, John Wiley & Sons, (1994) pp102-133.
10. F.C. Moon, Superconducting Levitation Applications to Bearings and Magnetic Transportation, John Wiley & Sons, (1994) pp33-34.
11. 홍계원 외, 벌크형 초전도체 응용기술개발, KAERI/RR-1685/96, 과학



- 기술처, (1997) pp50-72.
12. M.N. Wilson, Superconducting Magnets, Clarendon Press Oxford, (1983) pp131-133.
  13. A.N.Terentiev and J.P.Harrison, Jpn. J. Appl. Phys. 34, (1995) L294.
  14. A.N.Terentiev et. al, Cryogenics 37, (1997) pp123.
  15. C-J Kim et. al, Supercond. Sci. Technol. 8, (1995) pp652.
  16. S.Foner and B.B.Schwartz, Superconducting Machines and Device, Nato Advanced Study Institutes series, (1974) pp1-85.
  17. Y.Tanaka, "High-Tc Superconducting Wires and Tapes for Electric Applications", International Workshop on superconductivity (ISTEC), (1992) pp220-223.
  18. 増田正美 외, 超傳導에너지 入門, オ-ム 社, (1992) pp59-65.
  19. J.P.Holman, Heat transfer, (1976) pp453-461.
  20. M.N.Wilson, Superconducting Magnets, Clarendon press oxford, (1983) pp257-260.
  21. V.E.Keilin, " Cryostats of a new type for superconducting coils ", Cryogenics, Feb. (1967) pp3-6.
  22. 한국전력공사기술연구원, A study on 0.5MJ-class SMES for stabilizing power system(II), (1994) pp97-107.

<b>NEXT PAGE(S)</b> <b>left BLANK</b>
------------------------------------------

### 제 3 장 결 론

산화물 초전도체의 응용기술 개발을 위해 벌크형 초전도체의 합성 및 응용기술, 선재 제조, 선재 가공 변수 및 해석, 그리고 응용을 위한 저온 조 설계 등에 관하여 연구한 주요 결과는 다음과 같다.

Y-Ba-Cu-O 초전도체의 미세조직에 미치는 제 2 상 물질첨가 효과를 알아 보고자 중량비로 5 %  $\text{CeO}_2$  를 첨가하여 미세조직을 관찰하였다. 첨가된  $\text{CeO}_2$  는 약 930 °C 부근에서 초전도상과 반응하여  $\text{BaCeO}_3$  를 생성하며, 반응의 결과로 211과 CuO가 생성된다.  $\text{CeO}_2$  첨가는 액상 공정후 초전도상에 포획되는 211입자의 미세화에 효과적이다. 초전도상인 123 상이 (L + 211)으로 분해되는 포정반응시 첨가물이 없는 경우는 판상형 211입자가 생성되는 반면,  $\text{CeO}_2$ 를 첨가한 경우에는 침상형 211이 생성된다.  $\text{CeO}_2$  첨가에 의한 211 입자의 형상변화가 포정반응을 포함한 용융공정 후 211 입자미세화에 영향을 준 것으로 판단된다.

산소함량이 결핍되도록 제작한 123 domain에 대하여 자화곡선을 조사한 결과 77 K와 60 K에서 자장이 증가함에 따라 제 2 차 peak가 나타나는 비정상적인 자화특성이 관찰되었다. 비정상자화특성은 77K에서는 약 1 T, 60 K에서는 그 이상의 자장에서 관찰되는데, 이는 산소공공과 자장간의 상호작용에 따른 것으로 판단된다. 이보다 낮은 온도에서는 2 T 의 자장범위까지 비정상자화특성이 관찰되지 않는다. 이는 이 온도에서 flux pinning 기구가 변화하든지, 또는 제 2 차 peak가 나타나는 자장점이 고자장쪽으로 이동했을 가능성이 있다. 이 자화특성을 이용하면 임의의 자장에서 높은 flux pinning force를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

211 입자크기에 미치는 용융공정 전의 123 결정크기의 영향을 Y-Ba-Cu-O 계에서 관찰하였다. 입도가 작은 123을 초기원료로 사용시 미세한 211입자가 액상에서 생성되는 반면, 입도가 큰 123를 사용할 경우 조대한 211 입자가 생성된다. 포정반응 후 집합조직 123에 포획된 211입자크기도 액상에서 생성된 211의 크기와 밀접한 관계를 보인다. 미세한

211 생성은 작은 123 입도에 해당하는 많은 123 계면적에 기인한 것으로 생각되며, 이것이 123의 분해 및 211 생성에 대한 핵생성을 촉진한 것으로 판단된다.

123 입도가 다른 두가지 시료를 사용하여 123의 211과 액상으로의 분해과정을 비교, 관찰하였다. 사용된 123 분말의 입도는 각각 8 마이크론과 4000 마이크론이었다. 두 시편 모두에서 123상의 용융은 시료표면에서 부터 시작하여 내부로 진전되었다. 미세 123분말시료의 경우, 123 결정입계가 123의 주 분해위치로 작용하여 상대적으로 많은 211 입자가 생성되었다. 조대 123 입자를 사용할 경우에는 123 domain 계면, 211/123 계면, 미세균열등의 결합이 123상의 분해위치로 작용하였으며 조대한 211이 생성되었다. 결론적으로, 많은 결합을 포함한 123 분말을 용융공정 Y-계 초전도체의 원료로 사용할 경우 미세한 211을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

용융공정 Y-계에서 211을 미세화시킬 수 있는 새로운 공정을 개발하였다. 123/211 혼합체와 211 미세화 첨가물인  $\text{CeO}_2$ 를 attrition milling으로 분쇄, 혼합하면 다음과 같은 장점을 얻을 수 있다; (1) 123/211 혼합체 내에  $\text{CeO}_2$ 가 균일하게 분포한다, (2) 123 분말을 수십 나노미터 크기로 분쇄하여 용융시 211 핵생성을 촉진한다 (3) 123/211 혼합체의 211을 분쇄되어 그 크기와 수가 제어된다. 이 공정으로 균일한 미세조직과 미세한 211을 얻을 수 있었으며, 임계전류밀도도 향상되었다. 미세 211을 포함한 시료의 경우 77 K 1 T에서  $1.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ , 2 T에서  $0.56 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 갖는 반면, 조대한 211을 포함한 시료의  $J_c$ 는 같은 온도 1, 2 T의 자장에서  $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  and  $1.16 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 이었다.

용융공정으로 제조한  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ 의 Sm211 미세화에 대한 분위기 산소분압( $\text{Po}_2 = 1, 0.2, 0.01, 0.001$ )과 시발물질을 영향에 대해 조사하였다. 첨가물 없이 제조된 Sm계의 Sm211 크기는 대략 수십 마이크론 정도로 조대하며 Sm211크기에 대한 분위기 산소압의 영향은 거의 없다. 용융공정 전에 출발물질인 Sm123/Sm211을 attrition milling으로 분쇄할 경우 용융공정 후 Sm211이 균일하게 분포되며 및 입자크기가 약 1/2 정도로 감소된다. Attrition milling과  $\text{CeO}_2$ 를 병행하여 제조한 분말로

용융공정을 할 경우 약 1-2 마이크론의 미세한 Sm<sub>2</sub>11을 집합조직 Sm<sub>12</sub>3 기지에 분산시킬 수 있었다.

본 연구에서 seed 방법으로 제조된 초전도체를 이용하여 고온 초전도 플라이휠을 제작 및 운전하였다. 3.8 Kg 의 휠을 약 7000 rpm 정도로 진공 중에서 회전시킬 수 있었으며, 그때 계산된 에너지는 약 0.63 Wh 정도였다. 에너지 입출력을 위한 모터의 경우 반경 방향 및 원주 방향으로 구속되어 있으므로 완전한 형태의 에너지 저장장치는 아니며, 다음 연구 단계에서 무접촉 축이음을 통한 저장 효율 향상 및 고속 회전특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

고온 초전도 선재 제조에 대한 연구는 세계적으로 많은 연구그룹에 의해 진행되고 있으나 이를 실제 응용에 적용하기 위해서는 길이가 긴 선재에서 길이에 따른 초전도 성질의 변화가 적은 균일한 선재를 제조할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 선재 제조 공정에 있어 압연, 인발, 분말 충전, 분말 제조, 열처리 등 제반 제조 변수의 최적화에 대해 연구하였으며 선재의 가공 기술 및 선재의 응용 분야에 관한 연구를 수행하였다.

우선 선재 제조를 위한 장치를 설계 및 제작하였으며 초기 분말의 미세화 기술과 최적 조성에 관하여 연구하였다. 이를 통해 임계 전류밀도가 약  $20,000 \text{ A/cm}^2$  인 선재를 제조할 수 있었다. 하소 분말의 분쇄는 선재의 미세구조에서 이차상의 크기를 감소시키고 분포를 균일하게 함으로써 고온상으로의 상전이를 촉진시키며 조대한 이차상 주변에서 texturing이 방해받는 현상을 최소화함으로써 선재의 특성이 향상되었다. 그러나 과도한 분쇄는 상전이를 오히려 방해하여 선재의 전기적 특성에 악영향을 미치므로 분쇄 공정의 적절한 제어가 필요함을 알 수 있었다. 또한 반응성이 우수한 분말을 제조하기 위하여 emulsion drying 방법에 의해 BSCCO 계 초전도체 분말을 합성하였다. 이때의 최적 emulsion을 제조하기 위해 사용된 surfactant와 유기상등에 대한 제조공정 부피비와 시간변화에 따라 분리가 발생하지 않는 실험 제조 조건등의 제반 변수를 확립하였다. 이때 얻어진 분말의 평균분말 크기는  $1\mu\text{m}$  이하의 구형 입자였으며 좁은 입도 분포를 나타내었다. 합성된 분말을 가지고 열처리를 실시한 결과 최적의 하소조건과 소결조건을 정하였으며  $840^\circ\text{C}$  온도에서 50시간

이상 소결함으로써 고온상을 얻을 수 있었다. 이때의 임계온도는 108 K를 나타내었다. 분말 충전에 있어서 정수압 방식의 Billet 장입은 은 튜브 내 분말의 충전 밀도와 초전도 Core의 단면적 분포를 대략 30% 가량 증가시켰으며, 두께 130 $\mu$ m(Core 단면: 45 $\mu$ m), 폭 5.24mm pressing 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 34A,  $J_c$ 는 16,700A/cm<sup>2</sup>(77K, 0T)로 측정되었다. 또한 3회 압연한 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 7.2A,  $J_c$ 는 11,000A/cm<sup>2</sup>(77K, 0T)로 측정되었다.

Powder-in-tube 법의 단점을 해결한 powder-in-powder 법을 개발하였다. PIT 법은 압연방향에 직각인 면의 단면의 두께가 불균일한 단점을 가지며, 분말의 충전시 충전압력을 조절하기 힘들며 합금을 만들기 어렵다. 그러나 분말법을 사용하면 은합금을 분말야금으로 쉽게 만들 수 있을 뿐만 아니라 분말의 충전압력을 쉽게 조절할 수 있으며 폭이 넓은 시료를 쉽게 만들 수 있는 장점이 있다. 분말법을 이용해 제조한 초전도 판재의 경우 가공이 용이하여 산화물에서 비교적 가공이 어려운 H자 모양의 얇은 판을 제조할 수 있었으며 또한 자기 차폐용으로 사용할 수 있는 40x50 mm<sup>2</sup> 크기의 타일을 제조하였다. 초전도체 타일의 자기 차폐 효율은 0.5 gauss에서 약 200으로 측정되었다.

Etching, pressing, annealing 공정을 통한 Ag/BSCCO 접합을 제작한 결과 접합하지 않은 원래의 선재에 비해 임계전류가 80%에 달하는 접합기술을 개발하였다. 초전도 접합의 전기적 특성은 사용 가능한 것으로 평가되나 기계적, 열적 성질에 관한 연구가 필요한 것으로 사료된다. 접합을 위해 은의 선택적인 etching이 필요하며 이는 도료를 시료에 도포함으로써 해결하였다.

임계전류가 크고 안정한 전기 흐름을 가지면서 다루기가 쉬운 고온 초전도 선재를 만들기 위해서 기존 개발된 장선 테이프들을 적층화하여, 선재에 충분한 강성과 원하는 전류를 흘릴 수 있는 단면적을 얻을 수 있도록 하는 열간 적층 접합에 관한 연구를 실시하였다. 액체질소 온도에서 측정 결과 5 cm로 절단해낸 짧은 시편에서는 1.9 A 정도의 임계전류를 흘렸으며, 90 cm의 긴 선재 테이프에서는 약 0.9 A (500 A/cm<sup>2</sup>) 정도의 임계전류를 나타내었다. 본 방법을 이용하여 장선의 적층선재를 열간 접

합한다면 pancake 형태의 고온 초전도 코일을 제조하는데 응용할 수 있을 것이다. 길이가 짧은 초전도 테이프 65장을 적층하였을 경우 통전 전류는 54 A로 측정되었다. 이 방법을 이용하여 총 60 A의 전류를 통전할 수 있는 current lead 시제품을 제작하였다. 본 시제품을 H형의 FRP 속에 적층된 각 선재를 묻어 전기 전도도가 좋은 구리 및 은판을 접합하여 제작하였다.

정밀 초전도 자석은 bore가 충분히 크면서 높은 자기장을 가져야 하며, 자석의 안정도 향상을 위해 영구전류 모드 스위치 및 미소저항 초전도 선재 접합기술을 가져야 하고, 균등한 자기장의 분포를 얻기 위해 자장 해석 기술 및 보정 코일 설계 및 제작기술이 확보되어야 한다. 정밀 초전도 자석을 설계 제조하였으며, 중간 시험을 통해 코일 평가에서는 139 A 외부 전류 공급에 의해 quench 없이 4.01 Tesla에 도달하였다. 자기장의 균질도를 향상시키기 위한 보정 (shim) 코일 설계 및 제작 그리고 안정도 향상을 위한 선재 접합 작업이 진행되었다.

최종 자석 평가시험에서 자기장 deviation은 각 보정 코일의 전류 값이  $z=4.3A$ ,  $z_2=3.7A$ ,  $x=-1.82A$ ,  $y=-0.37A$ 로 보정된 경우  $z$  축을 따라 5 cm 길이에서 10ppm 이하의 균질도를 얻을 수 있었으나,  $z=2.5cm$ ,  $r=1.7cm$  위치에서 최대 30 ppm 정도의 자기장 균질도를 얻었다. 높은 급수 전개항을 갖는 상온 보정 코일로 보정이 가능할 것으로 생각된다. 5 시간정도 자기장을 측정한 결과 거의 자기장의 변화가 없었으며 사양에서 제시한 0.1 ppm/hour의 안정도를 충분히 만족하였다.

PIT 법으로 제조된 다심 장선재를 사용하여 0.1 T의 고온초전도 솔레노이드의 단위 double pancake 코일의 권선 기술을 조사하고자 하였다. 권선 중 초전도선재의 변형을 최소화 하기 위한 방법들이 모색되었으며, 권선 장치를 제작하여 권선작업에 활용하였다.

Bi계 고온 초전도선재의 온도에 따른 임계전류 변화 및 피복재의 비저항 변화를 측정하였다. 저온냉동기로 각각 23 K, 43 K 냉각된 시편의 경우 액체질소 속에서 측정된 각각의 임계전류에 비해 약 7배, 4 배 정도의 증가를 보였다. 피복재 온의 비저항은 80 K 이상에서는 99.99 % 온의 비저항 비 (ratio) 변화와 비슷한 경향을 보였으나, 그 이하에서는 높게

측정되었는데, 이는 열처리과정 중 불순물 침입때문으로 생각된다. 43 K로 냉각된 다심선재에 임계전류의 75%, 즉 9A의 전류를 흘리며 heater로 5.7 W의 인위적인 열적 교란을 준 결과 상전도 영역이 발생하였으나, 교란 제거 후 초전도체로 회복되는 경향을 확인하였으며, 정량적 해석결과 전류의 sharing이 일어난 것으로 예상되었다. 이와 같은 결과는 저온냉동기를 이용하여 20-40 K로 냉각시키는 고온 초전도코일의 경우 높은 자기장을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 안정성 면에서도 충분히 사용 가능할 것으로 생각된다.

용융공정으로 제조된 YBCO 벌크초전도체를 저온 냉동기를 이용하여 액체질소이하의 저온으로 냉각하였다. 부상력은 냉각온도가 낮을수록 높게 측정되었으며, 이력정도는 이와 반대로 냉각온도가 낮을수록 적게 측정되었다. 80 K- 85 K 영역에서 측정된 부상력은 급격히 감소하고 있으며, 이력정도는 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 자기이력곡선으로 어느정도 정량화 할 수 있으므로, 운전조건에 대한 자기이력곡선을 구하고 자기장이 완전히 침투하는 자기장의 영역을 확인하는 것이 베어링 응용에 필요한 설계방법이다.

초전도체-영구자석 부상 시스템에서 진동하는 자석 아래에 있는 초전도 bulk의 damping loss를 측정하였다. 측정결과 부상력이 큰 시편일수록 상대적으로 damping 효과가 적음을 알 수 있었다. ac loss 에너지의 발생기구를 확인한 결과 ac loss는 초전도체뿐만 아니라 자석부분에서도 eddy current loss 형태로 발생하고 있음을 확인하였다. 초전도체의 외부에서 자석을 진동시켜 자기장을 변화시키는 경우, 초전도체에 자기장의 변화가 형성되고 이것에 의해 다시 자석에 eddy current loss가 발생하는 것으로 예상되었다. 따라서 에너지 저장 플라이휠의 에너지 손실을 줄이기 위해서는 자석의 배치, 자기장의 균질성이 매우 중요한 변수임을 알 수 있다.

국내의 경우 초전도체에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있으며, 응용에 대한 관심도 매우 높다. 고온초전도체는 물론 저온초전도체를 대규모 이용하는 분야로서 SMES 산업화연구, MRI 용 초전도선재 제조 및 고 균질 자기장의 코일 제조 연구, 고 자기장코일에 대한 연구가 수행되

있거나 되고 있으며, 핵융합용 코일과 같은 미래기술 응용에 까지도 관심을 가지고 연구를 수행하고 있다. 그러나 국내 산업체의 경우 극저온장치 및 냉각기술 개발에 대한 역사가 짧고, 초전도체를 산업화하기 위해 필요한 코일 냉각기술 수준이 상대적으로 낮아 산학 협동 연구에 불균형을 이루고 있다. 더욱이 다양한 저온조 특성상 중소기업에 의해 설계 제작이 이루어지고 있으므로, 여건에 맞는 기술 및 설계 방법이 개발되어야 한다. 본 연구에서 제시한 해석해를 이용한 저온조 열손실 계산 방법은 비교적 손쉽게 설계단계에 적용하여 높은 상품성을 갖는 저온조를 설계 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이 방법은 러시아에서 저온조 설계에 많이 사용하는 방법으로 그 효용성은 충분히 가지고 있는 것으로 생각된다.



# 부 록

## 부록 1. 위탁과제 요약

### 가. 고온초전도 선재의 제조 및 특성평가

연구기관: 성균관대학교

연구책임자: 주 진 호

연구기간: 1996.7.21 -1997.7.20

고온초전도 재료로는 Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O 등의 재료가 있으나 앞서 언급한 초전도 응용기기에 필요한 선재제조에 필요한 재료로써는 높은 임계전이온도, 화학적 안정성, 제조의 난이도 및 독성등을 감안하여 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O (2223) 재료가 적합하다. 또한 초전도 재료의 임계전류밀도(Jc), 기계적 안정성, 생산성, 재현성 등을 고려할때 Powder-in-tube (PIT)방법이 현재로는 비교적 적합한 제조방법이라 할 수 있다. 그러므로 우수한 초전도 선재의 개발을 위해 본 연구에서는 PIT 방법으로 높은 Jc 값을 갖는 2223 선재를 제조하고 특성을 평가하고자 하였다.

일반적으로 Jc 값은 초전도상의 순도, 결정립의 크기와 모양, 결정립 간의 집합성 및 연결성, 초전도 core와 피복재료 사이의 계면의 균일성 (Sausage 효과), 초전도 core의 밀도 및 두께 등에 영향을 받는다. 초전도상의 순도는 초기 분말입자의 조성, 순도, 크기 및 하소공정 등에 의해 많이 좌우되고, 결정립의 집합성과 연결성등은 소성공정 및 소결공정에 영향을 받는다. 그리고 자장내에서 flux flow나 flux creep으로 인한 특성손실 효과를 낮추기 위해서는 flux pinning center를 만들어 주어야 한다. 이는 초미립 입자를 첨가시켜 주거나 결함 또는 초미립 제 2상의 형성을 유도해 줌으로써 가능하다. 아울러 높은 Jc와 기계적 안정성 그리고 재현성이 우수한 길이가 긴 선재를 만드는 데는 단심보다는 다심 제조공정이 유리하다. 그러므로 2223 초전도 선재의 개발을 위해서는 (1) 순수한 초전도상의 개발, (2) 가공공정 및 열처리과정의 변수 연구, (3) 미세

조직의 적절한 조절, (4) flux pinning 효과의 향상 등이 총체적으로 이루어져야 한다.

본 연구에서는 우수한 2223 초전도 선재 제조를 위해 필요한 하소 공정, 소성가공공정, 소결공정 등의 제조변수가 미세조직 및  $J_c$ 에 미치는 효과와, 피복재료인 Ag가 초전도 결정의 크기 및 집합도에 미치는 효과등을 체계적으로 분석하고자 하였다.

특히 가공공정에 따른 계면의 불균일성을 COV( Coefficient of variation in thicknes), 표준편차, 경도등을 정량적으로 측정하여 그 원인을 밝히고자 하였다. 이를 요약하면 은튜브에 분말을 채우는 방법을 ram법과 CIP( Cold Isostatic Pressing )법으로 한 경우 CIP법으로 제조한 0.2 mm 두께의 초전도선의 경우 COV값이 ram법으로 제조한 경우에 비해 약 27% 낮게 나타났으며, 이는 CIP법으로 제조한 선재에서 sausaging현상이 적게 나타남을 의미한다. 이는 CIP 방법에 의해 제조한 성형체의 충전밀도가 Ram에 의한 방법보다 약 두배정도 더 높고, 성형체 전체에 정수압의 압력이 가해져 충전밀도가 균일하기 때문으로 판단되었다.

또한 공정단계에 따른 계면의 균일성변화를 이해하기 위해 공정단계별 표준편차와 COV 인자를 측정하여 비교하였다. 공정단계에 따른  $\sigma$  (표준편차) 값은 소성변형과정을 과정을 거치는 동안에 0.0233에서 0.0073 mm로 감소하는 것으로 나타났다. 특히 주목해야 할 점은 인발과정에서는 지름이 3.25 에서 1.0 mm로 될 때까지 (15 차례 인발과정을 거침)  $\sigma$  값이 거의 같았으나, 압연과정에서는 두께가 0.720 에서 0.200 mm로 감소할 때까지 (12 차례 압연과정을 거침)  $\sigma$  값이 0.0222에서 0.0073 mm로 약 3배정도 감소하였음이 나타났다.  $\sigma$  값은 계면의 불균일 정도를 나타내므로  $\sigma$  값의 감소는 계면의 편평도(flatness)가 향상되었음을 뜻한다. 그러므로 인발과정에서는 시편의 지름이 감소될수록 계면의 규칙도 또는 편평도가 거의 변하지 않았으나, 압연과정에서는 두께가 감소될수록 계면의 규칙도 또는 편평도가 오히려 증가되었음을 알 수 있었다. 인발과정은 다이를 통해 2축 압축응력이 작용하고, 이에 수직인 방향으로 인장응력이 작용되어 압연과정에서보다 상대적으로 더 큰 최대전단응력이 만들어진

다. 이로 인해 인발과정에서는 초전도심의 유동성이 압연과정에서보다 더 높을 것이다. 높은 마찰력과 분말의 유동성은 이중재료에서 국부적으로 불균일한 변형을 야기할수 있으며 이로 인해 피복재료와 초전도심사이 계면의 규칙도는 감소하게 되어 평균두께에 대한 편차는 상대적으로 커진 것으로 사려된다.

인발공정에서 시편의 지름이 3.25에서 1.0 mm로 감소함에 따라 COV 인자는 0.0125에서 0.0511로 증가하고, 이후의 연속되는 압연공정에서 두께가 0.2 mm로 감소됨에 따라 COV 인자는 0.0857로 증가되었다. 이는 시편이 변형됨에 따라 계면의 규칙도는 향상되었으나, 평균두께가 상대적으로 급격히 감소하였기 때문이다. Sausage 효과에 의한 임계전류밀도의 감소정도는 초전도심의 평균두께에 대한 위치에 따른 두께의 변화정도에 관계되므로, 지름과 두께가 감소함에 따라 임계전류밀도를 감소시키는 Sausage의 영향은 커진다고 할 수 있다.

#### 나. Bi-Sr-Ca-Cu Oxide 초전도체들의 열역학적 안정성 및 상평형에 관한 연구

연구기관: 한국과학기술원

연구책임자: 안 병 태

연구기간: 1993.7.21 -1994.7.20

Michel등이 보고한 Bi-Sr-Cu-O 초전도체와 Maeda등에 의해 보고된 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도체는  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ 의 일반식으로 표시되며  $n=1$  일 때 임계온도 20K 의  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x(2201)$ ,  $n=2$  일 때 임계온도 85K 의  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x(2212)$ ,  $n=3$  일 때 임계온도 110K 의  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x(2223)$  세 개의 상으로 구분된다. 이 중 2212상과 2223 상은 높은 임계온도 및 판상입자가 갖는 뛰어난 입자 배향성으로 인해 초전도 선재 제조에 유리하다. 따라서 2212상 및 2223 상의 상평형에 관

한 연구는 매우 중요하다.

이 Bi계 초전도체를 제조하는 방법은 여러 가지 있으나 전체조성을 2223로 하여 제조하면 대부분 방법에서 2212가 상당량 생성되고 소량의 2223와 불순물상들이 형성된다. 가장 높은 임계온도를 갖는 2223의 제조가 쉽지 않으며 따라서 2223 단일상을 만들려는 많은 연구가 수행되어져 왔고 몇 가지 효율적인 방법이 소개되었다. 그러나 2223 상의 형성기구는 아직까지 명확하지 않다. 따라서 본 연구에서는 2223를 제조할 때 2223보다 먼저 형성되어 2223의 제조에 방해가 되는 2212를 oxygen coulometric titration 방법을 사용하여 주위의 산소분압이 변화함에 따른 상 안정성에 대하여 연구하였다. 또한 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 존재하는 중간화합물을 이용한 제조방법이 2212의 생성을 억제하고 2223를 생성하는데 도움이 되는지 알아보았다.

Bi-Sr-Ca-Cu-O계에서 산소분압을 변화시키면 산소분압이 평형을 이루는 곳에서의 반응은 invariant reaction에 해당한다. 산소분압에 따른 적정화된 산소량의 곡선으로 부터 invariant reaction을 분석하여 반응에 참여하는 상을 확인하여 반응식을 구하게 된다. 시료와 YSZ의 온도를 각각 독립적으로 조절하였으며 potentiometer를 사용하여 산소의 titration을 조절하였다. Working electrode에 negative DC bias를 걸어주면 반응용기내에서 YSZ를 통해 산소가 빠져나간다. 원소의 수가 늘어나면 반응에 참가하는 상을 확인하는 일이 좀 더 어렵고 복잡해지나 기본적인 원리는 같다. 우선하여 Bi계의 저온상인 2212의 산소압력에 따른 안정성을 조사하였다. 그 결과 일정한 온도에서 특정한 산소압력( $2.1 \times 10^{-3}$  atm  $O_2$ )에 이르면 2212는 액상으로 분해됨을 알 수 있었다. 이 한계압력은 온도에 따라 변화하였다.

2223는 850°C 1atm 공기중이나 산소분위기에서는 생성되지 않으며, 산소분압이 낮은 데서 2212의 액상이 형성되면서 쉽게 2223가 형성되었다. 따라서 2212가 먼저 형성되고 난 후에 2223가 형성되어 순수한 2223 상의 제조가 어렵다. 그러나 본 상평형 분석결과, 전체조성을 2223로 혼합하여 저온 저압에서 소결하면, 2212상의 형성을 피하면서 순수한 2223 상을 제조할 수 있음을 보여주고 있다.

2212는 단결정 성장이 가능하나 2223는 아직까지 단결정 성장이 불가능하며 본 연구결과 온도와 산소분압을 조절하면 2223의 단결정 성장이 가능함을 알 수 있다. 이 연구결과를 melt growth 방법에 적용하면 매우 유용하리라 판단된다.

중간화합물을 이용한 시편을 제조하기 위해서 저온상인 2212가 먼저 만들어지는 것을 방지할 목적으로 기 발표된  $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$  의 quaternary phase diagram 안의 화합물들을 이용하여 2212는 포함하지 않고 2223만을 포함하는 평면을 만드는 아래와 같은 두 가지 화합물 조합을 찾아내었다. 첫 번째는  $\text{Bi}_2\text{SrO}_4 + \text{SrCaCuO}_3 + \text{CaCu}_2\text{O}_3$ 이며 두 번째는  $\text{Bi}_2\text{SrO}_4 + \text{Sr}_2\text{CuO}_3 + \text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 이다. 중간상을 이용한 2223상 제조에 대한 본 연구결과로부터, 2223상 형성이 고온 저압에서 가능할 것 같으며, 초기 중간상들의 산소 활동도를 낮추기 위하여 중간상들이 우선 낮은 산소 분압에서 존재하는 상들이어야 한다. 이를 위해서 산소분압이 낮은 영역에서 존재하는 중간상에 관해 연구가 필요한 것으로 사료된다.

다. Tape casting을 이용한 초전도판재 제조 및 일방향 성장 기술 개발

연구기관: 한국과학기술원

연구책임자: 노 광 수

연구기간: 1994.7.21 -1995.7.20

산화물 고온초전도체는 전기, 의료, 교통등 산업전반에 걸쳐 넓은 응용 가능성을 가지고 있으며 이의 실용화를 위해서는 자석의 형태로 제조되어야 한다. 따라서 고온초전도체의 대규모 응용에 있어서 고온초전도체를 코일형태로 가공하여야 한다. 그러나 선재를 포함하는 벌크 초전도체의 경우 가공성이 나쁘다는 점과 낮은 임계전류밀도가 실용화를 가로막는 큰 장애가 되도 있다. 벌크초전도체의 보편적인 제조공정인 소결 중에

결정입자들을 배열하는 것이 어렵고 또 입계에서 비전도성인 제 2상 등의 제거가 어렵다는 점들이 양질의 벌크초전도체 제조의 문제점으로 지적되고 있다.

최근 소위 melt growth, QMG(Quenched Melt Growth) 등의 용융공정들에 의해 낮은 임계전류밀도의 문제가 해결되었으며 높은 값들이 보고되고 있다. 현재까지의 벌크초전도체에 대한 연구결과들을 종합해보면 공정중에 용융 또는 부분 용융과정을 거친 초전도체의 성질이 우수한 것으로 보이며, 따라서 국내외를 막론하고 벌크 초전도체의 연구는 이러한 용융법에 집중되고 있다. 또한 대면적 시료를 만드는 공정 또한 중요하다. 따라서 본 연구는 대면적 시료 제조에 적합한 tape casting 기술을 개발하고 이 방법으로 제조한 시료를 앞서 개발한 일방향 성장법을 적용하는 것을 목표로 하고 있다.

Tape casting에 적절한 slurry를 제조하기 위해서 초전도분말과 binder의 혼합비율을 바꾸었으며, slurry의 점도를 낮추기 위해 IPA(iso-propyl alcohol)를 첨가하였다. Slurry제조를 위해서 세라믹볼의 량, ball mill의 회전속도, 그리고 제조된 slurry의 degassing이 중요하며 이 중에서 degassing은 green tape의 품질에 큰 영향을 미치고 tape casting의 성공여부에 크게 좌우된다. 제조된 slurry를 tape caster를 이용하여 poly-ethylene 비닐위에 tape casting하였다. 제조된 tape를 변형이 되지 않도록 주의하여 건조시켰다. 제조된 green tape의 두께를 증가시키기 위해 tape를 적층한 후 2000 psi의 압력으로 80℃에서 적층하였다. Binder를 포함한 tape를 소성하면 급격한 수축에 의해 깨어지기 때문에 온도를 서서히 올리거나 바인더를 충분히 날린 후에 소성했다.

Y123시료의 일방향입자성장은 분말을 성형하여 제조한 pellet을 가지고 적절한 실험조건을 확립하여 실행하였다. Pellet시료의 경우 hot zone의 온도를 1150℃로 하여 일방향응고 시킨 시료에서  $10^4 \text{ A/cm}^2$  이상의 높은 임계전류밀도가 구해졌다. 그러나 Tape casting한 시료를 적층한 후 이를 일방향응고 시킨 시료의 경우 hot zone의 온도를 1150℃로 하여 일방향응고 시킨 시료에서  $J_c$ 가  $350 \text{ A/cm}^2$  로 낮게 측정되었다. hot zone의 온도를 1175℃, 1215℃로 높여서 일방향응고시킨 경우 tape cast한

를 제외하고는 해석적으로 구해지는 경우가 없다. 이 연구에서는 우선 해안테나의 근접자기장은 DC의 경우조차도 매우 단순한 기하학적 형태인 원형안테나를 제작하여 그 근접자기장을 측정하고 분석하였다. 기장을 고려하지 않는다는 큰 장점을 지닌다. 정상 도체와 초전도 물체로 이루어진 그 반응을 측정하는 방식을 개발하여 사용하였는데 이 센서는 전자기장 측정센서로는 압전소자의 기본공명을 플라스몬트모메타로써 로공 응용이 있을 수 있는지 조사하였다. 전자기장의 축전성분이 정상적인 도체코일과 어떻게 다르며 이에 어떤 세효율이 엄청나게 달라질 수 있다. 이 연구에서는 초전도코일 주위의 근접도성분과 축전성분이 복잡하게 혼합되어 있으며 두 성분의 분포에 따라를라즈마 장치나 NMR등에서 사용되는 안테나는 근접자기장에는 유

연구기간: 1995.7.21 - 1996.7.20

연구책임자: 이 준 철

연구기관: 한국과학기술원

라. 고온초전도체 코일의 근접자기장 연구

백하거나 소결온도등의 온도변수를 변화시켜야 한 것으로 나타났다. 100% 고온상을 얻을 수 없었으며 향후 보다 나은 양질의 분말을 선상의 양이 증가하는 것으로 나타났다. 분 실험에서 적용한 소결온도에서 전이온도에서 저항의 감소가 큰 것으로 보아 소결온도가 높을수록 고온 110K에서 저항의 감소가 관찰되었다. 소결온도가 높은 경우에 고온상의 초전도전이가 완전하게 일어나지 않고 Bi-2223고온상의 전이온도인 Bi초전도 분말을 tape cast 한 시료를 800°C, 815°C에서 소결한 경우 대한 연구가 필요하다.

은 온도에서 좋은 전기적 성질을 나타내는 이유는 분명치 않으며 이에 시료에서도 Jc가 측정 한계값 이상으로 측정되었다. tape cast한 시료가 높



석적인 분석이 가능한 평행판 축전기 형태의 안테나를 사용해 공명신호의 전기장 세기 의존성, 그리고 전기장 방향과 분극방향 사이각에 대한 의존성을 정량적으로 측정하였다. 이 새로운 측정방식에 대한 정량적 분석을 바탕으로 근접전기장의 생성에 대표적으로 쓰이는 원형안테나의 근접장을 조사하였다. 원형안테나는 일반적인 금속코일과 초전도코일 모두를 사용하여 제작하고 그 두 가지 경우의 근접장을 비교하였으며 결과를 이론적으로 설명하였다.

가변축전기의 위치와 방향을 조절해서 원형안테나의 가장 먼 부분에서의 축전기에 의한 전기장의 영향이 실험오차인 약 3%보다 작게 하였다. 원형안테나 근처의 전기장은 유도성분이 축전성분의 일부와 상쇄되어 축전성분만 남아있다. 코일 내부에서의 축전성분은 원형안테나를 따라 분포하는 순전하를 수반하며 이 순전하는 외부전기장과 같은 주파수로 그 밀도가 진동한다. 무한히 긴 직선도선의 경우에는 도선을 따라 선형적으로 변화하는 순전하의 분포가 도선 내부에 일정한 전기장을 형성함이 알려져 있다. 원형안테나의 경우에는 정확한 해가 없으므로 무한도선의 경우와 유사하게 원을 따라 각도에 비례해 선형적으로 증가 또는 감소하는 순전하의 분포가 도선 내부에 일정한 전기장을 형성할 수 있는지 검토해볼 가치가 있을 것이다. 이러한 가정에 입각해서 선형적으로 변화하는 전하들에 의한 Coulomb 전기장을 단순히 적분하는 방법으로 축전전기장을 구해본 결과 선형적인 전하의 변화가 원형코일의 내부에 상당히 균일한 전기장을 형성함을 보여주고 있다. 순전하의 선형적 분포는 도선에 수직인 성분이 각도에 비례해 증가하는 것으로부터 실험적인 사실과 이론과 잘 이치하고 있다. 초전도코일의 경우에도 차이가 없었으므로 이 축전성분은 DC의 경우와 같이 옴의 법칙에 의해 존재하는 순전하의 분포에 의한 것이 아니다.

본 연구 결과 원형안테나 및 더 복잡한 형태로 산업에 응용되는 안테나의 근접전기장을 조사하여 효율이 더 높은 안테나 디자인에 응용할 수 있다.

#### 마. 고온초전도체의 자기차폐 효과 측정

연구기관: 한국과학기술원

연구책임자: 이 순 칠

연구기간: 1994.7.21 -1995.7.20

고온초전도체의 응용으로 그 실용가능성이 가장 높은 것 중의 하나가 자기차폐이다. 초전도 소자 같은 미세소자와는 달리 국부적인 결함이 있거나 다결정이어도 상관이 없으며 강전이 흐르는 상황도 아니기 때문이다. 자기차폐는 자기장이 존재하지 않는 공간을 창출하는 경우나 자기장을 일정공간에 구속시키려는 경우 모두에 사용될 수 있다. 자기차폐는 DC자기장의 차폐와 AC 자기장의 차폐 두 가지를 생각할 수 있는데 전자의 경우는 SQUID 등으로 미약한 자기장을 측정할 때, 후자의 경우는 자기장 regulation에 사용될 수 있다.

전자석의 자기장을 안정시키는데는 주로 두 가지 방법이 사용되고 있다. 하나는 current regulation 방법이고 다른 하나는 field regulation 방법이다. 전자의 방법은 자석에 공급되는 최종전류를 감지해서 전원에 feedback하는 방법이고 후자의 방법은 자석의 자기장을 NMR탐침을 사용해서 감지한 후 주파수로 변환된 자기장의 변화를 전류통제에 사용한다. 자기장을 안정시킬 수 있는 또 다른 방안으로 초전도물질의 AC자기장 차폐효과를 사용할 수 있다. 초전도 고리나 튜브는 그 안의 자기장을 일정하게 유지하려는 성질이 있으므로 이 성질을 이용하여 수동 field regulation 소자를 만들 수 있다. 이렇게 초전도체를 이용한 field regulator소자를 기존의 regulation 방법에 추가로 사용한다면 자기장의 시간적 안정성은 몇 단위 높아질 수 있다. 그러므로 전자석과 초전도 자기차폐소자의 결합으로 초전도자석과 전자석의 장점을 모두 갖춘 즉 시간적 안정성이 뛰어나고 자장변화가 용이한 저렴한 자석을 제작할 수 있다.

본 연구에서는 DC자기장의 차폐와 AC 자기장의 차폐의 효과 모두를

측정하였다. 전자의 경우는 주파수와 외부 자기장의 크기의 함수로 판형 시료의 차폐효율을 측정하였다. 후자의 경우에는 튜브형 시료의 축에 평행하게 DC 자기장이 걸리고 이에 추가로 AC 자기장이 더해졌을 때 시료의 내부에서 측정되는 AC 자기장 성분을 측정하였다. 두 경우 모두 DC ~ 1KHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

약 50 $\mu$ m 두께의 판형시료의 경우 자기장의 세기가 증가함에 따라 차폐효율이 감소하여 지자기장의 크기인 0.5 gauss 정도에서는 100 Hz에서 98.2%, 1KHz에서는 99.7% 가량의 자기장이 차폐된다.

튜브형시료의 경우 자기차폐 효과는 1kHz에서가 100 Hz보다 더 높다. 이 시료의 경우에는 주파수가 10Hz에서 1KHz로 증가함에 따라 외부 정자기장의 크기에 상관없이 차폐효과가 증가하였다.

시료가 zero field cooling된 경우 차폐효과가 약 120 gauss정도에서 거의 사라지며 field cooling된 경우에는 약 1KHz에서 사라졌다. field cooling의 경우와 zero field cooling 모두 AC자기장 차폐효과는 자기장의 세기가 증가함에 따라 증가하며 이는 critical state model의 예상과 잘 일치한다. 이 모델에 따르면 이종초전도체는 Hc1과 Hc2사이의 외부자기장에서 완전전도체와 같이 행동한다. 따라서 시료가 field cooling된 경우에는 각 fluxon 주위를 축으로 돌고있는 국부 와류외에는 전혀 초전도전류가 흐르지 않는다. 시료가 냉각된 후의 어떠한 자기장 변화도 튜브의 구멍안에서는 자기장 변화에 의해 유도된 전류에 의해 상쇄되며 이러한 현상은 이 유도전류가 시료 전체에 확산될 때까지 계속된다. 그러므로 두께가 충분히 두껍다면 어떤 AC 자기장도 차폐될 수 있다. 그러나 시료가 zero field cooling된 경우에는 장의 변화를 차폐하는 한계전류가 튜브 시료의 바깥면에만 흐른다. 외부 자기장이 낮아 전류가 시료의 바깥면에만 제한될 정도라면 이 경우에도 거의 모든 AC 자기장이 차폐될 수 있다. 그러나 자기장의 세기가 증가해 시료 전체에 한계전류가 흐르게 하는 정도가 되면 AC자기장의 일부만이 상쇄된다. 초전도튜브를 전자석의 자기안정화소자로 쓰는 경우에는 field cooling을 하는 응용이므로 이러한 특성은 매우 바람직한 것이다. 이런 자기안정화소자는 외부자기장이 HC2가 될 때까지 유효하게 작동할 것이므로 현재까지 개발된 고온초전도체로

보통 약 10 Kgauss까지 생성하는 전자석에 사용될 수 있다. DC 차폐의 경우에는 두께에 대한 차폐효율 의존성이 더 연구되어야 하며 AC 자기장 차폐실험결과에 의하면 field cooling에서의 차폐효율이 좋으므로 자기안정화 소자로서 활용될 수 있다.

#### 바. 일방향성장을 이용한 초전도 전류도입선 제조 기술 개발

연구기관: 한국과학기술원

연구책임자: 노 광 수

연구기간: 1994.7.21 -1995.7.20

산화물 고온초전도체는 전기, 의료, 교통등 산업전반에 걸쳐 넓은 응용 가능성을 가지고 있으며 이의 실용화를 위해서는 자석의 형태로 제조되어야 한다. 따라서 고온초전도체의 대규모 응용에 있어서 고온초전도체를 코일형태로 가공하여야 한다. 그러나 선재를 포함하는 벌크 초전도체의 경우 가공성이 나쁘다는 점과 낮은 임계전류밀도가 실용화를 가로막는 큰 장애가 되도 있다. 벌크초전도체의 보편적인 제조공정인 소결 중에 결정입자들을 배열하는 것이 어렵고 또 입계에서 비전도성인 제 2상 등의 제거가 어렵다는 점들이 양질의 벌크초전도체 제조의 문제점으로 지적되고 있다.

최근 소위 melt growth, QMG(Quenched Melt Growth) 등의 용융공정들에 의해 낮은 임계전류밀도의 문제가 해결되었으며 높은 값들이 보고되고 있다. 현재까지의 벌크초전도체에 대한 연구결과들을 종합해보면 공정중에 용융 또는 부분 용융과정을 거친 초전도체의 성질이 우수한 것으로 보이며, 따라서 국내외를 막론하고 벌크 초전도체의 연구는 이러한 용융법에 집중되고 있다. 따라서 본 연구는 용융법 중의 하나인 일방향응고법을 주축으로 해서 실용화가 가능한 초전도 선재의 제조를 최종 목표로 하여 짧은 시료, 코일형태 시료 및 대면적 시료의 일방향 응고에 대해

연구하였다.

대면적 장선의 시료 제작을 위해서 시료를 가열하는 노가 이동 가능하며 시료를 회전시킴으로써 보다 균질한 조건에서 일방향 성장시킬 수 있는 장치를 제작하였다. 시료내의 기공률 감소 및 방향성 증대를 위해서 시료 pulling 속도를 0.00083 mm/h로 매우 느리게 설계하였다.

YBaCuO초전도체를 일방향시키기 위해 균질하게 제조된  $Y_2BaCuO_5$ , BaCuO<sub>2</sub> 분말 및 CuO 원료분말을 혼합한 후 slurry로 만들어 압출성형한 후 약 5cm 길이로 잘라서 사용하였다. 공정변수로는 hot zone의 온도 및 시료 pulling속도와 열처리 schedule을 변화시켰다. 일방향 성장시킨 시료와 고온에서 소결시킨 시료 모두 임계온도가 90 - 92K로 높게 측정되었다. 그러나 고온소결한 시료에서는  $J_c$ 가 200 - 450 A/cm<sup>2</sup>로 낮게 측정된 반면 일방향성장시킨 시료에서는 수 천 A/cm<sup>2</sup>의 높은  $J_c$ 가 측정되었으며 보유한 장비의 최대전류값( 45 A )이상으로  $J_c$ 는 > 5700 A/cm<sup>2</sup> 이었다.

직선형태의 시료에서 얻은 실험조건을 바탕으로 코일모양의 시료를 제작하고자 1cm 직경의 코일을 제조하였다. 이를 앞에서의 일방향성장 조건과 같은 상태에서 열처리를 행하였다. 열처리중 코일 turn사이에 서로 융착되는 것을 방지하고자 코일 표면에 211 입자를 도포하였다. 211 입자의 도포는 211분말을 에탄올 용액에 분산시킨 후 123 시료를 dipping하여 표면에 211분말이 얇게 도포되도록 하였다. 실험결과 코일의 turn간에 서로 융착되지 않도록 도포한 211막이 역할을 하지 못해 코일의 turn간에 서로 융착되어 코일 형태를 유지하지 못하였다. 제조한 시료의 임계온도는 88 - 93K로 비교적 높게 측정되었으나  $J_c$ 는 50 - 350 A/cm<sup>2</sup>로 고온 소결한 시료에 비해서도 낮게 측정되었다. 미세구조 관찰결과 시료에 기공이 다수 존재하며 또한 코일의 turn간에 서로 융착되어 일방향성장이 불완전하게 일어나 낮은 임계전류밀도를 나타낸 것으로 사료된다.

대면적시편을 일방향성장시키는 경우 생성된 액상의 양이 상대적으로 많고 액상의 점도가 상대적으로 낮아 시료를 일방향성장 시키기 어렵다. 그러나 211층을 추가하여 제조한 시료에서는 211상의 첨가로 인해 액상의 점도가 증가하게 되어 시료의 액상을 유지시켜 주게되기 때문에 대면적의 시료를 일방향성장 시킬 수 있었다. 시료의 제조는 pulling속도를

1.45 mm/h로 고정시키고 hot zone의 온도를 변화시켜 제조하였다. 시료의 임계온도는 91.5 - 92.5K로 상당히 높았으나 임계전류밀도는 5 - 280 A/cm<sup>2</sup>로 작은 시료를 일방향 성장시킨 경우 뿐 아니라 고온 소결한 시료 및 코일 형태의 시료에 비해서도 낮았다. 미세조직 관찰 결과 입자의 결정성 및 화학적 조성의 균일도는 뛰어났으나 시료 내부에 많은 기공이 존재하고 다결정으로 성장하여 입계가 상당 수 존재하였다.

#### 사. 화학증착법을 이용한 고온초전도체 선재 개발

연구기관: 전북대학교

연구책임자: 신 형 식

연구기간: 1993.7.21 - 1994.7.20

획기적인 에너지 혁명으로 평가받고 있는 고온초전도 선재 개발이 부분적이거나 성공적으로 보고되고 있으며 보다 나은 응용기술 및 가공기술의 개발이 요구되고 있다. 초전도 선재는 전기저장, 송전선 및 초전도 자석 등에 응용하는 연구가 진행되고 있는데, 선재화하는 방법은 크게 고상법, 액상법 및 기상법이 있다. 그러나 이와같은 방법으로 제조되는 선재들은 수 천 A/cm<sup>2</sup>의 낮은 임계전류밀도(Jc)를 보이고 있어 선재로의 응용에 문제가 되고 있다. 고온초전도 박막은 90K 이상의 임계온도(Tc) 및 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup> 이상의 Jc를 갖는 우수한 초전도 특성을 보이고 있으며 이는 실용화에 매우 근접한 값으로 bulk 초전도체를 이용한 선재화 방법에 비해 실용적으로 유리하다. 또한 자기장에 대한 전기적 특성 저하가 상대적으로 적어 고자장하에서 사용할 때 절대적으로 유리하다.

초전도 선재를 제조하기 위해 YBaCuO초전도체와 화학적으로 안정한 금속 Ag plate위에 YBaCuO초전도 박막을 제조하여야 하며, 이를 위한 전 단계로서 buffer layer의 제조조건을 확립하는 연구를 수행하였다. 또한 초전도 박막을 제조하는 기술이 놀랄만큼 발전하여 Si반도체등의 전

자산업에 응용하려 하지만 기판(Si)과 초전도 박막 간의 상호 반응으로 인해 어려움이 있다. 이러한 어려움을 극복하기 위해서는 박막의 증착온도를 낮추거나 기판과 초전도박막 사이에 화학적 완충층(chemical buffer)를 제조하여야 한다. 본 연구에서는 선재제조와 전자소자 분야에 YBaCuO고온초전도 박막을 응용하기 위한 전 단계로 Si기판 위에 YSZ buffer layer를 제조하여 그 특성을 조사하고 최적의 증착조건을 확립하고자 한다.

Si(111)기판위에 전체압력 4 torr, Y의량을 10 ~ 15%로 유지하면서 기판의 가열온도를 바꾸어 가며 YSZ박막을 증착시켰다. 700℃ 보다 낮은 온도에서는 YSZ결정이 생성되지 않았으며, 700℃에서는 (111)과 (002)면의 입자가 생성되었으며, 750℃에서는 (002)면만이 형성되었다. 그러나 이보다 높은 온도인 800℃에서 증착한 박막은 (111), (002), (021)등 여러 결정학적 방위를 random하게 나타내었다. 주사전자현미경 관찰결과 750℃에서 증착된 YSZ 박막은 입자가 a-축 및 c-축 방향으로 잘 배열된 배향성을 갖는다. 이는 매우 중요한 결과로 YSZ 층의 방향성이 후에 증착시킬 YBaCuO박막의 성질을 좌우하게 된다. 증착시 원료내의 Y량을 증가시키면 YSZ의 (111)면이 증가하고 Yttria(400)면의 강도가 증가한다. 이는 Y량 증가에 따라 Yttria가 증착됨을 의미한다. 본 실험조건에서 원료내에 Y량이 10 ~ 15%일 때 YSZ 결정의 c축이 기판에 수직인 배향성이 뛰어난 YSZ박막을 만들 수 있었다. 반응시간에 따른 YSZ박막의 성장을 조사한 결과 초기에는 (111)면을 갖는 입자 및 yttria 입자가 관찰되나 증착이 진행됨에 따라 (002)면이 선택적으로 자람을 관찰되었다. YSZ막의 성장속도는 0.02  $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 측정되었다. 이는 매우 흥미로운 결과로 지속적인 연구가 필요하다.

압연을 통해 제조한 Ag tape에 앞에서 Si(111)기판위에 YSZ박막을 증착시킨 것과 동일한 조건에서 YSZ박막을 증착시킨 결과 결정학적 방위가 (111)면과 (002)면이 함께 나타났으며 막이 시료 표면에 균일하게 형성되었다.

YBaCuO초전도 박막의 제조를 위해 전체 반응관 압력을 4torr로, 기판 온도를 700℃, 산소분압을 0.0126 torr로 유지하고 기판으로는

LaAlO<sub>3</sub>(100), MgO(100), SrTiO<sub>3</sub>(100), YSZ(100) 단결정을 사용하였다. 임계온도는 사용한 기판의 종류에 관계없이 87 ~ 87.3K로 거의 일정하였다. 같은 조건을 유지하고 Si(111) 기판위에 YSZ층을 증착시킨 기판을 사용한 경우에는 동일 증착조건임에도 불구하고 박막에 기공이 많았으며 또한 T<sub>c,onset</sub>은 90K로 높았음에도 불구하고 저항이 0으로 되는 임계온도는 액체질소비등점(77K)이상에서는 나타나지 않았다.

본 실험을 통해 c축 배향성을 갖는 YSZ buffer layer 및 YBaCuO 초전도 박막을 CVD 방법을 사용해 성공적으로 제조하였다.

#### 아. 플라이휠 구동시스템 연구

연구기관: 충북대학교

연구책임자: 최재호

연구기간: 1996.7.21-1997.7.20

본 연구에서는 초전도 플라이휠 에너지저장시스템을 위한 간접변환기를 설계하였다. 3상교류전력을 기계적인 에너지로 저장하고 이를 다시 계통라인에 공급하였으며 시스템을 구성하는 변환기와 모터, 플라이휠의 동작을 시뮬레이션을 통해 증명하였다.

변환기는 전압형 컨버터와 인버터를 사용하였는데 컨버터는 직류측이 일정전압을 유지하면서 입력측전류를 제어하여 전압형 컨버터가 계통라인의 무효전력과 유효전력을 동시에 보상하도록 구상하였고 3상 인버터를 구성하여 모터의 고속드라이브를 실시하였다.

초전도체를 이용하여 부상한 플라이휠을 고속으로 회전시키기 위해 두 가지 형태의모터를 제작하여 실험하였다. 유도모터를 사용하여 플라이휠을 구동시켰으며 유도회로의 기본적인 회로와 변압기를 통해 유도모터의 정상상태 모델을 유도하였고 회전좌표변환을 사용하여 유도모터의 과도상태 등가모델을 구하였으며 V/F일정 제어하여 시뮬레이션을 통해 동작을 확인하였다.



유도모터는 LEROY SOMER사의 LS80L모터를 사용하였다. 시뮬레이션은 PSIM을 사용하였는데 TIME이 너무 길경우에 SPICE PROBE를 사용파형을 디스플레이하기 때문에 데이터가 변형될 수 있는데 이러한 경우 TIME 간격을줄이거나 디스플레이 톨을 다른 종류를 사용하여 나타내야 한다.

본 연구에서는 계통라인으로부터 변환기를 통해 3상교류전압을 직류전압으로 변환하고 이를 3상 인버터를 VVVF변환기로 동작시켜 모터에 V/F제어를 함으로써 모터를 통해 기계적인 에너지로 변환하여 플라이휠에 회전운동에너지로 저장하고 이를 위의 역순으로 계통에 공급하도록 하였다. 플라이휠에 저장된 기계적인 에너지는 모터를 통해 전기적인 에너지로 변환되고 이것은 직류전력으로 나타나며 전압형 컨버터는 이렇게 발생된 전력을 계통라인에 순시적으로 무효, 유효전력보상을 함으로써 계통의 신뢰도를 향상시키게 된다.

초전도플라이휠은 에너지저장시스템으로서 발전전망은 매우 밝은 것으로 보고 있으며 본 연구에서 시뮬레이션을 통해 입증된 각각의 변환기 및 제어회로를 제작하여 계통과 연계 동작시키고 이를 바탕으로 대용량 초전도 플라이휠 에너지 저장시스템으로 확장하는 것이 앞으로의 과제이다.

자. 초전도 자기베어링을 이용한 플라이휠 에너지 저장장치의 최적 설계

연구기관: 아주대학교

연구책임자: 이수훈

연구기간: 1995.7.21-1997.7.20

초전도 자기베어링을 이용한 에너지 저장장치의 설계, 개발에서 가장 중요시 해야 할점은 에너지저장의 효율을 높이고 플라이휠 회전시 시스

템의 안정화를 꾀하는 일이었다.

이번 연구에서는 첫째, 일정응력을 받는 플라이휠의 형상을 설계함으로써 평면 형상의 플라이휠보다 적은 응력을 받으면서 고속으로 회전시켜 에너지 저장용량을 늘릴수 있음을 보였다. 둘째, 에너지 손실의 주된 원인인 진동의 영향을 알아보기 위해 Normal Mode Analysis와 System Dynamics Analysis를 수행하였다. 마지막으로 에너지 저장 및 방출시 작용하는 토크에 대한 시스템의 안정성을 연구하여 적정 토크량을 결정하였다. 이 연구를 통해 좀 더 효율적이고 안정화된 에너지 저장시스템을 구축할 수 있었다. 연구결과 얻어진 내용은 다음과 같다.

- 1) 일정한 응력을 받는 플라이휠의 형상으로 설계함으로써 평면 플라이휠보다 작용응력을 감소시켰고 에너지 저장용량을 늘릴 수 있었다.
- 2) 실험을 통한 진동 특성 측정과 유한요소법을 이용한 해석적 방법에 의한 결과 사이에 약 1.7~15.1%의 오차를 보여 유한요소해석의 타당성을 검증하였다.
- 3) 플라이휠 에너지 저장장치의 시스템 동력학 해석결과, 작동영역 안에서 에너지 저장장치가 공진의 영향을 받지 않을 것으로 예상된다.
- 4) Assumed-mode method와 Lagrange's equation을 이용한 플라이휠에 작용하는 토크에 대한 FES의 안정성을 검증한 결과, 본 논문에서 설계한 FES는  $-50 \sim 50(N \cdot m)$ 의 작용 토크에 대해 안정하였다.
- 5) 전기에너지 변환시 시스템 안정성과 관련된 플라이휠에 작용하는 토크의 양을 결정함으로써 에너지 손실량을 줄일 수 있다.

차. 초전도 특성 측정용 저온조 제작 연구

연구기관: 홍익대학교

연구책임자: 장호명

연구기간: 1994.7.21-1997.7.20

저온조를 냉각하기 위한 냉각방식을 결정하기 위해 액체 냉각 방식,

기체 냉각 방식 및 냉동기 직냉식 등 3가지의 냉각방식의 특징 및 장단점 등을 검토하고, 이 중 기체냉각 방식의 채택 여부를 알아보기 위하여 초전도 자석 및 선재의 열적 안정성 연구를 수행하였다. 기체냉각 방식의 저온조에서도 초전도 복합재의 안정성은 충분하다고 판단되어 20 K에서 헬륨 기체로 냉각되는 저온조를 설계하게 되었다. 요구되는 실험용 시편의 크기 등을 고려하여 열부하를 계산하고 이를 충족시킬 냉동기를 선정하였다. 주어진 냉동기의 크기를 고려하여 저온조의 상세 설계를 수행하였다. 제시된 상세 설계도면은 가공 조립되어 실제 고온 초전도체 자석의 특성 시험에 직접 활용될 수 있다.

#### 카. YBCO 초전도체 단결정 성장 연구

연구기관: 선문대학교

연구책임자: 이호용

연구기간: 1994.7.21-1995.7.20

$Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  소결체를 공기 분위기와 산소 분위기에서 각각 용융하였을 때, 산소가스가 발생하였고 발생한 산소는 용융체 내에 많은 기공들을 만들었다. 용융후 느린 냉각 공정 중에 액상이 기공을 채워 액상주머니를 만들었고 액상주머니는 211 입자들을 포함하지 않는 123, 즉 211 free region 으로 변하였다. 공기 분위기에서보다 산소 분위기에서 123 상이 용융될 때 더 많은 산소가 발생되었기 때문에 산소 분위기에서 용융된 시편에서 더 많은 기공들과 211 free region 이 관찰되었다.

결과적으로 123 상의 용융 중에 발생한 산소는 YBaCuO 초전도체 내부에 기공들과 211 free region을 생성시켰다. 산소발생량은 123 상의 산소함량에 비례하고 산소함량은 열처리 분위기의 산소분압에 영향을 받기 때문에 용융공정된 YBaCuO 초전도체의 미세조직은 용융공정 중의 분위기에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

$Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  와 (99) $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$  - (1) $CeO_2$  조성의 소결체들을

여섯가지의 다른 분위기 조건에서 각각 용융공정하였다.  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  조성의 경우에는 123 상의 분율이 높아 발생하는 산소의 양이 많았기 때문에 기공과 211 free region 의 생성이 억제되지 않아서 모든 시편들에서 기공과 211 free region이 관찰되었다.  $(99)Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x - (1)CeO_2$  조성의 경우에는 모든 시편들에서  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  조성에 비하여 적은 211 free region과 잔류기공이 관찰되었다. 용융공정 중에 분위기를 일정하게 유지시키지 않고 분위기를 바꾸어 주었을 때 보다 우수한 용융공정 조직을 얻을 수 있다.

본 연구에서 용융공정 중 기공과 211 free region 의 생성원인을 규명하였고 또한 기공과 211 free region 생성을 억제하는 방법도 개발하였다. 본 연구에서 개발된 분위기 변화를 이용하여 기공과 211 free region 생성을 억제하는 방법은 211 분포가 균일하고 잔류기공을 포함하지 않는 우수한 용융공정 조직을 얻을 수 있게 해 줄 뿐만 아니라 실제 YBaCuO 초전도체 용융공정에도 쉽게 적용할 수 있다는 장점이 있다.

#### 타. 일방향성장법을 이용한 초전도자석 제조 기술 개발

연구기관: 한국과학기술원

연구책임자: 염도준

연구기간: 1993. 7. 21-1994. 7.20

고온초전도체는 액체질소온도에서 초전도현상을 나타낸다. 초전도체의 여러 가지 특성중에서 실용적으로 가장 중요한 것은 열손실 없이 전류를  $1\text{ cm}^2$  당 수 십만 암페어 이상 흘릴 수 있는 성질이다. 따라서 고온초전도체를 이용하면 액체질소를 사용하면서 테슬라 이상의 고자기장을 발생시키는 전자석을 만들 수 있다. 이러한 강력한 전자석은 여러 가지 중요한 용도로 사용될 수 있는데, 예를 들면 대형전자석은 핵융합로, 자기부상열차, 에너지저장장치, 핵자기공명을 이용한 인체내부 단층촬영 등에 활용되고, 소형전자석은 소형동력발생기, 고전력 mm파 발생기, 광

스위치등에 활용될 수 있다. 이러한 고온초전도 전자석을 만들기 위하여 고온초전도 물질을 결정방향이 잘 정돈된 도선형태로 만들어야 한다. 현재까지 이러한 고온초전도 선재를 만들기 위해 전세계적으로 다양한 노력이 있어왔으나, 아직까지 성공적인 결과를 얻지 못한 상태이다. 본 연구에서는 이러한 노력의 하나로 새로운 개념의 소형전자석 제조를 위한 기초를 마련하는 것을 목표로 하였다.

YBCO 초전도체의 특성은 단결정의 경우에는 77K에서  $10^6/\text{cm}^2$  이상의 높은  $J_c$ 를 가지며 또한 높은 자장하에서도 높은 전기적 특성을 나타낸다. 그러나 다결정 시료의 경우에는 결정입계에서 전기적, 자기적 성질의 저하를 가져와 수 백 암페어의 낮은 전기적 특성을 나타낸다. 한편 YBCO초전도체를 단결정 MgO(100), SrTiO<sub>3</sub>(100), LaAlO<sub>3</sub>(100) 단결정 위에 epitaxial성장 시키는 경우에는 입계가 존재함에도 불구하고 높은 전기적, 자기적 특성을 유지한다. 이는 epitaxial하게 성장한 입자가 결정학적으로 잘배열되어 입계가 low angle boundary를 이루어 특성의 저하가 적기 때문이다.

본 연구에서는 MgO 단결정 기판에 YBCO초전도 박막을 sputtering 법을 이용하여 증착시킨 결과 기판과 방위관계를 유지하며 성장하는 epitaxial성장을 보여주었다. 또한 MgO 단결정 기판위에 SrTiO<sub>3</sub> 막을 성장시킨 결과에서도 epitaxial성장을 관찰하였다. 따라서 MgO 단결정을 20면을 갖도록 잘 연마한 원통위에 저항없이 전류를 흘릴 수 있는 전도체인 YBCO초전도 박막과 절연체인 MgO 또는 SrTiO<sub>3</sub> 막을 교대로 하여 연속적인 방법으로 증착시키면 소형이면서 자기장이 높은 소형전자석을 제조할 수 있음을 보여주었다. 이를 바탕으로 향후 MgO또는 SrTiO<sub>3</sub> 단결정의 연마면사이의 각도에 따른 입계형성 및 전기적, 자기적 성질의 변화에 대해 연구가 필요하다. 전류인입선은 은을 증착하여 제조할 수 있다.

또한 전자석의 전류인입선등으로 사용할 수 있는 BSCCO초전도체의 방향성장에 대해 연구한 결과 77K이상에서 초전도 특성을 나타내는 BSCCO 초전도 rod를 제조하였다. 이를 초전도전류인입선에 적합한가 평가하기 위해서는 열전도도 및 전류밀도의 자장의존성 등에 관한 연구가

필요하다.

## 부록 2. 특허요약

가. 화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도박막과 그 제조방법 및 장치

대한민국특허 63335호

특허기관: 한국원자력연구소

본 발명은 양자간섭계등에 사용되는  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도박막과 화학증착법에 의한 제조방법 및 그 제조장치에 관한 것이다. 본 발명에서  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  박막제조에 필요한 제반 핵심변수를 조절하여 양질의  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  박막을 화학증착법을 사용하여 제조하는 방법 및 그 장치에 관한 것이다.

1. Y(thd), Ba(thd), Cu(thd)를 원료로 사용하여 0.5 -100 torr 감압하에서 화학증착법을 이용하여 제조함을 특징으로 하는 “화학증착법에 의한 고온초전도 박막”.
2. Y(thd), Ba(thd), Cu(thd) 원료의 가열온도를 각각 110-150°C, 240-270°C, 110-150°C로 하고, 산소와 Ar 또는 불활성기체의 비( $\text{O}_2/(\text{Ar or inert gas})$ )를 0.5 - 5, 모재온도 650 - 900°C 반응관의 압력을 0.5 -100 torr, 냉각속도 100 - 1°C/min 또는 냉각 후 400-600°C로 산소분위기 열처리를 통해 제조함을 특징으로 하는 “화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도 박막의 제조방법”.
3. Y, Ba 및 Cu의 원료를 장입한 가지관에 독립적으로 히타를 설치하고 그 옆에 밸브 및 후로우메타를 경유한 산소와 아르곤으로 반응관에 운반하고 이를 히타, 진공조절밸브 및 진공펌프를 경유 배출구에 연결시키고 반응관내에 노즐과 온도센서, 기판 및 기판홀더를 설치한 것을 특징으로 하는 “화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도 박막의 제조장치”.
4. 제 2항에 있어서 원료가열부분과 모재 가열부 사이에 원료증기가 응축되지 않도록 원료가열부분과 모재가열부 사이를 245 - 350°C 온도범위로

가열함을 특징으로하는 “화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도 박막의 제조방법”.

4. 제 3항에 있어 원료증기가 모재에 도달하기 전에  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 또는 이들 상호간의 화합물로 증착되는 것을 최소화하기 위하여 노즐을 설치함을 특징으로 하는 “화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도 박막의 제조장치”.

6. 제 2항에 있어서, 결정학적 면이 (001)면이 지배적인 박막을 성장시키는 방법 및 (001)/(100)면의 혼합비를 조절함을 특징으로하는 “화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도 박막의 제조방법”.

7. 제 1항에 있어서  $\text{CuO}$  및  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 의 제2상이 혼재된 박막을 특징으로하는 “화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  고온초전도 박막”.

나. 금속키레이크 화합물을 사용한 화학증착법을 이용한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x = 0 - 0.25$ ) 고온초전도박막과 그 제조방법 및 장치

대한민국특허 91422호

특허기관: 한국원자력연구소

화학증착법을 이용하여  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  박막을 제조하는 종래의 방법은 산소를 산화가스로 사용하고 낮은 기판온도에서 임계전류밀도가 맞고 또한 epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체 박막을 얻지 못했다. 종래법의 결점은 첫째 기판과 노즐사이의 온도분포가 노즐로부터 기판쪽으로 온도가 증가하여 기판부의 온도가 최고온도로 되어 기판의 온도가 낮은 경우 원료가 통과하는 부분의 온도도 함께 낮아져 원료의 열적활성도가 낮고 둘째, 산소의 분압을 조절하는 범위가 좁아 산소분압과 기판온도 사이에 관계에 대한 조건이 확립되어 있지 않다.

본 발명에서는 히타의 온도분포를 조절하고 산소분압을 조절하여 양질의



박막을 제조하는 실시예를 제시하여 아래사항에 대한 청구범위를 획득하였다.

1. 금속키레이트 화합물을 사용한 화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체의 합성시 기판과 노즐사이의 온도분포를 기판과 노즐사이에서 최고 온도를 갖는 분포를 갖게함으로써 원료가 기판에 도달하기 전 높은 온도영역(기판보다  $100^\circ\text{C}$  이상 높은 온도)을 지나오기 때문에 Y(yhd), Ba(thd), Cu(thd)등의 원료가 충분히 분해될 수 있도록 하게하며 또한 원료의 열적활성도를 높여 기판과 노즐사이에서 최고온도를 갖는 분포를 갖게 함으로써  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체박막을 제조함을 특징으로하는 “금속키레이트화합물을 사용한 화학증착법을 이용한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체의 합성방법”

2. 제 1항에 있어서, 그 방법을 사용하여 플라즈마 발생장치 또는 레이저발생장치를 이용하지 않고서도  $750^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도( $550^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ ) 범위에서  $T_{c,0}$ 가 77K이상인  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체박막을 제조함을 특징으로하는 “금속키레이트화합물을 사용한 화학증착법을 이용한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체의 합성방법”

3. 제 1항에 있어서, 그 조건하에서  $\text{MgO}(100)$ ,  $\text{SrTiO}_3(100)$ ,  $\text{LaAlO}_3(100)$ ,  $\text{YSZ}(100)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ , poly-crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 기판에  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체박막을 제조함을 특징으로하는 “금속키레이트화합물을 사용한 화학증착법을 이용한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  초전도체의 합성방법”

다. 분말법을 이용하여 제조한 은-고온초전도 복합재 및 그 제조방법

US patent 5,429,791  
일본특허출원 150210-1994

본 발명은 초전도복합선재를 제조하는 종래의 방법에서 사용하는 은 튜브를 사용하지 않고 은분말을 사용함을 특징으로하는 새로운 은-초전도복합재 및 이를 제조하는 방법에 대해 실시예를 넓은 면적을 갖는 은-초전도복합재 제조에 유리하고 은-초전도복합체를 연속적으로 제조할 수 있음을 보여줌으로써 아래사항에 대한 청구범위를 획득하였다.

1. 아래의 공정에 의해 제조된 은-초전도분말 복합재; 공기중에서  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ( or  $SrO$  ),  $CaCO_3$  (or  $CaO$  ),  $CuO$ 를 이용하여  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_8$  초전도상과 제2상들의 혼합분말을 제조한다. 제조한 분말을 pellet형태로 만든다. pellet을 은분말로 싸서 은-초전도 복합 pellet을 제조한다. 은 분말의 결합력을 높이기 위해 열처리를 한후 이를 인발, 압출, 압연을 통해 사용하기 적합한 형태로 가공하는 방법.

2. 아래의 공정에 의해 제조된 은-초전도 복합재; 공기중에서  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ( or  $SrO$  ),  $CaCO_3$  (or  $CaO$  ),  $CuO$ 를 이용하여  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_8$  초전도상과 제2상들의 혼합분말을 제조한다. 제조한 분말을 pellet형태로 만든다. pellet을 은분말로 싸서 은-초전도 복합 pellet을 제조한다. 은 분말의 결합력을 높이기 위해 열처리를 한후 이를 인발, 압출, 압연을 통해 사용하기 적합한 형태로 가공하여 이를 중간열처리와 최종열처리를 통해 초전도성을 갖는 최종 은-초전도복합재를 얻는 방법

라. 고온초전도체를 이용한 무접촉베어링과 축회전 구동장치

YBCO 고온초전도체를 액체질소에 담궈 냉각시키고, 초전도체의 부상력을 이용해 축을 부상시킨다. 축의 양쪽에는 지지용 자석을 넣고, 중앙에는 회전 구동용 자석을 넣었다. 4개의 코일을 감고, 각각의 코일은 2개의 선을 사용하여 감는다. 즉 전류의 방향에 의해 각 코일의 N S 극을 조절할 수 있도록 하였다. Function generator를 이용해 마주보는 코일의 자기장이 같게 되도록 switching 하여 축을 회전시킨다. Function generator 의 진동수에 따라 회전수가 증가한다. 실시예로서 약 75000 rpm 정도의 회전수를 무 접촉 상태에서 얻을 수 있었다.

마. 파우더 인 튜브 방법에서 초기 분말의 충전압력을 이용한 고온 초전도선재의 제조 방법

대한민국특허 96231호

특허기관: 한국원자력연구소

파우더 인 튜브 방법으로 Bi 계 초전도 선재를 만드는 경우 초기에 분말을 튜브에 장진하게 된다. 이 때 주로 진동을 주면서 분말을 장진하게 되는데 본 발명에서는 초기의 분말을 튜브에 장진할 때 press를 이용하여 가압 장진하였다.  $1000\text{Kg/cm}^2$  의 가압상태에서 충전된 시편의 경우 같은 열처리 조건에서 우수한 임계전류 값을 나타내었으며, 열처리 시간이 단축되는 것을 관찰하였다. 가압된 분말에 의해 선재 밀도가 높아지고, 내부에 형성될 수 있는 pore를 감소 시킨 결과로 생각된다.

바. 내화분말의 충전압력을 이용한 고온초전도 장선 테이프의 열간 적층 집합 방법

특허 출원 94-11021호

특허기관: 한국원자력연구소

1-10 m 급 장선재를 두께 방향으로 열간 적층 접합 시키는 발명이다. 현재 제조되는 초전도 선재는 폭이 2-3 mm, 두께가 0.1-0.2 mm 정도로 단면적이 적어 선재의 임계전류가 작다. 본 발명에서는 이와 같은 선재를 폭 방향으로 적층 접합시켜 대 규모의 전류를 흐르도록 하였다. 원하는 선재의 수 만큼 초전도선재를 임시로 적층한 후 세로판테이프로 감싼다. 이렇게 임시 적층된 선재를 내화분말로 가득찬 분말용기 속에 넣고 외부에서 압력을 가하면 분말 속에 있는 적층 선재는 정수압을 받게 되어 선재간의 접촉 압력을 높이게 된다. 이 후 분말용기를 가열로에 넣어 600°C에서 5 시간 열처리 하여 선재를 열간 적층 시켰다. 이 후 PIT 법의 마지막 press 및 열처리를 수행한다.

사. 벌크형 고온초전도체를 이용한 무 접촉 감쇄기

특허 출원 94-24515호

특허기관: 한국원자력연구소

벌크형 고온초전도체는 damping 의 성질을 가지고 있다. 이와 같은 damping 을 이용하는 무 접촉 감쇄기가 본 발명의 내용이다. 진동하는 대상물에 자석을 부착하고, 이 자석 밑에 고온초전도체를 위치시켜 진동체의 감쇄시키고자 하였다. 다른 감쇄기와는 달리 무 접촉으로 감쇄를 얻을 수 있으므로 소규모 감쇄기로 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

아. 열적-기계적 공정을 이용한 고온 초전도선재의 가공방법

특허 출원 76765호

특허기관: 한국원자력연구소

이 공정은 초전도-은 복합선재를 가느다란 선재로 가공할 수 있을 뿐만 아니라, 열정-기계적 공정에 의하여 초전도 입자들이 일방향으로 배열하기 때문에 고임계전류밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 금속은 이 초전도체를 둘러 쌓고 있으므로 외부의 충격으로부터 초전도체가 보호되며 초전도체가 수용할 수 있는 임계전류이상으로 전류가 흐를 시에도 피복된 금속매질이 초과전류를 흡수할 수 있으므로 발생가능한 사고에 대한 안전성을 확보할 수 있다. 초전도선재는 초전도체의 응용분야중 대용량분야인 전력저장, 송전과 초전도자석을 이용한 핵자기공명 단층 촬영기, 자기부상열차에 사용된다.

Bi계 초전도체의 원료분말을 알루미늄이나 도가니에서 소결후 분쇄하여 실린더형 은관에 장입하고 스웨징으로 외경을 줄인 후 인발과정을 반복하여 냉간압연공정으로 테이프형 선재로 가공, 공기중에서 열처리한 후 냉간가압하는 열처리를 3-5회 실시하여 BiPbSrCaCuO-Ag 복합초전도선재를 제조함을 특징으로 하는 “열적-기계적공정을 이용한 고온 초전도선재의 가공방법”

### 부록 3. 발표논문

## 1 국외전문학술지

1. Ho Jin. Lee, Woo Gon. Kim, Gye Won Hong, Young Ho Kang, In Soon Chang and Dong Yeon.Won, "Characteristics of Magnet Vibration above the High-Tc Superconductors", J. Mat. Sci. Lett.,11, 1562-1565 (1992)
2. Chan Joong Kim, Suk Joong L. Kang and Dong Yeon Won, "Compact Swelling in  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  During the Formation of High Tc Superconducting Phase", J. Am. Ceram. Soc., 75(3) 570-74 (1992)
3. Chan Joong Kim, Hong Chul Moon, Ki Baik Kim, Sang Chul Kwon, Dong Soo Suhr, In Suk Suh and Dong Yeon Won, "Metal Oxide( $\text{MeO} = \text{CdO}, \text{CeO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{UO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ ) addition in  $\text{YBaCuO}$  prepared by Partial Melt Processing", J. Materials Science Letters, 11, 831-834 (1992)
4. Kyung Hwa Yoo, Jong Chul Park and Hee Gyoung Lee, "Angular Dependence of Magnetoresistance and Critical Current Density in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Thin Films", Solid State Communications, 83(9) 695-699 (1992)
5. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Sang Chul Kwon, In Soon Chang, and Dong Yeon Won, "Phase Transition Induced by Addition of  $\text{CeO}_2$  in  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ ", J. Mat. Sci. Lett., 11, 346-348 (1992)
6. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, Dong Yeon Won, Byoung Hwan Kim and Chun Taik Kim, Hong Chul Moon and Dong Soo Suhr, "Microstructure, Microhardness, and Superconductivity of  $\text{CeO}_2$  added Y-Ba-Cu-O Superconductors", J. Materials. Research, 7(9) 2349-2354 (1992)
7. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Dong Yeon Won, "Oxygen Diffusion Paths and Microcrack Formation in the Textured 1-2-3 Regions of Partial-melted Y-Ba-Cu-O Oxide", Materials Letters, 14(5,6) 268-273 (1992)
8. Hee Gyoung Lee, Soon Dong Park, Suk Woo Yang, Hyung Shik Shin and Dong Yeon Won, "Preparation of  $\text{YBaCuO}$  Film on a  $\text{MgO}$  Substrate by Chemical Vapor Deposition at  $650^\circ\text{C}$ ", Jpn. J. Appl. Phys., 31(2B) L157-159 (1992)
9. Hee Gyoung Lee, Soon Dong Park, Chan Joong Kim, Gye Won Hong, In Soon Chang, "Preparation of Superconducting  $\text{YbBaCuO}$  and  $\text{YBaCuO}$  Films by Chemical Vapor Deposition at  $650^\circ\text{C}$ ", Applied Superconductivity, 1(3-6) 807-814 (1993)
10. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, In Soon Chang, and Dong Yeon Won, Hong Chul Moon, Dong Soo Suhr, "The Effect of  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$  Addition on Microstructure and Formation of Microcracks in the Partially Melted Y-Ba-Cu-O Oxides", J. Materials Research, 8(4) 699-704 (1993)
11. Dong Yeon Won and Hee Gyoung Lee, "Current Status on the Superconductivity Research in Korea", Applied Superconductivity, 1(3-6) 191-197 (1993)
12. Chan Joong Kim, P. J. McGinn, "Anomalous magnetization and oxygen diffusion in the

- melt-textured Y-Ba-Cu-O domain with/without BaCeO<sub>3</sub> addition", *Physica C* 222, 177-183 (1994)
13. Gye Won Hong, Sun Chil Kwon, Dong Yeon Won, Young Joo Ko, Sun Chil Lee, "Alternating Magnetic Field Shielding of YBCO tubes in Static Field", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(7A) 3889-3891 (1994)
  14. Chan Joong Kim, S. H. Lai, P. J. McGinn, "Morphology of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and segregation of second phase particles in melt-textured Y-Ba-Cu Oxides with/without BaCeO<sub>3</sub> addition", *Materials Letts.*, 19, 185-191 (1994)
  15. Hee Gyoung Lee, Dae-Ho Rim, Myong Yeop Song, Jong Hyun Park, Dong Yeon Won and Gye Won Hong, "Effects of Melt Composition on the Growth Behavior of 211 Particles in Y-Ba-Cu-O system", *J. Am. Cer. Soc.*, 77(8) 2223-2225 (1994)
  16. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, Dong Yeon Won, "Dissolution of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> through the Peritectic reaction rim formed at the front of growing YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> crystal", *Mater. Letts.*, 20, 283-287, (1994)
  17. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, "Influence of Grain Size of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> on the particle size of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> after the peritectic reaction", *Materials Letts.*, 21, 9-14 (1994)
  18. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Dong Yeon Won, Gye Won Hong, "Entrapment of Ba-Cu-O Liquid Phase during Growth of a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Domain", *Physica C* 228, 351-358, 1994
  19. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Dong Yeon Won, Hong-Chul Moon, Dong Soo Shur, S.H. Lai, P. J. McGinn, "Formation of BaCeO<sub>3</sub> and its influence on microstructure of sintered/melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides with CeO<sub>2</sub> Addition", *J. Mat. Res.*, 9(8) 1994, 1952-1960
  20. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, "Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> morphology in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides with PtO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O/CeO<sub>2</sub> additions", *Physica C* 232 163-173 (1994)
  21. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, "(001) MgO single crystal as a reaction barrier material for melt processing of Y-Ba-Cu-O superconductor", *Super. Sci. Technol.* 7, 812-816 (1994)
  22. Chan Joong Kim, P. J. McGinn, "Magnetization of Oxygen Deficient Y-Ba-Cu-O domain prepared by Melt-texture Processing", *J. Mat. Sci. Lett.*, 13(1994) 1703-1705
  23. Hee Gyoung Lee, Jong Hyun Park and Jin Tae Song, "Effect of Melt Chemistry and Platinum Doping in the Refinement of Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>y</sub> Particles for the system Y-Ba-Cu-O", *J. Am. Cer. Soc.*, 78(7) 1980-82(1995)
  24. Hee Gyoung Lee, Sang Chul Kwon, Sun Chil Kwon, Gye Won Hong, Jong Jin Kim, Myoung Yeoup song, "Crushing and Recovery of Platelet Grains During thermomechanical treatment in Ag/Bi-2223 Composite", *Physica C* 250(1995)101-106
  25. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, "Decomposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> During



26. Hee Gyoung Lee, Gye Won Hong, Jong Jin Kim, Myoung Youp Song, "Role of silver on phase formation and texture development in Ag/BSCCO composite", presented at the 94MRS Fall meeting, Nov. 26 - Dec. 2th, 1994, Boston, U. S. A., Materials Letters 23(1995) 65-68
27. Hee Gyoung Lee Yang Hong Jung, Gye Won Hong, Jong Jin Kim, Myoung Youp Song, "The Growth Mechanism of a La-doped  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  Crystal prepared by a Melt Process", J. Phys. D: Appl. Phys., 28(1995) 2104-2107
28. Hee Gyoung Lee and Gye Won Hong, Jong Jin Kim, Myoung Youp Song, "A study of joining Ag/BSCCO superconducting tapes", Physica C 242 (1995) 81-84.
29. Myoung Youp Song, Dae Ho Lim, Dong Yeon Won, Gye Won Hong and Hee Gyoung Lee, "The Effects of  $SnO_2$  addition on the Growth of  $Y_2BaCuO_5$  and  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  phase in the Y-Ba-Cu-O system.", Supercond. Sci. Technol. 8, 20-24 (1995)
30. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hee Gyoung Lee, Gye Won Hong, "Origin of  $Y_2BaCuO$  free region in melt textured Y-Ba-Cu-O oxides", J. of Materials Research 10(9) 2235-2240 (1995)
31. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai Woong Park, Gye Won Hong, "Growth shape of melt-textured Y-Ba-Cu-O crystal", J of Crystal growth, 156(1995) 398-403
32. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai Woong Park, Gye Won Hong, "Preparation and critical current density of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductor containing fine  $Y_2BaCuO_5$  inclusions", Japanese Journal of Applied Physics, 34, part 2, No.6A(1995) L671-674
33. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai Woong Park, Gye Won Hong, "New Method of producing fine  $Y_2BaCuO_5$  in the melt textured Y-Ba-Cu-O system; attrition milling of  $YBa_2Cu_3O_y$ / $Y_2BaCuO_5$  powder and  $CeO_2$  addition prior to melting", Superconductor Sci. Technol. 8(1995) 652-659
34. Hee Gyoung Lee, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, Kyu Won Lee, Yong Il Kim, Chang Soo Kim, Jong Jin Kim, Myoung Youp Song, "Preparation of a melt-processed La123 bulk superconductor with finely dispersed Y211 particle", Physica C 246(1995) 73-77
35. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai Woong Park, Gye Won Hong, "Control of  $Y_2BaCuO_5$  morphology in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides with  $PtO_2.H_2O$  addition", Physica C 250(1995) 153-162
36. Sang Chul Kwon, Hee Gyoung Lee, Byung Tae Ahn and Soo Woo-Nam, "A formation mechanism of Bi-2223 by mixing intermediate compounds in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system", Supercond. Sci. Tech. 7(1995) 552-557
37. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, Ho Yong Lee, "Nonuniform distribution of second phase particles in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide with metal oxide( $CeO_2$ ,  $SnO_2$ , and  $ZrO_2$ ) addition", J. of Materials Research, 10(7) 1605-1610(1995)
38. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Il-Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Microstructure of the

domain boundary and the effect of excess CuO in the melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides", *Physica C* 255(1995) 95-104

39. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai-Woong Park, Tae-Hyun Sung, Il-Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Microstructure of the Melt Textured Y-Ba-Cu-O Oxides with CeO<sub>2</sub> Addition and the Formation Mechanism of the Ba-Cu-O Platelet Structure", *Superconductor Sci. Technology* 9 (1996) 76-87
40. Hee Gyoung Lee, Il Hyun Kuk, Gye-Won Hong, Eon-A Kim, Kwang Soo No, Wilfried Goldacker, "Filament to Filament joining of multifilamentary Ag/Bi-2223 Superconducting tapes", *Physica C* 259(1996) 69-74,
41. N. Vandewalle, M. Ausloos, N. Mineur, R. Cloots, Gye-Won Hong, Chan-Joong Kim, "Dy<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> pattern formation in isothermally non-seeded melt-textured DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> with 15wt% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition", *Superconductor Science and Technology* 9(1996) 665-670
42. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Il-Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Microstructure of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> sintered in air and its influence on melt-textured microstructure", *Materials Science and Engineering B* 39(1996) 25-33
43. Hee Gyoung Lee, Boo-Hyung Ryu, Jong Jin Kim, Il Hyun Kuk, Gye-Won Hong, "Oxygenation and Defects Generation Processes in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> Bulk Superconductor prepared by a Melt Process", *Materials Letter* 27(1996) 27-32
44. Hai-Woong Park, Ki-Baik Kim, Kyu-Won Lee, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong and Chan Joong Kim, "Sm<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> refinement via an attrition milling and CeO<sub>2</sub> addition in the Sm-Ba-Cu-O systems melt-textured at oxygen partial pressure of 0.001 atm-1 atm", *Superconductor Science and Technol.* 9(1986) 694-705
45. K.W. Lee, C.J. Kim, Y.K. Park, J.C. Park, "Critical current density and irreversibility lines in Melt-textured YBCO with CeO<sub>2</sub> addition", *Chinese J of Physics*, 34(2-II) 1996, 702-705
46. Chan Joong Kim, Hai-Woong Park, Ki-Baik Kim, Kyu-Won Lee, Il-Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Size reduction of Nd<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> second phase particles in NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> melt-textured at reduced oxygen partial pressure", *Materials Letters* 29(1996) 7-11
47. Ho Young Lee, Chan Joong Kim, Gye Won Hong, "Formation of Pores and Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> free regions during melt processing of Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>x</sub>", *J. Am. Cer. Soc.* 79(11) 2912-16(1996)
48. Hee Gyoung Lee, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Non-uniform phase transition in a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> bulk superconductor", *Journal of Materials Research*, 16(1997) 80-82
49. Chan Joong Kim, Yi Sung Lee, Hyun Soon Park, Il Hyun Kuk, Tae Hyun Sung, Jin Joong Kim and Gye Won Hong, "Oxidation induced formation of a-b planar defects in melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> containing Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> inclusions", *Physica C* 276(1997) 101-108.
50. Chan Joong Kim Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Formation Mechanism of the defects around Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> inclusions trapped within melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide",

51. Chan Joong Kim, Ki-Baik Kim, Hai-Woong Park, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Three dimensional shape of the  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  pattern in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide", J. Materials Science(1997)
52. Chan Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Fabrication and properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Ag composite superconducting wires by plastic extrusion technique", J. Materials Science(1997)
53. A.N. Terentiev, Chan Joong Kim, Ho Jin Lee, Gye Won Hong, "Identification of magnet and superconductor contributions to the AC loss in a magnet-superconductor levitation system", submitted to the Physica C.(1997.6)
54. Chan Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Role of  $PtO_2$  on the refinement of  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  second phase particles in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides", submitted to the Physica C(1997. 6)

## 2. 국내전문학술지

1. 김찬중, 김기백, 이규원, 원동연, “준용융법으로 제조한 Y-Ba-Cu-O 초전도체에서 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 초전도성”, 한국재료학회지 2(3) 202-206 (1992)
2. 이규원, 박용기, 박종철, 김찬중, 이회균, “Electric Field Criterion 적용에 따른 자기장 내에서 고온초전도체의 J<sub>c</sub> 변화”, Korean Applied Physics(Korean Physical society), 5(3) 274-279 (1992)
3. 박정식, 조익준, 김춘영, 이회균, 원동연, 신형식, “ 화학증착법에 의한 고온초전도 Y-Ba-Cu-O 제조조건 확립에 관한 연구”, J. Korean Ind. & Eng. Chemistry, 3(3) 412-421 (1992)
4. 김우곤, 이호진, 홍계원, 권선철, 원동연, 최효상, 한병성, “YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 초전도체의 두께에 따른 자기 역학적 특성”, 전기학회 논문지(Trans. KIEE), 42(7) 77-83 (1993)
5. 신형식, 조익준, 박정식, 양석우, 이회균, 원동연, “화학증착법에 의한 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막 제조에 있어서 시편의 표면상태에 따른 박막의 특성변화 연구”, J. Korean Institute of Chemical Engineers, 화학공학(HWAHAK KONGHAK) 31(2) 131-136 (1993)
6. 김우곤, 이호진, 원동연, 홍계원, “분말충진법에 의한 Ag/Bi-2223 고온초전도 선재의 제조공정에 관한 연구”, 한국재료학회지(Korean J. of Materials Research) 4(4), 406-415, 1994
7. 임대호, 송명엽, 이회균, 원동연, 홍계원, “Y-Ba-Cu-O계에서 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>상의 성장에 미치는 SnO<sub>2</sub>의 효과”, 한국재료학회지(Korean J. of Materials Research), 4(4), 428-438, (1994)
8. 김찬중, 홍계원, 원동연, “탄화규소체의 성질과 제조기술, I. 반응소결탄화규소체 제조기술” 요업재료의 과학과 기술, 7(1) 30-39 (1992)
9. 김찬중, 홍계원, 원동연, “탄화규소체의 성질과 제조기술, II. 탄화규소체의 치밀화 기술”, 요업재료의 과학과 기술, 7(1) 40-51 (1992)
10. 김우곤, 이호진, 홍계원, “10<sup>-14</sup>ohm 의 미소저항을 갖는 NbTi 초전도선재의 접합방법 및 저항측정기술”, 한국전기학회지 43(9) 17-23 (1994)
11. 임대호, 송명엽, 박종현, 이회균, 원동연, 홍계원, “Y-Ba-Cu-O계에서 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 상의 성장거동에 관한 연구”, 한국재료학회지, 4(8) 870-876 (1994)
12. 김찬중, “용융공정에 의한 Y-Ba-Cu-O 초전도체 제조” 요업재료의 과학과 기술, 9(2) 192-207 (1994)
13. 김우곤, 이호진, 김찬중, 김기백, 권선철, 홍계원, 원동연, 최효상, 한병성, “Bi 계 초전도체 분말의 초기 충전압력에 따른 선재의 직경비 및 임계전류밀도 변화 특성에 관한 연구”, 전기학회 논문지(Trans of KIEE), 43(1) 48 - 55 (1994)
14. 홍계원, 송기영, 김병환, 이민수, 조 욱, 김진옥, 안병덕, “YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 고온초전도체 Cavity의 고주파 공진 특성” 한국물리학회지(Korean Applied Physics, The Korean Physical society), 7(1) 14-18 (1994)

15. 김찬중, 박해웅, 김기백, 홍계원, "용융공정으로 제조한 Y-Ba-Cu-O/BaCeO<sub>3</sub> 초전도체의 자화특성", 한국재료학회지, 5(4) 433-444(1995)
16. 박해웅, 김찬중, 홍계원, "고온초전도체를 이용한 에너지 저장장치(플라이휠)" 전기학회지, 44(3), 15-22 (1995)
17. 이호진, 홍계원, 이대행, 김민철, 이순철, 이정환, "CW-NMR 기법을 이용한 자기장 정밀측정" 한국자기학회지, 5(1) 79-85 (1995)
18. 장건익, 유재근, 이호진, 홍계원, "에너지 분야에서의 초전도체 연구동향", 전기전자재료학회지, 9(3) 310-319, 1996
19. 장건익, 유재근, 홍계원, "Billet 장입방식을 이용 제조한 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 초전도 선재의 특성", Journal of Korean Ceramic Society, 33(4) 471-477
20. 이호진, 홍계원, "저온냉동기로 냉각된 Bi계 선재의 안정성 연구", 한국전자재료학회지 투고
21. 김원주, 유재근, 이희균, 홍계원, "분말의 분쇄 조건이 Ag/Bi-2223 초전도 선재의 상전이와 임계 전류 밀도에 미치는 영향 " 한국재료학회지 투고 1997".
22. 홍계원, "고온초전도 선재 및 bulk 제조기술", 측정표준 제 20권 1호, 38-49, 1997

### 3 국제학술대회 발표논문

1. Hee Gyoung Lee, Soon Dong Park, Chan Joong Kim, Gye Won Hong, In Soon Chang and Dong Yeon Won, "Preparation of Superconducting YbBaCuO and YBaCuO Films by Chemical Vapor Deposition at 650°C", Presented at the 3rd World Congress on Superconductivity, 15-18 September 1992, Munich, Germany, p807-814
2. Dong Yeon Won and Hee Gyoung Lee, "Current Status on the Superconductivity Research in Korea", Presented at the 3rd World Congress on Superconductivity, 15-18 September 1992, Munich, Germany, p191-197
3. Hee Gyoung Lee, Soon Dong Park, Yeon Su Kim, Hyung Shik Shin, Gye Won Hong, In Soon Chang, and Dong Yeon Won, "Preparation of YbBaCuO Film on Various Substrates by Chemical Vapor Deposition at 650°C", Advances in Superconductivity V, Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity(ISS '92), November 16-19, 1992, Kobe, Japan, 951- 954
4. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Dong Yeon Won, Gye Won Hong, "Microstructure of Melt Textured Y-Ba-Cu-O with CeO<sub>2</sub> Addition", Proceedings of the 1994 International Workshop on Superconductivity, June 6-9, 1994, Kyoto, Japan, 208-209
5. Gye Won Hong, Dong Yeon Won, Il Hyun Kuk, Jong Chul Park., "Korea's Developmental Program for Superconductivity ", proceedings of the 4th World Congress on Superconductivity, Orlando, Fl. USA, June 27-July 1, 1994 pp 3-9
6. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Gye Won Hong, "Magnetization and Microstructure of Melt Textured Y-Ba-Cu-O with BaCeO<sub>3</sub> Addition", Advances in Superconductivity VII, Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity(ISS '94), November 8-11, 1994, Kitakyushu, 677-680.
7. Ho-Young Lee, Chan Joong Kim, Gye Won Hong, "Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> Free Region in Melt-Textured Y-Ba-Cu-O Oxides", Advances in Superconductivity VII, Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity(ISS '94), November 8-11, 1994, Kitakyushu, 653-656
8. G. W. Hong, H. J. Lee, K. H. Kuk, S. K. Kim, K. W. Lee, "Superconducting Magnet Development at KAERI" Presented at the First Taedok International Fusion Symposium on Advanced Tokamak Research, 28-29th March, 1995 KAERI, Taejeon, Korea
9. Gun Eik Jang, Jae Keun You, J. C. Chang, Ho Jin Lee, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor Powder preparation through microemulsion drying method", Proceedings of the 1995 international workshop on superconductivity co-sponsored by ISTEK and MRS, "Controlled Processing of High temperature Superconductors: fundamentals and Applications", June 18-21, 1995, Maui, Hawaii. U. S. A., 379-380
10. Ho Jin Lee, Gun Eik Jang, Ki Seok Seo, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "A parametric study on the cross section shape of the superconducting core in pressing a circular cross-sectional drawn wire", proceedings of the 1995 international workshop on

superconductivity co-sponsored by ISTEC and MRS, "Controlled Processing of High temperature Superconductors: fundamentals and Applications", June 18-21, 1995, Maui, Hawaii. U. S. A., 387-388

11. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai Woong Park, Gye Won Hong, "Method of producing fine  $Y_2BaCuO_5$  and critical current density of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductor", presented at the EUCAS'95, 3-6 July, 1995, Edinburgh, Scotland. LB4.09
12. G. W. Hong et al., "Conceptual Design Analysis of 4 K Irradiation Facility in Korean Hanaro Research Reactor", presented at Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Material Conference, July 24-29th, 1995 Columbus, Ohio
13. Hee Gyoung Lee, Jong Jin Kim, Myoung Yeop Song, Kyu Won Lee, Gye Won Hong, "Synthesis and superconductivity of Y211-added and Nd123 Bulk superconductor prepared by a melt process", proceedings of the Fourth Euro Ceramics, 2-6th Oct. 1995, Faenza, Italy - vol6 pp401-406, High Tc Superconductors.
14. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai Woong Park, Il Hyun Kuk and Gye Won Hong, "Crystallographic Orientation of the  $Y_2BaCuO_5$  pattern in melt textured Y-Ba-Cu-O oxide", presented at the 1995 MRS Fall Meeting, Boston, MA, Nov 27 - Dec 1, 1995
15. Hee Gyoung Lee, Il Hyun Kuk, Gye-Won Hong, Eon-A Kim, Kwang Soo No, Wilfried Goldacker, "Filament to Filament joining of multifilamentary Ag/Bi-2223 Superconducting tapes", presented at the 125th TMS meeting, 4-8th Feb. 1996, Anaheim, LA, U.S.A.
16. Hee Gyoung Lee, Il Hyun Kuk and Gye Won Hong, "Formation mechanism of microcracks in a melt processed  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crystal", Presented at the 1996 MRS Spring meeting, San Francisco, CA April 8-12, 1996
17. Chan Joong Kim, Il Hyun Kuk and Gye Won Hong, "Formation Mechanism of the Defects around the Y211 inclusions trapped within Melt-textured Y123 Phase", Presented at the 5th World Congress on Superconductivity, July 7-11, 1996, Budapest, Hungary
18. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Il Hyun Kuk and Gye Won Hong, Yi Sung Lee, Hyun Soon Park, "Defects around the Y211 inclusions trapped within the Melt-textured Y123 Domain and its formation mechanism", Presented at 1996 Applied Superconductivity Conference, Aug 25-30, 1996, Pittsburgh, PA. U.S.A.
19. Yi Sung Lee, Hyun Soon Park, Chan Joong Kim, Il Hyun Kuk and Gye Won Hong, "Effects of Oxygenation time on the Levitation Force of Melt-textured 123 containing Y211 inclusions", Advances in Superconductivity IX, proceedings of the 9th international symposium on superconductivity, Oct. 21-24, 1996, Sapporo, Japan, p765-768
20. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Il Hyun Kuk and Gye Won Hong, "RE211(Y211, Sm211, Nd422) refinement in the melt-textured RE-Ba-Cu-O superconductors", Advances in Superconductivity IX, Proceedings of the 9th international symposium on superconductivity, Oct. 21-24, 1996, Sapporo, Japan, p789-792
21. H.G. Lee, J.K. You, W.J. Kim, S.C. Kwon, I.H. Kuk, G.W. Hong, "Effect of Milling condition on Phase formation and  $J_c$  of Ag/Bi-2223 superconducting tape", presented at

the 96 MRS fall meeting, Dec.1-6, 1996, Boston, MA. U.S.A.

22. Weon Ju Kim, Jae-Keun You, Sun-Chil Kwon, Ho-Jin Lee, Hee Gyoung Lee, Tae-Hyun Sung, Jin-Joong Kim, Gye-Won Hong, "Effect of particle size reduction on the microstructure evolution and critical current density of Ag/Bi-2223Tapes", 126th TMS Annual Meeting and Exhibition, Feb 9-13, Orlando, Fl. USA
23. Hee Gyoung Lee, Il Hyun Kuk, Gye-Won Hong, " Stress induced Superconducting transition in a melt processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Bulk superconductor", Presented at the 3rd European Conference on Applied superconductivity, June 30-July 3, 1997, Enschede, The Netherlands,
24. Hee Gyoung Lee, weon Ju Kim, Ho Jin Lee, Gye-Won Hong, Min Hyung Lee, Hyun Soon Park, "Position Dependence of the deformation state of ceramic core in Ag/Bi-2223 Tapes", presented at SMART 97 - Superconducting Materials Aspects Research and Technology,, June 26-29, 1997, Liege, Belgium.
25. Chan Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong, "Role of  $\text{CeO}_2$  addition on the size reduction of  $\text{RE}_{211}(\text{Y}_2\text{BaCuO}_5, \text{Sm}_2\text{BaCuO}_5, \text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_5)$ , in melt processed  $\text{REBaCuO}$  oxides", presented at the 1997 international workshop on superconductivity, Co-sponsored by ISTEK and MRS(3rd Joint ISTEK/MRS Workshop), June 15-18, 1997, Hawaii, U.S.A., pp195-198

## 4 국내학술대회 발표논문

1. 김우곤, 이호진, 권선철, 김기백, 홍계원, "Ag/(Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O 초전도 선재의 가공공정에 따른 임계전류밀도 및 다심선재 제조", proceedings of the 18th workshop on high temperature superconductivity, YongPyung Korea, August 17-19, 1993, p46-53
2. 임대호, 송명엽, 박종현, 이희균, 홍계원, " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  계에서  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ 상의 성장에 관한 연구", proceedings of the 18th workshop on high temperature superconductivity, YongPyung Korea, August 17-19, 1993, p62-70
3. Hee Gyoung Lee, Sun Chil Kwon, Gye Won Hong, "Microstructural change of platelet grain during the thermomechanical treatment in Ag/Bi-2223 composites", proceedings of the conference on high  $T_c$  superconductivity, Yongpyung '94, August 16-18, 1994, Yongpyung, Korea, p56
4. Chan Joong Kim, Ki Baik Kim and Gye Won Hong, "Magnetization hysteresis characteristics and microstructure of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductors", proceedings of the conference on high  $T_c$  superconductivity, Yongpyung '94, August 16-18, 1994, Yongpyung, Korea, p115-120
5. G. W. Hong et al., "Conceptual Design Analysis of Cold Neutron Source Port in KMRR for 4K Irradiation Test", Proceedings of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting, Seoul, Korea, October 1994



6. Hee Gyoung Lee and Gye Won Hong, "Synthesis and Flux pinning of  $\text{ReBaCuO}$  ( $\text{Re} = \text{Sm, Nd and La}$ ) Superconductor", Proceedings of the conference on High  $T_c$  superconductivity - Yongpyung '95 - vol. V, August 15-17, 1995, Yongpyung, Korea, p10
7. J. K. You, G. E. Jang, J. C. Chang, G. W. Hong, "Characterization of  $\text{Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O}$  superconductor powder prepared by emulsion drying method", Proceedings of the conference on High  $T_c$  superconductivity - Yongpyung '95 - vol V, August 15-17, 1995, Yongpyung, Korea, p127-130
8. Hoon I, J. H. Baik, H. M. Chang, G. W. Hong, H. J. Lee, "The thermal stability of  $\text{BSCCO/Ag}$  composite tape", Proceedings of the conference on High  $T_c$  superconductivity - Yongpyung '95 - vol. V, August 15-17, 1995, Yongpyung, Korea, p181-185
9. 백종훈, 이훈, 김영권, 장호명, 홍계원, 이호진, "고온초전도 복합재 실험용 저온조의 설계", 공기조화 냉동공학회 1995년도 동계학술대회논문집 pp370-377(1995)
10. 박순동, 양석우, 신형식, 김찬중, 홍계원, "플라스틱 압출법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  -Ag 복합초전도선재의 제조 및 특성", 1996년 춘계 한국재료학회, 1996. 5. 10-11, 경북대학교, 대구,
11. 양석우, 신형식, 김찬중, 홍계원, "발화합성법으로 제조한  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3\text{-CuO-Ag}$  분말에서  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  상의 생성속도", 1996 춘계 한국 재료학회, 1996.5.10-11, 경북대학교, 대구
12. 이이성, 박현순, 김찬중, 홍계원, "용융공정으로 제조한 YBCO 초전도체의 부상력", 1996 춘계 한국 재료학회, 1996.5.10-11, 경북대학교, 대구
13. Yi sung Lee, Hyun Soon Park, Gye Won Hong, Chan Joong Kim, " Levitation force of nthe melt textured YBCO superconductors", Proceedings of the conference on High  $T_c$  superconductivity - Yongpyung '96 - vol. VI, August 15-17, 1996, Yongpyung, Korea, p95-99
14. Ho Jin Lee, Hee Gyoung Lee, Sun Chil Kwon, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Temperature dependency of critical current density in a Bi-Based superconducting wires by a cryocooler", Proceedings of the conference on High  $T_c$  superconductivity - Yongpyung '96 - vol. VI, August 15-17, 1996, Yongpyung, Korea, p127-134
15. Suk Woo Yang, Hyung Shik Shin, GyeWon Hong, Chan Joong Kim, "Formation kinetics and characterization of 123/Ag powders prepared by pyrophoric synthetic tchnique", Proceedings of the conference on High  $T_c$  superconductivity - Yongpyung '96 - vol. VI, August 15-17, 1996, Yongpyung, Korea, p186-191
16. Gun Eik Jang and Gye Won Hong, "Characteristics of  $\text{Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O}$  superconductor wire fabricated using the billet insertion method", Proceedings of the conference on High  $T_c$  superconductivity - Yongpyung '96 - vol. VI, August 15-17, 1996, Yongpyung, Korea, p199-205
17. Chan Joong Kim, Ki Bailk Kim, Il Hyun Kuk, Gye Won Hong, "Fabrication and

properties of Y123-Ag composite superconducting wires by plastic extrusion technique", Proceedings of the conference on High Tc superconductivity - Yongpyung '96 - vol. VI, August 15-17, 1996, Yongpyung, Korea, p206-213

18. Weon Ju Kim, Jae Keum You, Hee Gyoung Lee, Gye Won Hong, "Effect of particle size reduction on the microstructure evolution and critical current densities of Ag/Bi-2223 Tapes", Proceedings of the conference on High Tc superconductivity - Yongpyung '96 - vol. VI, August 15-17, 1996, Yongpyung, Korea, p214-217
19. 양석우, 신형식, 홍계원, 김찬중, "발화합성법에 의한  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}Ag$  초전도체의 제조", 한국재료학회, 추계학술발표회, 1996.11.8-9, 수원대학교, 수원,
20. 이민형, 박현순, 이회균, 홍계원, "PIT 방법으로 제조된 Ag/Bi-2223 초전도선재내 Bi-2223 세라믹코어의 냉각변형", 한국재료학회, 추계학술발표회, 1996.11.8-9, 수원대학교, 수원,
21. 이이성, 박현순, 홍계원, 김찬중, "용융공정으로 제조한 YBCO 초전도체의 부상특성", 한국재료학회, 추계학술발표회, 1996.11.8-9, 수원대학교, 수원,
22. 김원주, 이회균, 이호진, 권선철, 홍계원, "초기분말의 특성이 Ag/Bi-2223 초전도선재의 임계전류밀도와 미세구조에 미치는 영향", 1997 춘계재료학회, 1997.5.9-10, 충북대학교, 청주
23. 양석우, 신형식, 김찬중, 홍계원, "발화합성법에 의한  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}Ag$  고온초전도 선재의 제조 및 특성", 1997 춘계재료학회, 1997.5.9-10, 충북대학교, 청주
24. 지영아, 강석중, 김찬중, 홍계원, "액상침투법으로 제조된  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  초전도체의 미세조직에 관한 연구, 1997 춘계재료학회, 1997.5.9-10, 충북대학교, 청주
25. 이민형, 박현순, 이회균, 홍계원, "Ag/Bi-2223 선재에서 Bi-2223 코어에 대한 pressing 효과", 1997 춘계재료학회, 1997.5.9-10, 충북대학교, 청주

## 5 특허

1. 특허명 : 화학증착법에 의한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  고온초전도체 박막의 제조장치  
 등록(혹은 출원)번호 : 63335 호(대한민국 1993. 7. 6)  
 특허자(기관) : 이희균, 박순동, 김기백, 장인순, 원동연(한국원자력연구소)
2. 특허명 : 준용융법으로 제조한 고자력 초전도체와 그 제조방법  
 등록(혹은 출원)번호 : 69479호(대한민국 1994. 1. 5 )  
 특허자(기관) : 홍계원, 이희균, 권선철, 원동연(한국원자력연구소)
3. 특허명 : 고온초전도체를 이용한 무접촉 베어링과 축회전 구동장치  
 등록(혹은 출원)번호 : 69478호(대한민국 1994. 1.5)  
 특허자(기관) : 이호진, 김우곤, 홍계원, 최명진, 원동연(한국원자력연구소)
4. 특허명 : 열적, 기계적 공정을 이용한 고온초전도 선재의 가공방법  
 등록(혹은 출원)번호 : 76765호(대한민국 1994.8.29 )  
 특허자(기관) : 김찬중, 김기백, 이호진, 김우곤, (한국원자력연구소)
5. 특허명 : 금속키레이트 화합물을 사용한 화학증착법을 이용한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ( $x=0 - 0.25$ ) 초전도체의 합성방법(2)  
 등록(혹은 출원)번호 : 등록번호 : 91422호(대한민국 1995. 11.8)  
 특허자(기관) : 이희균, 박순동, 장인순, 원동연(한국원자력연구소)
6. 특허명 : 파우더 인 튜브 방법에서 초기 분말의 충전압력을 이용한 고온초전도 선재의 제조방법  
 등록(혹은 출원)번호 : 등록번호 : 96231 호(대한민국 1996. 2. 27)  
 특허자(기관) : 이호진, 김우곤, 김찬중, 김기백, 원동연,(한국원자력연구소)
7. 특허명 : 분말법을 이용하여 제조한 은-고온초전도 복합재 및 그 제조방법  
 (silver high temperature superconductor composite material manufactured based on powder method and manufacturing method therefore).  
 등록(혹은 출원)번호 : 특허출원 94-8703호(대한민국 1994.4.25)  
 등록(혹은 출원)번호 : US patent. 5,429,791(미국 1995.7.4)  
 등록(혹은 출원)번호 : 일본 특허출원 150210-1994(일본1994.6.30)  
 특허자(기관) : 이희균, 권선철, 원동연, 홍계원(한국원자력연구소)
8. 특허명 : 내화분말의 충전압력을 이용한 고온초전도 장선 테이프의 열간적층 접합 방법  
 등록(혹은 출원)번호 : 특허출원,94-11021호(대한민국, 1994.5.20 )  
 특허자(기관) : 이호진, 김우곤, 국일현, 홍계원(한국원자력연구소)
9. 특허명 : 벌크(bulk)형 고온초전도체를 이용한 무접촉 감쇄기  
 등록(혹은 출원)번호 : 특허출원,94-24515호(대한민국, 1994.9.28)  
 특허자(기관) : 이호진, 김우곤, 국일현, 홍계원(한국원자력연구소)

## Characteristics of magnet vibration above the high- $T_c$ superconductors

H. J. LEE, W. G. KIM, G. W. HONG, Y. H. KANG, I. S. CHANG, D. Y. WON

Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 7 Daedukdanji, Daejeon 305-606, Korea

Since the discovery of the high- $T_c$  oxide superconductor, many researchers have tried to find new fields of application of these interesting materials. Although one of the most attractive properties of the superconductor is zero electrical resistance, its behaviour in a magnetic field is also attractive for many applications. Some workers have already developed and demonstrated a prototype superconductor bearing and levitated a heavy weight above superconductors [1, 2]. Recently, a large magnetic levitation force was obtained with oxide superconductors prepared by special techniques [3-7] introducing the non-superconducting flux-pinning site into the superconducting matrix. The oxide superconductors fabricated by such techniques exhibit a large repulsive and attractive force compared with those prepared by the solid-state sintering method. However, the mechanical behaviour of the magnet in the magnet-superconductor system has not been studied in detail, and many points still remain to be clarified for mechanical applications such as a superconductor bearing and flywheel system.

In this work the vibration behaviour of a permanent magnet was studied in three different systems: the magnet above the YBaCuO superconductor prepared by the quasi-melt process, and having the flux-pinning effect and showing the fishing phenomenon (hereafter called the magnet-YBCO system); the magnet above the BiPbSrCaCuO superconductor prepared by the ordinary sintering procedure and showing Meissner effect only (hereafter called the magnet-BSCCO system); and the magnet above the magnet for reference purpose (hereafter called the magnet-magnet system). The frequency, period and damping behaviour of the vibrating magnet were investigated by using a piecewise linear method. The forces exerted on the magnet during its quasi-static state in those systems were measured and analysed to explain the vibration.

The details of the sample preparation procedures and superconducting properties of the YBCO and BSCCO specimens used in this study can be found in [4] and [8], respectively, and only brief summaries are given here.

The BSCCO ( $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ) specimen was fabricated from  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 24 h and then ground and pressed into a disc shape and finally sintered at 850 °C for 200 h in air.

In the case of the YBCO ( $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ) specimen,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{CuO}$  were the starting materials and calcining was done twice at 930 °C for

24 h. After grinding, pressing and sintering at 940 °C for 24 h in air, the specimen was heat-treated by the quasi-melt process as follows: rapid heating to 1050 °C with a short hold of 10 min followed by cooling to 1010 °C at a rate of 40 °C h<sup>-1</sup>, and slow cooling from 1010 to 960 °C at a rate of 3 °C h<sup>-1</sup> followed by 48 h annealing at 450 °C. The size of the two types of specimens was the same: 21 mm in diameter and 4 mm thick.

The superconductivities of the prepared specimens were checked by the four-probe a.c. method and  $T_c$  was 102 and 93 K for the BSCCO and YBCO specimens, respectively. The YBCO specimen prepared by the quasi-melt process was suspended by permanent magnet, showing the so-called fishing phenomenon, by the flux-pinning effect of the non-superconducting particles trapped in the 123 superconducting phase.

To examine the vibrating behaviour of the magnet in the given systems, we used a similar type of apparatus to that used by Moon *et al.* [9], and Fig. 1 shows a schematic diagram of it. The small disc-shaped permanent magnet was attached to the end of the thin slab-type cantilever which was connected to the height-adjustable stage. The field strength of the samarium-cobalt type magnet used was 0.25 T on the flat pole surface and it was 7 mm in diameter and 3 mm thick. The distance between the magnet and the substrate (cooled superconductor or another magnet) was measured by a laser displacement meter and the force exerted on the magnet by the substrate was estimated by measuring the bending of the cantilever with a strain gauge attached to the

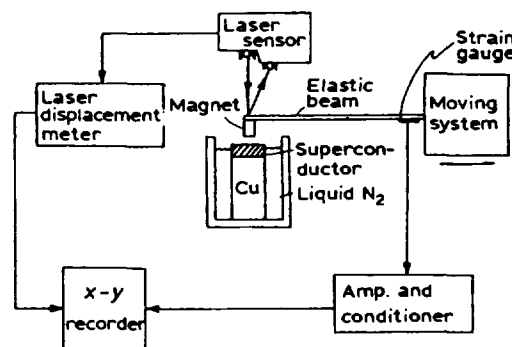


Figure 1 Schematic diagram of the force versus displacement measurement apparatus.

# Compact Swelling in $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$ During the Formation of High- $T_c$ Superconducting Phase

Chan Joong Kim and Suk-Joong L. Kang\*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
Daejeon 305-701, Korea

Dong-Yeon Won

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-606, Korea

Compact swelling in Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor has been studied by observing the effects of the size of calcined powders, volatilization of materials, and sintering of high- $T_c$  (2223) powders. The bulk density increases at the early stage of sintering, for about 20 h, and then decreases. Densification occurs when the low- $T_c$  (2212) phase and a liquid phase exist, whereas dedensification occurs with the formation of the 2223 phase regardless of the presence of the liquid. Gas evolution from specimens does not appear to be responsible for compact swelling. Compact swelling is explained by anisotropic growth of thin, platelike 2223 grains in random orientation. When 2223 grains grow in a preferred direction, compact swelling is suppressed. [Key words: lead, doping, superconductors, growth, swelling.]

## I. Introduction

UNIQUE sintering problems have been encountered in the preparation of bulk Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors.<sup>1-5</sup> These problems are typified by the extremely sluggish formation of the high- $T_c$  superconducting phase,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (2223 phase), and compact swelling during sintering.

The high- $T_c$  superconducting phase is known to form by reactions between the low- $T_c$  superconducting phase ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  (2212 phase), which forms readily at the calcination stage) and other second phases.<sup>3,5</sup> These reactions are extremely slow and usually require a small amount of lead doping for bismuth to enhance the reactions and annealing of the compact for a few hundred hours.<sup>1,5</sup> Recently, however, enhancement of the formation of the 2223 phase has been reported by control of the sintering atmosphere (especially the oxygen partial pressure) and powder preparation (by a freeze-drying method<sup>7</sup>). Almost complete formation is possible in 30 h, although the kinetics are still slow compared to reactions in other ceramic systems.

Compact swelling, on the other hand, appears to be a more complicated problem in the system. The green compact shrinks only at the initial stage of sintering and then expands during prolonged sintering for the formation of the high- $T_c$  phase.<sup>2,3</sup> As a result, the sintered density after complete formation of the 2223 phase is, in general, lower than the green density;<sup>4</sup> the specimen shows a very porous structure and a low critical current density,  $J_c$ , of 1 to 10 A/cm<sup>2</sup>.<sup>8</sup> Since low  $J_c$  is the major impediment to the application of the bulk high- $T_c$

superconductor, the nature of compact swelling should be understood for the fabrication of superconducting wires and tapes. In previous investigations,<sup>2,3</sup> compact swelling was believed to be related both to formation and growth of the 2223 phase because the swelling occurred during its formation<sup>1</sup> and to volatilization of materials with high vapor pressure, such as bismuth and lead. Nevertheless, the phenomenon has not been systematically observed and seems to be not well understood as yet.

In the present investigation, compact swelling and 2223 phase formation have been measured and explained in Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O. The effect of the size of the calcined powders, volatilization of the low-melting-point materials, and resintering of 2223 powders have been systematically observed.

## II. Experimental Procedure

Specimens were prepared from  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , and  $\text{CuO}$  powders of 99.9% purity. Proportioned powders were mixed in an alumina mortar using a pestle. The molar ratio of cations in the starting materials was (Bi:Pb):Sr:Ca:Cu = (1.4:0.6):2:2:3.6. The mixed powders were calcined at 830°C for 24 h in air and then air cooled. The calcined powder was crushed in an alumina mortar and ball-milled in ethanol for 24 h using alumina balls. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the average particle sizes of the as-crushed and the ball-milled powders were about 40 and 10  $\mu\text{m}$ , respectively. Powder samples (1.5 g) were uniaxially pressed at 200 MPa into cylindrical pellets 10 mm in diameter and about 4 mm in thickness. The pellets were sintered at 840° to 860°C for various times up to 200 h in air and then air cooled. Some specimens were placed on platinum pots, and both were sealed in quartz tubes. The atmosphere in the quartz tubes was  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 98:2$ , which has been reported to be an appropriate atmosphere for the formation of the 2223 phase.<sup>4</sup>

Phases present in the samples were identified by powder X-ray diffraction (XRD) using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The relative volume of the 2223 phase to the 2212 phase was assumed to be equivalent to the (115) peak intensity ratio of the two phases. Microstructures were observed on the fracture surface of samples.

## III. Results and Discussion

Figure 1 shows the variation of the bulk density with sintering time for specimens prepared from as-crushed and ball-milled powders. Both powders reveal a similar density-time dependency: an increase in density up to about 20 h and then a decrease. During prolonged sintering for the formation of the 2223 phase, the density becomes even lower than the green density, showing severe dedensification and compact

D.W. Johnson, Jr.—contributing editor

Manuscript No. 196760. Received April 22, 1991; approved November 1, 1991.

Supported by the Ministry of Science and Technology of Korea.

\*Member, American Ceramic Society.

# Metal oxide (MeO = CdO, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>) addition in YBaCuO prepared by partial melt processing

CHAN-JOONG KIM, HONG-CHUL MOON\*, KI-BAIK KIM, SANG-CHUL KWON, DONG-SOO SUHR\*, IN-SUK SUH, DONG-YEON WON

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 7, Daedukdanji, Daejeon 305-353, Korea, and \*Department of Materials Science and Engineering, Choongnam National University, Daeduk Science Town, Daejeon 301-764, Korea

In general the Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> high-*T<sub>c</sub>* superconductor prepared by the conventional solid-state reaction method using powder forms reveals a low critical current density (*J<sub>c</sub>*) of 1–10<sup>3</sup> A cm<sup>-2</sup> and poor mechanical properties [1–3]. The low *J<sub>c</sub>* has been found to be generated from the weak-link property of grain boundary, phase inhomogeneity, anisotropic current flow in a crystal and microcracks due to the orthorhombic-to-tetragonal phase transition. Meanwhile, the samples prepared by the liquid-phase processings showed high *J<sub>c</sub>* exceeding 10<sup>4</sup> A cm<sup>-2</sup> at a magnetic field of 1 T [4–6]. The crucial point in obtaining the high-*J<sub>c</sub>* material is the proper control of the microstructure of the YBaCuO system, which is characterized by aligned large Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (123 phase) grains [4, 5] and dispersion of the non-superconducting particles such as Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> (211 phase) in the 123 matrix [6]. In addition to the *J<sub>c</sub>*, the poor mechanical properties of the oxide superconductor are also a critical problem to be overcome for practical application. Recently several metal or metal oxide additions in YBaCuO superconductor have been reported to be effective for increasing *J<sub>c</sub>* and the mechanical properties without serious degradation of the superconducting transition temperature (*T<sub>c</sub>*) [7–12]. Among these, silver or silver oxide addition in YBaCuO improves the weak-link property of the grain boundary [7] that is an obstacle for the current path, as well as increasing the deformability [8] and flexibility [9, 10] of the oxide superconductor. In the case of ZrO<sub>2</sub> addition, the fracture toughness increases by formation of the finely dispersed ZrBaO<sub>3</sub> particles in 123 matrix [11, 12]. Thus, it is meaningful to find non-poisonous dopants with a superconducting phase, since this may improve the current-carrying and load-bearing properties of the oxide superconductor. In this letter we report the effects of metal oxide (MeO = CdO, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>) addition on the superconductivity of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> prepared by partial melt processing.

The superconducting 123 powder used in this study was prepared by the conventional solid-state reaction method of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> and CuO powders of 99.9% purity. The proportioned powders were mixed well in an alumina mortar with a pestle, calcined at 910–930 °C for 24 h in air and then furnace-cooled. The calcined cakes were crushed, mixed with 5 wt % MeO powders, pressed uniaxially

into pellets and then sintered at 940–950 °C for 24 h in air. The partial melt processing performed for the presintered pellets is similar to the method reported in [5]. The presintered pellets were maintained at 1050 °C for 0.5 h, cooled to 980 °C at a rate of 50 °C h<sup>-1</sup>, cooled again to 980 °C at 3 °C h<sup>-1</sup> and then held for 10 h. In order to form the orthorhombic 123 phase the pellets were cooled slowly to 450 °C, held for 24 h and then air-cooled. The phases formed after calcination and partial melt processing were identified by the powder X-ray diffraction (XRD) method using a CuK<sub>α1</sub> target. Microstructures were investigated for the polished surface of samples by optical polarized microscopy. The resistance-temperature (*R-T*) curve of samples was obtained by the four-probe method with silver paste. A Vickers hardness test was carried out for samples mounted with epoxy resin. Indentations were made on the polished surface at a constant load of 100 g for a peak-load contact time of 5 s.

Fig. 1 shows the temperature-resistance curves of the MeO-added YBaCuO prepared by the partial melt processing. All of the samples except the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added sample revealed superconducting transition at above the liquid-nitrogen temperature of 77 K, and the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added sample showed a semi-conducting behaviour down to 77 K. The zero-resistance temperature (*T<sub>c</sub>*, *R* = 0 point) of the

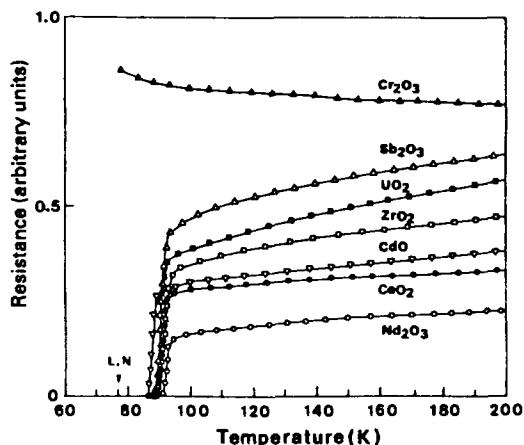


Figure 1 Temperature-resistance curves of the MeO-added YBaCuO prepared by partial melt processing.

ANGULAR DEPENDENCE OF MAGNETORESISTANCE AND CRITICAL CURRENT DENSITY  
IN  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  THIN FILMS

K-H. Yoo\* and J.C. Park

Korea Research Institute of Standards and Science, P.O. Box 3, Taedok Science Town, Taejeon 305-606,  
Republic of Korea

and

H.G. Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 7, Taedok Science Town, Taejeon 302-353,  
Republic of Korea

(Received 27 April 1992 by G. Fasol)

We have investigated the angular dependence of the resistivity and the critical current density in the magnetic field for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films. Angular dependence of the magnetoresistivity is found to follow a  $\sin^2 \phi$  form expected for the Lorentz-force-driven flux motion model, although when the magnetic field is applied parallel to the direction of grain or twin boundaries, the resistivity drops are observed depending on the sample. In the angular dependence of the critical current density, asymmetry is observed with respect to  $\phi = 180^\circ$ , which may be due to surface pinning at the interface between the film and the substrate. However, its angular dependence is explained by the simple flux motion model in spite of asymmetry.

THE ANOMALOUS broadening of the resistive transition in magnetic fields has been commonly observed in high  $T_c$  superconductors. This behaviour has been quite successfully explained by thermally activated magnetic flux creep or flux flow phenomena [1]. However, some recent experiments [2–5], which measure the magnetoresistivity for different orientations of transport current and magnetic field, particularly on thin films of high  $T_c$  superconductors, have raised a question of the interpretation based on flux motion. A difference of the resistivity for  $H \parallel I$  and  $H \perp I$  has not been detected, indicating that the Lorentz-force does not play a role in this loss mechanism. In contrast, similar experiments on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals [6] show the presence of flux motion effects in a form of an excess angular dependent resistivity superimposed on an angular independent resistivity. In this paper, we present careful measurements of angular dependences of the resistivity and the effective pinning energy  $U_{\text{eff}}$  on the relative orientation of transport current and magnetic field in two  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films. We have carried out these measurements to see whether the angular

dependent resistivity is observed even in thin films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . The results show a distinct angular dependence of the resistivity on the relative orientations of current and magnetic field, supporting the Lorentz-force-driven flux motion model. Additionally, we have also measured the angular dependence of the critical current density in the magnetic field to investigate the effects of flux motion on the critical current density.

The  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films were prepared on (100)  $\text{SrTiO}_3$  substrates by the chemical vapor deposition method described elsewhere [7]. The films were predominantly oriented with the  $c$  axis normal to the substrate plane and the film thickness was about  $0.5 \mu\text{m}$ . The resistivity and the critical current density were measured by using a four-probe d.c. technique on a bridge  $100 \mu\text{m}$  wide and  $500 \mu\text{m}$  long, which was patterned by photolithography and chemical etching using phosphoric acid. The measuring current of the resistivity was  $100 \mu\text{A}$  and  $J_c$  was determined using an electric field criterion of  $1.0 \mu\text{V}/\text{cm}$ . The transport current was applied parallel to the  $a(b)$  axis and the magnetic field generated by a superconducting solenoid was applied perpendicular to the  $c$  axis. The misalignment of the  $ab$  plane with respect to the magnetic field was less than  $0.5^\circ$ , which

\* Author to whom all correspondence should be addressed.

## Phase transition induced by addition of CeO<sub>2</sub> in Y<sub>1.2</sub>Ba<sub>2.1</sub>Cu<sub>3.1</sub>O<sub>y</sub> superconductor

CHAN JOONG KIM, KI BAIK KIM, SANG CHUL KWON, IN SOON CHANG, DONG YEON WON  
Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 7, Daedukdanji,  
Daejeon 305-353, Korea

Since the discovery of the high- $T_c$  superconductor [1], many studies have been developed to elucidate the mechanism of the superconductivity. Systematic substitution of impurity elements for the copper site provides a way of understanding the nature of the superconductivity of the high- $T_c$  superconductor. Partial substitution of transition metals such as iron, cobalt and gallium for copper site induced the orthorhombic-to-tetragonal phase transition, resulting in the linear decrease of the superconducting transition temperature with the impurity content [2-6]. Meanwhile, the complete substitution of rare-earth elements such as gadolinium, holmium and neodymium, etc. (except cerium, praseodymium and promethium) for yttrium site was reported to reveal the good superconducting property of  $T_c \approx 90$  K as well as the stabilization of the orthorhombic superconducting phase (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>; 123 phase) [7-9]. PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> does not show superconductivity in spite of the formation of the orthorhombic phase. In the case of the partial substitution of praseodymium for the yttrium site, the flux-pinning potential of YBaCuO increases by the introduction of non-superconducting lattice sites of praseodymium atoms [10]. In addition, partial substitution of cerium for yttrium site was reported to decrease  $T_c$  with the suppression of the 123 phase [11]. Until now, systematic study of the effect of cerium on the superconducting properties and crystal structure in the YCeBaCuO system has been rarely done. In this letter we report the orthorhombic-to-tetragonal phase transition induced by the addition of CeO<sub>2</sub> in Y<sub>1.2</sub>Ba<sub>2.1</sub>Cu<sub>3.1</sub>O<sub>y</sub> and its related microstructures.

Y<sub>1.2</sub>Ce<sub>x</sub>Ba<sub>2.1</sub>Cu<sub>3.1</sub>O<sub>y</sub> ( $0 < x < 0.5$ ) samples were prepared by the conventional solid-state reaction method of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO and CeO<sub>2</sub> powders of 99.9% purity. The proportioned powders were mixed well in an alumina mortar with a pestle, calcined at 910-930 °C for 24 h in air and then furnace-cooled. The calcined cakes were crushed and then pressed uniaxially into pellets under 300 MPa. The pellets were sintered at 940-950 °C for 24 h in air, slowly cooled to 450 °C and then held for 24 h. The phases formed after calcination and sintering were identified by powder X-ray diffraction (XRD) using a CuK $\alpha$  target. Microstructures were investigated by optical polarized microscopy for the polished surface of samples. The temperature-resistance curve of samples was obtained by the four-probe method with silver paste.

Fig. 1 shows the temperature-resistance curves of Y<sub>1.2</sub>Ce<sub>x</sub>Ba<sub>2.1</sub>Cu<sub>3.1</sub>O<sub>y</sub> ( $0 < x < 0.5$ ) samples. All of the samples showed a zero-resistance temperature ( $T_c$ ,  $R = 0$  point) at above liquid-nitrogen temperature (77 K). The unadded sample showed a  $T_c$  of 90 K, whereas the CeO<sub>2</sub>-added samples showed a lower value than that of the unadded sample. The transition width from normal to superconducting state became wide with increasing CeO<sub>2</sub> content.  $T_c$  decreased to 82, 81.5, 79, 78.5 and 78 K as the CeO<sub>2</sub> content increased to 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5, respectively. The decrease of  $T_c$  with CeO<sub>2</sub> content was not less serious than that of the transition-metal substitution for the copper site [3] of the YBaCuO system.

The powder XRD patterns of Y<sub>1.2</sub>Ce<sub>x</sub>Ba<sub>2.1</sub>Cu<sub>3.1</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) samples are shown in Fig. 2. It can be seen in the samples with  $x = 0.1$  and  $0.2$  that the peaks of the orthorhombic 123 phase are observed together with those of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (211 phase) and BaCeO<sub>3</sub>. The peak intensity of the BaCeO<sub>3</sub> strengthened with increasing CeO<sub>2</sub> content. As the CeO<sub>2</sub> content increased, the orthorhombic-to-tetragonal phase transition occurred. This indicates that a limited amount of cerium was introduced into the 123 phase which led to the phase transition, but a large amount was converted into the BaCeO<sub>3</sub> form. The increase in the formation of the BaCeO<sub>3</sub> with CeO<sub>2</sub> content clearly explains why the CeO<sub>2</sub>-added YBaCuO retained the good superconductivity above 77 K in spite of the large addition of  $x = 0.5$ . The tetragonal

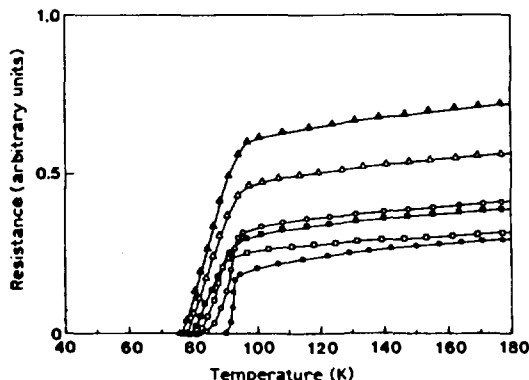


Figure 1 Temperature-resistance curves of CeO<sub>2</sub>-added Y<sub>1.2</sub>Ce<sub>x</sub>Ba<sub>2.1</sub>Cu<sub>3.1</sub>O<sub>y</sub> ( $x = (\bullet) 0, (\circ) 0.1, (\square) 0.2, (\blacksquare) 0.3, (\triangle) 0.4$  and  $(\blacktriangle) 0.5$ ).



# Microstructure, microhardness, and superconductivity of CeO<sub>2</sub>-added Y–Ba–Cu–O superconductors

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Gye-Won Hong, and Dong-Yeon Won  
*Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 7,  
Daedukdanji, Daejeon, 305-353, Korea*

Byoung-Hwan Kim and Chun-Taik Kim  
*Department of Physics, Han Nam University, 313 O-jeong Dong, Daeduk Gu, Daejeon, 300-791, Korea*

Hong-Chul Moon and Dong-Soo Suhr  
*Department of Materials Science and Engineering, Choongnam National University, Daeduk Science  
Town, Daejeon, 301-764, Korea*

(Received 6 March 1992; accepted 8 May 1992)

The CeO<sub>2</sub>-added Y–Ba–Cu–O oxides were prepared by two different processes, the conventional solid-state reaction process and the partial melt process using powders, to examine the effect of the dopant on microstructure, microhardness, and superconductivity. In the solid-state reacted sample, most of the added CeO<sub>2</sub> was converted to a form of BaCeO<sub>3</sub>, but some might enter into the 1-2-3 phase, resulting in the orthorhombic-to-tetragonal phase transition that accompanied the disappearance of twin structure in 1-2-3 grains. In the partially melted sample, however, the phase change was not observed up to 5 wt. % of CeO<sub>2</sub>. All the added CeO<sub>2</sub> in these samples was consumed to form only BaCeO<sub>3</sub> which was finely dispersed in large 1-2-3 grains during the peritectic reaction stage. The zero resistance temperature ( $T_c$ ) of the solid-state reacted sample gradually decreased with increasing CeO<sub>2</sub> content due to the phase change and the formation of BaCeO<sub>3</sub>, whereas the  $T_c$  of the partially melted sample was nearly constant regardless of CeO<sub>2</sub> content up to 5 wt. %, owing to the separation of the second phase from the 1-2-3 superconducting phase. Microhardness of the partially melted sample increased with increasing CeO<sub>2</sub> content. The strengthening effect appears to come from the composite system where the fine BaCeO<sub>3</sub> particles are dispersed in a 1-2-3 matrix.

## 1. INTRODUCTION

Although many studies have been carried out to improve superconducting and other related properties, with the aim of making practical application of high- $T_c$  oxide superconductors, low critical current density ( $J_c$ ) and poor mechanical properties still remain as critical problems to be overcome in this field. The current-carrying capacity and the load-bearing property of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (1-2-3 oxide) closely depend on the microstructures determined by the fabrication process. The important factors affecting the properties were known to be composition inhomogeneity, presence of a liquid phase at grain boundaries, anisotropic current flow in a crystal, and microcracks induced by the phase transition from tetragonal to orthorhombic during low temperature annealing in oxygen atmosphere. Recently, improved fabrication methods involving the liquid phase technique<sup>1-3</sup> have been reported to be effective in increasing  $J_c$ , while metal or metal oxide additions<sup>4-18</sup> improve mechanical properties of Y–Ba–Cu–O oxide without serious degradation of the superconducting transition temperature ( $T_c$ ). Among them, silver or silver

oxide addition in Y–Ba–Cu–O oxide increased  $J_c$  by removing the weak-link property of grain boundaries<sup>10</sup> as well as improving microhardness and flexural strength,<sup>5,8,9</sup> whereas the ZrO<sub>2</sub> addition increases fracture toughness by forming the finely dispersed BaZrO<sub>3</sub> particles in a 1-2-3 matrix.<sup>6,17</sup> Furthermore, second impurity phases such as Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub>,<sup>4</sup> BaSnO<sub>3</sub>,<sup>13-15</sup> and BaTiO<sub>3</sub><sup>16</sup> were reported to be a possible flux pinning medium in the Y–Ba–Cu–O superconductor, which rendered resistance to the high magnetic field. Thus, searching for a nonpoisonous dopant with the superconducting phase will be very meaningful work, since it may improve the  $J_c$  and mechanical properties of the oxide superconductor up to a practical level.

Most of the rare earth elements (RE) except cerium and praseodymium have been widely reported to form the 1-2-3 superconducting phase (RE<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) with a high  $T_c$  of about 90 K.<sup>19,20</sup> These elements can be completely and partially substituted for each other because of their similar valance state and ionic radius. In the case of the CeO<sub>2</sub>-doped Y–Ba–Cu–O system, however,  $T_c$  decreased with increasing CeO<sub>2</sub> content and the formation of a second phase was observed,<sup>21,22</sup> sug-

## Oxygen diffusion paths and microcrack formation in the textured 1-2-3 regions of partial-melted Y–Ba–Cu–O oxide

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim and Dong-Yeon Won

*Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 7, Daeduk-Danji, Taejeon 305-353, South Korea*

Received 26 March 1992

By annealing tetragonal Y–Ba–Cu–O in air, the oxygen diffusion process in the textured region of 1-2-3 plates was investigated by use of an optical polarizing microscope. The oxygen diffused region was identified by observing the orthorhombic phase near cracks containing twin structure and the tetragonal phase, the crack-free region. The thermal cracks formed by rapid thermal processing offer good diffusion paths for oxygen atoms in the textured region. The transformation stress from the tetragonal-to-orthorhombic phase results in the formation of microcracks along the cleavage plane of the Y–Ba–Cu–O oxide. In addition to the thermal cracks, the transformation cracks are thought to be effective oxygen diffusion paths in the textured 1-2-3 region. This result is comparable to that for polycrystalline Y–Ba–Cu–O oxide where oxygen diffusion paths are regions of open porosity and high-angle grain boundaries.

### 1. Introduction

It is well known that the superconducting behavior of  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  (1-2-3) is sensitive to the oxygen content [1]. By cooling the oxide in an oxygen atmosphere from 900–950°C, which is the usual sintering temperature for this system, the high-temperature tetragonal phase transforms to the low-temperature orthorhombic phase due to the one-dimensional oxygen ordering along the Cu(1)–O chain. In order to stabilize the orthorhombic phase, low-temperature annealing at about 500°C is generally carried out in an oxygen atmosphere. The oxygen diffusion into the 1-2-3 phase results in a gradual increase in  $T_c$  with increasing the oxygen content. In polycrystalline Y–Ba–Cu–O, made by the conventional sintering method, oxygen atoms diffused into the 1-2-3 grains through open porosity and grain boundaries [2,3]. This result can be easily observed by the investigation of the optical twin image near the oxygen diffused region under polarized light. Meanwhile, the Y–Ba–Cu–O samples prepared by liquid-phase techniques which involved the peritectic reaction, show a different microstructure compared to the conventionally sintered sample. This

microstructure is characterized by large textured 1-2-3 grains and a pore-free structure. Furthermore, the high-angle grain boundaries are not observed in the textured-grain regions. In spite of the absence of open porosity and the grain boundaries, the time needed to obtain a  $T_c$  of 90 K is shorter than that normally expected, although it is longer than that for conventionally sintered samples. Until now, no systematic study has been reported so as to understand the mechanism of oxygen diffusion in textured Y–Ba–Cu–O. This paper reports the results of our study of the diffusion process of oxygen atoms in the textured 1-2-3 region of partially melted Y–Ba–Cu–O.

### 2. Experimental procedure

The 1-2-3 powder used in this experiment was made by the solid-state reaction of  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  and CuO powders of 99.9% purity. The powders were mixed and calcined at 900°C for 24 h in air. The calcined powder was crushed in an alumina mortar with a pestle. The crushed powder was uniaxially pressed at 300 MPa and isostatically pressed into a cylindrical pellet. The pellet was sintered at 950°C for 24

## Preparation of YBaCuO Film on a MgO Substrate by Chemical Vapor Deposition at 650°C

Hee-Gyoun LEE, Soon-Dong PARK, Suk-Woo YANG<sup>1</sup>,  
 Hyung-Shik SHIN<sup>1</sup> and Dong-Yeon WON

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 7, Daeduk Science Town, Daejeon, 302-353, Korea

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea

(Received October 16, 1991; accepted for publication December 6, 1991)

YBaCuO films were prepared on a MgO(100) single-crystal substrate at 650°C by a chemical vapor deposition method. The films were fabricated at various oxygen partial pressures of 0.516 Torr, 0.121 Torr, 0.0126 Torr and 0.009 Torr. Superconductivity above liquid nitrogen temperature ( $T_{c0}=87$  K and  $T_{c,max}=91$  K) was obtained for the film prepared at 0.0126 Torr.  $J_c(77$  K, 0 T) was measured as  $3 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>. A two-dimensionally well-aligned microstructure was observed for the film prepared at 0.0126 Torr.

**KEYWORDS:** YBaCuO, oxygen partial pressure, chemical vapor deposition, MgO substrate, superconductor

Since the superconducting YBaCuO films by chemical vapor deposition (CVD) method was reported by Berry *et al.*<sup>1)</sup> and Yamane *et al.*,<sup>2)</sup> many intensive studies have been conducted to enhance  $T_c$  (> 77 K) and  $J_c$  (>  $10^4$  A/cm<sup>2</sup>) of the films and to lower the deposition temperature of the films.

Recently, it was found that the deposition temperature for preparing YBaCuO films by CVD was lowered by introducing active oxidants such as N<sub>2</sub>O plasma, N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub>. Tsuruoka *et al.*<sup>3)</sup> firstly succeeded in preparing a YBaCuO film showing superconductivity above 77 K at the growth temperature of 650°C by using N<sub>2</sub>O. Ohnishi *et al.*<sup>4)</sup> also reported that YBaCuO film with a  $T_c$  of 75 K was fabricated at 650°C on MgO substrate by CVD using O<sub>3</sub>. Kanehori *et al.*<sup>5)</sup> also reported that YBaCuO film was fabricated at 580°C by microwave plasma-enhanced CVD using O<sub>2</sub>. More recently, Kanehori *et al.*<sup>6)</sup> successfully prepared a YBaCuO film with a high  $J_c$  at 580°C by using N<sub>2</sub>O plasma.

Very recently, Yamane *et al.*<sup>3)</sup> reported that the YBaCuO film with a  $T_c$  of 84 K and  $J_c$  of  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> was prepared at the temperature of 650°C on SrTiO<sub>3</sub> substrate by using O<sub>2</sub> as an oxidant. Single-crystal SrTiO<sub>3</sub> has been known as the best substrate for YBaCuO thin films with high  $J_c$  and sharp resistive transitions. However, its large dielectric constant makes it unsuitable as a substrate for electronic applications.

In this work, YBaCuO films were prepared on MgO(100) single-crystal substrates at 650°C under low oxygen partial pressures by a CVD method. The microstructural and electrical changes of the films were investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) observation and by measuring electrical resistance.

The source materials used were beta-diketone chelates of Y(thd), Ba(thd) and Cu(thd) (thd=2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) (Strem Co., Ltd.).

These chelates were evaporated at 126–232°C. The source vapors of Y, Ba and Cu were transported into the hot zone by Ar gas (250 sccm) and O<sub>2</sub> gas (5–250 sccm) was introduced separately. The CVD reactor was of the hot-wall type.<sup>6)</sup>

Deposition of YBaCuO films was performed on MgO(100) substrates placed normal to a gas stream at 650°C at a reduced pressure of 4 Torr. Deposition time was 30 min. After deposition, the films were cooled to 400°C at a cooling rate of 15°C/min and held for 30 min at an oxygen pressure of 760 Torr. The deposition rate of the film was about 1 µm/h.

X-ray diffraction (XRD) data were obtained to examine the structure of the films. The microstructures of the films were observed by scanning electron microscopy (SEM). Electrical resistance was measured using an ac four-probe method. Critical current density ( $J_c$ ) was measured on a bridge patterned with a thickness of 0.5 µm, a width of 1 mm and a length of 2.5 mm by utilizing a direct transport method. Critical current density was determined from the  $I$ - $V$  curve with a 0.1 µV/cm criterion.

The temperature dependence of the resistance of the

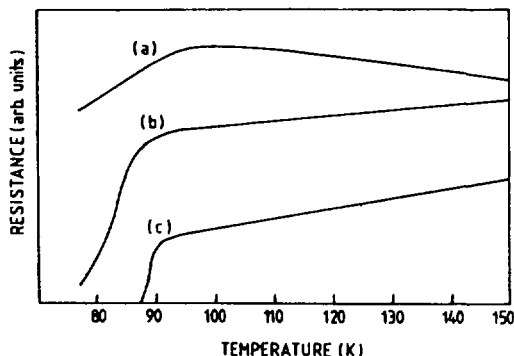


Fig. 1. Temperature vs electrical resistance for the films prepared on MgO(100) substrates at (a)  $P_{O_2}=0.516$  Torr, (b)  $P_{O_2}=0.121$  Torr and (c)  $P_{O_2}=0.0126$  Torr. Deposition temperature was 650°C.

\*K. Kanehori, N. Sugii and K. Miyauchi: Proc. MRS fall meeting (1989) M7-172.

\*\*K. Kanehori, A. Tsukamoto and N. Sugii: Proc. 3rd Int. Symp. on Superconductivity, Nov. 6-9, Japan (1990) p. 869.

## **Preparation of Superconducting YbBaCuO and YBaCuO Films by Chemical Vapor Deposition at 650°C.**

Hee-Gyoun Lee, Soon-Dong Park, Chan-Joong Kim, Gye-Won Hong,  
In-Soon Chang and Dong-Yeon Won

Korea Atomic Energy Research Institute  
P.O.Box 7, Daeduk Science Town, Taejon, 305-606, Korea

### **ABSTRACT**

YbBaCuO and YBaCuO films were successfully prepared at 650°C by chemical vapor deposition method using O<sub>2</sub> as an oxidant. YBaCuO and YbBaCuO films, which were prepared at the oxygen partial pressure of 0.0126 Torr and 0.0229 Torr respectively, showed superconductivity above liquid nitrogen temperature ( $T_{c,0} = 81.5\text{--}87\text{K}$ ). Both of YBaCuO and YbBaCuO films showed c-axis oriented structure with a large c-axis parameter of  $c = 11.7 \sim 11.8 \text{ \AA}$ .

### **INTRODUCTION**

Since the discovery of the high  $T_c$  oxide superconductor by Bednorz and Mueller <sup>1)</sup>, many intensive studies were conducted to find a new superconductor with higher  $T_c$ . Thereby, new high  $T_c$  superconductors of YBaCuO <sup>2)</sup>, BiSrCaCuO <sup>3)</sup> and TlBaCaCuO <sup>4)</sup> have been found. On the other hand, the preparation techniques of the films of those superconductors have been great interest due to its applicability to microelectronics.

Recently, the methods such as laser ablation, evaporation, sputtering, molecular beam epitaxy (MBE) and chemical vapor deposition (CVD) have been successfully used to fabricate

# The effect of $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ addition on microstructure and formation of microcracks in the partially melted Y-Ba-Cu-O oxides

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, In-Soon Chang, and Dong-Yeon Won

Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 7, Daedukdanji, Daejeon, 305-353, Korea

Hong-Chul Moon and Dong-Soo Suhr

Department of Materials Science and Engineering, Choongnam National University, Daeduk Science Town, Daejeon, 301-764, Korea

(Received 17 July 1992; accepted 16 November 1992)

In order to investigate microstructural variation by 2-1-1 addition in partially melted Y-Ba-Cu-O, a specimen resulting from 2-1-1 added to 1-2-3 was heat-treated through the peritectic temperature. Microstructure was observed on the directionally solidified region near the interface of the two samples. The 2-1-1 addition results in a homogeneous microstructure where no remnant liquid phase is present. It reduced the 1-2-3 plate thickness, as well as suppressed the formation of microcracks due to the tetragonal-to-orthorhombic phase transition or the thermal contraction during cooling from the peritectic temperature. The formation of microcracks induced by the phase transition seems to be closely related to the process of oxygen diffusion into a sample. We discuss the formation of microcracks in terms of the oxygen diffusion along the plate boundaries and of the thickness of 1-2-3 plates. The decrease in the plate thickness and the fine dispersion of 2-1-1 particles contribute suppression of the formation of microcracks and their propagation.

## I. INTRODUCTION

Since the discovery of high- $T_c$  superconductors, many fabrication techniques have been developed to increase critical current density ( $J_c$ ) of Y-Ba-Cu-O oxide up to a practical level. The promising techniques, i.e., melt-texturing processes,<sup>1-4</sup> involve the peritectic reaction of  $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO} + \text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$  (2-1-1 phase)  $\rightarrow$   $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (1-2-3 phase). Bulk samples produced by these methods exhibit high  $J_c$ , exceeding  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> even at several tesla. A key microstructure in getting the high  $J_c$  is an alignment of 1-2-3 plates normal to the  $c$ -axis. Other typical microstructures result from the peritectic reaction of trapping 2-1-1 particles in a textured 1-2-3 matrix. Because the 2-1-1 addition to the 1-2-3 composition was reported to increase  $J_c$ ,<sup>5</sup> much effort has been devoted to understanding the effect of the 2-1-1 phase on  $J_c$  and microstructure.<sup>5-13</sup> Murakami *et al.* showed that the  $J_c$  of the Y-Ba-Cu-O system increased with increasing 2-1-1 content.<sup>5</sup> They proposed that the interface between 2-1-1 particle and 1-2-3 matrix acts as a flux-pinning center.<sup>8-10</sup>

Jin *et al.*, however, reported that there was no remarkable difference in  $J_c$  between the 1-2-3 and 2-1-1 added 1-2-3 systems, even in the case of the fine dispersion of 2-1-1 particles of submicron size.<sup>6</sup> In addition, McGinn *et al.* reported in a zone melt-textured sample that  $J_c$  was degraded by the 2-1-1 addition.<sup>7</sup> Several

microstructural aspects concerning the 2-1-1 addition have been demonstrated in melt-textured samples.<sup>6-9</sup> The benefit of 2-1-1 addition is that it produces homogeneous microstructure, as well as suppresses the formation of microcracks,<sup>6</sup> which is one of the important factors affecting  $J_c$ . Besides these findings, the thickness of 1-2-3 plates is reduced with increasing 2-1-1 content<sup>6,7</sup> and depends on the particle size of 2-1-1.<sup>6</sup> However, these observations were obtained for the textured regions with a different crystallographic orientation<sup>8</sup> or estimated by a quantitative analysis for several textured regions.<sup>6</sup> In order to clarify the effect of 2-1-1 addition on the microstructure of Y-Ba-Cu-O, it is desirable to investigate the microstructure on the same crystallographic plane because the microstructural characteristics of Y-Ba-Cu-O can be varied with crystal orientation. The aim of this paper is to investigate the microstructural variation by 2-1-1 addition in partially melted Y-Ba-Cu-O where the 1-2-3 sample was bonded with 2-1-1 added to 1-2-3 sample. We present our results, observed near an interface region between two samples that were directionally grown.

## II. EXPERIMENTAL

The 1-2-3 and 2-1-1 powders used in this experiment were prepared by the conventional solid-state reaction method of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , and  $\text{CuO}$  powders of

## **Current Status on the Superconductivity Research in Korea**

Dong-Yeon Won and Hee-Gyoun Lee

Korea Atomic Energy Research Institute

P.O.Box 7 Daeduk Science Town

Tajeon, Korea

### **1. Introduction**

Superconductivity research in Korea was firstly carried out by a research group in Seoul National University(SNU), who fabricated a small scale superconducting magnetic storage system under the financial support from Korea Electric Power Company(KEPCO). But few scientists were involved on superconductivity research until the oxide high  $T_c$  superconductor was discovered by Bednorz and Mueller <sup>1)</sup>.

After the discovery of YBaCuO superconductors operating above the boiling point of liquid nitrogen( 77K ) <sup>2)</sup>, Ministry of Science and Technology( MOST ), Korea, recognizing the importance of high  $T_c$  technology, donated a special fund for the superconductivity research to universities and government supported research institutes. Scientists engaged in this project organized 'High Temperature Superconductivity Research Association( HITSRA )' to achieve the project goal efficiently. Its major functions are to coordinate research activities on high  $T_c$  superconductivity and to distribute research

## Anomalous magnetization and oxygen diffusion in the melt-textured Y-Ba-Cu-O domain with/without BaCeO<sub>3</sub> addition

Chan-Joong Kim <sup>a,\*</sup>, P.J. McGinn <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute,  
PO Box 7, Daedukdanji, Daejeon, 305-606, South Korea

<sup>b</sup> Center for Materials Science and Engineering, Department of Electrical Engineering, University of Notre Dame,  
Notre Dame, IN 46556, USA

Received 17 December 1993

### Abstract

Magnetic hysteresis characteristics and the microstructure related to oxygen diffusion were investigated for the melt-textured Y-Ba-Cu-O domain with/without BaCeO<sub>3</sub> addition. For appropriate oxygenation time, an anomaly, which seems to be due to the flux pinning by oxygen deficiency, is observed at an intermediate magnetic field of the magnetization curves. The magnitude of the anomaly was remarkably reduced with increasing oxygenation time in the BaCeO<sub>3</sub> added domain but still remained in the undoped 1-2-3 domain in spite of a prolonged oxygenation time. A microstructural investigation showed that the domain with fine BaCeO<sub>3</sub> dispersion was more easily transformed into the orthorhombic phase than the undoped 1-2-3 domain. We discussed the variation of the magnetization characteristics in relation with the microstructure concerning oxygen diffusion.

### 1. Introduction

It has been reported that the second-phase addition in a high- $T_c$  superconductor, e.g. Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>7</sub> (2-1-1 phase) in Y-Ba-Cu-O oxide, provides beneficial effects i.e., it:<sup>1</sup>

- (1) improves the critical current density ( $J_c$ ) as a result of the formation of possible flux pinning sites such as the interface between Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (1-2-3 phase) and 2-1-1 particles [1-3] or the microstructural defects near 2-1-1 particles [4],
- (2) allows the formation of homogeneous microstructure to occur by removing the remnant liquid phase due to incomplete peritectic reaction [5,6],
- (3) increases fracture toughness by the dispersion of 2-1-1 particles in a 1-2-3 matrix [7],

(4) suppresses the formation of microcracks induced by the tetragonal-to-orthorhombic phase transition or thermal cooling from the sintering temperature [5,6], and

(5) enhances oxygen diffusion into the superconducting body when the sample was annealed in oxygen atmosphere [1].

The characteristics of a textured 1-2-3 domain which is prepared by melt-texture processing is similar to single-crystalline Y-Ba-Cu-O except for the presence of microstructural defects such as Ba-Cu-O liquid located at low-angle grain boundaries and the dispersion of 2-1-1 [8-10]. Because there is no effective diffusion path in the textured domain, it is expected that the oxygen diffusion into the interior of the domain is quite difficult. In our previous studies, it was found that plate boundaries near trapped 2-1-1 particles [6] and microcracks [11] formed by

\* Corresponding author.

## Alternating Magnetic Field Shielding of YBCO Tubes in Static Field

Soonchil LEE, Youngjo GO, Dongyeon WON<sup>1</sup>, Gyewon HONG<sup>1</sup> and Sunchil KWON<sup>1</sup>

*Department of Physics, KAIST, 373-1 Gusong-dong, Yusong-ku, Daejeon, Korea*

<sup>1</sup>*Department of Superconductivity, KAERI, P.O. Box 105, Yusong-ku, Daejeon, Korea*

(Received January 27, 1994; revised manuscript received April 1, 1994; accepted for publication April 16, 1994)

The alternating magnetic field shielding efficiency of a YBCO tube was measured in a static field of up to 1 kG, bearing the possibility of its application as a field regulator in mind. The shielding efficiency is higher when the sample is field-cooled than when it is zero-field-cooled, as predicted by the critical state model. In the case of field cooling, the tube still shields about 25% of ac field of 1 kHz even in 500 G dc field. Shielding efficiency monotonously increases with increasing frequency from 10 Hz to 1 kHz.

**KEYWORDS:** superconductor, high  $T_c$  superconductor, magnetic shielding, NMR, field regulation

### 1. Introduction

Magnetic shielding is one of the most practical applications of high  $T_c$  superconductors. Since the first discovery of a high  $T_c$  superconductor, magnetic shielding properties of variously shaped samples including disks,<sup>1-4)</sup> tubes,<sup>5-10)</sup> and bowls<sup>11,12)</sup> were measured and theoretical explanations were proposed.<sup>13,14)</sup> Most of these works were focused on the shielding efficiency in low fields because the critical field  $H_{c1}$  of these materials is low compared to ordinary superconductors. The shielding of a SQUID magnetometer from external magnetic field is one example of applications in low field.<sup>2,11,12)</sup> As static field increases beyond  $H_{c1}$ , the field starts to penetrate into a type-II superconducting tube, but the field in the hole of an infinitely long tube still remains zero until the shielding critical current becomes nonzero throughout in the tube. If the static field increases further, the field in the hole is no longer zero, however, the tube still retains the shielding capability for a small superimposed ac field.<sup>15,16)</sup> Moreover, it is theoretically expected that almost all of the ac field can be shielded for static field up to  $H_{c2}$  if the sample is field-cooled. One of the useful applications of this ac shielding by high  $T_c$  superconducting tubes in high static field is the automatic field regulation in NMR.

The three most important specifications of a magnet used in scientific researches such as NMR, are the maximum field, field homogeneity, and stability. Superconducting magnets are preferred nowadays because their maximum fields are much higher than those of permanent magnets or electromagnets, and they are superior to electromagnets in terms of stability. However, electromagnets are still used widely because they are less expensive than superconducting magnets and allow easy variation of fields. Field variation is necessary in NMR spectrometers for the measurement of any physical quantity as a function of frequency. It is not easy to produce a field as stable as that required by high-resolution NMR, using electromagnets. For example, 100 A dc supplied to a magnet should be regulated within 100  $\mu$ A to achieve 1 ppm stability.

The field of electromagnets is usually regulated by two methods: that is, current regulation and field regulation. In the first method, the current supplied to a magnet is monitored and kept constant by an electrical feedback

circuit. In the field regulation method, magnetic field is measured by a small NMR probe and the change of resonance frequency is detected to regulate the power supply. Another possible method of field regulation is to use the magnetic shielding property of superconductors. Superconducting rings or tubes can play the role of a passive field regulation device since they tend to keep the field inside constant. If superconductors are used as an auxiliary field regulation device in addition to conventional ones, the field stability can be increased by several orders. Therefore, the combination of electromagnets with superconducting tubes can have advantages of both a superconducting magnet and an electromagnet, that is, easy field variation and stability.

To estimate the field regulation capability of superconducting samples, ac field shielding efficiency should be measured in a static field. The response of type-II superconductors to small ac fields which are superimposed on a static field has been investigated to obtain information on the flux density profile inside the samples.<sup>17)</sup> This technique has also been used to study the high  $T_c$  superconductors.<sup>18-20)</sup> In this work, we measured the field regulation capability of YBCO tubes in static field up to 1 kG. Although the field inside a YBCO tube starts to increase rapidly for external field around 10–20 G,<sup>2,14)</sup> field regulation effect does not disappear in fields far beyond this value.

### 2. Experimental

YBCO superconducting tubes were prepared by the sintering technique. The starting powders of  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , and CuO were mixed at a cation ratio of Y:Ba:Cu=1:2:3, and calcined twice at 920°C for 12 h with intermediate grinding. The calcined premixture was pressed into a cylindrical shape under uniaxial pressure of 1,000 kg/cm<sup>2</sup>. The pressed sample tube was sintered at 930°C for 24 h.

The sample tube, with inner and outer diameters of 1.0 and 1.8 cm, respectively, and length 1.8 cm, is mounted in a liquid nitrogen container. At the center of the tube, a solenoid pickup coil with diameter and length both 0.5 cm is placed, as shown in Fig. 1. Liquid nitrogen is free to evaporate in air so that the temperature is kept constant at 77 K. A pair of helmholtz coils outside the container generates alternating magnetic field which induces a voltage at the pickup coil. The diameter of the coil and the



## Morphology of $Y_2BaCuO_5$ and segregation of second phase particles in melt-textured Y-Ba-Cu oxides with/without $BaCeO_3$ addition

Chan-Joong Kim

*Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 7, Deadyukdanji, Daejeon, 305-606, South Korea*

S.H. Lai, P.J. McGinn

*Center for Materials Science and Engineering, Department of Electrical Engineering, University of Notre Dame,  
Notre Dame, IN 46556, USA*

Received 14 December 1993; accepted 17 January 1994

### Abstract

Trapping behaviour of second phase ( $Y_2BaCuO_5$  and  $BaCeO_3$ ) particles was investigated in undoped and  $BaCeO_3$ -added Y-Ba-Cu oxide prepared by the melt-texture processing. The segregation of second phase particles with a typical pattern is observed in both samples. The  $Y_2BaCuO_5$  and  $BaCeO_3$  particles were trapped in the interior of textured  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  domains and in the liquid phase remained at the high angle grain boundaries where textured  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  domains met. The segregated pattern varied with a crystallographic orientation of the grown  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  domain. This segregation appears to be related to the growth mechanism of the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  domain from the melt.

### 1. Introduction

It is well known that microstructural modification of Y-Ba-Cu oxide is important to obtain high critical current density ( $J_c$ ) at high magnetic fields [1-3]. Melt-processed Y-Ba-Cu-O bulk materials consist of large textured  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (1-2-3) domains where a number of  $Y_2BaCuO_5$  (2-1-1) particles are trapped as a result of incomplete peritectic reaction. The current-carrying properties of Y-Ba-Cu-O superconductor are known to be influenced by the size of the trapped 2-1-1 particles. Murakami et al. [4] reported that the  $J_c$  of a sample with fine 2-1-1 particles is much higher than that of a sample without 2-1-1 particles. The authors proposed that the sharp in-

terfaces between the fine 2-1-1 particles and the 1-2-3 matrix, which contains no crystal defects, can be effective flux pinning sites in this material [5,6]. According to Wang's observation [7], on the other hand, stacking faults were found near the trapped 2-1-1 particles. The density of stacking faults, which may also act as flux pinning sites, varied with the crystal orientation of the trapped 2-1-1 particle. The interface parallel to the  $c$  axis of the 1-2-3 matrix contains more stacking faults than that normal to the  $c$  axis. These results indicate that the control of the size, the trapped orientation and the distribution of 2-1-1 is very important in improving the current-carrying properties of the Y-Ba-Cu-O system.

One of effective methods in refining the particle

# Effects of Melt Composition on the Growth Behavior of 211 Particles in the Y-Ba-Cu-O System

Hee-Gyoun Lee,\* Dae-Ho Lim,<sup>†</sup> Myoung-Youp Song,<sup>‡</sup> Jong-Hyun Park,\* Dong-Yeon Won,\* and Gye-Won Hong\*

Korea Atomic Energy Research Institute, and Department of Materials Science, Chonbuk National University, Taejeon 305-606, Korea

Growth behavior of 211 particles in the Y-Ba-Cu-O system was investigated using CuO and CuO + BaCuO melts. The inhibiting effect of Sn on the growth of 211 particles was not as great for the specimen heat-treated using CuO + BaCuO melts. Fast growth of 211 particles was observed in the CuO melt at high temperature (1100°C), whereas the growth of 211 particles was extraordinarily suppressed by the addition of Sn to the CuO melt. It is believed that Sn is an effective element for the refinement of 211 particles in the Y-Ba-Cu-O system but that additional Ba nullifies the refinement effect of the Sn.

## I. Introduction

THE melt process, which was first developed by Jin *et al.*,<sup>1</sup> has the advantages of fabricating a highly magnetized Y-Ba-Cu-O specimen because of its large crystal size and the presence of fine 211 particles which act as flux pinning centers. Recently, Murakami *et al.*<sup>2</sup> have succeeded in preparing a large Y-Ba-Cu-O crystal with a diameter of 5 cm. More recently, Murakami *et al.*,<sup>3</sup> have reported that the crystal orientation of the Y-Ba-Cu-O crystal, fabricated by melt-processing/melt-growth (MPMG), can be successfully controlled by using a furnace having a temperature gradient in two directions.

Development of the highly-magnetized Y-Ba-Cu-O crystals makes it possible for mechanists to construct superconductive rotating systems, such as a high-speed motor and a flywheel, using these materials. Murakami *et al.*<sup>4</sup> have reported that the finer the size of the 211 particles, the higher the magnetized force of the Y-Ba-Cu-O crystal fabricated by MPMG. Therefore, it is very important to control the size of 211 particles in the Y-Ba-Cu-O system. It has been recently reported that the addition of a small amount of Pt, Sn, Ce, etc.,<sup>5,6,7</sup> inhibits the growth of 211 particles, and Pt is the most effective element for the inhibition of 211 particle growth. However, it is still unclear how these elements act as inhibitors to the growth of 211 particles.

In this work, the effects of melt composition on the growth behavior of 211 particles were investigated using two different melts: CuO and BaCuO + CuO. The diffusion path of the element used for particle growth was changed. The effect of Sn addition on the growth behavior of 211 particles was investigated for both of the melts.

## II. Experimental Procedure

High-purity (99.9%) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO, and SnO<sub>2</sub> powders were used. A starting powder with a nominal composition of Y:Ba:Cu = 1:2:3 was prepared for the BaCuO + CuO melt,

and a starting powder with a nominal composition of Y:Ba:Cu = 2:1:1 + x (x = 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8) was used for the CuO melt. The Sn-added specimen was prepared by adding 0.1 mol% SnO<sub>2</sub>. Different powders, with the compositions Y<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>1+x</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>1+x</sub>O<sub>7</sub>, and Y<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>1+x</sub>O<sub>7</sub>, were prepared to investigate the growth behavior of 211 particles for various Ba and Cu content (Fig. 1). Mixed powders with appropriate compositions were calcined at 930°C for 24 h, pelletized at a pressure of 98 MPa, and then sintered at 950°C for 24 h.

Sintered specimens were heat-treated at 1100°C for 24 h and then air quenched. Both polycrystalline and single-crystalline MgO were used as substrates to investigate the effects of substrate on the behavior of 211 particle growth.

Microstructure was observed using polarized-light optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffractometry (XRD) was used to investigate the structural changes of powders with a size < 75 μm.

## III. Results and Discussion

Figure 2 shows the microstructure of the specimens which were prepared using different substrates of polycrystalline and single-crystalline MgO. Heat treatment was conducted at 1100°C for 48 h. Figure 2 shows that the 211 particle size was large for the specimens prepared using the polycrystalline MgO substrate. It was observed that the melt was much more fluid for the specimen prepared using a polycrystalline MgO substrate. Because of the lever rule, the volume fraction of 211 particles was increased when the melt went out from the specimen.

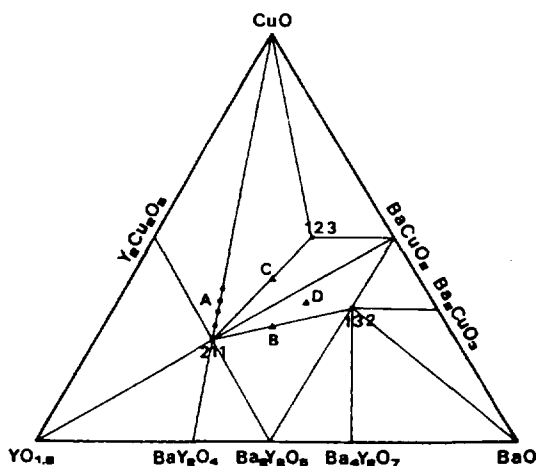


Fig. 1. Phase diagram of Y-Ba-Cu-O system at 850° to 950°C. A, B, C, and D denote Y<sub>2</sub>BaCu<sub>1+x</sub>O<sub>7</sub> (x = 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8), Y<sub>2</sub>BaCu<sub>1+x</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>2</sub>BaCu<sub>1+x</sub>O<sub>7</sub>, and Y<sub>2</sub>BaCu<sub>1+x</sub>O<sub>7</sub>, respectively.

M. Murakami—contributing editor

Manuscript No. 193832. Received February 8, 1994; approved May 3, 1994.

Supported by the Korea Ministry of Science and Technology.

\*Korea Atomic Energy Research Institute.

<sup>†</sup>Chonbuk National University.

## Dissolution of $Y_2BaCuO_5$ through the peritectic reaction rim formed at the front of growing $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ crystal

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Dong-Yeon Won, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 7, Daedukdanji, Daejeon 305 606, South Korea*

Received 28 January 1994; accepted 10 May 1994

### Abstract

Microstructure related to the peritectic reaction was investigated in melt-textured Y-Ba-Cu-O. It was found that  $Y_2BaCuO_5$  particles dissolved in the peritectic reaction rim formed at the interface between  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  crystal and Ba-Cu-O liquid phase.  $Y_2BaCuO_5$  morphology was a blocky shape in the liquid phase while it was changed to a round shape in the textured  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  crystal through an irregular shape due to inhomogeneous dissolution of  $Y_2BaCuO_5$  particles. By way of dissolution, one  $Y_2BaCuO_5$  particle was divided into several particles. The refinement process of  $Y_2BaCuO_5$  is discussed in terms of the dissolution process of  $Y_2BaCuO_5$  and its morphology.

### 1. Introduction

Non-superconducting  $Y_2BaCuO_5$  (2-1-1) particles have been a research object for flux pinning of the  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (1-2-3) superconductor because it was reported that the critical current density ( $J_c$ ) of Y-Ba-Cu-O increases by addition of 2-1-1 phase [1-3]. The  $J_c$  of a sample containing fine 2-1-1 particles was much higher than that of a sample without 2-1-1 particles [1]. The interface between the trapped 2-1-1 particle and the 1-2-3 matrix was proposed to be an effective flux pinning site of 1-2-3 phase [2]. The interface was quite sharp and therefore there was no defect near the 2-1-1 particles. On the other hand, microdefects were observed near the trapped 2-1-1 particles [4]. Stacking faults, which may also act as flux pinning sites, were inhomogeneously distributed around the 2-1-1 particles. The interface parallel to the *c*-axis of the 1-2-3 crystal contains more stacking faults than that normal to the *c*-axis. These results indicate that the control of the morphology and size of

2-1-1 particles is important in improving the critical current properties of 1-2-3 phase.

During melt-texture processing, large  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (1-2-3) crystals form by the peritectic reaction of  $Y_2BaCuO_5$  (2-1-1) phase and Ba-Cu-O liquid [5-7]. When heating 1-2-3 powder to the peritectic temperature of the Y-Ba-Cu-O system (near 1000°C), 1-2-3 phase decomposes into 2-1-1 and Ba-Cu-O liquid phase. As the mixture of 2-1-1 and the liquid is slowly cooled from the peritectic temperature to the temperature at which the 1-2-3 phase is thermodynamically stable, 1-2-3 crystals grow from the liquid [8]. At this stage, some of the 2-1-1 particles are trapped in the interior of the formed 1-2-3 crystal because the growth rate of 1-2-3 grains is not in accordance with the dissolution rate of 2-1-1 particles in the liquid. Due to the incomplete reaction, some amount of a liquid phase, which corresponds to the amount of the trapped 2-1-1 particles, is also trapped in the 1-2-3 matrix or remained at the crystal boundaries where the reaction finishes. Therefore, the size and

# Influence of grain size of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ on the particle size of $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ after the peritectic reaction

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305 600, South Korea*

Received 9 May 1994; in final form 13 June 1994; accepted 17 June 1994

## Abstract

Influence of the grain size of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  phase prior to melt processing on the particle size of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  was investigated in melt-processed Y–Ba–Cu oxides. The  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  powder compacts with various grain sizes were prepared by sintering at 880, 910 and 930°C. When the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  sample of fine grain size was melt-processed, fine  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  particles were produced in the Ba–Cu–O liquid phase while coarse  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  particles were present when the coarse-grained  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  sample was used. After the peritectic reaction, the trapped  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  particles within the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  domains are finer. The production of fine  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  particles appears to be due to the increased grain boundary area associated with small grain size of the 1-2-3 phase, which then provides more decomposition sites for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  grains and nucleation sites for the formation of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  particles.

## 1. Introduction

The addition of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (2-1-1) to  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  has been one of the important research subjects regarding producing Y–Ba–Cu–O superconductors with high critical current density ( $J_c$ ) [1–6] and load-bearing properties [4]. Although the flux pinning mechanism of the 2-1-1 particles is still under discussion [5,6], the improved homogeneity of the melt-processed microstructure is considered to contribute partly to the increase in  $J_c$  [3,7]. The particle size and the morphology of 2-1-1, which significantly affect the critical current properties [8,9], can be controlled by small additions of second phase-forming oxide such as  $\text{PtO}_2$  [9–12] or  $\text{CeO}_2$  [13]. The additives inhibit the grain growth of 2-1-1 particles as well as changing their growth morphology, i.e. making the particles more anisotropic during peritectic decomposition of the 1-2-3 phase into 2-1-1 and Ba–Cu–O liquid phase [12,13].

An alternative method to refine the 2-1-1 particles is the modification of heating cycles concerning grain growth of 2-1-1 [14]. In order to produce the textured structure where 1-2-3 grains are aligned normal to the *c*-axis, a 1-2-3 powder compact is, in general, heated above the peritectic temperature of the Y–Ba–Cu–O system (1000°C), held at this temperature for the decomposition of the 1-2-3 phase into 2-1-1 and the liquid phase and then slowly cooled to the temperature at which the 1-2-3 phase is formed [15–17]. Among the heating cycles, lowering the holding temperature or shortening the holding time at the (Ba–Cu–O liquid + 2-1-1) stage take place, so that the Oswald ripening growth of the 2-1-1 particles can be suppressed to some extent [16]. In addition, the heating rate from room temperature to the peritectic temperature can also affect the size of a 2-1-1 particle. When the 1-2-3 powder compact is heated rapidly to the peritectic temperature, the resulting 2-1-1 particles are much finer compared to those prepared

## Entrapment of Ba–Cu–O liquid phase during growth of a $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ domain

Chan-Joong Kim \*, Ki-Baik Kim, Dong-Yeon Won, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-606, Korea*

Received 4 April 1994; revised manuscript received 25 May 1994

### Abstract

Entrapment of Ba–Cu–O liquid phase during the growth of a 123 domain was investigated in the melt-textured Y–Ba–Cu–O oxide. From the microstructural examination of the growth front of the 123 domain, it is found that liquid phase is entrapped in the channels between adjacent 123 platelets formed ahead of the 123 domain, owing to the anisotropic growth of the 123 platelet, the difference between the growth rate of the 123 platelet and the dissolution rate of 211 in the liquid phase, and the inhomogeneous distribution of 211 particles at the peritectic reaction front. Dissolution of 211 particles in the reaction region, which supplies an yttrium source to the liquid channels, allows the entrapped liquid phase to solidify to 123 phase. After the peritectic reaction, the liquid channels turn into plate boundaries containing residual liquid phase as evidence of the entrapment. Isolation of the entrapped liquid phase from the yttrium source (211 particles) by the solidified 123 phase appears to be responsible for the presence of the residual liquid phase.

### 1. Introduction

When  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  (123) powder compact is fabricated by melt processing involving heating cycles near the peritectic temperature and subsequent slow cooling to the temperature where the 123 phase forms, large 123 domains grow from a mixture of  $Y_2BaCuO_5$  (211) and Ba–Cu–O liquid phase [1–3]. Owing to the incomplete peritectic reaction, some 211 particles are observed to be trapped within the large 123 domains [4]. The growth rate of a 123 domain from the liquid is controlled by the dissolution rate of 211 particles ahead of the growing 123 domain [5,6]. Because the growth rate of a 123 domain is not perfectly coincident with the dissolution rate of 211 phase into the liquid phase, the 211 particles are trapped in the interior of the 123 domain. Fur-

thermore, the inhomogeneous reaction surroundings near the trapped 211 particles and the anisotropic growth of the 123 platelet at the growth front of the 123 domain cause the liquid phase to be entrapped in the channels between the 123 platelets [7–9].

In the melt-textured microstructures, with the trapped 211 particles, various microdefects such as microcracks and platelet boundaries are observed as linear traces parallel to the *a*–*b* direction of the 123 domain [10]. In the early investigations [11,12], the traces were considered as grain boundaries between individual 123 platelets with a similar growth direction. The number of platelet boundaries in the 123 domain is influenced by both the volume fraction and the particle size of 211. A sample prepared with 211 addition has more plate boundaries compared to a sample with no addition [10,12]. At a constant amount of 211, moreover, the number of plate

\* Corresponding author.

# Formation of BaCeO<sub>3</sub> and its influence on microstructure of sintered/melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides with CeO<sub>2</sub> addition

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, and Dong-Yeon Won

*Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 7, Daedukdanji, Daejeon, 305-606, Korea*

Hong-Chul Moon and Dong-Soo Suhr

*Department of Materials Science and Engineering, Choongnam National University, Daeduk Science Town, Daejeon, 301-764, Korea*

S. H. Lai and P. J. McGinn

*Center for Materials Science and Engineering, Department of Electrical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556*

(Received 13 December 1993; accepted 16 March 1994)

The formation of BaCeO<sub>3</sub> and its effects on microstructure were studied in sintered/melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides containing 5 wt. % CeO<sub>2</sub> and various amounts of Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub>. The added CeO<sub>2</sub> was converted to fine particles of BaCeO<sub>3</sub> near 930 °C, which is the conventional sintering temperature for Y-Ba-Cu-O. Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> and CuO are formed as by-products of the reaction between CeO<sub>2</sub> and Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> phase. The CeO<sub>2</sub> addition reduced the particle size of Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> which was trapped in the Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> matrix after the melt-texture growth. During the peritectic decomposition stage of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> phase into Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> and liquid phase, the morphology of the decomposed Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> was changed from a blocky shape in the undoped sample to an acicular shape of high anisotropy in the CeO<sub>2</sub>-added sample. The formation of the highly anisotropic Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> particles appears to be responsible for the refinement of Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> particle after the melt-texture processing.

## 1. INTRODUCTION

A number of studies have been carried out for the microstructural modification of high- $T_c$  Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (1-2-3) superconductor because the current-carrying properties highly depend on the characteristics of its microstructure. For example, grain alignment to the direction of current path showed high critical current density ( $J_c$ ) exceeding  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> at high magnetic fields.<sup>1-3</sup> The weak link property of the grain boundary, which is a main barrier for the current transport, can be eliminated through the alignment of superconducting grains normal to the  $c$ -axes of the crystal. With the aligned microstructure, the addition of second impurity phases, such as Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub>,<sup>4</sup> BaSnO<sub>3</sub>,<sup>5,6</sup> BaTiO<sub>3</sub>,<sup>7,8</sup> and PtO<sub>2</sub>,<sup>9,10</sup> into the Y-Ba-Cu-O system has been reported to increase  $J_c$  further by allowing the formation of a homogeneous microstructure, increasing defect density near second particles, and/or refining the Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5</sub> (2-1-1 phase) particle, which is considered to be a flux pinning medium for the 1-2-3 phase. Although the mechanism for the high  $J_c$  due to the second phase additions is not yet clearly understood, the defects near the second phase particles<sup>11</sup> or the interface<sup>12</sup> between the second phase and the

superconducting matrix is thought to contribute to the high  $J_c$ .

Recently, we have added various metal oxides to a melt-textured sample to find an effective second phase that improves current-carrying and load-bearing properties of the Y-Ba-Cu-O superconductor.<sup>13</sup> Among them, CeO<sub>2</sub> addition was found to form a very fine dispersion of second phase in a 1-2-3 matrix without serious degradation of the superconducting transition temperature ( $T_c$ ) by applying the melt-texture processing,<sup>14,15</sup> although  $T_c$  decreased gradually with increasing dopant concentration when a sample was prepared with CeO<sub>2</sub> addition by the solid-state reaction method.<sup>15,16</sup> The dispersed second phase formed by the CeO<sub>2</sub> addition was identified as BaCeO<sub>3</sub> and its particle size was much finer than that of the 2-1-1.<sup>15</sup> Furthermore, Ogawa and Yoshida reported that the CeO<sub>2</sub> addition in Y-Ba-Cu-O increased  $J_c$  by refinement of the 2-1-1 particle size.<sup>17</sup> The  $J_c$  of the sample with 1 wt. % CeO<sub>2</sub> was  $15000$  A/cm<sup>2</sup> at 77 K and 1 T, which is twice that of the CeO<sub>2</sub>-free sample. However, no systematic study on the related microstructure to  $J_c$  has been done in the Y-Ba-Cu-O system prepared with CeO<sub>2</sub> and 2-1-1 addition.



ELSEVIER

Physica C 232 (1994) 163-173

PHYSICA C

## Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> morphology in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides with PtO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O/CeO<sub>2</sub> additions

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong, Taejeon, 305-600, Korea

Received 10 August 1994

### Abstract

Microstructures related to the 2-1-1 morphology, and the effect of PtO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and CeO<sub>2</sub> additions on 2-1-1 refinement were examined in melt-textures Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> and Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>7-x</sub> systems. It is found that the characteristics of 2-1-1 nucleation and growth is considerably affected by the additives and the microstructure prior to peritectic decomposition. In the Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> system, without an additive, block-like 2-1-1 particles are produced when the 1-2-3 phase was decomposed into 2-1-1 and a Ba-Cu-O liquid phase. PtO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O addition changes the 2-1-1 shape to be highly anisotropic while CeO<sub>2</sub> addition reduces the 2-1-1 size as well as making it anisotropic. In the Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>7-x</sub> system where excess 2-1-1 particles are present prior to melting, the excess 2-1-1 acts as a grain-growth inhibitor for the 1-2-3 phase at the sintered state and thus results in a fine-sized 1-2-3 grain structure which provides nucleation sites for formation of the 2-1-1 phase. Also, the excess 2-1-1 particles appear to act as heterogeneous nucleation sites for the decomposed 2-1-1. Without the additives, equiaxed 2-1-1 particles are produced while with additives, fine granular or plate-like 2-1-1 particles are produced. The resulting 2-1-1 shape is fairly dependent on the shape of the 2-1-1 particles formed at the sintered state, indicating the heterogeneous nucleation of the 2-1-1 on the prior 2-1-1.

### 1. Introduction

It is known that melt processing of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (1-2-3) utilizing the peritectic reaction is the most promising method for producing bulk-type superconductors with a high critical current density ( $J_c$ ) [1-3]. The key parameter in achieving a high  $J_c$  is the alignment of superconducting 1-2-3 grains in the direction of the current flow. By aligning superconducting grains to the *c*-axis, the weak-link problem of a high-angle grain boundary, that is the main barrier of the current flow, was solved to some extent. In addition to this, it has been realized that Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (2-1-1) addition to the textured 1-2-3 microstructure is effective in further increasing  $J_c$  [4,5]. It produces a homogeneous 1-2-3 microstructure by removing the residual liquid phase due to the incomplete peritectic

reaction [6] and by suppressing the formation of microcracks induced during the heating cycles [6,7]. Moreover, 2-1-1 addition acts positively in improving current-carrying properties [4,5], although the details of its flux pinning mechanism is still under discussion [7-11].

Until now, many research works have been carried out to establish the correlation between 2-1-1 incorporation and  $J_c$  [7-15]. As a result of the efforts, it has been widely realized that fine-sized 2-1-1 particles dispersed within a 1-2-3 phase are attributed to the increase of flux pinning of a 1-2-3 phase [5,12,13]. In contrast,  $J_c$  decreased when coarse 2-1-1 was incorporated [11]. According to systematic work [12] on the relation of the 2-1-1 volume and  $J_c$ ,  $J_c$  is dependent not only on the size but also on its volume fraction;  $J_c$  reached a maximum at 20% 2-1-

# (001) MgO single crystal as a reaction-barrier material for melt processing of Y-Ba-Cu-O superconductor

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute,  
PO Box 105, Yusong Taejeon 305-600, South Korea

Received 6 September 1994

**Abstract.** The usefulness of a (001) MgO single crystal as a reaction-barrier material for melt processing was examined by investigating the microstructure near the interface between the MgO and melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductors. It is found that there is no reaction among a (001) MgO single crystal and phases produced during peritectic decomposition/reaction, and no wetting of a Ba-Cu-O liquid phase on the (001) surface. After melt processing, the Y-Ba-Cu-O/MgO interface was clean except for the presence of a semi-continuous CuO-based liquid layer at the interface. Furthermore, the used MgO plate was easily separated from the melt-textured sample because of no chemical/physical bonding between two materials. Therefore, it can be used repeatedly. A (001) MgO single crystal is recommended as a good supporting plate or a crucible material for fabrication of Y-Ba-Cu-O single crystal and bulk superconductor using melting technique.

## 1. Introduction

For the practical application of bulk Y-Ba-Cu-O superconductor such as a flywheel and bearing system, a large-sized sample having a strong flux pinning force is needed. The bulk superconductors, in general, fabricated by melt-processing using the peritectic reaction between a Ba-Cu-O liquid phase and  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (2-1-1) [1-3]. The resulting microstructure consists of large textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (1-2-3) domains of a few mm to a few cm in size, retaining a strong levitation force for an applied magnetic field of a permanent magnet [4]. The bulky samples are prepared on a ceramic plate or in a container. One of the problems encountered in preparing the large Y-Ba-Cu-O superconductor using melting techniques is the degradation of superconductivity by the introduction of impurity elements from the used container, the supporting plate, or the reduction of superconducting volume by reaction of these materials and the superconducting phase. As a crucible or supporting plate for Y-Ba-Cu-O, a polycrystalline ceramic material such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiO}_2$  [5-7] and  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  [8] has been used. Unfortunately, even at low temperature below 1000 °C, most of the polycrystalline ceramic materials react with 1-2-3 phase to form a non-superconducting reaction layer at the

interface. The main phase formed by the reaction is Ba-bearing compounds such as  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaSiO}_4$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaTiO}_4$  because of high reactivity of barium [5, 6, 9]. In addition to the reaction, owing to the wetting of the liquid on the plate, the liquid phase flows out of the compact into the used supporting plate and thus it leads to losing of the mass. The loss of the liquid phase causes the overall composition of the compact to shift on the tie line toward the 2-1-1 composition and hence 2-1-1 inclusions are excessively formed. When one uses a 2-1-1 plate as a supporting plate for the melt processing, the degradation of superconductivity due to the reaction can be reduced to some extent. However, it does not prevent the flowing-out of the liquid from the sample and thus non-uniform 2-1-1 distribution develops from one part of the sample to another. Thus searching for a dense and non-reactive material to 1-2-3 phase will be of importance in fabricating bulk Y-Ba-Cu-O superconductor. Also this material will be used as a crucible material for making a highly pure  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal.

Recently, our research group found a good reaction-barrier material, i.e., a (001) MgO single crystal [10-13]. By using this material as a supporting plate for melt texturing of Y-Ba-Cu-O, we have successfully prepared a fairly sound and large-sized superconducting Y-Ba-Cu-O without any reaction and contamination by



## Magnetization of oxygen-deficient Y-Ba-Cu-O domain prepared by melt-texture processing

CHAN-JOONG KIM

Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 7, Daedukdanji, Daejeon, 305-606, Republic of Korea

P. J. MCGINN

Center for Materials Science and Engineering, Department of Electrical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, USA

The microstructure of melt-processed Y-Ba-Cu-O oxide is characterized by the large textured  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (1-2-3) domains and the dispersion of  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  (2-1-1) particles in the textured domain and the formation of plate boundaries near the dispersion. It was found that the plate boundaries [1] and microcracks [2] formed by the tetragonal-to-orthorhombic phase transition or thermal shock offered diffusion paths for oxygen atoms. However, the amount of the diffusion path in the textured domain is relatively small compared to sintered Y-Ba-Cu-O, where high angle grain boundaries and open porosity are diffusion paths [3, 4]. The lack of diffusion path makes it difficult for oxygen atoms to diffuse into the melt-processed samples.

According to the magnetization results [5] of the 1-2-3 crystal grown from Cu-O flux, the oxygen deficiency acted as a strong flux pinning site for the applied magnetic field and it appeared as an anomalous second peak at an intermediate magnetic field. This phenomena was also observed in the melt-powder-melt processed sample, where different amounts of 2-1-1 were externally added with the aim of improving critical current density ( $J_c$ ) [6, 7]. The anomaly was more remarkable in the undoped 1-2-3 domain than in the domains with 2-1-1 addition. Despite the prolonged oxygenation, the anomaly still remained in the undoped 1-2-3 crystal [5]. This was because the second phase addition enhanced the oxygen diffusion into the interior of the melt-textured domain and thus fewer oxygen vacancies were formed in the domain with 2-1-1 addition as compared to the undoped one. When considering the practical application of the melt-processed body with and without second phase addition, optimum oxygenation conditions will be controlled with its microstructural characteristics. In this study, the effect of the oxygen deficiency on the magnetization hysteresis characteristics was investigated. We present our magnetization results obtained for the single crystalline 1-2-3 domain prepared by melt-texture processing.

The 1-2-3 powder used in this experiment was commercially available product supplied by SSC, Inc. The particle size of 1-2-3 powder was stated to be 2-5  $\mu\text{m}$ . The powder was uniaxially pressed into

a pellet using a steel mould. The pellet was sintered at 940 °C for 5 h in air and then air cooled. The sintered pellet was placed on a (001) MgO single crystal substrate and heated rapidly to 1040 °C, at which temperature 1-2-3 phase is decomposed to 2-1-1 and Ba-Cu-O liquid phase, held for 0.5 h, cooled to 1010 °C at a rate of 40 °C h<sup>-1</sup>, cooled again to 980 °C at 1 °C h<sup>-1</sup> and then air cooled. During the slow cooling stage, large 1-2-3 domains were formed by the peritectic reaction of 2-1-1 and the liquid. The melt-textured sample was crushed in an alumina mortar so as to produce single crystalline 1-2-3 domains. The domains were annealed in flowing oxygen at 450 °C for 72 h. A magnetization curve was obtained from 77 K to 20 K for the 1-2-3 domain (dimensions of 2.75 mm  $\times$  2.75 mm  $\times$  0.8 mm) and up to 2 T by using a vibration sample magnetometer. The microstructure of the melt-textured domains was investigated for a polished surface by optical polarized microscopy.

Fig. 1 shows the magnetization curves of the melt-textured 1-2-3 domain measured at different temperatures (77, 60, 40 and 20 K). The magnetization was measured for the applied magnetic field ( $H$ ) parallel to the  $c$ -axis because the anomaly was reported to be remarkable for this direction [8]. The domain was annealed in flowing oxygen at 450 °C for 72 h. This short oxygenation period was aimed to introduce oxygen deficiency in the domain. It can be seen that the magnitude of the magnetization difference  $\Delta M [= M - (-M)]$  increased with increasing magnetic field, reached a maximum at 1 T and then decreased. The value of  $\Delta M$  at the peak point is similar to that at 0 T. Such an anomalous magnetization was first reported in an oxygen deficient single 1-2-3 crystal grown from Cu-O flux [5]. Daeumling *et al.* [5] proposed that this anomaly could be attributed to flux pinning induced by oxygen vacancies for the applied magnetic field. The observed anomaly in our sample also appears to be caused by the oxygen deficiency because the performed oxygenation time (72 h) is not enough for full oxygenation. As seen in Fig. 1b, the anomalous magnetization behaviour is also observed in the curve measured at 60 K. The overall shape of the magnetization measured at 60 K is different to that measured at 77 K. The magnitude of  $\Delta M$  increased

# Effects of Melt Chemistry and Platinum Doping in the Refinement of $Y_2BaCu_3O_7$ Particles for the System Y-Ba-Cu-O

Hee-Gyoun Lee

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

Jong-Hyun Park and Jin-Tae Song

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Effects of melt chemistry and platinum doping in the refinement of  $Y_2BaCu_3O_7$  (211) particles were investigated for the system Y-Ba-Cu-O. The shapes of the 211 particles in the present study changed from needlelike in a (CuO + BaCuO) melt to nearly spherical in a CuO melt. Platinum plays a small role in the growth inhibition of 211 particles. Barium atoms clearly had no effect on the role of Pt in refining 211 particles, and Pt was found to affect the refinement as an elementary atom rather than as part of a Pt-related compound. The main role of Pt in the refinement process for the system Y-Ba-Cu-O seems to lie in changing the interfacial energy of the 211 particles.

## I. Introduction

THE melt process, first developed by Jin *et al.*,<sup>1</sup> is advantageous in fabricating YBaCuO specimens with high magnetization because it results in large crystals as well as fine 211 particles, which supposedly act as flux-pinning centers. Recently, Murakami *et al.*<sup>2</sup> succeeded in preparing a YBaCuO crystal with a diameter of 5 cm. More recently, these same researchers<sup>3</sup> reported that the crystal orientation of a YBaCuO crystal fabricated by their melt-powder-melt-growth (MPMG) method had been successfully controlled by using a furnace with the temperature gradient in two directions.

The development of high-magnetization YBaCuO crystals enabled technicians to construct superconductive rotating systems such as high-speed motors and flywheels using these materials. Murakami *et al.*<sup>4</sup> found that finer particles resulted in higher magnetization force for the YBaCuO crystal fabricated by MPMG. It is, therefore, imperative to control the size of the 211 particles in a YBaCuO system. Not long ago, it was reported that adding a small amount of an element such as Pt, Sn, or Ce<sup>5-7</sup> decreased the size of 211 particles and that Pt was the most effective element for inhibiting 211-particle growth. The mechanism by which these minor elements act as growth inhibitors in the 211 particles, however, remains unclear. Because Pt does have the strongest effect among all these elements on the refinement of 211 particles, it has been especially investigated by many researchers. Ogawa *et al.*<sup>8</sup> recently proposed that Pt during refinement acts as an elementary atom or as part of a Pt-related compound by providing nucleation sites for the 211 particles. The specific role of Pt in 211-particle refinement, however, is still undefined, due to a lack of fundamental and systematic studies on the subject.

Quite recently, Lee *et al.*<sup>9</sup> investigated the effects of melt composition on the growth behavior of 211 particles by using

two different melts, CuO and CuO + BaCuO, and thereby concluded that a small number of Ba atoms nullified the effect of Sn in the refinement of 211 particles. In the present work, the role of Pt in the refinement of 211 particles was investigated by observing microstructural changes in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCu_3O_7$ , and  $Y_2Ba_2Cu_3O_7$  compositions with and without Pt. To clarify the stage at which Pt affected particle refinement, annealing was interrupted and Pt added at an intermediate stage of heat treatment.

## II. Experimental Procedure

High-purity (99.9%)  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO, and  $PtO_2$  powders were used in the present work. For the (CuO + BaCuO) melt, a starting powder with a nominal composition of Y:Ba:Cu = 1:2:3 was prepared; for the CuO melt, a starting powder with a nominal composition of Y:Ba:Cu = 2:1:1.6 was used. A Pt-doped specimen was prepared by adding 0.5 wt%  $PtO_2$ . The composition  $Y_2Ba_2Cu_3O_7$  also was prepared to investigate the effect of the Ba atom on the growth behavior of 211 particles. Mixed powders with appropriate compositions were calcined at 930°C for 24 h, pelletized under a pressure of 98 MPa, and then sintered at 950°C for 24 h.

The sintered specimens were heat treated at 1100°C and air-quenched. A single-crystal MgO substrate was used to avoid loss of the melt during heat treatment. All the heat treatments were conducted in air. To clarify the stage at which Pt participates in the refinement, a Pt-doped specimen was prepared by crushing, Pt doping, repelletizing, and annealing an undoped 123 specimen that had been pretreated at 1100°C for 24 h (i.e., 1100°C for 24 h, crushing, Pt doping, repelletizing, 1100°C for 24 h, crushing, Pt doping, repelletizing, 1100°C for 24 h more). The microstructure was observed using a polarized optical microscope and a scanning electron microscope (SEM). Compositional analysis of phases was made using an electron probe microanalyzer (EPMA).

## III. Results and Discussion

Figure 1 shows optical micrographs of  $Y_2BaCu_3O_7$  specimens with and without Pt that were prepared using a single-crystal MgO substrate. Heat treatment was conducted at 1100°C for 24 h. Clearly, the 211 particles were large in the specimen containing no Pt, whereas they were slim and long in the Pt-doped specimen. The particle refinement caused by Pt addition showed good agreement with results reported elsewhere (see, for example, Ref. 5). However, it should be noted that the growth of 211 particles was suppressed in width but grew in length with Pt present. The aspect ratio of 211 particles was 20–100 and 5–10 in the specimens with and without Pt, respectively.

Figure 2 shows SEM micrographs of  $Y_2BaCu_3O_7$  specimens with and without Pt (0.5 wt%) and 0.5 wt% Pt-doped

R. C. Snyder—contributing editor

Manuscript No. 193604. Received May 9, 1994; approved March 24, 1995. Supported by the Ministry of Science (MOST), Korea.



ELSEVIER

Physica C 250 (1995) 101–106

---

---

PHYSICA C

---

---

## Crushing and recovery of platelet grains during thermomechanical treatment in Ag/Bi-2223 composite

Hee-Gyoun Lee <sup>a,\*</sup>, Sang-Chul Kwon <sup>a</sup>, Sun-Chil Kwon <sup>a</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>,  
Jong-Jin Kim <sup>b</sup>, Myoung-Youp Song <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Korea Atomic Energy Research Institute, Superconductivity Research Department, P.O.Box 105, Yousung, 305-600, South Korea

<sup>b</sup> Dept. Materials Engineering, Chonbuk National University, 644-14, Deogjin-dong 1-ga, Deogjin-gu, Chonju, 560-756, South Korea

Received 2 September 1994

---

### Abstract

The crushing and the recovery of superconducting grains during thermomechanical treatment were investigated for Ag/BSCCO composite prepared by the powder-in-tube method. It was observed that the platelet Bi-2212 and Bi-2223 grains were crushed into small fragments of submicron size. It was observed that two types of grain having wavy and straight boundaries existed for the specimen annealed at 840°C for 25 and 50 h. It seems that the grain recovery proceeded, at the intermediate stages of grain growth, in two ways: the coalescence between neighboring grains having small-angle grain boundaries and grain growth consuming the neighboring grains consisting of high-angle grain boundary. It is considered that the wavy grain boundaries were straightened through the grain growth process via the intermediate process of grain coalescence.

---

### 1. Introduction

Since Hikata et al. [1] succeeded in fabricating a high critical current density ( $J_c$ ) Ag/Bi-2223 superconducting composite, many intensive studies have been made to enhance the current carrying capacity of this composite. From the viewpoint of power applications of high- $T_c$  superconductors, Ag/Bi-2223 and Ag/Bi-2212 [2] composites have a great potential due to their excellent current carrying capacity, moisture-resistance and the simple fabrication techniques as a long wire.

Recently, some fascinating results have been reported by several groups [3–5]. Sato et al. [3] successfully fabricated the prototypes of coils and current leads using Ag/Bi-2223 composite. Yamada et al. [4] reported a high  $J_c$  value of  $> 60\,000\text{ A/cm}^2$ . Recently, Li et al. [5] reported a similar  $J_c > 70\,000\text{ A/cm}^2$ .

It has been known that the  $J_c$  value of Ag/Bi-2223 composite depends on many experimental parameters, such as chemical composition, phase content, particle size of the starting powder, density, orientation of the Bi-2223 crystal size, volume fraction and the distribution of the various impurity phases, sheath material, fabricating method, heat treatment, etc.

---

\* Corresponding author.

# Decomposition of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ during incongruent melting

Chan-Joong Kim \*, Ki-Baik Kim, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 105, Yuseong, Taejeon, 305-600, South Korea*

Received 13 October 1994

## Abstract

By heating and holding  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  compacts above the peritectic temperature of  $Y-Ba-Cu-O$ , the decomposition process of a 1-2-3 phase into 2-1-1 and a  $Ba-Cu-O$  liquid was investigated. Two different samples of a fine-grained and large domain 1-2-3 sample were used so as to understand the effect of grain boundaries and internal defects within the domain on the 1-2-3 decomposition, respectively. In both samples, decomposition initiates at the sample surface and then goes on toward the center of the sample. In case of the fine-grained sample, the grain boundaries of the 1-2-3 phase act as dominant decomposition sites for a 1-2-3 phase and therein 2-1-1 particles nucleate. In case of the domain sample, together with 1-2-3 domain boundaries, high energy-state sites within 1-2-3 domains such as a 1-2-3/prior 2-1-1 interface, microcracks also act as the decomposition site. These results indicate that providing many decomposition sites for a 1-2-3 phase is a key way to yield fine 2-1-1 particles during incongruent melting.

## 1. Introduction

The melt-texture growth (MTG) technique, which has first been developed by Jin et al. [1], is well known to be the most promising technique for fabrication of the high critical current ( $J_c$ )  $Y-Ba-Cu-O$  superconductor. This technique utilizes a peritectic reaction of  $Y_2BaCuO_5$  (2-1-1) and a  $Ba-Cu-O$  liquid phase to develop a textured  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (1-2-3) microstructure. Since then, several modified MTG techniques, such as quench-melt growth (QMG) [2], melt-powder-melt growth (MPMG) [3], powder-melt process (PMP) [4] and liquid-phase processing (LPP) [5] have been developed with the aim of achieving a higher  $J_c$ . As the first heating cycle of the melt processing, a precursor powder is heated above 1000°C which is a peritectic temperature of the  $Y-Ba-Cu-O$  system and then held for an appropriate time so as to obtain a

mixture of 2-1-1 and the liquid phase. Then the partially melted mixture is slowly cooled down to the temperature where 1-2-3 phase is formed. During cooling plate-like 1-2-3 grains are formed to be aligned normal to the  $c$ -axis. By aligning 1-2-3 grains to the direction of current travel, the weak-link problem of the grain boundaries is reduced to some extent.

In addition to the aligned 1-2-3 microstructure, embedding fine 2-1-1 inclusions within the 1-2-3 matrix appears to increase  $J_c$  further by improving the 1-2-3 microstructure [6,7] and/or by introducing flux-pinning sites [8]. In order to gain a fine 2-1-1 distribution, which is a key parameter to obtain a homogeneous microstructure, the nucleation and growth kinetics of 2-1-1 in the liquid phase should be controlled. Among the ways to reduce the 2-1-1 size, optimization of the heating cycles related to the peritectic decomposition of a 1-2-3 phase [5,9] and addition of an impurity element such as  $PtO_2$  [10–12] and  $CeO_2$  [13,14] are known to be effective. Besides, con-

\* Corresponding author.

## Role of silver on phase formation and texture development in Ag/BSCCO composites

Hee-Gyoun Lee <sup>a</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>, Jong-Jin Kim <sup>b</sup>, Myoung-Youp Song <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong-Gu, Taejeon 305-600, South Korea

<sup>b</sup> Department of Materials Science, Chonbuk National University, 644-14, 1-ga Deogjin-dong, Deogjin-gu, Chonju 560-756, South Korea

Received 11 July 1994; in final form 16 November 1994; accepted 20 November 1994

### Abstract

Phase formation and texture development of BSCCO grains were investigated in Ag/BSCCO/MgO/Ag composites. Ag/BSCCO/MgO/Ag composites were fabricated using the powder-in-powder method. It was observed that the BSCCO powder was almost fully converted into the 2223 phase at the Ag/BSCCO interface whereas partially at the MgO/BSCCO interface. Strong texture with the *c*-axis of the 2212 and 2223 phases normal to the tape surface was developed at the interfaces of Ag/BSCCO and MgO/BSCCO. It was considered that the formation of the 2223 phase is closely related with the interaction between silver and BSCCO core. The results of this research seem to suggest that silver did not play a significant role in texture development of BSCCO grains.

### 1. Introduction

Among high- $T_c$  oxide superconductors ( $T_c > 77$  K), (Bi,Pb)SrCaCuO superconductor has several advantages such as high  $T_c$ , high  $J_c$ , moisture resistance, grain alignment by deformation, etc. Oxide materials are hard to fabricate in appropriate form due to their high brittleness. Therefore, there were many intensive investigations to develop a fabrication method for the application of this oxide superconductor.

Since Hikata et al. [1] succeeded in fabricating a high critical current density ( $J_c$ ) Ag/Bi-2223 superconducting wire, intensive research has been made to increase its  $J_c$  value by controlling the processing parameters such as chemical composition, phase content, particle size of the starting powder, density, orientation of 2223 crystallites, size, volume fraction and the distribution of the various impurity phases, fabricating method, heat treatment, etc. Recently, several groups

reported some fascinating results using Ag/Bi-2223 composites. Sato et al. [2] fabricated prototypes of coils and current leads using Ag/Bi-2223 composites. More recently, Yamada et al. [3] reported a high  $J_c > 60\,000$  A/cm<sup>2</sup> and Li et al. [4] reported a similar  $J_c > 70\,000$  A/cm<sup>2</sup> using the same material and the same processing technique. This  $J_c$  value is high enough to apply this composite for superconducting coils, current leads, power cable, etc at 77 K. However, there has been little effort to elucidate the effect of each of the above processing parameters on the superconducting behavior.

Silver metal was selected as a sheath material due to the low reactivity with BSCCO superconductor. It has also been known that the addition of silver to Bi-2212 and Bi-2223 core materials improves the strain tolerance of Ag/BSCCO composite [5]. It has been reported that the processing temperature of Ag/BSCCO composite is relatively lower than bulk

# The growth mechanism of a La-doped $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ crystal prepared by a melt process

Hee-Gyoun Lee†, Yang-Hong Jung†, Gye-Won Hong†,  
Jong-Jin Kim† and Myoung-Youp Song†

† Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 105, Yuseong-gu, Taejeon  
305-600, Korea

† Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, 644-14,  
1-ga Deogzin-dong, Deogzin-gu, Chonju 560-756, Korea

Received 13 December 1994, in final form 3 May 1995

**Abstract.** The growth behaviour of a Y123 crystal was investigated in a melt-textured  $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  specimen in which La had been substituted for Y. A  $\chi$ -shaped pattern, which is likely to be related to the crystal orientation, was observed. The concentration of Y and La atoms varied gradually from the centre to the surface of the grains. The growth pattern of a La-doped Y123 crystal, which is very similar to the annual rings of a tree, was explained by a solubility difference between Y and La atoms in a melt that in turn led to the different formation temperature of a La-doped Y123 crystal.

## 1. Introduction

Since the discovery of Y–Ba–Cu–O superconductors with a high  $T_c > 77\text{ K}$  [1], many intensive studies have performed in order to elucidate the mechanism of high- $T_c$  superconductivity experimentally as well as theoretically. On the other hand, the applications of high- $T_c$  materials have been of great interest to scientists. The development of the melt process has shown the possible applications of a bulk Y–Ba–Cu–O for high-speed rotating systems, flywheels, permanent magnets and so on operating above 77 K.

The melt process, which was first developed by Jin *et al* [2], has the advantage of fabricating a highly magnetized Y–Ba–Cu–O specimen because of its large crystal size of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (Y123) and the presence of fine  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_{5-y}$  (Y211) particles which provide the flux pinning centres. Therefore, the control of the growth of Y123 crystal and Y211 particles have been intensively investigated by many research groups [3–8]. Huge Y123 specimens have been successfully fabricated by utilizing directional solidification [3], seed techniques [4] and double gradient furnaces [5]. The reduction in the size of Y211 particles was most effectively achieved by doping a small amount of  $\text{PbO}_2$  [6],  $\text{CeO}_2$  [7] and  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  [8]. However, the mechanisms of the growth of Y123 crystal and the reduction in size of the Y211 particles still remain to be investigated.

Yoo *et al* [9] recently successfully fabricated a melt-processed  $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (Nd123) bulk superconductor under a reduced oxygen partial pressure. The melt-processed Nd123 is characterized by a high magnetization at 77 K with the anomalous double peaks in the M–H

curve even though it contains no fine second phase particles. More recently, Saitoh *et al* [10] reported that a small amount of Pt addition resulted in the refinement of  $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{5-y}$  (La422) and Sm211 particles in the melt-processed Nd–Ba–Cu–O and Sm–Ba–Cu–O specimens but the reduction in size of the Y211 particles was not so successful as with the Y–Ba–Cu–O system.

Very recently, we investigated crystal growth in the  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  samples prepared by a melt process and found interesting growth behaviours. In this work, we report the growth behaviour of a Y123 crystal in a melt-textured  $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  specimen in which La had been substituted for Y. The growth mechanism of the Y123 crystal in a La-doped Y–Ba–Cu–O system is suggested.

## 2. Experimental

High-purity (99.9%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  and CuO powders were used. The starting powder with a nominal composition of Y:La:Ba:Cu = 0.75:0.25:2:3 was prepared. The calcination was conducted at 900 °C for 48 h in air with an intermediate grinding.

Pellets were prepared by a cold isostatic pressing. Green pellets were heated to 1100 °C at a rate of 100 °C h<sup>-1</sup>, held at 1100 °C for 1 h and then cooled to 800 °C at a rate of 10 °C h<sup>-1</sup>. Heat treatment was conducted in air. Oxygenation was carried out at 450 °C for 24 h in flowing oxygen.

Microstructures were observed using a polarized optical microscope and scanning electron microscope (SEM). X-ray diffraction (XRD) data were obtained to investigate the structure of crystals. A qualitative chemical analysis of the

## A study of joining Ag/BSCCO superconducting tapes

Hee-Gyoun Lee <sup>a,\*</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>, Jong-Jin Kim <sup>b</sup>, Myoung-Youp Song <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong-Gu, Taejeon 305-600, Korea

<sup>b</sup> Department of Materials Science, Chonbuk National University, 644-14, 1-ga Deogzin-dong, Deogzin-gu, Chonju 560-756, Korea

Received 23 August 1994; revised manuscript received 14 November 1994

### Abstract

A superconducting joint between Ag/BSCCO tapes has been fabricated by using a combination of etching, pressing and annealing techniques. The joined area, fabricated with a load of 10 ton, showed 80% current carrying capacity of the tapes without join-interface.  $I_c$  of the joined area in the low-field region drops more quickly with magnetic field than the unjoined area. It is considered that the lower magnetic resistivity of  $I_c$  and  $I_c$  degradation in the joined area resulted from the heterogeneous deformation in the joined area. The joined area was mechanically weak.

### 1. Introduction

Among the high- $T_c$  oxide superconductors ( $T_c > 77$  K), (Bi, Pb)SrCaCuO superconductor has the advantages of moisture resistance and grain alignment by deformation, in addition to high  $T_c$  and  $J_c$ . Since Hikata et al. [1] succeeded in fabricating a high critical current density ( $J_c$ ) Ag/Bi-2223 superconducting wire, much research has been carried out to increase  $J_c$  by controlling the processing parameters, such as chemical composition, phase content, particle size of the starting powder, density, orientation of 2223 crystallites, size, volume fraction and the distribution of the various impurity phases, fabricating method, heat treatment, etc. Recently, several groups have reported some fascinating results using Ag/Bi-2223 composite. Sato et al. [2] fabricated prototypes of coils and current leads using this composite. Yamada et al. [3] reported a  $J_c$  of  $> 60\,000$  A/cm<sup>2</sup> and Li et al. [4] reported a  $J_c$  greater than  $70\,000$  A/cm<sup>2</sup> using the same material and the same processing

technique. This  $J_c$  value is high enough for use in coils, current leads and power cables.

However, many other problems need to be solved before the Ag/BSCCO superconducting tape is to be used for practical application. For example, suitable techniques must be established for joining between Ag/BSCCO tapes and wires. In fabricating a superconducting magnet, joints between superconducting wires are necessary. Joints between superconducting wires have to satisfy mechanical, thermal and electric requirements depending on the specifications of the magnet to be fabricated. Poor joints may lead to the breakdown of the magnet system due to superconductive quenching or mechanical failure. Recently, Tkaczyk et al. [5] thermo-mechanically fabricated superconducting joints between Ag/Bi-2223 tapes which showed approximately half the current capacity of the tapes themselves. Shibutani et al. [6] and Hayashi et al. [7] also succeeded in joining Ag/Bi-2212 tapes which revealed almost the same level of  $J_c$  as in the unjoined part. However, it is rather surprising that there are only a restricted number of reports

\* Corresponding author.

# The effects of $\text{SnO}_2$ addition on the growth of $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ phases in the Y–Ba–Cu–O system

Myoung-Youp Song†, Dae-Ho Lim†, Dong-Yeon Won†, Gye-Won Hong† and Hee-Gyoun Lee†

† Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, 664-14, 1ga Deogzindong, Deogzingu, Chonju, Chonbuk 560-756, Korea

‡ Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 105, Yuseong-gu, Taejeon 305-600, Korea

Received 11 May 1994, in final form 3 October 1994

**Abstract.** With  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Y}_2\text{BaCu}_{1.8}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{5.4}$  specimens, the effect of  $\text{SnO}_2$  addition on the 211 phase growth is investigated. The addition of  $\text{SnO}_2$  is considered to make the nucleation of the 211 phase occur favourably.

In order to study the effect of  $\text{SnO}_2$  addition on 123 phase growth in the Y–Ba–Cu–O system, a 0.1  $\text{SnO}_2$ -added 123+Sn compact is coupled with the  $\text{SnO}_2$ -free 123 compact(s). The 123 phase forms in the surface region of the 123+0.1 Sn compact and grows toward the interior of this compact and toward the  $\text{SnO}_2$ -free 123 compact(s). It is considered that the addition of  $\text{SnO}_2$  and faster cooling in the surface region than in the inner region of the sample make the nucleation of the 123 phase occur favourably in the surface region of the 123+0.1 Sn compact.

## 1. Introduction

Jin *et al* [1] first developed a melt process called melt-texture growth (MTG), which has the advantages of fabricating a high-magnetization YBaCuO specimen because of its large crystal size and the presence of fine 211 particles which are supposed to act as flux-pinning centres. Salama *et al* [2] developed the liquid-phase processing (LPP) method, which resulted in large oriented 123 grains in the form of stacked plates. Murakami *et al* [3] reported that the crystal orientation of YBaCuO crystals fabricated by the quench powder-melting process (QPMP) was successfully controlled by using a furnace having a temperature gradient in two directions.

Development of the high-magnetization YBaCuO crystals made it possible for mechanists to construct superconductive rotating systems such as high-speed motors and flywheels by using these materials. Murakami *et al* [4] reported that the finer the size of 211 particles the higher the magnetization force of the YBaCuO crystal fabricated by QPMP. Therefore, it is very important to control the size of 211 particles in the YBaCuO system. Recently, it has been reported that the addition of a small amount of Pt, Sn, Ce etc [5–8] decreased the size of 211 particles. However, few studies have been carried out on the effect of those additives on the growth of 123 phase.

In this work, the effects of  $\text{SnO}_2$  addition on the growth of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  phases in the Y–Ba–Cu–O system are studied.

## 2. Experimental details

$\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , CuO and  $\text{SnO}_2$  powders with a purity of 99.9% were used for the preparation of the samples with nominal compositions of Y:Ba:Cu = 1:2:3, Y:Ba:Cu:Sn = 1:2:3:0.1, Y:Ba:Cu = 2:1:1.8 and Y:Ba:Cu:Sn = 2:1:1.8:0.1. Mixed powders with appropriate compositions were calcined at 930 °C for 24 h (twice for the study on the effect of  $\text{SnO}_2$  addition on the growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  phase), pelletized with a pressure of 1 ton  $\text{cm}^{-2}$ , and then sintered at 950 °C for 24 h.

In order to investigate the effects of  $\text{SnO}_2$  addition on the growth of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  phase,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$  specimens were prepared by quenching in air after treatment on MgO single-crystal substrate at 1100 °C for 1 h, 6 h, 24 h or 48 h.  $\text{Y}_2\text{BaCu}_{1.8}\text{O}_{5.4}$  and  $\text{Y}_2\text{BaCu}_{1.8}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{5.4}$  specimens were also prepared by quenching in air after treatment on MgO polycrystalline substrate at 1100 °C for 24 h.

For the study on the effect of  $\text{SnO}_2$  addition on the growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  phase in the Y–Ba–Cu–O system,



# Origin of the $Y_2BaCuO_5$ free region in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides

Chan-Joong Kim, Hee-Gyoun Lee, Ki-Baik Kim, and Gye-Won Hong  
Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong,  
Taejeon 305-600, Korea

(Received 11 July 1994; accepted 19 April 1995)

In order to understand the formation mechanism of the  $Y_2BaCuO_5$  free region, microstructures concerning incongruent melting and peritectic reaction were studied in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides. It is found that spherical pores form during incongruent melting of the  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  phase into  $Y_2BaCuO_5$  and a Ba-Cu-O liquid phase. As the melting goes on, liquid phase flows into the pores and then produces spherical liquid pockets containing a few  $Y_2BaCuO_5$  particles. During slow cooling of the sample from the peritectic temperature to the temperature where  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  phase is formed, the liquid pockets are converted into  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  phase containing a few  $Y_2BaCuO_5$  particles. Sometimes, remnant Ba-Cu-O liquid phase is present at the center part of the  $Y_2BaCuO_5$  free regions due to the incomplete peritectic reaction. It is concluded that formation of spherical pores during incongruent melting of  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  is responsible for the formation of the  $Y_2BaCuO_5$  free regions.

## I. INTRODUCTION

Reliable electrical and mechanical properties should be achieved for the practical applications of melt-processed Y-Ba-Cu-O material. For this, it is necessary to produce homogeneous microstructure. Addition of  $Y_2BaCuO_5$  (2-1-1) particles to  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (1-2-3) is quite effective in removing impurity phase such as microcracks induced by the tetragonal-to-orthorhombic phase transition and residual liquid phase due to incomplete peritectic reaction.<sup>1,2</sup> Furthermore, it increases fracture toughness by making the 2-1-1/1-2-3 composite<sup>3</sup> as well as improving critical current density by providing possible flux pinning sites.<sup>4-6</sup> This indicates that nonuniform 2-1-1 distribution can lead to local degradation of mechanical and current properties in the regions containing no 2-1-1 particles, because the properties depend on the 2-1-1 content and its particle size.<sup>5,7</sup>

According to the recent microstructural investigations for melt-textured Y-Ba-Cu-O samples,<sup>7-11</sup> 2-1-1 particles are nonuniformly distributed within 1-2-3 domains. Two different nonuniformities in 2-1-1 distribution were observed within the melt-textured 1-2-3 domain. One is the segregation of 2-1-1 particles with a special pattern that consists of tracks of 2-1-1 particles. The overall shape of the 2-1-1 tracks is an X-like form and varies with crystallographic plane. Sometimes it includes square 2-1-1 tracks in the center part of the pattern.<sup>7,8</sup> The 2-1-1 segregation is considered to be formed due to the 2-1-1 particle interaction at the growing 1-2-3 domain during the peritectic reaction of Ba-Cu-O liquid with 2-1-1 particles and to the growth

habit of 1-2-3 domain.<sup>7,10</sup> Another nonuniformity is the formation of 2-1-1 free regions which are surrounded by 1-2-3 regions containing many 2-1-1 particles.<sup>9,11</sup> An interesting fact is that the shape of the 2-1-1 free regions is a sphere form and residual liquid phases are often present in the center of the regions.<sup>9,10</sup> This indicates that the formation of these regions is closely related to the microstructures developed during the peritectic decomposition/reaction of the melt processing. Such nonuniform 2-1-1 distributions may be harmful to current-carrying and load-bearing properties of melt-processed 1-2-3 material and should be solved for the practical applications.

This paper is aimed toward understanding the formation mechanism of the 2-1-1 free region in the melt-processed Y-Ba-Cu-O system. We present microstructural evidence for formation of the 2-1-1 free regions by observing the microstructural sequence for the peritectic decomposition and reaction.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

$Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_{7-y}$  powder used in this study was prepared by the conventional solid-state reaction method of  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , and  $CuO$  powder (99.9% purity). The powders were weighed and then mixed by a ball-milling technique in acetone for 24 h. The ball-milled powder was dried in air, calcined at 850 °C for 30 h in air, calcined again at 880 °C for 20 h with a repeated grinding for every 10 h after cooling in air, and then air-cooled after final heat treatment. The calcined powder was crushed by mortar milling, uniaxially pressed in a steel mold, and then isostatically pressed into pellets.



## Growth shape of melt-textured Y–Ba–Cu–O crystal

Chan-Joong Kim <sup>\*</sup>, Hai-Woong Park, Ki-Baik Kim, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong, Taejeon, 305-600, South Korea*

Received 6 March 1995; manuscript received in final form 19 May 1995

### Abstract

A growth shape of the melt-textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (1-2-3) domain was constructed with two- and three-dimensional shapes of the local parts of the 1-2-3 domain. The 1-2-3 domain has a polygonal shape with a square pyramid consisting of stepped terraces at the top and a tetragonal columnar body. X-like linear traces are observed on the surface of the 1-2-3 domains, which often meet at the corners and the center of the plane. The melt-textured 1-2-3 domain is believed to be a single-crystalline body including some microstructural defects such as microcracks, entrapped liquid phase and  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  inclusions.

### 1. Introduction

Among the fabrication processes of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (1-2-3) oxide superconductors, the melt-texture growth technique [1] is known to be the most promising one which produces the superconducting material with high critical current density ( $J_c$ ) exceeding  $10^4 \text{ A/cm}^2$  even at the high magnetic fields. This process utilizes the peritectic reaction of the Ba–Cu–O liquid phase and the non-superconducting  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (2-1-1) phase. Via the peritectic reaction, the large 1-2-3 domains of a few mm–cm in size are formed in the sample [1–3]. Within the 1-2-3 domains, many 1-2-3 platelets are aligned normal to the *c*-axis of the crystal. Alignment of the 1-2-3 grains prevents the formation of high-angle grain boundaries, which causes the low  $J_c$ , and thus allows a large current flow to the current travel direction.

For the practical applications of the melt-textured Y–Ba–Cu–O material, enlargement of the textured 1-2-3 domain or enhancement of the directional growth of the 1-2-3 platelets to the current travel direction is essential. Therefore, many studies have been carried out to clarify the mechanism of the peritectic reaction and the growth of the 1-2-3 domain [4–9]. As a result of these efforts, the internal microstructure of the melt-textured 1-2-3 crystal and growth morphology of the local part of the growing 1-2-3 domain were understood to some extent. Under conditions of slow cooling or slow growth rate, the growth front of the 1-2-3 domain is, in general, faceted [5,8], while many plate-like 1-2-3 grains form with a random orientation as the growth rate becomes fast. Until now, however, there has been no report on the growth shape of the melt-textured 1-2-3 domain. Moreover, it is not clear whether the 1-2-3 domain is a single crystalline body or only a stack of the many 1-2-3 platelets. Therefore, understanding the overall shape of the

<sup>\*</sup> Corresponding author.

## Preparation and Critical Current Density of Melt-Textured Y-Ba-Cu-O Superconductor Containing Fine $Y_2BaCuO_5$ Inclusions

Chan-Joong KIM, Hai-Woong PARK, Ki-Baik KIM, Kyu-Won LEE<sup>1</sup> and Gye-Won HONG

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 1-5,  
Yusong, Taejeon, 305-600, Korea

<sup>1</sup>Superconductivity Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science, P.O. Box 3,  
Taejeon Science Town, Taejeon, 305-606, Korea

(Received April 24, 1995; accepted for publication May 12, 1995)

Melt-textured  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconductor containing fine  $Y_2BaCuO_5$  inclusions (a few hundreds nanometers in size) was prepared by using of attrition-milled  $YBa_2Cu_3O_7/Y_2BaCuO_5$  powder with 1 wt%  $CeO_2$  addition. It is found that the combination of the  $CeO_2$  addition and the mechanical milling of the powder mixture is effective in reducing  $Y_2BaCuO_5$  size. The critical current density ( $J_c$ ) of the sample containing fine  $Y_2BaCuO_5$  is higher than that of the sample containing coarse  $Y_2BaCuO_5$ .  $J_c$  for  $H//c$ -axis of  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_7$  with coarse  $Y_2BaCuO_5$  was  $1.1 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> and  $0.56 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>, while  $J_c$  of  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_7$  with fine  $Y_2BaCuO_5$  was  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> and  $1.16 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 1 T, 2 T and 77 K, respectively.

**KEYWORDS:** Y-Ba-Cu-O superconductor, melt-texture growth, attrition milling,  $CeO_2$  addition,  $Y_2BaCuO_5$  dispersion, critical current density

### 1. Introduction

$Y_2BaCuO_5$  (Y211) addition in the superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Y123) matrix has been a research subject in melt-processed Y-Ba-Cu-O superconductors,<sup>1-10)</sup> because of its possible flux pinning role.<sup>1)</sup> Many studies supported the beneficial effects of Y211 on flux pinning, although the flux pinning mechanism of the Y211 addition is under discussion; possibilities include flux pinning by the Y123/Y211 interface<sup>2)</sup> or by imperfection sites generated near Y211 inclusions.<sup>3)</sup> In contrast, some studies<sup>6,7)</sup> reported that there is no beneficial effect of Y211 on flux pinning of Y123. Jin *et al.* controlled the Y211 volume and Y211 size so as to see the size effect of Y211 on  $J_c$ .<sup>8)</sup> But they did not obtain a remarkable increase in  $J_c$  even in a sample with Y211 about 8000 Å in size. The  $J_c$  values of the samples containing fine Y211 were similar to coarse Y211 are similar each other. In the case of the zone melt-textured Y123 sample,  $J_c$  with coarse Y211 particles was lower than that of the undoped Y123 sample.<sup>7)</sup> Results suggest that there is a critical volume fraction and the size of Y211 for improving current carrying properties of the Y123. In addition to the current-carrying properties of Y123 phase, Y211 is beneficial in improving mechanical properties by making a Y211/Y123 composite material.<sup>11)</sup>

The aim of this study is to investigate the effect of Y211 size on  $J_c$  of melt-textured Y123. By combination of  $CeO_2$  addition as a Y211 refiner and mechanical crushing of the starting powders to control nucleation sites for Y211, melt-textured Y123 samples containing fine Y211 were prepared. The  $J_c$  of the samples with fine and coarse Y211 was estimated by magnetization hysteresis measurements at 77 K up to 2 T.

### 2. Experimental

$Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , and CuO powder were weighed to a composition of  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_7$  (Y1.8). The powder mixture was ball-milled in acetone for 10 h and then dried

in air. The dried powder mixture was calcined in air at 880°C for 50 h, with a repeated crushing for every 10 h by means of a mortar and pestle. Powder X-ray analysis showed that Y123 and Y211 phase were formed in the calcined powder. The powders used in this experiment were the as-calcined Y1.8 powder and the Y1.8 powder attrition-milled with 1 wt%  $CeO_2$  addition for 1 h in acetone. In the former case, it is expected that coarse Y211 are produced while in the later fine Y211 particles will be produced because  $CeO_2$  is known to be effective in reducing Y211 size.<sup>12)</sup> Moreover,  $CeO_2$  is cheaper than  $PtO_2$  and the refinement effect is similar. In addition to this, the attrition milling is expected to also reduce Y211 size because the surface of the fine Y123 precursor provides more nucleation sites for Y211 during incongruent melting of Y123 into Y211 and the liquid phase.<sup>13)</sup> The two different batches of the calcined Y1.8 powder were uniaxially pressed into pellets in a steel die and then isostatically pressed in an oil chamber. The pellets were placed on (001) MgO single crystal and then conventional melt-texture heat treatment followed. The reason why we used (001) MgO substrate is that there is no wetting of the liquid phase on the substrate and reduced reaction between the two materials.<sup>14)</sup> This limits mass loss by fluid flow during incongruent melting. The pellets were rapidly heated to 1050°C in air, held for 1 h at this temperature, cooled to 1010°C at a rate of 40°C/h, cooled to 970°C at a rate of 1°C/h, and then cooled to room temperature at a rate of 100°C/h.

The melt-textured samples were crushed with an alumina mortar and a pestle so as to separate single-crystalline Y123 domains from the melt-textured samples. By this technique, slab-type Y123 domain samples were obtained. For the transformation of the tetragonal phase to the orthorhombic phase, the Y123 domain samples were annealed in flowing oxygen at 400-600°C. The oxygenation process was carefully controlled because insufficient annealing may result in excess of oxygen vacancies in the Y123 lattice. Some-

# New method of producing fine $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ in the melt-textured Y–Ba–Cu–O system: attrition milling of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ – $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ powder and $\text{CeO}_2$ addition prior to melting

Chan-Joong Kim, Hal-Woong Park, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 1-5, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

Received 19 April 1995

**Abstract.** A new process yielding fine Y211 particles in melt-textured Y–Ba–Cu–O was developed by combining attrition milling of Y123–Y211 powder and  $\text{CeO}_2$  addition prior to the partial melting. Beneficial points of the attrition milling are as follows: (1) it allows uniform distribution of the Y211 refiner ( $\text{CeO}_2$ ) in the Y123–Y211 powder mixture, (2) it produces nanocrystalline Y123 powder with large surface area per unit volume which increases the possibility of Y211 nucleation during incongruent melting and (3) it controls the number and the size of Y211 particles preformed at the calcination/sintering stage from the off-stoichiometric powder of Y1.8 composition. The Y211 particles of the melt-textured Y123 sample which was prepared from the attrition-milled powder were of submicrometre scale and their distribution was quite uniform. The critical current density ( $J_c$ ) at 77 K of the melt-textured Y1.8 sample containing fine Y211 (less than 1  $\mu\text{m}$ ) was  $2.0 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$  and  $1.16 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$  at 1 T and 2 T, respectively, which is twice the  $J_c$  of  $1.1 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$  (at 1 T) and  $0.56 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$  (at 2 T) of the Y1.8 sample containing coarse Y211 ( $\sim 5 \mu\text{m}$  in average size).

## 1. Introduction

The low critical current density ( $J_c$ ) of the oxide superconductors which are fabricated by the conventional ceramic processing method comes from the weakly linked grain boundaries and anisotropic current flow in the crystal [1]. Together with the poor mechanical properties of these materials, the low  $J_c$  has been considered to be one of the critical problems to be overcome for the practical application of the oxide superconductors.

Recent development of a new fabrication technique involving partial melting and slow cooling, the so-called melt texture growth (MTG) process, made it possible to improve the current carrying property of the Y–Ba–Cu–O superconductor up to the practical applicable level [2]. The slow cooling at the partially molten state leads to alignment of the superconducting grains normal to the  $c$  axis. As a result of the alignment, a  $J_c$  could be achieved as high as  $10^4 \text{ A cm}^{-2}$  even in magnetic fields along the current travel direction.

In addition to the grain alignment,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) embedded in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y123) superconducting phase

appears to further improve the  $J_c$  of this material [3]. Although the exact flux pinning mechanism of Y211 is still under discussion [4,5], it is widely accepted that both flux pinning and mechanical properties of the Y–Ba–Cu–O oxide superconductor are improved by fine Y211 embedding [6–8]. The main reason for the improvement is the formation of homogeneous microstructure [9] and/or generation of microstructural defects which may be the possible flux pinning sites [5].

For achieving better flux pinning properties in this system, the particle size of Y211 should be reduced as much as possible, as well as controlling the Y211 volume and the distribution within the superconducting matrix. The number and the size of Y211 particles trapped within the melt-textured Y123 matrix can be varied by controlling the composition of the starting material or an external addition of Y211 to Y123 powder prior to melt processing. In fact, the characteristics of the starting Y123 powder [10–13] and the heating cycles concerning the incongruent melting [14] significantly affect the fine Y211 yield. Our previous reports [12, 13] and other works [10, 11] reported that fine Y211 particles were yielded when fine Y123



ELSEVIER

Physica C 246 (1995) 73–77

PHYSICA C

## Preparation of a melt-processed La123 bulk superconductor with finely dispersed Y211 particle

Hee-Gyoun Lee <sup>a,\*</sup>, Il-Hyun Kook <sup>a</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>, Kyu-Won Lee <sup>b</sup>,  
Yong-Il Kim <sup>b</sup>, Chang-Soo Kim <sup>b</sup>, Jong-Jin Kim <sup>c</sup>, Myoung-Youp Song <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105 Yusong-gu, Taejeon, 305-600, South Korea

<sup>b</sup> Korea Research Institute of Standards and Science, P.O. Box 102, Yusong-gu, Taejeon, 305-600, South Korea

<sup>c</sup> Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, 644-14, 1-ga Deogzin-dong, Deogzin-gu, Chonju, 560-756, South Korea

Received 20 February 1995

### Abstract

A high-magnetization La123 specimen with finely dispersed second-phase particles was successfully fabricated by a melt process under a reduced oxygen partial pressure. The dispersion of the fine second-phase particle was obtained by adding Y211 particles to the La123 specimen. The melt-down and the crack propagation were effectively suppressed in a melt-processed specimen with Y211 addition. The magnetization of the La123 specimen was clearly enhanced with Y211 addition. It is considered that the Y211 addition introduced extra flux-pinning centers in the La123 specimen.

### 1. Introduction

Since the discovery of YBaCuO superconductor with a high  $T_c > 77$  K [1], many intensive studies have been done to elucidate the mechanism of high- $T_c$  superconductivity experimentally as well as theoretically. On the other hand, the application of high- $T_c$  materials has been of great interest to scientists. The development of the melt process have shown the possibilities of applying bulk YBaCuO for a high-speed rotating system, flywheel, permanent magnet etc. operating above 77 K.

The melt process, which was first developed by Jin et al. [2], has the advantage of fabricating a highly magnetized Y–Ba–Cu–O specimen because

of its large crystal size of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (Y123) and the presence of fine  $Y_2Ba_1Cu_1O_{5-x}$  (Y211) particles which provides the flux-pinning sites. Therefore, the control of Y123 crystal and Y211 particle growth has been intensively investigated by many research groups [3–8]. A huge Y123 specimen has been successfully fabricated by utilizing the directional solidification [3], seed technique [4] and double thermal gradient furnace [5]. The refinement of Y211 particle was most effectively achieved by doping a small amount of  $PtO_2$  [6],  $CeO_2$  [7] and  $Sn_2O_3$  [8].

Recently, Yoo et al. [9] successfully fabricated a  $Nd_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (Nd123) bulk superconductor showing high magnetization at 77 K using the melt process under a reduced oxygen partial pressure. The melt-processed Nd123 is characterized by a high magnetization at 77 K with the anomalous double

\* Corresponding author.



ELSEVIER

Physica C 250 (1995) 153–162

PHYSICA C

## Control of $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ morphology in melt-textured Y–Ba–Cu–O oxides with $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ addition

Chan-Joong Kim<sup>\*</sup>, Ki-Baik Kim, Hai-Woong Park, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box. 105, Yuseong, Taejeon 305-600, South Korea*

Received 26 December 1994

### Abstract

The influence of precursor composition ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and  $\text{Y}_{1.6}\text{Ba}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_x$ ) and a procedure of  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  addition on  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  morphology was investigated in melt-textured Y–Ba–Cu–O oxides. It is found that the 2-1-1 morphology sensitively depends not only on the composition of the starting material but also on the adding procedure of  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  powder. In  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , coarse/plate-like  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  particles are produced, while fine/equiaxed 2-1-1 particles are produced in  $\text{Y}_{1.6}\text{Ba}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_x$ . On the other hand, needle-like 2-1-1 particles are produced when 1 wt.%  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was added to  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--BaCO}_3\text{--CuO}$  while granular 2-1-1 particles are produced when  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was added to  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{--Y}_2\text{BaCuO}_5$  powder.  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  morphologies developed from precursors with/without  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  addition are discussed on the basis of the growth behavior of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  particles at the reaction stages (the solid-state, incongruent melting and peritectic reaction) of melt-texture processing.

### 1. Introduction

Melt-texture growth (MTG) processing [1] is known to be the most promising technique to produce Y–Ba–Cu–O superconductors with high critical current density ( $J_c$ ) exceeding  $10^4 \text{ A/cm}^2$  at high magnetic fields. This technique consists of two major reaction routes of incongruent melting of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (1-2-3) into Ba–Cu–O liquid phase and  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (2-1-1) and the peritectic reaction of the two phases to form textured 1-2-3 grains. In order to obtain fine-scaled 2-1-1 particles after MTG processing, which is believed to be beneficial to the mechanical [2] and transport properties [3] of 1-2-3 superconductors, 2-1-1 nucleation during melting and

the growth kinetics in the liquid phase should be systematically controlled. Between the two parameters, the number of 2-1-1 nuclei, which are formed as a result of the decomposition of the 1-2-3 phase, is closely related to the characteristics of the precursor material, especially to the type of the used phase and the particle size [4–7]. Our previous works [4,5] and other studies [6,7] showed that fine 2-1-1 particles were produced when fine 1-2-3 powder having a large surface area was used as starting material for melt processing while coarse 2-1-1 particles were yielded when using coarse 1-2-3 powder. This is due to the initiation of melting at the high-energy-state sites such as free surface and 1-2-3 grain boundaries, and to the nucleation of 2-1-1 near the melt [4,5].

In addition to this, optimization of the heating schedule related to congruent melting and the peritectic reaction also reduces the size of 2-1-1. For

<sup>\*</sup> Corresponding author.

# A formation mechanism of Bi-2223 by mixing intermediate compounds in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system

Sang Chul Kwon†, Hee Gyoung Lee‡, Byung Tae Ahn† and Soo Woo Nam†

† Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Korea

‡ Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 7, Daeduk Science Town, Taejeon 305-606, Korea

Received 25 January 1995, in final form 19 April 1995

**Abstract.** The formation and growth behaviour of the Bi-2223 phase was investigated by sintering a mixture of  $\text{Bi}_{0.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_x$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{PbO}$  at  $850^\circ\text{C}$ . The mixture was partially melted at  $770^\circ\text{C}$  because of the eutectic liquid from  $\text{Bi}_{0.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_x$ . The liquid phase was unable to directly synthesize the Bi-2223 phase from the mixture. Instead, it enhanced the formation of the Bi-2212 phase with large grains. Then the Bi-2223 phase seemed to form both at the grain boundaries and on the free surfaces of the Bi-2212 phase and grew along the *ab* planes of the Bi-2223 phase with the dissolution of the Bi-2212 phase, resulting in larger Bi-2223 platelets than those in the conventional process which requires the calcination of a mixture of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{PbO}$ . This new mixture also enhanced the transformation rate from the Bi-2212 phase to the Bi-2223 phase. Our results indicated that the formation of the Bi-2212 and Bi-2223 phases was a consecutive reaction and larger Bi-2223 platelets could be prepared by sintering at  $850^\circ\text{C}$  with a mixture of intermediate compounds in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system.

## 1. Introduction

Since the discovery of Bi-system superconductors by Maeda *et al* [1], many efforts have been made to stabilize and to isolate the high- $T_c$  Bi-2223 phase. Because the formation rate of Bi-2223 phase is slow, it is very difficult to synthesize a specimen having a Bi-2223 single phase. To solve the problem, several processes have been developed such as the addition of  $\text{PbO}$  [2] or  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  [3], composition control by the addition of excess Ca and Cu [4], long-time sintering [5], the use of fine and homogeneous powders by liquid chemical methods [6-9], sintering under low oxygen pressure [10] and the two-powder process [11]. However, all the processes require a long-time sintering to form a pure Bi-2223 phase. In order to develop the process conditions, it is desirable to understand systematically the formation mechanism, the reaction kinetics and the growth mechanism of the Bi-2223 phase.

Until now, several mechanisms have been suggested: disproportionation reaction [5, 12], precipitation from the partially melted phase [13], intergrowth [14], dissolution-precipitation process [15] and mobile liquid droplets [16]. Although many studies have focused on the formation of the Bi-2223 phase, they still leave room for further study

to explain all of the cases. In particular, the effect of the Bi-2212 phase on the formation of the Bi-2223 phase has yet to be clarified.

A conventional bulk sample is prepared by calcining at  $800^\circ\text{C}$  and by sintering in the range  $830$ – $880^\circ\text{C}$ . The Bi-2212 phase forms at the stage of calcination. At the sintering stage, Bi-2212 phase is converted to Bi-2223 phase. This shows that Bi-2223 is a more stable phase than Bi-2212. When the sample with a conventional precursor is sintered without calcination, the components with low melting temperature form a liquid phase at the initial stage. The liquid flows down from the bulk sample and reacts with the alumina substrate. Therefore, the composition control of the bulk sample becomes impossible.

To solve this problem, intermediate compounds such as  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  which are stable at  $850^\circ\text{C}$  were selected. Because the reaction rate would be very slow due to the intermediate compounds, the eutectic in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -CuO system was used to add a Bi component and to promote the reaction efficiently by partial melt.  $\text{PbO}$  was used to stabilize the Bi-2223 phase and to maintain the partial melting. In this paper, we synthesized the Bi-2223 phase by sintering at  $850^\circ\text{C}$  with a mixture of  $\text{Bi}_{0.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_x$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{PbO}$ , and investigated the effect of Bi-2212 on the formation

# Nonuniform distribution of second phase particles in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide with metal oxide ( $\text{CeO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , and $\text{ZrO}_2$ ) addition

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, and Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea*

Ho-Yong Lee

*Department of Material Science and Engineering, Sungwha University, Choongnam, 337-840, Korea*

(Received 28 April 1994; accepted 4 April 1995)

Segregation of second-phase particles within  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  domain was investigated in melt-textured Y-Ba-Cu-O with metal oxide ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{ZrO}_2$ ) addition. It is found that coarse particles ( $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ ) are trapped with a special pattern in the interior of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  domain, while fine  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaSnO}_3$  particles are present within the remnant liquid-phase region. During the growth of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  domain, fine particles appear to be pushed out of the advancing  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /liquid interface toward the liquid phase. The particle segregation that occurred during peritectic growth of the  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  domain was explained in terms of the Uhlmann-Chalmers-Jackson theory based on the particle interaction at solid/liquid interface.

## I. INTRODUCTION

It is well known that the alignment of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (1-2-3) superconducting grains normal to the  $c$ -axis is quite important to obtain high critical current density ( $J_c$ ) of the Y-Ba-Cu-O oxide.<sup>1</sup> By way of the grain alignment, the weak-link problem of grain boundary of high- $T_c$  superconductors appears to be solved to some extent.<sup>1-3</sup> In addition, dispersion of  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$  (2-1-1) within the textured 1-2-3 domain is required to further increase current-carrying properties of the melt-processed 1-2-3 sample.<sup>4</sup> Although the exact flux-pinning mechanism due to the 2-1-1 addition is still under discussion,<sup>5,6</sup> microdefects around the 2-1-1 particles may act as flux-pinning sites, which results in a high  $J_c$  even at high magnetic fields. Because the defect density varies with the orientation of the 2-1-1/1-2-3 interface,<sup>6</sup> control of the size, shape, and the distribution of the 2-1-1 particle will be indispensable to produce a high- $J_c$  Y-Ba-Cu-O superconductor.

Recently, quite interesting phenomena related to 2-1-1 distribution were observed in the melt-textured 1-2-3 samples.<sup>7,8</sup> The microstructures of the samples showed nonuniform distribution of 2-1-1 particles within the 1-2-3 domain. The trapped 2-1-1 particles tend to make tracks along certain crystallographic planes, and thus the shape of the 2-1-1 track varied with a sectioned plane of the 1-2-3 domain.<sup>7,8</sup> On the other hand, the 2-1-1 distribution was examined in the melt-textured sample prepared from the well-mixed 1-2-3 powder with 20 wt. % 2-1-1 powder by the ball-milling technique,<sup>8</sup> because the segregation might occur due to improper

mixing of the starting powder. Contrary to our normal expectation, however, similar segregation patterns were clearly observed in this sample. Moreover, such a nonuniform 2-1-1 distribution was observed even in melt-powder-melt growth (MPMG) 1-2-3 sample where the starting powder precursor was prepared by means of pulverizing techniques for uniform mixing.<sup>9</sup> From these experimental results, it was realized that segregation is a general problem that can occur in all melt-processed 1-2-3 samples involving peritectic reaction and is closely related to the growth mechanism of a 1-2-3 domain. Thus, systematic studies to understand the mechanism of the particle segregation are required so as to prevent the nonuniform microstructure of the melt-processed 1-2-3 sample and to produce a reliable superconducting material.

This paper is aimed toward understanding the segregation behavior when two different second-phase particles are present, i.e., the 2-1-1 particle that takes part in the peritectic reaction and other second-phase particles that are inert for the reaction. Also, the size effect of the second phase particles on the segregation was investigated. We describe the particle segregation in terms of particle interaction at the 1-2-3/liquid interface.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

The 1-2-3 powder used in this experiment was prepared by the conventional solid-state reaction method of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , and  $\text{CuO}$  powders of 99.9% purity. The powder mixture of 1-2-3 composition was ball-milled for 24 h in acetone solution. The ball-milled powder





ELSEVIER

Physica C 255 (1995) 95–104

PHYSICA C

## Microstructure of the domain boundary and the effect of excess CuO in the melt-textured Y–Ba–Cu–O oxides

Chan-Joong Kim<sup>\*</sup>, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 105, Yuseong, Taejeon, 305-600, South Korea*

Received 1 August 1995

### Abstract

Microstructures near the domain boundary were investigated in the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y123) samples melt-textured in air atmosphere. It is found that the free CuO phase is often observed near the domain boundaries of the Y123 samples, probably due to the variation of the composition of the finally solidified liquid phase. Also, the effect of excess CuO on the microstructure of the domain boundary was investigated in the Y123 melt-textured with 5 wt.%–20 wt.% CuO addition. When the amount of the CuO is small, CuO phase exists as a discrete form at the domain boundaries. As the CuO content increases, spherical CuO pockets and large CuO pools containing unreacted Y211 particles are developed. In addition, the CuO addition changes the growth morphology of the Y123 domain; from a planar mode to a Y123/CuO cellular structure with increasing CuO content.

### 1. Introduction

The melt-textured growth (MTG) technique [1] is known to be the most promising method to produce  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconducting materials with a high critical current density ( $J_c$ ). Via the peritectic reaction between  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) and a Ba–Cu–O liquid phase at the partially molten state, large single-crystalline Y123 domains are produced in the samples [1–3]. Owing to the inconsistency between the dissolution rate of the Y211 and the growth rate of the Y123 during the peritectic reaction, the Y211 and the liquid phase are frequently trapped within the growing Y123 domains [4–6]. As the entrapment of the Y211 leads to incomplete peritectic reaction,

the liquid phase remains unreacted mainly at the domain boundary of the Y123, which may be a barrier for current flow between adjacent Y123 domains.

On the other hand, it has been reported that various possible reactions which can induce the compositional variation of a starting material occurred during fabrication of the Y123 material [7–11]. The main cause of the composition variation is the barium loss due to the reaction of the Y123 phase with the used substrate, crucible materials [12–14] and atmospheric  $\text{CO}_2$  in air during calcination and sintering of this material [15–17]. The composition variation may affect the peritectic reaction and growth kinetics of the Y123 during MTG process via the change of the melt chemistry. For example, the CuO addition to the Y123 lowers the melting point of the Y123 [10,18] and it thus allows the formation of the textured Y123 structure even below the peritectic

<sup>\*</sup> Corresponding author.

# Microstructure of melt-textured Y–Ba–Cu–O oxides with CeO<sub>2</sub> addition and the formation mechanism of the Ba–Cu–O platelet structure

Chan-Joong Kim†, Ki-Baik Kim†, Hai-Woong Park†, Tae-Hyun Sung†, Il-Hyun Kuk† and Gye-Won Hong†

† Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 105, Yusung, Taejeon, 305-600, Korea

† Electronic Ceramic Materials Research Centre, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Yusung, Taejeon, 305-701, Korea

Received 18 October 1995

**Abstract.** Melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\gamma$</sub>  (Y123) containing fine particles of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211) has been prepared from Y123/Y211 powder that was attrition milled with 1 wt% CeO<sub>2</sub> addition, and the microstructure has been examined. Fine and spherical Y211 particles (less than 1  $\mu$ m in size) are found to be homogeneously dispersed within the melt-textured Y123 domain. Many dislocations are observed to be formed around the trapped Y211 and the Ba(Ce, Zr)O<sub>3</sub> inclusions, which were formed as a result of CeO<sub>2</sub> addition and ZrO<sub>2</sub> introduction from the ZrO<sub>2</sub> jar and ball used for attrition milling. CuO stacking faults were also observed around the trapped Y211; these were initiated at the Y123/Y211 interface and extended into the Y123 matrix. Each stacking fault has a lenticular shape, with a width of a few tens of nanometres and a length of a few hundred nanometres, and the faults developed along the [100] and [010] directions of the Y123. The formation mechanism of the stacking fault was discussed together with the formation of the platelet structure (the elongated Ba–Cu–O phase) on the basis of an oxygenation-induced decomposition of the Y123 phase. It is concluded that the prolonged oxygenation heat treatment producing the tetragonal-to-orthorhombic phase transformation is responsible for the formation of the platelet structure and possibly for the formation of the stacking faults.

## 1. Introduction

Since the development of melt texture growth (MTG) processing [1] which is widely used for fabrication of Y–Ba–Cu–O superconductors with critical current density ( $J_c$ ) exceeding 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup> at several tesla [1–5], the microstructure of melt-processed Y–Ba–Cu–O has been intensively studied with an aim of understanding the flux-pinning mechanism of the oxide superconductor [6–16]. As a result of these efforts, various microstructural defects such as transformation twins [12], stacking faults [8, 14–16], dislocations [11, 13] and oxygen deficiencies [17] have been observed within the directionally grown Y123 domain and some of them have been proposed as flux-pinning sites for this material. In addition, incorporation of the non-superconducting Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211) phase into melt-processed YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\gamma$</sub>  (Y123) has been reported to be effective in further increasing  $J_c$  for this material [18, 19].

Murakami *et al* showed that the value of  $J_c$  of the melt-processed Y123 containing fine particles of Y211 was closely related to the amount of Y211 which was embedded within the Y123 domain [18]. Lee *et al* reported that there is a critical Y211 content and size for obtaining the highest value of  $J_c$  [20].

According to microstructural observations near the Y211 [6, 7], Y123/Y211 interfaces were almost clean and sharp except for the presence of a thin amorphous layer; there was no atomic misfit between the Y123 and Y211 and no crystallographic defects were observed. Therefore, the Y123/Y211 interface was proposed as a flux-pinning site for this material and this proposal was supported by another group [16]. In contrast, other microstructural investigations [8, 11, 13–15] revealed that many crystallographic and chemical inhomogeneities were present at the Y123/Y211 interface. In the Y123 phase region around the Y211, yttrium was enriched but barium



ELSEVIER

Physica C 259 (1996) 69–74

PHYSICA C

## Filament-to-filament joining of multi-filamentary Ag/Bi-2223 superconducting tapes

Hee-Gyoun Lee <sup>a,\*</sup>, Il-Hyun Kuk <sup>a</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>, Eon-A Kim <sup>b</sup>,  
Kwang-Soo No <sup>b</sup>, Wilfried Goldacker <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Taejeon 305-600, South Korea

<sup>b</sup> Dept. Electronic Materials, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Yusoong-gu, Taejeon 305-702, South Korea

<sup>c</sup> ITP, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, Karlsruhe, D-76021, Germany

Received 2 October 1995; revised manuscript received 1 December 1995

### Abstract

Ag/Bi-2223 tape with 9 filaments, which were arranged checkerwise, was successfully fabricated by using square drawing dies. Filament-to-filament superconductive joint between multi-filamentary Ag/Bi-2223 tapes has been fabricated by using a combination of chemical, mechanical and thermal techniques. The joined area, fabricated with a load of 2 ton, showed > 75% current carrying capacity of the tapes without join-interface. Incomplete etching of silver sheath resulted in degradation of  $J_c$  at the joined area.

### 1. Introduction

Among the high- $T_c$  oxide superconductors ( $T_c > 77$  K), (Bi,Pb)SrCaCuO superconductor has the advantages of moisture resistance and grain alignment by deformation and anneal, in addition to high  $T_c$  and  $J_c$ . Since Hikata et al. [1] succeeded in fabricating a high critical current density ( $J_c$ ) Ag/Bi-2223 superconducting wire, much research has been carried out to increase  $J_c$  by controlling the processing parameters, such as chemical composition, phase content, particle size of the starting powder, density, orientation of 2223 crystallites, size, volume fraction and distribution of the various impurity phases, fabricating method, heat treatment, etc. Recently, several groups have reported some fasci-

nating results using Ag/Bi-2223 composite. Sato et al. [2] fabricated prototypes of coils and current leads using this composite. Yamada et al. [3] reported a  $J_c$  of > 60 000 A/cm<sup>2</sup> and Li et al. [4] reported a  $J_c$  greater than 70 000 A/cm<sup>2</sup> using the same material and the same processing technique. This  $J_c$  value is high enough for use in coils, current leads and power cables.

However, many other problems need to be solved before the Ag/Bi-2223 superconducting tape is to be used for practical application. For example, suitable techniques must be established for joining between Ag/Bi-2223 tapes and wires. In fabricating a superconducting magnet, joints between superconducting wires have to satisfy mechanical, thermal and electric requirements depending on the specifications of breakdown of the magnet system due to superconductive quenching or mechanical failure. Recently, Tkaczyk et al. [5] thermomechanically fabricated

\* Corresponding author. Fax: +82 42 862 5496.

# Dy<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> pattern formation in isothermally non-seeded melt-textured DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> with 15 wt% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition

N Vandewalle†, M Ausloos†, N Mineurt†, R Cloots†§,  
Gwe-Won Hong|| and Chan-Joong Kim||

† SUPRAS, Institut de Physique B5, Université de Liège, Sart Tilman,  
B-4000 Liège, Belgium

‡ SUPRAS, Institut de Chimie B6, Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège,  
Belgium

§ SUPRAS, Institut d'Electricité Montefiore B28, Université de Liège, Sart Tilman,  
B-4000 Liège, Belgium

|| KAERI, Superconductivity Research Laboratory, PO Box 105, Yuseong,  
Taejeon 305-606, South Korea

Received 12 April 1996

**Abstract.** Optically polarized light micrographs of isothermally melt-textured DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  compounds (with 15 wt% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition) are presented to show evidence for pattern formation of DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5</sub> particles in DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  grains. Different types of pattern were observed and were understood as arising from the crystal growth mechanism of 123 melt-textured materials. In an appendix, the case of patterns in magnetically textured samples is discussed.

## 1. Introduction

Much work has been done on the study of the microstructural features presented by melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  and related compounds [1–5]. Such experimental and theoretical studies have contributed to a better understanding of the growth process of these superconducting materials. Both thermodynamic and kinetic growth mechanisms have been thought to be responsible for the complex microstructure of the 123 compounds [6].

The melt-texturing synthesis of 123 compounds is a peritectic recombination process starting from a liquid phase rich in Ba–Cu–O and containing solid 211 particles. The yttrium ions (or the related rare earth ions) needed for the growth of the 123 superconducting phase are provided by the dissolution of the 211 particles in the liquid. The latter dissolution is relatively slow with respect to the peritectic recombination rate process for the 123 phase [7]. This leads to the presence of trapped 211 particles distributed in the 123 grains or located at the grain boundaries [7].

The trapping of these 211 particles was found to be responsible for the existence of elongated defects or 'gaps' along the CuO<sub>2</sub> planes [8, 9]. The 211 particles also play the role of intrinsic pinning centres [10]. Their presence can also dissipate mechanical stresses and thus increases the toughness of the materials [11, 12]. The 211 particles also

play an important role during the reoxygenation process needed for the improvement of superconducting properties [12]. Thus, the control of the density, the size distribution and the spatial distribution of the 211 particles are very relevant features in the processing of bulk superconducting 123 compounds.

Several synthesis techniques have been explored in order to obtain small, large, elongated or 211-free particles including various types of thermal cycles [3] or the addition of several oxides like CeO<sub>2</sub> or BaCeO<sub>3</sub> [13], Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14], PtO<sub>2</sub> [15] in the bulk. Studies concerning the spatial distribution of 211 particles have been also presented and have been correlated with the growth mechanism of the 123 compounds. Inhomogeneities in the 211 distribution and well-defined geometrical structures have been reported [13, 15].

Essentially two types of patterns have been observed in examining sample cross sections: circular 211-free regions and 211 particles segregating in cross-like structures. It seems that inhomogeneities in the 211 spatial distribution are common in melt-textured 123 compounds. The synthesis procedure seems to influence the phenomena: for example, cross-like patterns seem to be more visible in samples made with oxide addition [13, 15, 16]. A quantitative explanation of the formation of such a geometrically complex segregation has been proposed by Kim *et al* [13] and discussed by Varanasi and McGinn

## Microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ sintered in air and its influence on melt-textured microstructure

Chan-Joong Kim\*, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong, Taejeon 305-600, South Korea*

Received 1 May 1995

### Abstract

The microstructure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Y123) sintered in air was investigated in the temperature range 900 °C–990 °C which is between the eutectic and peritectic temperatures of the Y–Ba–Cu–O system. It was found that a CuO-rich liquid phase formed above 930 °C owing to the barium loss during fabrication and eutectic melting. As a result of the formation of the liquid phase, the shape of a Y123 grain was changed from the plate-like form to a square form when the sintering temperature increased. The shape change of Y123 grains was explained by the formation of the liquid phases having different yttrium concentrations and the variation in lattice parameters of the unit cell with increasing temperature, which change the Y123–liquid interfacial energy. Furthermore, the formation of free CuO phase leads to the formation of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) and the liquid phase. A non-uniform microstructure of a mixture of fine Y123 grain structure and the textured Y123 microstructure developed, which seems to be a result of a local peritectic reaction between Y211 and liquid phase. The non-uniform microstructure of the sintered Y123 sample significantly affects the melt-textured microstructure regarding Y211 distribution.

**Keywords:** Sintering; Melt-textured microstructure; Yttrium

### 1. Introduction

During fabrication of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Y123) oxide superconductor by the conventional sintering method using powders, various chemical and physical inhomogeneities can occur [1–3]. The inhomogeneities are, in general, developed at grain boundaries of Y123. Among them, the residual non-superconducting phases of barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ) and Ba–Cu–O liquid phase are major causes of the low  $J_c$  of this material [4,5]. Barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ), which is frequently used as a starting material for the powder sintering, remains owing to its sluggish decomposition rate into BaO and  $\text{CO}_2$  gas phase [6]. Meanwhile, the Ba–Cu–O liquid phase is formed via various reaction routes [6–10]. The main causes of the formation of the liquid phase are the barium loss during fabrication [11–13] and eutectic melting during sintering in air [10]. When sintering of a Y123 compact in air, barium of Y123

phase reacts with  $\text{CO}_2$  gas which is included in air and then produces  $\text{BaCO}_3$ , CuO phase and other second phases [9,14–16]. The formed CuO phase induces a peritectic reaction to form  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) and liquid phase, so that the melting point is lowered [9].

The composition of Y123 powder can be varied during calcination of the raw powders in a ceramic crucible or plate such as alumina and zirconia. Because of the high reactivity of barium, some of the barium is lost from the sample via the reaction between barium and the crucible materials to form  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaZrO}_3$  [11–13] and it thus makes the composition of the remainder barium deficient (i.e. CuO-rich) [9]. This leads to the formation of the liquid phase. Such liquid phase and residual non-superconducting phases are a problem to be overcome in achieving high  $J_c$  in the sintered Y123 superconductor. Although many studies have been carried out to elucidate the cause of the formation of the liquid phase and its influence on  $J_c$  [4,5,17], no systematic approach to the influence of the liquid phase on Y123 microstructure has been made yet.

\* Corresponding author.



ELSEVIER

May 1996

Materials Letters 27 (1996) 27–32

**MATERIALS  
LETTERS**

## Oxygenation and defect generation processes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bulk superconductors prepared by a melt process

Hee-Gyoun Lee <sup>a</sup>, Boo-Hyung Ryu <sup>b</sup>, Jong-Jin Kim <sup>c</sup>, Il-Hyun Kuk <sup>a</sup>,  
Gye-Won Hong <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong-gu, Taejeon 305-600, South Korea

<sup>b</sup> Department of Industrial Safety Engineering, Dongguk University, Kyungju-si, South Korea

<sup>c</sup> Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, 644-14, 1-ga Deogzin-dong, Deogzin-gu, Chonju 560-756, South Korea

Received 14 September 1995; accepted 27 October 1995

### Abstract

Defect formation processes during oxygenation were investigated in a melt-processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bulk superconductor. Oxygenation at 550°C resulted in a formation of tweed-like twin with some microcracks. Non-uniform phase transition occurred for the specimen annealed at 450°C as well as the microcracking by an oxygen-induced stress. It is suggested that there was a critical stress,  $\sigma_{t-c}$ , where the stress relief mode was changed from twin formation into crack formation. Below  $\sigma_{t-c}$ , the stress was relieved by a formation of twins. Above  $\sigma_{t-c}$ , the stress was relieved by a generation of microcracks.

**Keywords:** Oxygenation; Defect generation;  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bulk superconductors; Melt process

### 1. Introduction

Since the discovery of  $\text{YBaCuO}$  superconductor with a high  $T_c > 77$  K [1], many intensive studies have been made to elucidate the mechanism of high  $T_c$  superconductivity experimentally as well as theoretically. On the other hand, the application of high  $T_c$  materials has been of a great interest to scientists. The development of the melt process has shown the possible applications of a bulk  $\text{YBaCuO}$  for a high speed rotating systems, fly-wheels, permanent magnets, etc, operating above 77 K.

The melt process, which was first developed by Jin et al. [2], has the advantage of fabricating a highly magnetized  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  specimen because of the large crystal size of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (Y123)

and the presence of fine  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_{5-y}$  (Y211) particles which provides a strong flux pinning force. Therefore, the control of the growth of Y123 crystal and Y211 particle has been intensively investigated by many research groups [3–10]. Huge Y123 specimens have been successfully fabricated by utilizing the directional solidification [3], seed technique [4] and double gradient furnace [5]. The reduction in size of Y211 particles was most effectively achieved by doping a small amount of  $\text{PtO}_2$  [6,7],  $\text{CeO}_2$  [8] and  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  [9,10]. However, the mechanisms of the growth of Y123 crystal and the flux pinning still remain a question.

Microstructural observations have often been used as the basis for supporting the growth mechanism of 123 crystal and the reduction in size of 211 particles.

# Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> refinement via an attrition milling and CeO<sub>2</sub> addition in Sm-Ba-Cu-O systems melt-textured at oxygen partial pressures of 0.001–1 atm

Hai-Woong Park†, Ki-Baik Kim†, Kyu-Won Lee§, Il-Hyun Kuk†, Gye-Won Hong† and Chan-Joong Kim†

† Metals and Materials Group, Korea Electric Power Research Institute, 103-16, Munjidong, Yusung, Taejeon, 305-380, Korea

‡ Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, PO Box 105, Yusung, Taejeon, 305-600, Korea

§ Superconductivity Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science, PO Box 3, Taeduk Science Town, Taejeon, 305-606, Korea

Received 7 March 1996

**Abstract.** Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Sm211) refinement was achieved in Sm-Ba-Cu-O systems melt-textured at various oxygen partial pressures ( $P_{O_2}$  of 0.001–1 atm) via 1 wt% CeO<sub>2</sub> addition and size control of a precursor powder (a mixture of SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Sm123) plus Sm211 powder) by means of attrition milling. The resulting Sm211 of the Sm<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-y</sub> (Sm1.8) sample melt-textured without CeO<sub>2</sub> addition was as large as a few tens of  $\mu\text{m}$  while the Sm211 of the Sm1.8 sample melt-textured from the attrition-milled powder with 1 wt% CeO<sub>2</sub> addition was as small as 1–2  $\mu\text{m}$ , with uniform Sm211 distribution. The Sm211 refinement achieved is ascribable to both the controlled Sm211 nucleation during incongruent melting and the growth inhibition of the Sm211 in the partial melting state. Furthermore, the Sm211 shape was changed from equiaxed granular in the undoped sample to anisotropic in the samples containing CeO<sub>2</sub>. Effects of oxygen partial pressure on the Sm211 size and the shape was not significant in either the undoped Sm1.8 sample and the CeO<sub>2</sub>-added Sm1.8 sample.

## 1. Introduction

Since the development of melt-texture growth (MTG) processing [1] and other modified melting techniques [2–4], the critical current density ( $J_c$ ) of Y-Ba-Cu-O superconductors has increased up to a practically usable level ( $10^4 \text{ A cm}^{-2}$ ) even in high magnetic fields. The partial melting and subsequent slow cooling allow superconducting grains to align along the  $a$ - $b$  plane of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Y123) and hence the formation of the angle grain boundary which is a barrier for current travel is suppressed. In addition to this, a fine dispersion of a non-superconducting phase such as Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211) within YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Y123) phase was reported to improve the  $J_c$  of this material [5,6]. Around the trapped Y211 within the peritectically grown Y123 crystal, many microdefects, dislocations, stacking faults and chemical inhomogeneities are present [7–15], which may act as flux pinning centres of the Y123.

Up to now, no intensive study has been carried out for melt processing of other RE-Ba-Cu-O (RE: rare earth element) systems such as Nd-Ba-Cu-O and Sm-Ba-Cu-O, because it was difficult to prepare melt-processed NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Nd123)/SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Sm123) samples with a sharp superconducting transition. Due to the similar ionic radii between Nd/Sm and Ba, a Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>/Sm<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> solid solution phase is formed [16–18] and the superconducting transition temperature ( $T_c$ ) of the phases decreases. Recently, it was reported that the high- $T_c$  phase ( $T_c = 95 \text{ K}$ ) was obtained for the Nd-Ba-Cu-O and the Sm-Ba-Cu-O systems by applying melt processing at reduced oxygen partial pressures [19–21]. The magnetization curves of the samples showed a strong flux pinning ability at intermediate magnetic fields due to the peak effect [19,21]. It was proposed that the finely dispersed Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>/Sm<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> solid solution

## Critical Current Density and Irreversibility Line in Melt-Textured YBCO with CeO<sub>2</sub> Addition<sup>†</sup>

K. W. Lee<sup>1</sup>, C. J. Kim<sup>2</sup>, Y. K. Park<sup>1</sup>, and J. C. Park<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Korea Research Institute of Standards and Science, Taedok Science Town, Taejeon, 305-600, Republic of Korea*

<sup>2</sup>*Korea Atomic Energy Research Institute, Taedok Science Town, Taejeon, 305-600, Republic of Korea*

(Received September 1, 1995; revised manuscript received October 24, 1995)

We prepared melt-textured YBCO with CeO<sub>2</sub> addition in order to enhance flux pinning. SEM photographs showed that Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> precipitates of about 1 μm size were uniformly distributed in YBCO grains. Magnetization hysteresis at various temperatures was measured to investigate critical current density using a SQUID magnetometer. Critical current density at 77 K in a field of 1 T was about  $2 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> and increased by lowering temperature. The irreversibility line determined from the closing points of the magnetization hysteresis was shifted to high fields. The temperature dependence of the irreversibility field followed a power law,  $H_{irr} \propto (1 - T/T_c)^n$  with  $n \approx 1.4$ .

PACS. 74.60.Ge – Flux pinning; flux creep, and flux-line lattice dynamics.

PACS. 74.60.Jg – Critical currents.

Melt-texturing process has been shown to be effective in fabricating dense YBCO bulk superconductors with good alignment of grains and minimum weak links between grain boundaries. Moreover, the introducing fine dispersion of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>(Y211) precipitates in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(Y123) grains is expected to enhance the flux pinning effect for attaining high  $J_c$ . Since the first melt-texturing growth of YBCO by S. Jin [1], various second phase additions have been investigated in order to reduce the Y211 particle size and therefore to enhance the flux pinning effect. A Pt addition has been a good candidate for reducing Y211 size and obtaining high  $J_c$  in melt-texturing process. M. Yoshida et al. [2] added Pt and obtained  $1.8 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 77 K and 1 T. N. Ogawa et al. [3] reported that Pt worked as effective additives for attaining a fine Y211 and they obtained  $1.8 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 77 K and 1 T. C. Varanasi et al. [4] investigated the effect of PtO<sub>2</sub> additions on SLMG process.

Recently, we have found that CeO<sub>2</sub> addition in melt-texturing process is also effective for reducing Y211 size and attaining high  $J_c$  value in melt-textured YBCO superconductors [5]. Moreover, CeO<sub>2</sub> is less expensive than Pt, but the refinement effect is similar. In this paper, we report an investigation of the critical currents and irreversibility lines in the CeO<sub>2</sub> added to the melt-textured YBCO sample.

<sup>†</sup> Refereed version of the contributed paper presented at the 1995 Taiwan International Conference on Superconductivity, August 8-11, 1995, Hualien, Taiwan, R.O.C.





ELSEVIER

November 1996

Materials Letters 29 (1996) 7-11

**MATERIALS  
LETTERS**

## Size reduction of $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ second phase particles in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ melt-textured at reduced oxygen partial pressure

Chan-Joong Kim <sup>a,\*</sup>, Hai-Woong Park <sup>a</sup>, Ki-Baik Kim <sup>a</sup>, Kyu-Won Lee <sup>b</sup>,  
Il-Hyun Kuk <sup>a</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600, South Korea

<sup>b</sup> Superconductivity Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science, P.O. Box 3, Taeduk Science Town, Taejeon 305-600, South Korea

Received 20 March 1996; revised 23 April 1996; accepted 27 April 1996

### Abstract

Melt-textured  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (Nd123) superconductor containing fine  $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Nd422) particles was prepared by using  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_x$  (Nd1.8) powder attrition-milled with 1 wt%  $\text{CeO}_2$  addition. The effect of the  $\text{CeO}_2$  addition on the size reduction of the Nd422 was remarkable and similar as those observed for  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211)/ $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$  (Sm211) in the Y-Ba-Cu-O/Sm-Ba-Cu-O system. The Nd422 particles were finely dispersed within the melt-textured Nd123 matrix with a narrow size distribution of a few microns. Superconducting transition temperatures ( $T_c$ ) of the Nd123 and the Nd1.8 samples melt-textured in an oxygen partial pressure of  $P(\text{O}_2) = 0.001$  atm were as high as 95 K.

**Keywords:** Size reduction;  $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ; Melt texture growth;  $\text{CeO}_2$  addition;  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  superconductor

### 1. Introduction

Addition of a non-superconducting inclusion phase to the oxide superconductors is known to improve the mechanical properties [1-3] and flux pinning ability [4,5] of the superconducting phase. In the melt-processed Y-Ba-Cu-O sample, the Y211 inclusions, which are frequently trapped during peritectic growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , were reported to be a good material to improve the above properties [3-5]. Around the inclusion phase, various types of microdefects such as dislocations, stacking faults and chemical inhomogeneity are present [6-11], which

may be the flux pinning sites in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . The defect density seems to be dependant on the size and amount of Y211 [11]. This implies that the size reduction of Y211 is one of the key ways to increase the flux pinning ability.

The melt growth technique for  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (Nd123) in the Nd-Ba-Cu-O system was recently established by Yoo et al. [12] via the heat treatment at reduced oxygen partial pressure.  $T_c$  of the melt-processed Nd123 sample was as high as 95 K and the magnetization hysteresis curve showed strong flux pinning at intermediate magnetic fields due to the peak effect [12-14]. The Nd-Ba-Cu-O system is, therefore, considered to be more useful than the Y-Ba-Cu-O system in applications at high magnetic fields [13].

\* Corresponding author.

# Formation of Pores and $Y_2BaCuO_5$ -Free Regions during Melt Processing of $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$

Ho-Yong Lee\*

Department of Materials Science and Engineering, Sunmoon University, Chungnam 336-840, Korea

Chan-Joong Kim and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

The formation of spherical pores and regions free of  $Y_2BaCuO_5$  (2-1-1) has been studied by melt processing  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  in two different atmospheres (air and oxygen). When the sintered  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  specimens are melted at 1050°C, many spherical pores form in the melted specimens. During the subsequent cooling, the pores are filled by liquid flow and finally solidified to  $Y_2BaCuO_5$ -free regions. Melt processing in an oxygen atmosphere produces more pores and regions free of 2-1-1 than in air. Because peritectic melting of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  in an oxygen atmosphere produces more oxygen gas than that in air, the formation of the pores and  $Y_2BaCuO_5$ -free regions is suggested to be attributed to the oxygen evolution during the peritectic melting of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

## 1. Introduction

THE addition of  $Y_2BaCuO_5$  (2-1-1) particles to a superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (1-2-3) phase is well-known to improve the electrical and mechanical properties of melt-processed Y-Ba-Cu-O superconductors.<sup>1-7</sup> The effect of the 2-1-1 addition depends on the distribution of 2-1-1 particles within a 1-2-3 domain, as well as their content and size. Because nonuniform distribution of 2-1-1 particles within 1-2-3 domains may induce local degradation of the properties of Y-Ba-Cu-O superconductors,<sup>8</sup> the degree of uniformity in the 2-1-1 distribution is, thus, one of the important factors to determine the characteristics of melt-processed Y-Ba-Cu-O superconductors. In recent microstructural investigations on melt-processed Y-Ba-Cu-O superconductors with excess 2-1-1,<sup>9-12</sup> however, the distribution of 2-1-1 particles within 1-2-3 domains is not uniform, because of the presence of spherical regions without 2-1-1 particles. The spherical regions without 2-1-1 particles inside 1-2-3 domains are designated "2-1-1 free" regions.<sup>11</sup> Because local degradation of the properties may be expected to occur in the 2-1-1 free regions, it is required to suppress the formation of 2-1-1 free regions during melt processing.

Recently, Kim and co-workers<sup>11,12</sup> studied the formation mechanism of 2-1-1 free regions during the melt processing of  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$ . After the peritectic melting of a 1-2-3 phase, spherical pores formed in the melted specimens. During the cooling process, the pores were filled with liquid and finally

solidified into the 2-1-1 free regions. Thus, the previous investigations<sup>11,12</sup> showed that the pores in the melted specimens were transformed to 2-1-1 free regions in the melt-processed specimens. However, the reason why the pores formed during the peritectic melting has not yet been understood. To suppress the formation of 2-1-1 free regions and, thus, produce Y-Ba-Cu-O superconductors with uniform 2-1-1 distribution, understanding the reason for the pore formation during the peritectic melting is, therefore, necessary.

The equilibrium oxygen content or the value of  $y$  in  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  is directly related to the oxidation state of copper, which depends on the annealing temperature and the oxygen partial pressure ( $p_{O_2}$ ) in the annealing atmosphere.<sup>13,14</sup> The reduction of copper ions in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  decreases its equilibrium oxygen content and, thus, produces oxygen gas from it.<sup>13,14</sup> Wong-Ng and Cook<sup>15-17</sup> have reported that the copper reduction during the melting of Y-Ba-Cu-O oxides also produces oxygen gas. Because oxygen evolution during the melting may produce spherical pores in a liquid matrix, the oxygen evolution can be a direct cause of the pore formation during the peritectic melting. Therefore, in this study, the effect of the oxygen evolution on the formation of pores and 2-1-1 free regions during the melt processing of  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  is investigated. After the sintering of  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$ , the sintered specimens are respectively melt-processed in two different atmospheres of air ( $p_{O_2} = 0.2$ ) and oxygen ( $p_{O_2} = 1$ ). The volume fractions of pores and 2-1-1 free regions in each specimen are measured, and the amount of oxygen gas evolved during the peritectic melting of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  also is estimated.

## II. Experimental Procedure

The powder of  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$  composition was prepared by the conventional solid-state reaction method of  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , and CuO powder (>99.9 wt% in purity). The  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , and CuO powders were mixed to give a Y:Ba:Cu molar ratio of 1.6:2.3:3.3 by wet-milling for 24 h in ethyl alcohol using a polyethylene bottle and ZrO<sub>2</sub> balls. The dried slurry was calcined at 900°C for 30 h in an oxygen atmosphere with repeated grinding every 10 h. The calcined powder was ground in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> agate mortar and isostatically pressed under 200 MPa pressure to disks 10 mm in diameter and 5 mm in height. The powder compacts were sintered through two steps of presintering at 940°C for 20 h in an oxygen atmosphere and sintering at 980°C for 20 h in air.

After the two-step sintering, the following heat treatments were conducted in air and oxygen atmospheres. The sintered specimens were placed on a single-crystal MgO substrate, pushed into the hot zone (980°C) of a tube furnace by a sample pusher at 50°C/min, held at 980°C for 3 h, heated again to 1050°C at 200°C/h, and held at 1050°C for 30 min. The heated specimens were subjected to two different thermal cycles: quenching and melt processing. In the quenching process, the specimens held at 1050°C for 30 min were quenched to room

R. L. Snyder—contributing editor

Manuscript No. 192335. Received September 7, 1995; approved May 28, 1996.  
Supported by the Ministry of Science and Technology through the Korea Atomic Energy Research Institute.  
Presented at the 97th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, OH, April 30–May 3, 1995 (Paper No. E-61-95).  
\*Member, American Ceramic Society.

## Non-uniform phase transition in a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bulk superconductor

HEE-GYOUNG LEE, IL-HYUN KUK, GYE-WON HONG

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong-gu, Taejeon 305-600, Korea

Superconductivity of high  $T_c$  oxide superconductors are closely related to the oxygen content [1] which accompanies the variation of hole concentration and the superconducting-to-normal transition temperature ( $T_c$ ). Therefore it is necessary to optimize the oxygenation treatment in order to obtain a good quality specimen. It takes a long time for full oxygenation [2], during which some microstructural changes and variations of electrical properties occur. For practical applications of oxide superconductors, processing-induced macroscopic defects such as thermal cracks may be harmful because they interrupt the current path and cause weak mechanical properties. On the other hand, there have been many reports that the properties of a bulk oxide superconductor are improved by introduction of induced defects such as dislocation [3], stacking faults [4], second phase particles [5], twins [6], and atomic defects [7, 8].

The melt process, which was first developed by Jin *et al.* [9], has the advantage of fabricating a highly magnetized Y-Ba-Cu-O specimen because of its large  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (Y123) crystal size and the presence of fine  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_{5-y}$  (Y211) particles which provide a strong flux pinning force. Moreover, it has been shown that less oxygenation time is required for a melt-processed specimen than that for a single crystal specimen. Kim *et al.* [10] reported that cracks which were induced thermally and due to the phase transformation from tetragonal-to-orthorhombic phase, offer good diffusion paths for oxygen atoms. They also suggested that the cracks developed along the boundaries of Y123 plates formed during crystal growth. Recently, Diko *et al.* [11] suggested that the planar defects are microcracking which was generated by the stress induced by a tetragonal-to-orthorhombic phase transition and the difference in thermal expansion coefficients between 123 and 211 phases. More recently, Lee *et al.* [12] showed that oxygenation occurred inhomogeneously and thereby microcracks were generated. In other words, microcracks are not a preferential path for the diffusion of oxygen atoms in a melt-processed Y123 crystal. However, in previous work [12], an air-quenched specimen was used and therefore the effect of thermally-induced cracks could not be discussed.

This work aims to show more evidence of the stress-induced oxygenation and crack generation process through direct observation of the microstructural changes during oxygen anneal.

High-purity (99.9%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ , and  $\text{CeO}_2$  powders were used for the present experiment.

A starting powder with a nominal composition of  $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.6:2.2:3.2$  was prepared with the addition of 0.5 wt%  $\text{CeO}_2$ . The mixed powder was calcined at 880 °C for 24 h three times with intermediate grindings, and pelletized using a cold isostatic press. Pressed green pellets were placed on single crystal  $\text{MgO}$  substrate and heated to 1050 °C at a rate of 100 °C/h, held for 30 min, cooled to 1010 °C at a rate of 10 °C/h, slowly cooled to 950 °C at a rate of 1 °C/h and then quenched in a liquid nitrogen bath.

In order to investigate the oxygenation process, the quenched specimen was polished and annealed at 450 °C for periods of 30, 90, 150 and 300 min in air. Optical micrographs of the specimen were obtained with optically polarized light.

It is well known that the phase transition from tetragonal-to-orthorhombic structure (T-O phase transition) is accompanied by oxygen diffusion into the 123 matrix, thereby resulting in stress buildup. Diko *et al.* [11] also pointed out that the stresses due to the thermal and elastic mismatch between 123 matrix and 211 particles are generated by cooling to low temperature; i.e. the low temperature anneal for oxygenation is a more complex process than has been imagined before.

Fig. 1 shows the microstructures of specimens oxygenated for 30, 90, 150 min at 450 °C in air. It can be seen that thermal cracks are present for the specimen quenched into a liquid nitrogen bath. Straight microcracks were developed as the oxygenation anneal was prolonged. It can also be seen that crack lengths are short at an early stage and propagate along a preferred crystallographic orientation. Nakahara *et al.* [13] reported that the (001) plane is both the slip and cleavage plane of the Y123 crystal. Fig. 2 shows a high magnification micrograph of Fig. 1. The dark area represents an oxygen-rich orthorhombic phase, and the bright area is a ... tetragonal phase [10]. Thermal cracks are distinguished from those microcracks due to phase transition because they show less orientation-dependence. This is supported by the fact that there are thermal cracks in different directions. The diffusivity of oxygen increases with annealing temperature whereas oxygen solubility decreases with holding temperature. This means that the diffusion of oxygen atoms into Y123 becomes more difficult as the annealing temperature is decreased although the free energy for capturing oxygen atoms is increased. This means that the extent of volume contraction, which in turn evokes a stress buildup in the Y123 crystal, is



ELSEVIER

Physica C 276 (1997) 101–108

PHYSICA C

## Oxidation induced formation of a–b planar defects in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ containing $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ inclusions

Chan-Joong Kim <sup>a,\*</sup>, Yi-Sung Lee <sup>b</sup>, Hyun-Soon Park <sup>b</sup>, Il-Hyun Kuk <sup>a</sup>,  
Tae-Hyun Sung <sup>c</sup>, Jin Joong Kim <sup>c</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-600, South Korea

<sup>b</sup> Department of Metallurgical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Kyunggi-do, 440-746, South Korea

<sup>c</sup> Center for Advanced Studies in Energy and Environment, Korea Electric Power Research Institute, 103-16, Munjidong, Yusong, Taejeon, 305-380, South Korea

Received 19 September 1996; revised manuscript received 9 December 1996

### Abstract

In order to understand the formation mechanism of the planar defects of a Ba–Cu–O platelet and a CuO stacking fault of melt-textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (123), two different types of 123 samples containing  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (211) inclusions (a tetragonal and orthorhombic samples) were prepared by melt-quenching heat treatment and/or subsequent annealing in oxygen atmosphere, and the microstructures were examined. In the tetragonal samples which are high-temperature non-superconducting phases, no remarkable defect formation was observed either around the trapped 211 inclusions or in the 123 matrix. After annealing of the tetragonal samples in oxygen atmosphere for the transformation of the tetragonal phase to the superconducting orthorhombic phase, meanwhile, various types of defects were observed such as dislocations, stacking faults, twins and the BaCuO platelets. Particularly, the planar defects of the CuO stacking faults and the BaCuO platelets were found to nucleate mostly at the 123/211 interface and then to grow toward the interior of the 123 matrix. In the sample with shorter oxygen annealing time, the formation of the planar defects was limited in the vicinity of the trapped 211 while in the sample with longer annealing time, they extended to the whole 123 matrix. It is concluded that the formation of the planar defects of the melt-processed Y–Ba–Cu–O is attributed to the low temperature annealing in oxygen atmosphere for the tetragonal-to-orthorhombic phase transformation.

### 1. Introduction

Analyzing the melt-processed microstructures of Y–Ba–Cu–O samples, various types of microdefects are observed within the superconducting 123 matrix [1–11]. These are a transformation twin, a dislocation,

a trapped 211 inclusion, a residual liquid phase, a microcrack, a stacking fault and a BaCuO platelet. The presence of these defects in the superconducting 123 matrix is very important to the practical applications of this material, since some of them may act as flux pinning sites of the 123 phase [5,6]. The defect density should, therefore, be controlled to an optimum value, together with understanding of the formation mechanism. Among them, the formation mechanism of some defects has been well clarified

\* Corresponding author. Fax: +82 42 862 5496.



## **Formation mechanism of the defects around $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ inclusions trapped within melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ phase**

Chan-Joong Kim, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea*

(Received 7 July 1996)

### **Abstract**

Among various oxide superconductors, melt-processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  (Y123) superconductor reveals a superior levitation property due to the presence of many flux pinning media such as twins, dislocations, Y124 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ) stacking faults and so on, which are mainly concentrated around the trapped Y211 inclusions. In order to understand the formation nature of the Y124 stacking faults, microstructures of the melt-textured Y123 samples with various oxygenation heating cycles were examined. It was found that no Y124 stacking fault was observed around the  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) in a tetragonal Y123 matrix. After the oxygenation process, the Y124 stacking faults and Ba-Cu-O platelets are formed mainly at the Y123/Y211 interface and extended into the Y123 matrix and developed along the [100] and [010] direction of the Y123. The defect density depends on oxygenation time, which indicates that the tetragonal-to-orthorhombic phase transformation is attributable to the formation of the platelet structure including the Y124 stacking faults.

© 1997 Academic Press Limited

### **1. Introduction**

The characteristics of the Y124 stacking fault present in the melt-textured Y123 body

## 준용융법으로 제조한 Y-Ba-Cu-O 초전도체에서 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따른 초전도성

김찬중 · 김기백 · 이규원\* · 원동연

한국원자력 연구소

\*한국표준연구소

### Superconductivity of CeO<sub>2</sub>-added Y-Ba-Cu-O Superconductors Prepared by Partial Melt Process

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Kyu-Won Lee\* and Dong-Yeon Won

Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 7, Daejeon, 305-353,

\*Korea Standard Research Institute, P.O. Box 3, Daejeon, 301-304

**Abstract** The CeO<sub>2</sub>-added Y-Ba-Cu-O oxides were prepared by the partial melt process involving the peritectic reaction, liquid + 2-1-1 phase → 1-2-3 phase, to investigate the effect of the dopant on microstructure and superconductivity. During the peritectic reaction, all the added CeO<sub>2</sub> was converted to BaCeO<sub>3</sub> particles which were finely dispersed in large 1-2-3 grains. Superconducting transition temperature (T<sub>c</sub>R=0 point) of the partial-melted samples was as high as 90K regardless of CeO<sub>2</sub> content up to 5 wt%, which is owing to the separation of the second phase from the 1-2-3 superconducting phase.

**요약** CeO<sub>2</sub>를 첨가한 Y-Ba-Cu-O 초전도체를 포정반응을 포함한 준용융법으로 제조하여 미세 조직과 초전도성을 관찰하였다. 첨가한 CeO<sub>2</sub>는 포정반응중에 BaCeO<sub>3</sub>로 변화하였으며, 이 BaCeO<sub>3</sub>는 방향성 성장한 1-2-3 초전도상의 기지에 미세하게 분산된다. 초전도체의 T<sub>c</sub>는 첨가된 CeO<sub>2</sub> 함량에 관계없이 90K 이상으로 매우 높았다. 이는 준용융공정을 적용함으로써 제2상물질을 초전도상으로부터 분리할 수 있었기 때문으로 사료된다.

### 1. Introduction

Most of the rare earth elements(RE) except cerium and praseodymium have been known to form the 1-2-3 superconducting phase(RE<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) which reveals high T<sub>c</sub> of about 90K.<sup>1,2)</sup> These elements can be completely and partially substituted each other because of their similar valance state and ionic radius. In the case of the CeO<sub>2</sub>-doped Y-Ba-Cu-O system, however, T<sub>c</sub> decreased with increasing CeO<sub>2</sub> content, and the formation of second phase was observed,<sup>3,4)</sup> suggesting that there is no solubility of cerium in 1-2-3 phase. The reason why cerium was not soluble in 1-2-3 phase was explained in term of the different valance state of Ce<sup>+4</sup> from Y<sup>+3</sup>, Ba<sup>+2</sup>, Cu<sup>+3</sup> and Cu<sup>+2</sup>. This

fact can be available in designing a superconductor-nonsuperconductor composite which may improve critical current density and mechanical properties of the oxide superconductor.

In the present paper, effects of cerium oxide addition in Y-Ba-Cu-O oxide prepared by the partial melt process have been investigated. Reaction between dopant and 1-2-3 phase, characteristics of microstructure and superconductivity were observed by resistivity-temperature curve, AC magnetic susceptibility, magnetization hysteresis curve, x-ray diffraction(XRD) analysis and scanning electron microscopy(SEM).

## Electric Field Criterion 적용에 따른 자기장내에서 고온초전도체의 $J_c$ 변화

이규원 · 박용기 · 박종철

한국표준과학연구원, 대전 305-606

김찬중 · 이희균

한국원자력연구소, 대전 305-353

(1992년 3월 31일 받음)

고온초전도체의 보다 정확한  $J_c$  측정을 위하여 bulk, 박막, Ag-sheath tape 시편의 자기장에 따른 I-V 특성변화 및 electric field criterion 적용에 따른  $J_c$  값의 차이에 대하여 연구하였다. 박막의 경우 1000 G의 자장이 가해져도 I-V 특성이 크게 변하지 않아 적용 criterion에 따라  $J_c$  값들이 큰 차이를 보이지 않았으나, bulk의 경우 I-V 특성곡선이 완만해져서 적용 criterion에 따라 자장이 강할수록 그 차이가 심해졌다. Ag-sheath tape의 경우 초전도체에서 발생된 저항이 Ag의 저항에 상응하게 되면 측정전류가 Ag로 흐를 수 있으므로 특히 낮은 criterion을 적용해야 함을 알았다.

### I. 서 론

고온초전도체가 발견된 이래 많은 사람들이 고온초전도체의 중요한 임계특성인  $J_c$ 를 보다 정확하게 측정하려는 노력을 하여왔다.  $J_c$ 의 측정방법에는 여러가지가 있으나,<sup>[1]</sup> 초전도체의 응용차원에서 초전도체에 전류를 직접 흘리면서 저항의 발생여부를 확인하는 방법이 가장 널리 사용된다. 이 방법은 시편에 4단자법으로 전극을 형성한 후, 양단의 전류단자에 직류전류를 서서히 증가시키면서 전압단자에서 전압의 발생여부를 측정하는 것으로, 시편의 I-V 특성을 분석한 후 적당한 criterion을 적용하여 임계전류를 찾아낸 후, 임계전류를 시편의 단면적으로 나누어  $J_c$ 를 구하는 것이다. 이때 얻어지는 I-V 특성곡선은 물질의 종류에 따라 다를 수 있고, 동일 물질이라도 flux motion 상태에 따라 달라질 수 있다.

일반적으로 type-II 초전도체의 I-V 특성곡선은 flux motion이 거의 없는 완전초전도 구간, 열에너지에 의해 국소적으로 flux가 움직여 미약한 전압을 발생하는 flux creep 구간, Lorentz force를 받아 많은 양의 flux가 일정하게 움직여 비교적 큰 전압을 발생하는 flux flow 구간으로 대략 구분 지을 수 있다.<sup>[2]</sup> Flux creep이나 flux flow 구간은 열역학적으로는 아직 초전도 상태이지만 flux motion으로 energy dissipation이 일어나 저항이

발생함으로 초전도체의 응용측면을 고려하여 임계전류가 정해지는 영역이다. 이 구간에서 I-V 특성은 대략 다음 식으로 표시할 수 있다.<sup>[1]</sup>

$$V = V_0 \left( \frac{I}{I_0} \right)^n \quad (1)$$

여기서  $I_0$ 는 임의의 기준전압  $V_0$ 에서 기준전류이고,  $n$ 은 저항이 없는 상태에서 저항이 큰 상태로의 전이도를 나타내는 중요한 인자이다. I-V 특성곡선에서 이 값이 클수록 초전도 상태에서 저항 상태로의 전이가 급격히 일어나고, 작을수록 완만하게 일어나는데, Nb계 금속초전도체의 경우 대략 20~60 정도이다.<sup>[1]</sup> 이 값은 전류 측정값과 전압 측정값을 각각 log scale로 plot한 후 그 직선의 기울기로 부터 구할 수 있다.

초전도체에서 저항이 발생하기 시작하는 전류를 임계전류라 정의할 때,<sup>[3]</sup> 측정기기의 한계 때문에 저항이 발생하기 시작하는 정확한 임계전류를 알아내는 것은 불가능하다. 따라서 초전도체의 임계전류를 구하는 것은 I-V 특성으로 부터 초전도체의 실제값에 가까운 근사값을 찾는 것인데, 측정값들의 통일을 위하여 공통적으로 적용되는 기준이 필요하다. 이것을 criterion이라 하는데 고온초전도체에 적용되는 criterion의 종류는 몇 가지가 있으나,<sup>[4]</sup> 편리성 때문에 electric field criterion이 가장

## 화학증착법에 의한 고온 초전도 Y-Ba-Cu-O 박막의 제조 조건 확립에 관한 연구

박 정 식 · 조 의 준 · 김 춘 영 · 이 회 균\* · 원 동 연\* · 신 형 식

전북대학교 공과대학 화학공학과

\*한국원자력연구소 초전도체연구실

(1992년 2월 21일 접수, 1992년 8월 12일 채택)

### Establishment of Preparation Conditions for High-Tc Superconducting Y-Ba-Cu-O Thin Film by Chemical Vapor Deposition

Joung-Shik Park, Ik-Joon Cho, Chun-Yeong Kim,

Hee-Gyoun Lee\*, Dong-Yeon Won\*, and Hyung-Shik Shin

Dept. of Chem. Eng., Chonbuk Nat'l Univ., Chonju 560-756, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 302-353, Korea

(Received February 21, 1992, Accepted August 12, 1992)

**요 약 :** 단결정 기판위에 증착된 고온 초전도 박막은 microelectronic 장치의 실제적인 응용을 위한 가능성을 보여주  
고 있다. 고온 초전도 Y-Ba-Cu-O 박막을 원료물질로서 Y(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub>,와 Cu(thd)<sub>2</sub>의 유기금속 킬레이트를 사용하였고  
단결정 MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100)와 다결정 SrTiO<sub>3</sub> 기판에 화학증착법을 통해 제조하였다. 박막의 증착두께는  
증착시간이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 단결정 MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100) 기판 위에 증착한 Y-Ba-  
Cu-O 박막은 액체질소 비등온도( $T_{c, onset}$ =87~89K,  $T_{c, zero}$ =85~86K) 이상에서 초전도성을 나타내었으나 다결정 SrTiO<sub>3</sub>  
기판은 액체질소 비등온도 이상에서 제로저항을 갖지 않았다.

**Abstract:** The superconducting thin films have shown a growing possibility for practical application in microelectronic  
fields in recent years. In this study, the high Tc superconducting Y-Ba-Cu-O thin films were prepared on various sub-  
strates by chemical vapor deposition method using organic metal chelates of Y(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub>, and Cu(thd)<sub>2</sub> as source  
materials. The deposition reactions were carried out on single crystalline MgO(100), YSZ(100), SrTiO<sub>3</sub>(100), and poly-  
crystalline SrTiO<sub>3</sub> substrates. Deposition thickness of thin films was linearly increased with the increase of deposition  
time. It turned out that the Y-Ba-Cu-O thin films on MgO(100), YSZ(100), and SrTiO<sub>3</sub>(100) single crystal substrates  
showed superconductivities above liquid nitrogen temperature( $T_{c, onset}$ =87~89K,  $T_{c, zero}$ =85~86K), but the one on poly-  
crystalline SrTiO<sub>3</sub> substrate did not.

#### 1. 서 론

1986년 스위스 IBM 연구소의 J.G.Bednorz와 K.

A.Müller[1]가 K<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub> 구조를 갖는 La-Ba-Cu-O계  
에서 30K 이상의 산화물 초전도체를 발견한 이후,  
1987년 Chu 등[2,3]에 의하여 Y-Ba-Cu-O계에서



# The Dependence of Magnetic Force Between Permanent Magnet and High-Tc Superconductor on the Thickness of $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ Superconductor

金雨坤\* · 李浩鎮\* · 洪啓原\* · 權善七\* · 元東淵\* · 崔孝祥\*\* · 韓秉誠\*\*\*

(Woo-Gon Kim · Ho-Jin Lee · Gye-Won Hong · Son-Chill Kwon

Dong-Yeon Won · Hyo-Sang Choi · Byoung-Sung Han)

**Abstract**-The dependance of magnetic force between rare-earth permanent magnet and high-Tc superconductor on the thickness of  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  superconductor prepared by Quasi-Melt Process (QMP) was investigated. In order to discover the magnetic properties of superconductor, the magnetic interactive force between a magnet and superconductor was measured by moving the magnets, 1800G and 2800G in surface magnetic field, toward/away perpendicularly to surface of superconductors of different thicknesses. The magnetic interactive force on permanent magnet increased linearly at a initial stage and then approaches nonlinearly asymptotic value up to the thickness of 10mm. The magnetic force was almost same, even the thickness of superconductor was more than 10mm. This suggests that there is a critical thickness of superconductor, above which the external magnetic field can not penetrate the full thickness of specimen. The magnetic force cycle showed hysteretic behavior due to flux pinning, and the repulsive force was much greater than the attractive force. The force cycle by field cooling process was measured and compared with that of zero-field cooling process.

## 1. 서 론

액체질소의 비등점인 77K 이상의 온도에서 초전도 특성을 나타내는 고온초전도체가 개발된 이래 [1, 2] 이들 재료를 응용하기 위하여 재료의 특성 향상에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 현재까지 연구에서 임계전류밀도 및 자기적 특성을 향상시키기 위하여 melt-texture-growth(MTG)법, quench-powder-melt-growth(QPMG), liquid process법 등이 개발되었다[3~5]. 이런 방법으로 제조된 괴상(bulk)형 초전도체는 초전도 결정입내에 입자의 크기가 크기 때문에 자기속박효과(flux pinning effect)에 의한 자기 반발력이 크며 초전도체에 영구자석이 매달리는 인력의 특성을 보이

며, 임계전류밀도( $\sim 10^4 A/cm^2$ )가 커서 무접촉베어링, 전력저장 플라이 휠 등의 여러분야에 응용 가능할 것으로 Moon, Murakami등은 보고하고 있다. [6~9] 그러나 위의 방법들로 제조된 초전도체는 제조공정이 복잡하고 대형시료를 만들기 어려운 단점이 있다. 이에 반해 본 실험에 적용한 준용융법(Quasi-Melt-Process, QMP)은 제조공정이 간단하면서, 응용시 요구되는 큰 시편의 제조가 가능한 장점이 있다[10].

본 연구에서는 준용융법으로 제조한 괴상형  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ (YBCO) 초전도 시편에서, 초전도체의 두께를 변화시키면서 영구자석과의 반발력 및 인력을 측정하여 초전도체의 응용시 요구될 힘에 대한 초전도체의 적정 두께를 결정하는데 기초자료를 제공하고자 하였다. 영구자석은 표면자속밀도가 1800G, 2800G인 두가지를 사용하여 초전도체 두께에 따른 작용력의 변화를 비교 검토하였다.

## 2. 시편제조 및 실험장치

\*正 會 員 : 韓國原子力研究所 超電導體 研究室 研究員

\*\*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 電氣工學科 教授

接受日字 : 1992年 12月 31日

1次修正 : 1993年 4月 21日

## 화학증착법에 의한 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도 박막 제조에 있어서 기판의 표면상태에 따른 박막의 특성변화 연구

신형식 · 조익준 · 박정식 · 양석우 · 이희균\* · 원동연\*

전북대학교 공과대학 화학공학과

\*한국원자력연구소 초전도연구실

(1992년 2월 21일 접수, 1992년 12월 10일 채택)

## A Study on the Property Changes According to Surface States of Substrate in the Preparation of Y-Ba-Cu-O High- $T_c$ Superconducting Thin Films by Chemical Vapor Deposition

Hyung-Shik Shin, Ik-Joon Cho, Joung-Shik Park, Seog-Woo Yang,  
Hee-Gyeun Lee\* and Dong-Yeon Won\*

Dept. of Chem. Eng., Chonbuk National University

\*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 21 February 1992; accepted 10 December 1992)

### 요 약

고온 초전도 박막을 전자장치에 이용할 반도체 소자로서 사용하기 위해서는 가능한한 낮은 온도에서 제조되어야 하며, 매끄러운 표면과 균일한 미세구조를 갖고 있어야 한다. 기판의 표면상태에 따른 초전도 박막의 특성 변화를 살펴보기 위하여 as-prepared 상태의 MgO(100) 기판과 15 N HNO<sub>3</sub> 용액에 1시간 동안 식각한 MgO(100) 기판을 사용하였다. 본 연구에서 화학증착법으로 Y계 고온 초전도 박막을 후열처리 없이 제조하였으며, 원료물질과 반응가스는 각각  $\beta$ -diketone 킬레이트 화합물과 O<sub>2</sub>를 사용하였다. 650°C의 증착온도와 0.0126 torr의 산소 분압하에서, 식각되지 않은 기판에 증착한 박막이 식각된 기판에 증착한 박막보다 초전도 특성이 우수한 것으로 확인되었다.

**Abstract**—Since the discovery of superconducting oxides, enormous amount of research has been conducted on the preparation of high- $T_c$  superconducting films. It is obvious that future microelectronic devices will require well-crystallized films of smooth surface and uniform structure prepared at substrate temperatures as low as possible. The high- $T_c$  superconducting Y-Ba-Cu-O thin films in this work were prepared by thermal chemical vapor deposition method on MgO(100) substrate without postannealing using  $\beta$ -diketone metal chelates of Y(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub>, and Cu(thd)<sub>2</sub> as source materials and O<sub>2</sub> as a reactant gas. Superconductivity above liquid nitrogen temperature ( $T_{c, onset} = 90.1$  K and  $T_{c, 0} = 87.3$  K) was obtained for the film prepared at 650°C and 0.0126 torr. The thin films consisted of Y-Ba-Cu-O with mostly c-axis perpendicular to the substrate plane and with small amounts of a-axis normal to film surface.

## 분말충진법에 의한 Ag/Bi-2223 고온초전도 선재의 제조공정에 관한 연구

金雨坤 · 李浩鎮 · 元東淵 · 洪啓源

韓國原子力研究所

A study on the process for the preparation of Ag/Bi-2223 superconducting tapes  
by powder-in-tube method

Woo-Gon Kim, Ho-Jin Lee, Dong-Yeon Won, Gye-Won Hong

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 7, Daeduk Danji, Daejeon 305-333, Korea

초 록 분말충진법에 의한 Ag/Bi-2223 고온초전도선재의 제조방법 및 제조조건에 따른 임계전류밀도를 조사하였다. 전체공정에서 250시간의 열처리 및 2회의 반복가공 조건에서 임계전류밀도가 가장 높게 측정되었다. 이와 같은 결과는 250시간의 열처리에서 고온상이 크게 성장되었으며, 2회의 반복가공으로 결정입자들이 일방향으로 잘 배열되는 공정조건임을 알 수 있었다. 공정별로는 pressing 방법으로 제조한 시편의 임계전류밀도가  $1.05 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 로 다른 공정에 비해 가장 높았으며, rolling 공정으로는  $0.78 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 를 갖는 선재를 제조하였다. 7개 및 49개의 세심을 갖는 다심선재를 제조하여 임계전류밀도를 조사하였다. 7개의 다심선재에서 임계전류밀도값은 pressing 방법에서  $0.45 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 였으며, 49개 다심은 rolling 방법으로  $0.20 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 를 갖는 선재를 제조하였다.

**Abstract** The effects of fabrication method and condition on critical current density of Ag sheathed Bi-2223 superconducting tapes by powder-in-tube method were studied. The highest critical current density ( $J_c$ ) in the whole process was measured in the repetitive heat treatment of 250 hour and mechanical deformation of 2 times. These results are suggested that the high- $T_c$  phase at the heat treatment of 250 hour was superior and the good grain alignment at the mechanical deformation of 2 times was analyzed by XRD pattern. The highest critical current density obtained by pressing method was  $1.05 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  and  $0.78 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  in case of rolling method. The multifilamentary wires with 7 and 49 filaments were fabricated to check the applicability of pressing and rolling method for preparing multifilaments wire. The critical current density of 7 filaments tapes prepared by pressing showed  $0.45 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  and  $0.20 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  for 49 filaments tapes prepared by rolling.

### I. 서 론

고온초전도체를 전기저장(SMES), 초전도자석, 송전케이블등의 전력시스템에 실제 응용하기 위해서는 긴 선재 형태로 가공할 수 있어야 하며 동시에 임계전류밀도(critical current density,  $J_c$ ) 및 기계적 성질이 사용조건에 적합해야 한다<sup>1,2)</sup>. 지금까지 개발된 고온초전도 선재는 세라믹 초전도체의 취성에 의한 난가공성을 극복하기 위하여 분말 충진법(powder-in-tube method)으로 주로 제조되고 있다. 이 방법은 초전도 분말에 가공성 및 기계적 성질을 부여

하고 분말의 전기적, 열적, 화학적 안정화를 위한 피복재로 은(Ag)튜브를 사용하며, 이 은튜브에 초전도 분말을 채워 소성가공 및 열처리하는 방법이다<sup>3-5)</sup>.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$  (BSCCO) 초전도체는 임계전이온도가 110K로 높으며 냉간가공시 방향성 배열화에 유리하여 선재화에 적합한 재료로 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 높은 임계전류밀도를 얻기 위해서는 분말의 순도, 선재내 산화물코어의 방향성배열, 분말의 충진밀도, 입자크기등이 고려된다. BSCCO 초전도 선재의 열-기계가공(thermomechanical process)에서 산화물코어의 방향성배열 정도는 임계전류밀도에 큰 영향을

# Y-Ba-Cu-O계에서 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 상의 성장에 미치는 $SnO_2$ 의 효과

임대호 · 송명엽 · 이희균\* · 원동연\* · 홍계원\*

전북대학교 재료공학과

\*한국원자력연구소

Effect of  $SnO_2$  addition on the growth of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  phase in Y-Ba-Cu-O system

Dae-Ho Lim\*, Myoung-Youp Song\*, Hee-Gyoun Lee, Dong-Yeon Won, Gye-Won Hong

Department of Materials Engineering, Chonbuk National University

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daeduk Science Town, Taejeon

**초 록** Y-Ba-Cu-O계에서 123상의 성장에 미치는 Sn의 효과를 관찰하기 위하여 Sn이 첨가된 123+Sn성형체와 Sn이 첨가되지 않은 123성형체와의 couple시편을 만들었다. 1100°C에서 24시간 유지한 후 970°C에서 1시간 유지한 시편에서 123상은 Sn이 첨가된 123+Sn 성형체의 표면에서부터 생성되어 Sn이 첨가되지 않은 123성형체 내부쪽으로 성장하였다. 1100°C에서 48시간 유지한 후 970°C에서 1시간 유지한 시편에서는 123상이 관찰되지 않았으며 Y-Ba-Sn으로 구성된 결정립이 관찰되었다.

**Abstract** In order to investigate the effect of  $SnO_2$  on the growth of 123 phase in Y-Ba-Cu-O system, 0.1Sn-doped 123+Sn compact was coupled with Sn-free 123 compact by placing the former on the latter. In case of the coupled samples which were held at 1100°C for 24hr and then at 970°C for 1hr, 123 phase grew from the surface of 0.1Sn-doped 123+Sn compact toward the inner of Sn-free 123 compact. In case of the coupled samples which were held at 1100°C for 48hr and then at 970°C for 1hr, it was not the 123 phase but Ba-Y-Sn grains that were observed. Ba-Y-Sn grains with a shape of bar was composed of Ba : Y : Sn = 5 : 3 : 2, approximately.

## 1. 서 론

1986년 Bednorz와 Müller의  $LaBaCuO$ 계 산화물 초전도체 발견<sup>1)</sup> 이래 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 임계전류밀도( $J_c$ )를 응용할 수 있는 수준으로 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다.  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (이하 123)박막에서 임계전류밀도는  $10^6 A/cm^2$ 까지 얻어졌고<sup>2,3)</sup>, 123 단결정에서는 77K, 1T에서  $5 \times 10^3 A/cm^2$ 까지  $J_c$ 값을 가진다고 보고되었다<sup>4,5)</sup>. 그러나 123 단결정 bulk 초전도체 시편에서는  $J_c$ 가 보통  $10^2 A/cm^2$ 보다 낮는데 이것은 입계에서의 weak links와 고경각경계 때문인 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>. 그외에도 소결체에 많은 기공이 존재하여 소결입자의 접촉면적을 작게하고 입계를 횡단하여 흐르는 거시적인 전류의 경로가 틈새만큼 감소하므로  $J_c$ 가 낮게 되며, 또한 입내, 입계에 비초전도상의 석출로 인하여  $J_c$ 감

소, 결정이방성으로 인한 전류 저해 등이  $J_c$  감소 원인으로 나타날 것이다. 따라서 결정미세조직 또는 결정 배향조절을 통하여 고경각 경계를 제거하는 것이 weak links문제를 극복하는데 매우 중요하리라 생각된다.

Jin 등은 123의  $J_c$ 를 온도구배가 있는 액상법(melt-growth or melt-texturing)을 사용하여 제조한 123시편에서 입계의 weak links를 감소 시킴으로써 77K, 1T에서  $4 \times 10^3 A/cm^2$ 까지 증가시켰다고 보고했다<sup>7)</sup>. 그리고 Murakami등은 MPMG(Melt-Powdered-Melt-Growth)법으로 제조한 123bulk시편에서 77K, 1T에서  $10^4 A/cm^2$ 이상의  $J_c$ 값을 얻었다고 보고했다<sup>8-12)</sup>.

고 임계전류밀도를 얻기 위해서는 의도적으로 123상 내에 미세 분산시킨 211입자들로 flux pinning을 증가시킴으로써  $J_c$ 를 향상시킬 수 있다는 보고가 있었기 때문에<sup>13)</sup> 많은 연구들이 Y-Ba-Cu-O계에서 임계전류밀도와 미세

# 탄화규소체의 성질과 제조기술 :

## I. 반응소결 탄화규소체 제조기술

김찬중 · 홍계원 · 원동연

한국원자력연구소

### 1. 서 론

탄화규소(SiC)의 실험실적 제조는 150년전에 이루어 졌다. Acheson은 연마재와 절삭재의 중요성을 인식하여 상업용재의 공정을 개발하여 탄화규소 분말을 제조하였으며 현재까지도 이 공정으로 탄화규소를 생산하고 있다. 이 재료의 뛰어난 성질인 경도는 mohs 칫수 9~10로 다이아몬드 다음 가는 경도를 갖는다. 또한 상당히 우수한 전기, 열전도도를 보인다. 이 재료의 대부분은 연마재나 절삭재로 사용되고 있으나, 상당량은 내화벽돌로 소모된다<sup>1)</sup>. 예를 들어 강재 생산공장에서는 연간 10,000톤의 탄화규소 벽돌이 소모되며 산업구조에 따라 연마재보다 내화재의 소요가 많은 곳도 있다. 고전적 세라믹재의 응용과는 달리, 현재의 파인 세라믹 산업에서는 탄화규소의 고밀도, 고강도성을 이용한 구조용재료의 활용에 관심이 고조되고 있다.

일반산업에서 세라믹 엔진이나 가스터빈의 금속 대체용으로 탄화규소가 유망하며 원자력 산업에서는 핵연료 피복관, 내화벽돌, 소각로용 세라믹 필터, 핵융합로 프라스마 차폐재 등으로 이용될 수 있다.

### 2. 탄화규소의 물성

탄소-규소 2원 상태도에는 오직 하나의 화합물(SiC)만 존재한다(Fig. 1, Ref. 1). 2830°C에서 peritectic 분해가 진행되며 2200°C 이상의 고온에서 규소의 기화가 일어나 탄소 잔류물이 남게된다<sup>2)</sup>. 고순도 탄화규소의 색상은 무색이나 옅은 녹색이며 불순물이 함유되면 녹색(질소 함유), 청색(알루미늄 함유), 흑색(여러 불순물)을 나타낸다. 탄화규소 자체는 부도체이지만 불순물 첨가에 의하여 반도체성을 나타내기도 한다. 1 cm 크기의 고순도 탄화규소는 승화(sublimation) 공정으로 얻을 수 있으며 상온(25°C)에서 약 290 KJ/mole의 band gap을 갖는다. 그러나 결정구조 변화에 따라 이 값은 달라질 수 있

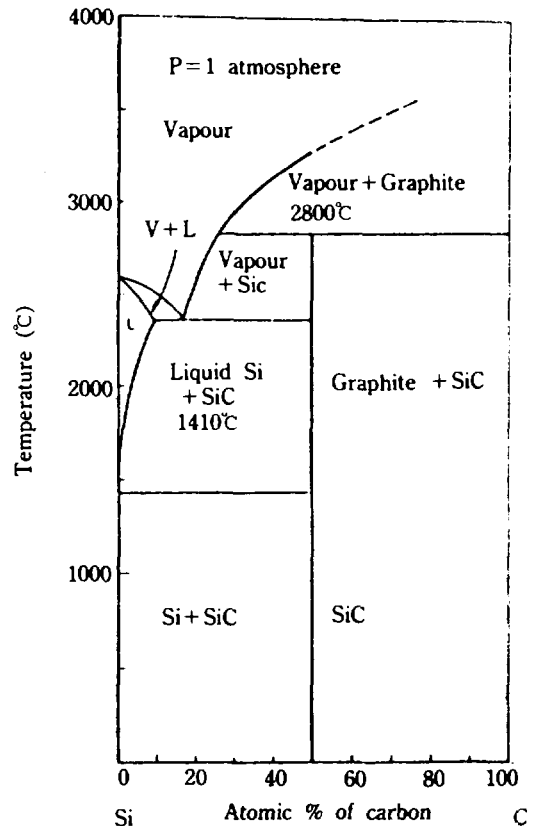


Fig. 1. Temperature-composition phase diagram after Nowotny (Ref. 1).

다.

탄화규소의 기본적 구조는 탄소와 규소의 사면체(tetrahedral coordinate)이며 90% 이상이 공유결합으로 결합된다. 다이아몬드의 결정구조와 유사한 입방정계(cubic)의 β상 탄화규소와 육방정계(hexagonal) 및 삼방정계 능면체형(rhombohedral)인 α상 탄화규소의 2종류로 구분되며 α상은 300개 이상의 동질이상(polytype)을 갖는다<sup>3)</sup>. Table 1과 2에 탄화규소 동질이상의 명명법과 종류를 나타내었다. 실제로 공업적으로 사용되고 있는

요업재료의 과학과 기술

# 탄화규소체의 성질과 제조기술

## II. 탄화규소체의 치밀화 기술

김찬중 · 홍계원 · 원동연

한국원자력연구소

### 1. 서 론

탄화규소체는 탄성계수와 경도가 높고 내산화성이 우수하기 때문에 고온구조용 재료로 활용될 수 있다. Acheson 공정으로 제조된  $\alpha$ 상 탄화규소 분말은 가격이 저렴하지만 불행히도 소결이 매우 어렵다. 또한 상업적으로 생산 가능한 반응소결(reaction-bonded) 탄화규소는 소결체내부에 10%가량의 잔류규소를 함유하므로 밀도화는 가능하나 고온에서 강도가 낮다. 1950년대부터 치밀한 탄화규소체를 제조하기 위한 노력이 시도되었으며 hot pressing으로 탄화규소의 소결이 성공하였다. 그러나 이 방법으로 제조한 소결체의 최대밀도는 이론밀도의 84% 정도였다. 이후 소결조제를 첨가하여 hot pressing 온도를 낮추고 밀도화를 촉진시킬 수 있었다. 예를 들어, 소량의 붕소나 알루미늄, 지르코늄 등의 첨가제( additive)를 사용하면 이론밀도의 98% 이상으로 치밀화가 가능하다. 1970년에 들어와서는 조제를 사용하지 않은 고온 초고압 hot pressing 기술로 고순도 탄화규소체를 제조한 바 있으며, hot pressing의 경제성을 향상시키기 위하여 온도나 압력을 낮추려는 노력이 계속 진행 중이다.

탄화규소의 치밀화에는 높은 소성온도와 압력이 요구되는데, 이는 탄화규소의 강한 공유결합성에 따른 낮은 부피확산계수에 기인한다. 최근에는 압력을 가하지 않고 소량의 소결조제를 첨가하여 탄화규소의 확산을 촉진시키는 상압소결법이 개발되었으며 이 공정에 의하여 다양한 형상의 탄화규소체가 생산되고 있다. 이외에도 탄화규소의 발열반응을 이용하는 가압반응 연소소결법이 시도된 바 있다. 본 논문에서는 현재까지 개발된 탄화규소체의 치밀화 기술에 대하여 요약하였으며, 각 공정에서의 치밀화 및 물성과 관련된 공정변수의 영향과 소결기구에 대하여 논의하였다.

### 2. 고온 가압(hot pressing)

#### 2-1. 조제를 첨가한 hot pressing

육방정계(hexagonal)구조인  $\alpha$ 상 탄화규소는 가격이 저렴하며 상업적 생산이 가능하다. 약  $5\mu\text{m}$  입도의 분말을 상용 hot pressing으로 제조하려면  $2500^\circ\text{C}$ 의 고온이 필요하며 이보다 입도가 큰 분말은  $2600^\circ\text{C}$  이상의 온도가 요구된다. 이 방법으로 얻을 수 있는 최대밀도는  $3.0\text{ g/cm}^3$ 이다. 정방정계(cubic)  $\alpha$ 상 탄화규소는  $2450^\circ\text{C}$ 에서  $10,000\text{ lb/in}^2$ 으로 가압하면 이론밀도의 96.5~99.6%( $3.10\sim 3.20\text{ g/cm}^3$ )의 높은 밀도를 얻을 수 있다. 그러나 상용 hot pressing으로 제조된 탄화규소는 재연성이 떨어지며 재질이 균질하지 못하다.

1950년에 Alliegro 등<sup>1)</sup>이 탄화규소분말에 여러 금속 원소들을 첨가하여 고온가압연구를 수행하였다. Fig. 1은 첨가원소에 따른 소결체의 밀도변화를 나타낸다. Hot pressing시 알루미늄이나 철을 3 mole%정도 첨가하면  $3.0\text{ g/cm}^3$  이상의 높은 밀도를 얻을 수 있음을 보인다. 일반적으로 알루미늄은 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 형태로 첨가된다. Fig. 2는 알루미늄을 3 mole%로 고정시키고 다른 원소들을 3 mole%씩 첨가하였을 때의 밀도변화를 나타낸다. 이 경우 알루미늄만을 3 mole% 첨가한 경우보다 밀도가 향상되지 않지만 철, 지르코늄이나 붕소를 알루미늄과 함께 첨가하면  $3.0\text{ g/cm}^3$  이상의 밀도를 얻을 수 있었다. 다른 원소들은 밀도화에 유해한 효과를 나타내므로 철과 알루미늄이 가장 적절한 조제로 선택되었다. 경제성 관점에서 보면 조제를 첨가하지 않은 탄화규소는  $2480^\circ\text{C}$ 에서 밀도화가 진행되지만 알루미늄이나 철을 조제로 첨가하면  $1980^\circ\text{C}$ 에서 밀도화되므로 조제의 첨가로 생산단가를 감소시킬 수 있는 잇점이 있다.

1% 알루미늄을 함유한 탄화규소의 repture modulus는 상온에서  $54,000\text{ lb/in}^2$ ,  $1370^\circ\text{C}$ 에서  $70,000\text{ lb/in}^2$ 으로 온

요업재료의 과학과 기술

# 10<sup>-14</sup> Ohm의 미소저항을 갖는 NbTi 초전도선재 접합방법 및 저항측정 기술

김우곤, 이호진, 홍계원

(한국원자력연구소 초전도체연구실)

## 1. 서 론

초전도자석 제작시 초전도선재간의 접합은 필수적이며 접합부에 대한 성능평가는 반드시 이루어져야 한다. 초전도 선재간의 접합은 자석설계치를 만족시킬 수 있는 기계적, 전기적, 열적 요구조건에 부응하여야 하는데, 만약 자석시스템의 운전전류에서 접합저항으로 인하여 발생된 높은 열하중은 자장의 안정도를 떨어뜨리게 되며, 과도한 냉각을 요구하거나 혹은 상전도 상태로 전이하는 시발점이 될 수 있다. 초전도선재의 접합부위는 원래 초전도체만큼의 충분한 기계적 강도가 되기를 바란다. 그러나 선재 접합부에 기계적 손상이 발생한다면 자석코일에 심각한 결과를 초래할 수도 있다. 이와같이 초전도선재의 접합방법은 자석시스템의 요구되는 전기적 저항수준 및 기계적 강도를 만족시키는 적절한 접합방법을 선택해야 하며, 또한 접합부의 성능평가는 전체 자석시스템의 안정성을 평가하는데 중요한 요소가 되므로 정밀한 측정기법이 요구되고 있다[1,2,3].

NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 시스템용 자석은 10ppm in 50mm dsv(dimeter spherical volume)의 자기균질도(field homogeneity)와 0.1 ppm/hr 이하의 자계안정성(field stability)을 필요로 한다. 이런 높은 정밀도 및 안정성을 요구하는 자석은 국내에서 아직 시도 해본 경험이 없는 자석으로서 몇개의 코일을 조합하여야만 하고, 또한 shim코일을 이용하여야만 얻을 수 있는 자기균

질도이다. 이런 종류의 자석은 균일한 자장을 얻기 위해서 많은 코일단면으로 나누어지게 되는데, 이때 코일단면간 조합을 위해서 선재간의 접합은 한 개의 코일을 사용하는 자석의 경우와는 달리 많은 접합부위가 필요하게 되며, 접합부의 접합저항은 최소 10<sup>-12</sup>Ω 이하의 저항치가 요구된다. 따라서 초전도 선재간의 접합방법은 여러가지 방법중에서 자석설계치를 만족시키는 우수한 방법을 선택하여야 함은 물론, 접합부의 안정성을 평가를 위한 정밀한 측정기법이 필요하다.

본 해설에서는 초전도자석 제작과 관련하여 30여년간의 축적된 기술을 보유하고 있는 러시아 Kurchatov 연구소의 정밀 초전도자석 제작에 사용되고 있는 초전도선재의 접합방법 및 특성평가 기술에 대해 Kurchatov 연구소에서 직접 실험을 통해 얻는 연구결과들을 소개하고자 한다. 본고의 제2절에서는 초전도선재의 접합방법 및 접합부의 특성평가 방법에 관한 내용을 간략히 소개하였으며, 제3절에서는 Kurchatov 연구소에서 수행한 실험결과들을 기술하였다. 향후 이들기술들은 국내에서 우리의 기술로 초전도자석을 제작시 유용한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

## 2. 접합종류 및 전기적 특성평가 방법

### 2.1 접합법의 종류

현재 주로 사용되고 있는 초전도선재의 접합방법으로는 납땜(soldering), 파이프가압법(pipe pre-

# Y-Ba-Cu-O계에서 $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ 상의 성장거동에 관한 연구

임대호\* · 송명엽\* · 박종현 · 이희균 · 원동연 · 홍계원

한국원자력연구소

\*전북대학교 재료공학과

## A Study on the Growth Behavior of $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ Phase in Y-Ba-Cu-O System

Dae-Ho Lim\*, Myoung-Youp Song\*, Jong-Hyun Park,

Hee-Gyoun Lee, Dong-Yeon Won, and Gye-Won Hong

Korea Atomic Energy Research Institute, Daeduk Science Town, Taejeon

\*Department of Materials Engineering, Chonbuk National University

**초 록**  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 계에서 211상의 성장거동을 관찰하기 위하여 123시편을 1100°C에서 유지 시간을 변화시켜 MgO 다결정 기판과 MgO 단결정 기판위에 놓고 소결시킨 후 공냉하였다. 211입자는 유지 시간이 증가함에 따라 성장하였으며 MgO 단결정 기판보다 MgO 다결정 기판을 사용했을 때 더 큰 성장을 보였다. CuO양을 변화시키면서 만든  $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$  시편에서 211입자는 CuO양이 증가함에 따라 조대해졌으며 0.6mol CuO가 더 첨가된 시편에서 가장 큰 211입자가 관찰되었다.  $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$  시편에서 211입자는 아주 미세하고 균일하게 분포되었다.  $SnO_2$  첨가로 인한 211입자의 성장 억제 효과는  $(BaCuO_2 + CuO)$ 액상에서보다 CuO액상에서 더 크게 나타났다.

**Abstract** In order to investigate the growth behavior of  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (211) particles in  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (123), 123 samples were quenched in air after heat treatment on polycrystal and single crystal MgO substrates at 1100°C for various periods. 211 grains grew with the increase in holding time. The growth of 211 grains was faster on the polycrystal MgO substrate than on the single crystal MgO substrate. In the samples with the compositions of  $211 + xCuO$  ( $0.2 \leq x \leq 0.8$ ), the growth rate of 211 grains increased with the increase in CuO content. In the sample with  $x=0.6$  the largest 211 grains were observed. 211 grains in the  $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$  samples were distributed very finely and homogeneously. The retarding effect of  $SnO_2$  addition on the growth of 211 grain appeared more pronounced in a CuO melt than in a  $BaCuO_2 + CuO$  melt.

## 1. 서 론

1986년 Bednorz와 Müller의  $LaBaCuO$ 계 산화물 초전도체 발견<sup>1)</sup> 이래 초전도 이론과 초전도체의 실용화에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 산화물 초전도체에는 90K급의 Y-Ba-Cu-O계<sup>2)</sup>, 110K급의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계<sup>3)</sup>, 120K급의 Tl-Ba-Ca-Cu-O계<sup>4)</sup> 등이 있으며, 액체 질소 온도(77K) 이상에서 초전도성을 나타내기 때문에 매우 관심이 높다. 그러나 이를 실용화하기 위해선 높은 임계전류밀도( $\approx 10^4 \sim 10^6 A/cm^2$ )가 요구되며 이와 더불어 임계의 weak links 등 해결해야 할 다른 문제

들도 많이 있다. 산화물 고온 123 초전도체의 전기적 성질은 123입자 사이의 입계성질에 영향을 받으며, 자기장 하에서의 임계전류밀도 변화 등 자기적 성질은 123입자에 포획된 미세한 크기의 211입자의 분포에 영향을 받는다. 임계전류밀도( $J_c$ )는 초전도체의 고유 성질이 아니며 그것의 미세구조에 상당히 의존하는 것으로 알려져있다. 따라서 미세구조의 조절이 초전도체의 여러 성질 개선에 매우 중요한 의미를 가질 것이다.

최근까지 진행된 211입자 크기 영향에 대한 여러 연구에서  $BaSnO_3$ <sup>5)</sup>,  $Ce$ <sup>6)</sup>,  $Rh$ <sup>7)</sup>,  $Pt$ <sup>8,9)</sup>를 첨가하여 211입자 크기를 감소시킴으로써



## 용융공정에 의한 Bulk형 Y-Ba-Cu-O 초전도체 제조

김 찬 중

한국원자력연구소 초전도체연구실

### 요 약

현재까지 개발된 bulk형 Y-Ba-Cu-O 초전도체 제조공정을 임계전류밀도와 그와 관련된 미세조직을 중심으로 요약하였다. 고임계전류밀도체를 제조하기 위해서는 Y-Ba-Cu-O의 미세조직제어가 필수적이다. 포정반응을 포함하는 용융공정으로 Y-Ba-Cu-O를 제조하면 초전도 입자들을 일방향으로 배열할 수 있기 때문에 임계전류밀도를 향상시킬 수 있다. 방향성 성장기술의 개발과 미세조직의 개선을 통하여 Y-Ba-Cu-O의 임계전류밀도를 용융 가능한 수준까지 향상시켰다. 이 공정을 초전도 선재제작에 직접 적용하기에는 많은 문제점이 있지만 bulk형 초전도체 제조나 단결정 육성공정에는 효과적으로 이용할 수 있다. 용융공정으로 제조된 Y-Ba-Cu-O의 미세조직의 특성, 임계전류밀도와 미세조직의 관계 및 bulk형 초전도체의 용융기술 현황에 대하여 논의하였다.

### 1. 서 론

1986년 이후 현재까지 발견된 산화물 고온초전도체의 대표적인 것으로는 La-Ba-Cu-O,<sup>1)</sup> Y-Ba-Cu-O,<sup>2)</sup> Bi-Sr-Ca-Cu-O,<sup>3)</sup> Tl-Ba-Ca-Cu-O<sup>4)</sup>와 Hg-Ba-Ca-Cu-O<sup>5)</sup>가 있다. 이들의 초전도 전이온도( $T_c$ : 저항이 영이되는 온도)는 액체질소의 비등점 (77 K)이상으로, 액체 헬륨을 냉매로 사용하는 Nb<sub>3</sub>Ti, Nb<sub>3</sub>Sn 등의 화합물 초전도체와 비교할 때, 저가인 액체질소를 냉매로 사용할 수 있는 경제적 잇점이 있다. 따라서 많은 연구가 산화물 초전도체의 실용화에 집중되어 왔고, 그 결과 몇몇 분야에서는 실용화에 근접한 수준의 연구결과들이 보고되고 있다. 산화물 초전도체를 실용화하려면 두 가지 문제점을 해결하여야 하는데, 초전도체에 흘릴 수 있는 전류밀도( $J_c$ : critical current density)의 향상과 세라믹 물질인 초전도체를 가느다란 선재형태로 만들 수 있는 가공기술의 개발이다. 이 중 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 전류밀도는 Fig. 1<sup>6)</sup>에 나타낸 바와 같이, 응용할 수 있는 수준에 접근해 있다.

세라믹인 산화물 초전도체를 가느다란 선재로 가공하려는 많은 연구가 진행 중이며, 현재까지 개발된 공정중 가장 가능성 있는 공정으로 powder-in-tube 공정이 있다. Bi-Sr-Ca-Cu-O나 Tl-Ba-Ca-Cu-O계 초전도분말을 금속 (Ag)관에 장입한 후 압연이나 압출과 같은 기계적인 가

공으로 형태를 만든 후 적당한 온도에서 열처리하면 초전도체를 선재형태로 제작할 수 있다. 반복적인 기계 가공과 열처리로 초전도 입자들이 c-축에 수직인 방향으로 배열된다. 이 공정으로 제조된 초전도체는, 화합물 초전도체와 비교하여, 저온(4.2 K), 고자장에서 탁월한 임계전류특성을 보인다. 그러나 77 K에서는 작은 자장에서도 전류밀도가 급격히 감소하는 경향이 있으므로 액체질소온도에서의 응용은 아직도 실현되지 못하고 있다. Y-Ba-Cu-O는 초전도 분말의 특성상 Bi-Sr-Ca-Cu-O나 Tl-Ba-Ca-Cu-O계와 달리 초전도 입자들을 선택한 방향으로 배열시키기 어렵기 때문에 powder-in-tube으로 고 임계전류밀도를 갖는 초전도 선재를 제조하기 어렵다. 또한 선재로 가공한 후 분쇄된 분말들을 연결시키기 위한 열처리 공정과 비초전도체인 정방정상을 초전도상인 사방정상으로 전이시키기 위한 산소열처리 공정이 요구되는 등 공정이 복잡하다. 또한 이 경우 초전도체내로 균일한 산소확산이 용이하지 않기 때문에 powder-in-tube 공정을 이용한 Y-Ba-Cu-O 선재제조 연구는 큰 진전이 없다.

고온 초전도체의 발견은 그것이 갖는 물리화학적 중요성과 더불어 미래의 에너지 관련산업에서 중요한 위치를 차지하기 때문에 각국이 국가적인 차원에서 고온 초전도 응용연구를 집중적으로 지원되고 있다. 그러나 산업적으로 큰 비중을 차지하게 될 대용량 응용, 예를

# Bi계 초전도체 분말의 초기 충전압력에 따른 선재의 직경비 및 임계전류밀도 변화 특성에 관한 연구

論 文

43-1~6

## The Effect of Initial Packing Pressure on the Diametral Ratio and Critical Current Density of Ag-Sheathed Bi-Based Superconducting Wires

金雨坤\* · 李浩鎮\* · 金讚中\* · 金基伯\* · 權善七\* · 洪啓源\* · 元東淵\*\* · 崔孝祥\*\*\* · 韓秉誠†  
(Woo-Gon Kim · Ho-Jin Lee · Chan-Joong Kim · Ki-Baik Kim · Sun-Chill Kwon ·  
Gye-Won Hong · Dong-Yeon Won · Hyo-Sang Choi · Byoung-Sung Han)

**Abstract**—The effects of initial packing pressures on the diametral ratio of the silver clad to the superconducting oxide core and the critical current densities( $J_c$ ) of Ag-sheathed Bi-2223 superconducting wire samples prepared by powder-in-tube method were studied. The diametral ratio of inner core to outer cladding( $D_i/D_o$ ) abruptly decreased in the initial stages of drawing process (reduction ratio,  $R=2.2$ ) and slowly decreased in the later stages of drawing process. When the initial packing pressures of the specimens were low, the diametral ratio was measured small because of insufficient packing densities of superconducting oxide core in those specimens. The thickness of the Ag cladding decreased non linearly according to the reduction ratio( $R$ ). The specimen prepared with the initial packing pressure of 1000kg/cm<sup>2</sup> and undergone the repeated pressing and the heat treatment three times showed the highest  $J_c$  value of 5700A/cm<sup>2</sup> which is much higher than that of 1300A/cm<sup>2</sup> obtained in the specimen packed with no initial packing pressure and the same after treatment. The repeated pressing and heat treatment showed large positive effect on  $J_c$  increase. The critical current densities of the specimens greatly increased when heat treatment time was longer than 250hours.

**Key Words** : Critical Current Density, Initial Packing Pressure, Reduction Ratio

### 1. 서 론

액체질소의 비등점인 77K 이상의 온도에서 초전도 특성을 나타내는 고온초전도체[1, 2]가 개발된 이래 이들 재료의 실용화를 위한 많은 연구가 수행 되어 왔다. [3~5] 고온초전도체를 전기저장장

치(SMES), 무손실 송전선로, 초전도 자석 등에 응용하기 위해서는 긴 선재 형태의 가공이 요구 된다. [6] 그러나 고온 초전도체는 취성이 큰 세라믹으로서 기존의 금속합금계 저온초전도체 처럼 긴 선재 형태로 제조할 때 가공 및 유연성, 강성을 유지하는데 어려움이 있다. [7~9] 이러한 문제점을 극복하기 위한 여러가지 가공공정개발과 더불어 임계전류밀도( $J_c$ )의 향상이 요구되고 있다. 현재까지의 연구결과로는 Y계 초전도체 보다는 Bi계 초전도체가 선재가공에 유리하며, 특히 powder-in-tube 방법으로 선재를 제조할 때 Bi-초전도상의 배열 특성에 따라 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>이상의  $J_c$ 값

\*正 會 員 : 韓國原子力研究所 超傳道體 研究室 研究員

\*\*正 會 員 : 韓國原子力研究所 超傳道體 研究室 室長

\*\*\*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 電氣工學科 教授·工博

接受日 字 : 1993年 5月 31日

1次修正 : 1993年 9月 3日

## Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 고온초전도체 Cavity의 고주파 공진 특성

송기영 · 김병환 · 이민수 · 조 욱

한남대학교 물리학과, 대전 300-791

김진욱 · 안병덕

한국표준과학연구원, 대전 305-606

홍 계 원

한국원자력연구소, 대전 305-606

(1992년 12월 12일 반응, 1993년 12월 30일 최종수정본 반응)

실린더형 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 고온초전도체 cavity를 제작하여 상온에서 40 K까지의 온도 범위에서 고주파의 공진 특성을 조사하였다. 초전도 cavity의 공진주파수는 TE<sub>111</sub> mode에서 10.2 GHz였으며 온도에 따른 양호도 Q는 임계온도 94 K 이하에서  $1.26 \times 10^4$ 으로서 상온보다  $10^2$ 배의 증가를 보였다. 그리고 양호도 Q로부터 고주파 표면저항 R<sub>s</sub>을 구하였으며 임계온도 이하에서  $4.5 \times 10^{-3} \Omega$ 이었다.

### I. 서 론

고주파 소자로 사용되는 resonator나 cavity의 성능으로 양호도(Quality factor, Q)를 주로 측정하고 있다.<sup>[1,2]</sup> 그리고 이 Q값은 cavity나 resonator 재질의 표면저항과 역수관계에 있어서, 높은 Q값을 가지는 고주파 소자를 제작하기 위해 초전도체를 이용하려는 시도가 이루어지고 있다.<sup>[3]</sup>

더욱이 최근에 발견된, 액체질소 온도보다 높은 임계온도를 가지는 고온초전도체<sup>[4,5]</sup>들이 고주파 영역에서 낮은 값의 표면저항을 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>[7]</sup> 뿐만 아니라, 고주파 영역의 전자기파와 고온초전도체의 상호작용에 관한 연구는 초전도현상에 관한 정보를 제공해 줄 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>[8]</sup> 따라서 고온초전도체 cavity의 고주파 저항에 관한 연구는 고주파 공학 분야에 대한 응용 가능성과 더불어 많은 관심의 대상이 되어 왔다.<sup>[10-12]</sup> 그러나 지금까지 진행되어 온 대부분의 연구는 bulk 또는 박막형의 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 고온초전도체에 대한 표면저항 측정에 관한 것이었으나,<sup>[13,14]</sup> 최근에 고온초전도체 cavity의 고주파 공진특성 및 고주파 표면저항에 대한 연구가 수행되고 있다.<sup>[15-18]</sup>

본 실험에서는 10.2 GHz의 TE<sub>111</sub> mode에서 공명이

일어나는 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> cavity를 고상법으로 제작하여, 상온에서부터 40 K 온도범위까지 X-Band(8 GHz~12 GHz)에서 Q값의 변화를 측정하고 이 결과로부터 온도에 따른 고주파 표면저항을 구하였다.

일반적으로 cavity는 고주파 에너지 저장소자로서 이용될 수 있기 때문에 에너지 손실의 직접 원인이 되는 고주파 표면저항의 의미는 중요하다. 따라서 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 고온초전도체 cavity로부터 얻은 결과를 copper cavity의 값과 비교분석하여 고주파 소자에 고온초전도체의 응용 가능성을 알아 보았다.

### II. 실험

원통형 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 고온초전도체 cavity를 그림 1과 같이 몸체와 상·하 두경을 따로 제작한 후 silver paste로 부착시켜 사용하였다. 이때의 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 고온초전도체는 보편적으로 많이 사용되는 고상법으로 제작하였으며 금형을 한 후 980℃에서 12시간 sintering한 다음 450℃에서 48시간 열처리하여 사용했고 임계온도 T<sub>c</sub>는 94 K였다. Cavity의 크기는 그림 1과 같이 내경이 0.9 cm이고 길이는 1.81 cm이며 TE<sub>111</sub> mode에서 공진주파수는 11.64 GHz로 제작되었다.

# 용융공정으로 제조한 Y-Ba-Cu-O/BaCeO<sub>3</sub> 초전도체의 자화특성

김찬중 · 박해웅 · 김기백 · 홍계원

한국원자력연구소 초전도연구팀

## Magnetization Characteristics of Melt-textured Y-Ba-Cu-O with BaCeO<sub>3</sub> Addition

Chan-Joong Kim, Hai-Woong Park, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute

**초 록** BaCeO<sub>3</sub>를 첨가하여 용융공정으로 제조한 단결정형 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(1-2-3) 초전도체의 온도에 대한 자화특성을 연구하였다. 고상반응법과 용융공정으로 0에서 30wt.% BaCeO<sub>3</sub>를 1-2-3 결정 내에 미세 분산시켰다. 초전도체의 자화특성은 VSM(vibrating sample magnetometer)을 사용하여 77K, 60K, 40K와 20K, 2 Tesla 자장범위에서 측정하였다. BaCeO<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 경우나 5wt.% BaCeO<sub>3</sub>를 첨가한 1-2-3 결정의 경우, 77K, 외부자장이 증가시 자화를 차이가 증가하는 비정상 자화특성이 관찰된다. 측정온도가 60K에서는 제 2차 최대점이 나타나는 자장값이 고자장쪽으로 이동한다. 20K와 40K의 저온에서는 비정상자화특성이 2 T의 자장범위까지 관찰되지 않았다. 15wt.%와 20wt.% BaCeO<sub>3</sub> 첨가한 시편에서는 자장이 증가하면 자화율차이가 단순히 감소한다. Y-Ba-Cu-O의 flux pinning 기구를 BaCeO<sub>3</sub> 첨가에 의한 미세조직변화로 설명하였다.

**Abstract** Influence of BaCeO<sub>3</sub> addition on magnetization characteristics of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductor was investigated. Fine BaCeO<sub>3</sub> particles were dispersed within the superconducting 1-2-3 matrix by means of the solid-state reaction using powders and melt-texture processing. Magnetization hysteresis curves for the single-crystalline 1-2-3 samples were obtained by using a vibration sample magnetometer, at temperature of 77K, 60K, 40K and 20K and at the magnetic field from 0 to 2 Tesla. In the undoped 1-2-3 sample and the sample containing 5 wt.% BaCeO<sub>3</sub> addition, anomalous magnetization behavior, which is characterized by a second peak at an intermediated magnetic field, was observed at 77K. The second peak shifted toward higher magnetic fields when temperature was lowered to 60K. In the samples containing more than 10 wt.% BaCeO<sub>3</sub>, however, the secondary peak effect disappeared. The variation of magnetization behavior due to the addition of BaCeO<sub>3</sub> is discussed with the microstructure related to oxygen diffusion.

### 1. 서 론

고온 산화물 초전도체를 실용화하려면 몇가지 기본적인 물성향상이 요구된다. 응용분야에 따라 요구되는 물성의 기준치가 다르기는 하나 전류밀도(J<sub>c</sub>)의 경우 약 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> 이상이 요구된다. 그러나, 일반적인 세라믹 합성 공정으로 제조된 산화물 초전도체의 임계전류밀도는 매우 낮다[1]. 그 원인으로 여러가지 요인이 있겠지만, 그 중 가장 심각한 영향을 주는 인자는 초전도입제의 약결합(weak link)이다.

Y-Ba-Cu-O 초전도체를 고상소결법으로 제

조하면 초전도입자들이 불규칙하게 성장/배열되며 결정입제의 대부분은 고각입제(high angle grain boundary)가 된다. 소결중에 이들 고각입제에는 몇 A두께의 전위(dislocation)가 존재하는데 그 두께가 Y-Ba-Cu-O의 coherence length와 비슷하다. 따라서 전자의 흐름이 초전도 결정내부에서 원활하더라도 입제에서 전자의 이동이 어렵게 되므로 전체적인 초전도 흐름이 억제된다. 뿐만 아니라, 입제에서 화학조성이 불균일하거나 원자의 불규칙 배열, 입제에서의 전류의 이방성, 입제에 존재하는 제 2상 물질, 입제간의 약한 결합과 미

# 고온 초전도체를 이용한 에너지 저장장치(플라이휠)

박해웅\* 김전중\*\* 홍계원\*\*\*  
(한국원자력연구소 초전도재료연구팀)  
\*의총연구원 \*\*선원연구원 \*\*\*초전도팀장

## 1. 서 론

1987년에 발견된 산화물 고온 초전도체는 전이온도가 77K 이상으로, 저가인 액체질소를 사용하여 초전도 현상을 유지할 수 있는 특성으로 인해 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 고온 초전도체는 높은 외부자장하에서 큰 전류를 저장할 수 있는 전류 동전능력과 외부자장에 의한 자기부상 특성을 가지고 있다. 초전도체의 높은 전류동전능력은 산업적으로 큰 비중을 차지하게 될 대용량장치, 예를들면 에너지 저장장치, 초전도를 이용한 송전, 모터 및 발전기 등에 응용될 수 있다. 최근에는 이들에서의 실용화에 필수적인 통전 전류의 증가를 위한 연구가 진행되고 있으며 그 결과 몇몇 분야에서는 벌써 실용화 초기단계에 도달하고 있거나 수 년 내에 실용화가 가능해질 것으로 예상된다. 그러나, 고온 초전도체를 본격적으로 이용하기 위해서는 합성, 유연성 등의 기계적 특성과, 고자장하에서도 높은 임계 전류밀도를 유지할 수 있는 초전도성을 동시에 만족시킬 수 있어야 한다.

최근에 개발된 덩어리형 고온 초전도체의 경우 액체질소 온도에서 실용화에 필요한  $10^4 \text{ A/cm}^2$  이상의 임계전류밀도를 보이고 있다(1)(그림 1). 용융공정으로 제작된 덩어리형 고온 초전도체의 대표적인 응용 분야로는 자기 부상 특성을 이용한 무접점 베어링과 에너지 저장을 위한 플라이휠 장치를 들 수 있다. 최근 보고된 바에 의하면 전기전력은 12시간 단위를 기준으로 약 30% 정도의 수요차이가 발생하고 있으며 수요 절정기에는 더욱 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다(표 1). 전력수급의 효율을 기하기 위해서는 저장효율이 우수한 전력저장장치의 개발이 필요함을 의미한다. 이런 관점에서 고온 초전도체를 이용한 플라이휠 장치는 저장에너지의 용량을 자유자재로 조절할 수 있고, 저장 에너지 자체가 환경을 파괴하지 않는 깨끗한 에너지라는 점에서 대단히 매력적이다. 또한 최근 산업발달에 의한 전력수요 급증은 대용량, 고효율의 에너지 저장장치의 개발을

더욱 절실히 요구하고 있다. 그러므로 고온 초전도체를 이용한 에너지 저장장치의 개발은 기술적인 측면뿐만 아니라 경제적으로도 상당한 잠재력을 지니고 있다. 이러한 관점에서 고온 초전도체를 이용한 플라이휠 장치가 가까운 미래에 실용화될 것으로 전망된다. 본 소고에서는 현재 개발되어

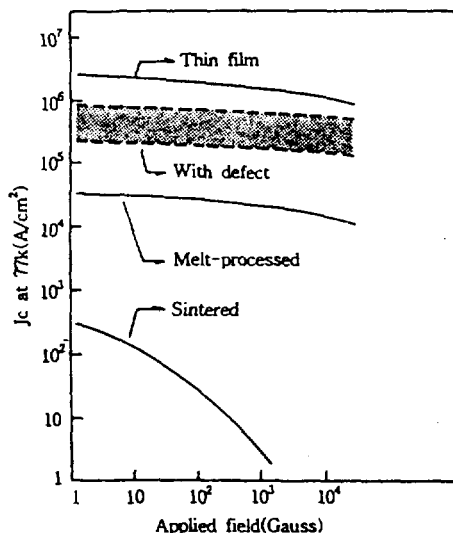


그림 1 외부자장과 고온초전도체의 임계전류밀도

표 1 전형적인 미국 Commonwealth Edison 회사의 전력수요(MWe)

	낮	밤	최고
전력수요	7100	11400	17733

## CW-NMR 기법을 이용한 자기장 정밀측정

이정한

삼성종합기술원 의료기기연구팀

이대행 · 김민철 · 이순철 ·

대전시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 물리학과

홍계원 · 이호준

대전 유성구 사서합 105 한국원자력연구소 초전도연구실

(1995년 2월 4일 받음)

초전도 자석의 공간상 자기장 분포를 균일하게 할 때 사용하기 위한 정밀한 자기장측정 장치를 개발하였다. 개발한 장치는 연속파 핵자기공명(CW-NMR)을 이용하였고 2.8 T에서 5.8 T까지의 자기장 범위에서 공간상 자기장 분포를 0.3 ppm 이상의 분해능으로 측정할 수 있다. NMR 시료로는 직경 4 mm, 높이 4 mm의 체적에 물을 넣어 사용하였으며, 10 T 이상의 강자기장을 측정할 경우를 고려하여 중수를 시료로 이용한 실험도 하였다. 이 장치는 기존의 NMR 자기장측정 장비에 비해 훨씬 저렴한 가격으로 제작 가능하다.

### I. 서 론

자석의 품질을 결정하는 가장 중요한 세가지 요인은 최대 자기장, 공간 균일성, 그리고 시간 안정성이라 할 수 있다. 현재 산업용이나 연구용으로 쓰이는 자석에는 영구 자석, 전자석, 초전도자석이 있는데, 최대자기장의 세기나 안정성 면에서는 초전도자석이 단연 뛰어나기 때문에 점점 더 많이 쓰이는 추세이다. 자기장의 공간 균일도는 핵자기공명(NMR) 등의 분야에서 매우 중요한 요소가 된다. 자석의 공간상 자기장 분포를 균일하게 하기 위해서는 자석의 유효공간 내의 자기장 분포를 정밀하게 측정하고, 이 값으로부터 자기장 보정 장치의 보정량을 산출해야한다. 자기장의 측정 정밀도는 고전도 초전도 자석의 경우 1.0 ppm 이상이 요구되고 있다.

자기장 측정에는 여러 원리와 방법들이 쓰이며 각각 측정범위와 정밀도가 다르다[1]. 저자장 측정에는 Josephson 효과를 이용하여 미세한 자기장의 변화를 가장 정밀하게 감지하는 SQUID[2]나  $10^{-6}$ G의 정자기장을 감지할 수 있는 Flux-gate magnetometer[3] 등이 주로 이용되고, NQR 신호의 자기장에 대한 반응이나[4] 광학적 방법을 이용한 자기장센서[5]도 있다. 1 T 이상의 고자장측정에는 Faraday의 유도원리를 이용한 Search coil magnetometer를 이용할 수 있는데 이 magnetometer는 넓은 범위의 자기장을 측정할 수 있지만 원리상 교류자장의 측정에만 유용하다. Hall 효과를 이용한 Hall

sensor[6]와 Magnetotransistor[1]는 교류자장뿐 아니라 정자기장의 측정에도 사용이 가능하므로 가장 폭넓게 쓰이고 있지만 시간 경과에 따라, 또 온도 등의 주위 환경 변화에 따라 측정값이 불안정해지며 정밀도가 높지 않은 단점이 있다.

초전도 자석의 강한 자기장에서 잘 작동하며 자기장을 가장 정밀하게 측정할 수 있는 장치는 NMR을 이용한 측정장치이다. 일반적으로 실험실에서 측정가능한 물리량 중에서 가장 정밀하게 측정할 수 있는 것은 주파수인데 NMR은 자기장을 주파수로 변환하여 측정하게 해주기 때문이다. 이러한 측정장비는 이미 외국에서 실용화된 제품이 나와있으나 최대 측정가능 자기장이 일반적으로 1-2 T 정도이며 측정대역이 넓은 것은 매우 고가이다. 본 연구에서는 4 T 근처에서 잘 작동하는 NMR 정밀 자기장 측정장치를 개발하였다. 이 장치개발의 주동력은 125 cm<sup>3</sup>의 공간에서 10 ppm의 공간적 균일도를 지닌 초전도 자석의 개발에 사용하기 위한 것으로, 차후의 제품화의 가능성을 생각해서 제작비가 저렴하도록 설계하였다.

개발한 장치는 연속파 핵자기 공명(continuous wave : CW NMR)을 이용하였고 2.8 T에서 5.8 T까지의 자기장 범위에서 공간상 자기장 분포를 0.3 ppm 이상의 분해능으로 측정할 수 있었다. 측정 기준 신호로는 일반적으로 쓰이는 정밀파형발생기를 사용하였고 측정결과를 오실로스코프에서 관측하면서 자기장의 크기를 파형발생기의 주파수로 판독하도록 하였다. 공명관측을 위해서는

## 에너지 응용분야에서의 초전도체 연구동향

기술해설 2

### Research and Development of Superconductor in the Energy Application Area

장 건 익, 유 재 근, 이 호 진, 홍 계 원

(Gun-Eik Jang, Jae-Keun, You, Ho-Jin, Lee, Gye-Won, Hong)

**Key Words(중요단어)** : SMES(초전도 자석 에너지 저장 장치), Motor(모터), Generator(발전기, 변압기), Transformer(변압기), Fault Current Limiter(한류기)

#### 1. 서 론

현재 초전도체로는 NbTi 과 Nb<sub>3</sub>Sn의 저온 다심 선재가 주로 사용되고 있으며 여러가지 형태의 전도체가 상업적으로 가능하다. 이들의 임계전이온도는 10K와 18K로서 액체헬륨을 사용해야 동작이 가능하다. 하지만 1987년 이후 발견된 산화물 고온 초전도체는 77K(액체질소 비등온도) 이상의 온도에서도 탁월한 초전도 특성을 유지하고 있어 고부가가치의 응용연구가 활발히 진행 되고 있다. 특히 고온초전도체는 저온초전도체와 비교하여 고자장 하에서 대 전류를 저항 없이 흘릴 수 있는 통전 능력을 지니고 있어 에너지 저장장치(SMES)의 산업 대용량 장치에서부터 초전도 자석, 송전선, 모터 및 발전기 등 산업 전반에 이르기 까지 그 응용범위가 광범위 하다. 대용량 전기기기의 상전도체를 임계전류밀도가 높은 고온 초전도체로 대체하는 것은 효율, 무게 및 크기의 면에서 중요한 개선을 가져올 뿐아니라 초전도체를 사용하는 것은 기존의 기술로는 실현될 수 없었던 에너지 문제의 해결점을 제시할 수 있다. 이러한 측면에서 산화물 고온초전도체가 실제 응용 시장에 도달하였을 시 산업의 발전도에 따른 부수적 영향도 훨씬 더 가속화될 것으로 예측하고 있다.

하지만 산화물 초전도체의 발전 속도는 금속계와 저온초전도체의 진전 상황과 비교하여 볼 때 그다지 빠르지 않다. 최근에는 실용화에 필수적인 통전 전류에 관한 연구가 활발히 진행되어 통전 능력인 임계전류 밀도가 상당히 향상되었으며 통전 물성의 재현성에 대한 신뢰성도 뚜렷히 증진되었다. 현재로서는 고온초전도체의 대규모 응용은 의료기용 MRI와 가속기용 초전도자석에 제한되고 있는 실정이며 터보발전기, 광물 분리용 자석, SMES, MAGLEV등의 대규모기기는 비교적 가까운 장래에 실용화될 것으로 기대되고 있다.

본 연구에서는 초전도의 전반적인 시장 규모, 에너지 분야에서의 고온 초전도 연구 진척 내용, 마지막으로 저온 초전도체의 기술 현황을 토대로 저온을 고온초전도체로 대체 시 이에 따른 대체 효과를 비교 분석하고자 하였다. 하지만 고온초전도체에 관한 기술적 문제가 아직 많은 문제로 제기되고 있어 정확한 기술적 판단에는 아직 상당히 미흡하다고 여겨진다. 또한 초전도를 이용한 에너지 응용범위가 너무 광범위하여 본고에서는 대표적인 응용분야 몇가지만 소개하고자 한다. 참고로 4K 와 77K 의 차이점을 평가할 때의 기준은 자기장과는 무관하게 임계전류밀도를 77K에서 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> 으로 가정 실시한 것이다.

#### 2. 고온 초전도 세계시장 전망

1995년 G7 선진국으로 주 구성원 국제 초전도 산업 정상회의 (ISIS: International Superconductivity Industry Summit)와 유럽 기업 컨소시엄 (CONNECTUS: Consortium of European Companies)에서는 고온초전도 세계 시장을 크게 전자, 에너지, 수송, 의료, 기타, 5 부분으로 나눠 분석하였다(표 1). 국제 산업 정상회의 분석에 따르면 2020년 세계 전체 초전도 시장은 총 약 160조원, 유럽 기업 컨소시엄에서는 총 96조 원으로 예상하고 있다. 그 중 에너지 부분은 국제 산업 정상 회의에서는 전자 응용부분 다음의 높은 비율인 18% 로 28.8 조원, 유럽 기업 컨소시엄에서는 가장 높은 비율인 약 37.9% 인 37 조원으로 예상하고 있다.

표 1의 통계 자료를 기준하여 볼때 초전도 전체 시장 중 에너지 분야가 차지하는 비중은 전자 산업 부분과 동일하게 높은 비율로 반영되어 있음을 알 수 있으며 2020년에는 응용분야의 대부분이 초전도에 의해 상업화 및 실용화가 될 것으로 판단 하고있다. 더욱이 위 통계 자료는 현 기술 수준

## Billet 장입 방식을 이용 제조한 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 초전도 선재의 특성

장건익 · 유재근 · 홍계원

한국원자력연구소 초전도 재료응용기술 개발

(1996년 2월 12일 접수)

### Characteristics of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Wire Fabricated using the Billet Insertion Method

Gun-Eik Jang, Jae-keun Yoo and Gye-won Hong

Superconductivity Research Dept., Korea Atomic Energy Research Institute

(Received February 12, 1996)

#### 요 약

Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계 고온상 초전도 선재 제조시 초기의 충전 밀도가 최종 특성에 미치는 영향에 관해 고찰하였다. 압연 후 초전도 분말과 은 피복재 간의 균일성을 향상시키기 위해서 은 튜브에 분말을 충전하는 기존의 vibration and ramming 방식 대신, 냉간 정수압을 이용하여 분말의 충전 밀도를 증진시킨, 분말 billet 방식을 사용하였다. 냉간 정수압을 이용한 billet 방식은 은 튜브 내 분말의 충전 밀도와 초전도 core의 단면적 분포를 대략 30% 가량 증가시켰으며, 840°C 200시간 열처리한 두께 130  $\mu\text{m}$ (core 단면: 45  $\mu\text{m}$ ), 폭 5.24 mm pressing 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 34A,  $J_c$ 는 16,700 A/cm<sup>2</sup>(77K, 0T)로 측정되었다. 3회 압연한 단면 시편의  $I_c$ 는 최고 7.2A,  $J_c$ 는 11,000 A/cm<sup>2</sup>(77K, 0T)로 측정되었다. 또한 X-ray 실험을 통하여 고온상은 은튜브 내의 core 중심 부분보다는 은튜브와 초전도 core에 인접한 계면 부분에서 더욱 잘 형성됨이 밝혀졌다.

#### ABSTRACT

During Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor wire fabrication, the effect of the initial packing density on the final characteristics of superconductor wire was systematically studied. To increase the powder packing density with uniform distribution of superconducting core, a billet insertion method processed by CIP was applied instead of the commonly used vibration and ramming method of powder insertion into silver sheath. Compared with the vibration and ramming method, the billet insertion technique processed by CIP cause the 30% increment of powder packing density as well as the uniform cross sectional area of core distribution. The short specimen with 130  $\mu\text{m}$  (core thickness: 45  $\mu\text{m}$ ) and 5.24 mm width, processed at 840°C for 200 hrs, shows maximum 34A for  $I_c$  and 16,700 A/cm<sup>2</sup> for  $J_c$  measured at 77K and 0T. Also the sample rolled 3 times shows maximum 7.2A for  $I_c$  and 11,000 A/cm<sup>2</sup> for 77K and 0T. Based on X-ray experimental results, the formation of Bi-2223 and texture were significantly well developed at the interface between the superconducting core and silver sheath as compared with those of the interior area of superconducting core.

**Key words:** Powder-in-tube, Vibration and ramming, Billet, Powder packing density

#### 1. 서 론

고온 초전도체는 고 자장 하에서도 대 전류를 저장할 수 있는 통전 특성과 외부 자장의 차폐를 통한 자기부상 특성을 지니고 있다. 선진국을 위시한 여러 나라에서는 베어링, 모터 등의 소규모 응용 분야에서부터 송전선, 에너지 저장장치, 핵융합 발전 등 산업 대용량 장치에 이르기까지 초전도 특성을 이용한 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에는 실용화에 필수적인 통전 전류 증가에 관한 연구가 상당한 진전을 보이고 있어 몇몇 분야에서는 벌써 실용화 초기 단계에 도달하여 수 년내에는 곧 상용화가 가능할 것으로 예상되고 있다.

현재 대 전력 분야에 사용되는 초전도 전력기기의 대부분은 코일 형태로 사용되고 있어 고 자장 하에서도 높은 임계 전류 밀도를 유지하는 장선재의 개발은 절 대적으로 필요하다. 현재까지 장선 제조에 있어 가장



# 고온초전도 선재 및 Bulk 제조기술



홍 계 원

한국원자력연구소  
초전도재료분야  
책임연구원, 공학박사

## 1. 머리말

1986년에 스위스 IBM 연구소의 Bednorz와 Muller는 30 K의 임계전이온도를 보이는 산화물 초전도 재료를 발견하였고 이것은 곧 일본의 Tanaka 교수의 연구팀에 의하여 확인되었다. 세계의 과학자들은 이것을 고온초전도 현상이라고 이름지었다. 이 때부터 많은 과학자들은 저항에 의한 손실없이 전류를 흘릴 수 있는 산화물 복합재 개발연구를 수행하는 한편 이 재료를 이용하여 고효율 전력기기 개발에 필요한 산업기술 개발연구도 병행하여 수행하고 있다. 이런 진보된 전력기기는 소형으로 많은 전류를 흘릴 수 있는 특성으로 인하여 기존의 전력기기에 비하여 생산성과 에너지 효율을 비약적으로 높일 수 있으며 전력시스템의 운영에 다음과 같은 많은 이점을 제공한다.

- ① 손실의 감소에 의한 효율의 증가
  - ② 기기 크기의 감소
  - ③ 배기가스의 감소 및 시스템 규모 확산의 방지
  - ④ 안정성 및 신뢰도의 향상
  - ⑤ 송전 및 부하관리의 유연성
- 위의 모든 장점은 전력비용의 감소와 보다 좋

은 환경이라는 이익을 가져온다.

이러한 이익을 실현하기 위해서는 우선 고온 초전도체에 흘릴 수 있는 임계전류밀도가 높아야 하며, 쉽게 부서지는 성질이 있는 세라믹 재료를 유연하고 길게 가공하는 기술을 개발하거나 또는 벌크형태로 응용하는 새로운 기술을 개발하여야 한다. 현재 선재응용기기로는 코일의 형태로 가공하여 이용하는 전동기, 발전기, 변압기와 초고자장 초전도 전자석이 있으며, 벌크형태로 이용하는 기기로는 에너지 저장용 플라이휠, 영구자석, 전류인입선, 한류기, 자기차폐장치 등이 있다.

이외에도 전력분야에서 응용하기 위한 많은 형태의 초전도체가 있으나 이 글에서는 현재 가장 연구가 활발한 선재 및 벌크의 제조기술 및 응용기기 현황에 대하여 기술하기로 한다.

## 2. 선재 제조기술

고온초전도체를 전력기기에 활용하여 상업화하기 위한 연구개발 분야에서는, 주로 쉽게 부서지는 성질이 있는 세라믹 재료를 유연하고 길게 가공하며, 동시에 전선에 흘릴 수 있는 임계전류

## Preparation of Superconducting YbBaCuO and YBaCuO Films by Chemical Vapor Deposition at 650°C.

Hee-Gyoun Lee, Soon-Dong Park, Chan-Joong Kim, Gye-Won Hong,  
In-Soon Chang and Dong-Yeon Won

Korea Atomic Energy Research Institute  
P.O.Box 7, Daeduk Science Town, Taejon, 305-606, Korea

### ABSTRACT

YbBaCuO and YBaCuO films were successfully prepared at 650°C by chemical vapor deposition method using O<sub>2</sub> as an oxidant. YBaCuO and YbBaCuO films, which were prepared at the oxygen partial pressure of 0.0126 Torr and 0.0229 Torr respectively, showed superconductivity above liquid nitrogen temperature ( $T_{c,0} = 81.5\text{--}87\text{K}$ ). Both of YBaCuO and YbBaCuO films showed c-axis oriented structure with a large c-axis parameter of  $c = 11.7 \sim 11.8 \text{ \AA}$ .

### INTRODUCTION

Since the discovery of the high  $T_c$  oxide superconductor by Bednorz and Mueller<sup>1)</sup>, many intensive studies were conducted to find a new superconductor with higher  $T_c$ . Thereby, new high  $T_c$  superconductors of YBaCuO<sup>2)</sup>, BiSrCaCuO<sup>3)</sup> and TlBaCaCuO<sup>4)</sup> have been found. On the other hand, the preparation techniques of the films of those superconductors have been great interest due to its applicability to microelectronics.

Recently, the methods such as laser ablation, evaporation, sputtering, molecular beam epitaxy (MBE) and chemical vapor deposition (CVD) have been successfully used to fabricate

## **Current Status on the Superconductivity Research in Korea**

Dong-Yeon Won and Hee-Gyoun Lee  
Korea Atomic Energy Research Institute  
P.O.Box 7 Daeduk Science Town  
Tajeon, Korea

### **1. Introduction**

Superconductivity research in Korea was firstly carried out by a research group in Seoul National University(SNU), who fabricated a small scale superconducting magnetic storage system under the financial support from Korea Electric Power Company(KEPCO). But few scientists were involved on superconductivity research until the oxide high  $T_c$  superconductor was discovered by Bednorz and Mueller <sup>1)</sup>.

After the discovery of YBaCuO superconductors operating above the boiling point of liquid nitrogen( 77K ) <sup>2)</sup>, Ministry of Science and Technology( MOST ), Korea, recognizing the importance of high  $T_c$  technology, donated a special fund for the superconductivity research to universities and government supported research institutes. Scientists engaged in this project organized 'High Temperature Superconductivity Research Association( HITSRA )' to achieve the project goal efficiently. Its major functions are to coordinate research activities on high  $T_c$  superconductivity and to distribute research

# Preparation of YbBaCuO Film on Various Substrates by Chemical Vapor Deposition at 650°C

HEE-GYOUN LEE<sup>1</sup>, SOON-DONG PARK<sup>1</sup>, YOEN-SU KIM<sup>2</sup>, HYUNG-SHIK SHIN<sup>2</sup>,  
GYE-WON HONG<sup>1</sup>, IN-SOON CHANG<sup>1</sup>, and DONG-YEON WON<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Korea Atomic Energy Research Institute, Daeduk Science Town, Taejeon, 302-353, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea

High T<sub>c</sub> YbBaCuO film ( T<sub>c0</sub> > 80K ) was successfully prepared on various substrates by CVD method using molecular oxygen as an oxidant. The deposited 123 phase showed c-axis oriented structure with a large c-axis lattice parameter with c = 11.706 ~ 11.826 Å. It was observed that the formation of 123 phase accompanied 132 phase as well as BaCuO and CuO. It is very noticeable that Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also deposited with 123 phase in YbBaCuO system.

KEY WORDS: YbBaCuO superconductor, phase formation, lattice expansion

Since the discovery of the high T<sub>c</sub> oxide superconductor by Bednorz and Mueller[1], many intensive studies were conducted to find a new superconductors with higher T<sub>c</sub>. Thereby, new high T<sub>c</sub> superconductors of YBaCuO[2], BiSrCaCuO[3] and TlBaCaCuO[4] have been found. On the other hand, the preparation techniques of the films of those superconductors have been great interest due to its applicability to microelectronics.

Recently, the methods such as laser ablation, evaporation, sputtering, molecular beam epitaxy (MBE) and chemical vapor deposition (CVD) have been successfully used to fabricate the oxide superconductor films. Among these techniques, CVD method, which is a very promising method due to its high productivity and simplicity, has been used to fabricate the YBaCuO films with a high T<sub>c</sub> and a high J<sub>c</sub>[5]. We succeeded in fabricating YBaCuO films with a high T<sub>c</sub> and a high J<sub>c</sub> ( T<sub>c0</sub> = 87, J<sub>c</sub> > 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> ) by CVD method at low temperature (650 °C) by controlling the oxygen partial pressure[6]. It is well known that a variety of LnBaCuO (Ln = lanthanide element) show a superconductivity ( except Ln = Ce, Pr, Pm and Tb ) above 77K as well as YBaCuO and have the same crystal structure with YBaCuO. However most of the researches on the film fabrication were carried out for a Yttrium based 123 system and very limited investigations were carried out for other Lanthanide based 123 system. Especially, there are no report on the preparation of LnBaCuO films by CVD method. In this work, a YbBaCuO, which has been known to have lower 123 phase formation temperature than YBaCuO[7], was prepared on single crystal substrates by chemical vapor deposition method. The formation of Yb-Ba-Cu-O compounds and the electrical changes were investigated by X-ray diffraction (XRD) observations and by measuring electrical resistance of the films.

Source materials used were beta-diketone chelates of Yb(thd), Ba(thd) and Cu(thd) ( thd= 2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionate ) ( Strem Co., Ltd. ). These chelates were evaporated at 126- 232°C. The source vapors of Yb, Ba and Cu were transported into the hot zone by Ar gas and O<sub>2</sub> gas was introduced separately. The oxygen partial pressure was controlled by changing the Ar/O<sub>2</sub> ratio using mass flow controller(MFC). The CVD reactor was a hot-wall type[8].

Deposition of YbBaCuO films was performed on various single crystal substrates placed normal to a gas stream at 600 °C, 650 °C and 800 °C at a reduced pressure of 4 Torr. The oxygen partial pressures were 0.0229 Torr and 0.274 Torr at the substrate temperatures of 650 °C and 800 °C, respectively. Deposition time was 30 min. After deposition, the films were cooled to 400°C at a cooling rate of 15°C/min and held for 30 min in an oxygen pressure of 760 Torr. The deposition rate of the film was about 0.5 μm/h.

X-ray diffraction (XRD) data were obtained to examine the phase formation of the deposited films. Electrical resistance was measured using an ac four-probe method.

The temperature dependence of the electrical resistance of the YbBaCuO films, which were prepared on MgO(100) substrate at various experimental conditions, is revealed in Fig.1. It can be recognized that the superconducting transition starts at the temperature of 85-87.5 K ( T<sub>c, onset</sub> ) and

## MICROSTRUCTURE OF MELT-TEXTURED Y-Ba-Cu-O WITH CeO<sub>2</sub> ADDITION

Chan-loong Kim, Ki-Baik Kim, Dong-Yeon Won, and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic  
Energy Research Institute, P. O. Box. 105, Yuseong, Taejeon,  
305-600, Korea

### ABSTRACT

Microstructure concerning segregation of second phase particles were investigated in melt-textured Y-Ba-Cu-O with/without CeO<sub>2</sub> addition. Segregations of second phase particles are observed with two different patterns, i. e., x-type segregation and formation of 211-free region. This phenomena was discussed with the interaction of 211 particles at the solid/liquid interface.

### INTRODUCTION

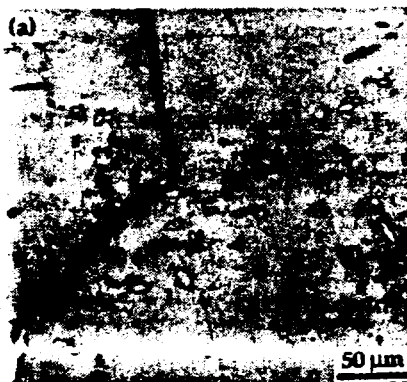
One of important problems encountered in preparing high magnetization Y-Ba-Cu-O materials is non-uniform distribution of 211 particles within the melt-textured domain. Recently, it was reported that 211 particles are segregated with a special pattern within the 123 matrix [1-3]. This appears to be closely related to the growth mechanism of 123 domain and thus efforts to solve this problem will provide helpful informations in understanding the growth mechanism of 123 domain and trapping mechanism of 211 in melt-processed Y-Ba-Cu-O systems. In this study, the segregation mode of second phase particles was investigated in the melt-textured Y-Ba-Cu-O with/without CeO<sub>2</sub> addition.

### EXPERIMENT

The 1-2-3 powder used in this experiment was prepared by the conventional solid-state reaction method of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> and CuO powder of 99.9% purity. The 1-2-3 powder was mixed with CeO<sub>2</sub> powder. The 1-2-3 powder was mixed with an appropriate amount of BaCeO<sub>3</sub>. The powder mixtures were blended in an alumina mortar with a pestle and then uniaxially pressed into pellets in a steel mold. The pellets were sintered at 950°C for 5 h in air and then air-cooled. The sintered pellets were placed on a (001) MgO single crystal substrate and were heat treated near the peritectic temperature with a cooling rate of 1°C/h to 980°C. Microstructure of melt-textured samples was investigated for an polished/etched surface by an optical and scanning electron microscopes.

### RESULTS and DISCUSSION

Figure 1 shows optical microstructure of (a) pure 123 sample and (b) sample with 1% CeO<sub>2</sub> addition which was prepared by melt-texture growth (MTG) method. It can be seen in both samples that the 211 particles are trapped with x-type pattern within 123 sample. Such 211 segregations were already reported in pure 123 and sample with second phase addition [1,2]. Systematic investigation for various sectioned planes of the domains showed that the segregation pattern has a crystallographic relation in the 123 domain. Another noticeable feature is that 211 particles in the CeO<sub>2</sub> added sample are more fine than those of the undoped sample. This is due that the CeO<sub>2</sub> addition changes the



# **Korea's Developmental Program for Superconductivity**

Gye-won Hong, Dong-Yeon Won, Il-Hyun Kuk, Jong-Chul Park\*

***Korea Atomic Energy Research Institute***

*P.O. Box 105, Yuseong, Taejeon, 305-600, Korea*

***\*Korea Standards Research Institute***

*P.O. Box 102, Yuseong, Taejeon, 305-600, Korea*

## **1. Introduction**

Superconductivity research in Korea was firstly carried out in the late 70s by a research group in Seoul National University (SNU), who fabricated a small scale superconducting magnetic energy storage system under the financial support from Korea Electric Power Company(KEPCO). But a few researchers were involved in superconductivity research until the oxide high Tc superconductor was discovered by Bednorz and Mueller.<sup>1)</sup>

After the discovery of YBaCuO superconductor operating above the boiling point of liquid nitrogen(77K)<sup>2)</sup>, Korean Ministry of Science and Technology(MOST) sponsored a special fund for the high Tc superconductivity research to universities and national research institutes by recognizing its importance. Scientists engaged in this project organized "High Temperature Superconductivity Research Association(HITSRA)" for effective conducting of research. Its major functions are to coordinate research activities on high Tc superconductivity and organize the workshop for active exchange of information. During last seven years the major superconductivity research has been carried out through the coordination of HITSRA. The major parts of the Korea's superconductivity research program were related to high temperature superconductor and only a few groups were carrying out research on conventional superconductor technology, and Korea Atomic Energy Research Institute(KAERI) and Korea Electrotechnology Research Institute(KERI) have led this research.

K. Yamafuji T. Morishita (Eds.)

# Advances in Superconductivity VII

Proceedings of the 7th International Symposium  
on Superconductivity (ISS'94), November 8–11, 1994,  
Kitakyushu

Volume 1

ISTEC

With 685 Figures, Including 1 in Color



Springer

## Magnetization and microstructure of melt-textured Y-Ba-Cu-O with BaCeO<sub>3</sub> addition

CHAN-JOONG KIM, KI-BAIK KIM, and GYE-WON HONG

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box. 105,  
Yusong, Taejeon, 305-600, South Korea

### ABSTRACT

Influence of BaCeO<sub>3</sub> addition on magnetization and microstructure of melt-textured Y-Ba-Cu-O were investigated. Fine BaCeO<sub>3</sub> inclusions of 0–20 wt.% were successfully dispersed within the melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> matrix without any interaction with the phases which are formed during melt texture processing. In the case of the undoped sample and the sample with small BaCeO<sub>3</sub> addition of 5 wt.%, anomalous magnetization hysteresis, which is characterized by the secondary peak at the intermediate magnetic field, is observed, indicating that the microdefects such as oxygen deficiency or stacking faults are dominant flux pinning site. In the case of the samples with 15 wt.% and 20 wt.% addition, magnetic critical current density monotonically decreases with increasing magnetic field. Conclusively, there is no contribution of fine BaCeO<sub>3</sub> addition on flux pinning of Y-Ba-Cu-O superconductor.

KEYWORDS : Y-Ba-Cu-O superconductor, BaCeO<sub>3</sub> addition, magnetization, microstructure

### INTRODUCTION

The addition of second inclusion phase to Y-Ba-Cu-O superconductor is known to improve critical current density ( $J_c$ ) by providing possible flux pinning sites [1–3], although exact flux pinning mechanism by the second phase addition is still not clear. Among inclusions, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (2-1-1) addition allows formation of homogeneous microstructure [4] as well as flux pinning site of the inclusion/1-2-3 interface [5]. In case of BaTiO<sub>3</sub> addition, current properties increases by the addition and the increased number of microdefects near the Ba<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> particles, which were formed by the interaction between 1-2-3 phase and added BaTiO<sub>3</sub> phase [3] was proposed as a flux pinning medium. Although it has been widely accepted that inclusion-superconductor composite system is effective in increasing fracture toughness and related properties to the practical application, its role as a flux pinning medium is not clear. This work is aim to elucidate the effect of second phase inclusion on critical current property of Y-Ba-Cu-O system. We prepared BaCeO<sub>3</sub>-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> composite superconductor by melt-texture processing. The influence of BaCeO<sub>3</sub> on microstructure and superconducting properties of melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide was investigated. We present our magnetization and microstructural results obtained from the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-BaCeO<sub>3</sub> composites.

### EXPERIMENTAL PROCEDURE

The 1-2-3 powder used in this experiment was prepared by conventional solid-state reaction process of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> and CuO powder. The particle size of 1-2-3 powder was estimated as 2–3  $\mu$ m from the SEM micrograph. The 1-2-3 powder was mixed with BaCeO<sub>3</sub> powder of various amounts from 0 to 20 wt.% which was prepared from a mixture of CeO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> powder at 950 °C in air. The powder mixtures were uniaxially pressed into pellets using a steel mold. The pellets were sintered at 940 °C for 5 h in air and then air-cooled. The sintered pellets were placed on a (001) MgO single crystal substrate and heated rapidly to 1040 °C where 1-2-3 phase is decomposed to 2-1-1 and Ba-Cu-O liquid phase, held for 0.5 h, cooled to 1010 °C at a rate of 40 °C/h, cooled again to 980 °C at 1 °C/h and then air-cooled. The melt-textured samples were crushed in an alumina mortar so as to get single crystalline 1-2-3 domains. The domains were annealed in flowing oxygen at 450 °C for 72 h.

K. Yamafuji T. Morishita (Eds.)

# Advances in Superconductivity VII

Proceedings of the 7th International Symposium  
on Superconductivity (ISS'94), November 8–11, 1994,  
Kitakyushu

Volume 1

**ISTEC**

579

With 685 Figures, Including 1 in Color



Springer

## Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> Free Region in Melt-Textured Y-Ba-Cu-O Oxides

HO-YONG LEE<sup>1</sup>, CHAN-JOONG KIM<sup>2</sup>, and GYE-WON HONG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Sunmoon University, Tangjeong-Myun, Asan-Kun, Chungnam 337-840, Korea

<sup>2</sup>Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box. 105, Yusung, Taejeon 305-600, Korea

### ABSTRACT

During the peritectic melting of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> phase into Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and a Ba-Cu-O liquid, many spherical pores are observed to form. After the pore formation, liquid flow into the pores occurs and then produces spherical liquid pockets containing no Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> particles. After the completion of melt-texturing process, the liquid pockets are transformed into a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> phase containing no Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> particles, i.e. Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> free regions in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> domains. The formation of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> free regions appears to be due to the spherical pores formed by oxygen gas evolved during the peritectic melting.

**KEYWORDS:** spherical pore, liquid pocket, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> free region, oxygen gas evolution

### INTRODUCTION

There has been a number of recent studies on the fabrication of textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (1-2-3) superconductors using various melt-processing techniques. These melt-textured 1-2-3 superconductors are formed via a peritectic reaction between Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (2-1-1) and an yttrium deficient liquid phase. Since the electrical and mechanical properties of melt-textured superconductors are well known to depend strongly on their microstructure, it is necessary to understand how these processes affect their final microstructure and properties.

Addition of 2-1-1 particles into 1-2-3 domains has been known to be quite effective in improving critical current density by providing possible flux pinning centers and removing microcracks induced by the tetragonal-to-orthorhombic phase transition and residual liquid phase due to incomplete peritectic reaction. These results indicate that uniform distribution of 2-1-1 particles in 1-2-3 domains is essential in order to improve electrical and mechanical properties. However, the recent microstructural investigations for melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides [1-4] have shown that there are 2-1-1 free regions surrounded by many 2-1-1 particles.

In the present investigation the formation mechanism of the 2-1-1 free region in the melt-textured Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>y</sub> is studied. Since the 2-1-1 distribution within 1-2-3 domains may depend strongly on the melting process above the peritectic temperature, microstructures of mixture of 2-1-1 particles and an yttrium deficient liquid above the peritectic temperature and microstructural sequence during the solidification of 1-2-3 from the melt are observed.



# Superconducting Magnet Development at KAERI

Gye-Won Hong, Ho-Jin Lee, Il-Hyun Kuk, Kwang-Won Lee\*, Syung-Kyu Kim\*

Superconductivity Research Laboratory, \*Nuclear Fusion Group,

Korea Atomic Energy Research Institute

P.O.Box 105, Yusong, Taejeon, Korea 306-600

## Abstract

Superconducting magnet have been considered as the best tool to realize the fusion reactor having the concept of energy generation. KAERI is proceeding the basic research about replacing the PF-6 coil in KT-2 by a superconducting coil. As the first step, a precise superconducting magnet of 4 Tesla was designed and fabricated. In spite of small scale, many kind of technics were needed such as a design of field, a shimming of field, and a jointing of superconducting wire. After correcting the field, the maximum field inhomogeneity along the z-axis within 5 cm was below 10 ppm, and the field instability was lower than 0.1 ppm/hour.

## 1. Introduction

The confinement of high temperature plasma by high magnetic field is one of the key technology in developing nuclear fusion, and the necessity of superconducting magnet increases as the feasibility and applicability of the nuclear fusion increases. The use of the normal electric magnet using normal conductor such as copper is limited because of its high electric power consumption exceeding generating electricity and impossibility of continuous operation. The tokamak type thermonuclear fusion reactor is regarded as the most feasible reactor type and the effectiveness of superconducting magnet is increased as the size of the reactor increases.

Superconductor shows perfect electrical conductivity below its critical transition temperature( $T_c$ ). The  $T_c$  of the conventional metal-base superconductor is in the range of 2 - 20 K and it is very difficult to keep the system at such a low temperature. Therefore the application technology of the superconductor were closely related to the development of cryogenic engineering technology. The most popular superconductors used for fabricating high field superconducting magnet are NbTi and Nb<sub>3</sub>Sn. In order to generate very high magnetic field using electromagnet made with normal conducting material such as copper, it is needed to supply very high electricity and large amount of coolant water to dissipate the resistive heat generation in normal conductor. Also it is very difficult to obtain stable magnetic field. But in case of superconducting magnet, relatively small electricity is required to cool the magnet below its critical temperature and for initial magnetization of the coil. Therefore the superconducting magnet is regarded as only choice for future commercial fusion reactor which can produce more electric power output than input electricity.

Korea atomic energy research institute has been performing basic study to develop the

## Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Powder Preparation through Microemulsion Drying Method

G. E. Jang, J. K. You, J. C. Chang\*, H. J. Lee, I. H. Kuk and G. W. Hong  
Superconductor Research Lab., Korea Atomic Energy Research Institute  
P. O. Box 105 Yuseong, Daejeon, Korea, 305-600

\*Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University  
Haengdang-dong, Sungdong-gu, Seoul, Korea, 133-791

### ABSTRACT

Emulsion drying process technique was applied to obtain high purity of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O powders. By carefully controlling the synthetic variables such as mixing ratio between concentrated aqueous solution and emulsifier, the present technique proves the usefulness to obtain the nearly 110 K superconducting single phase.

### INTRODUCTION

It was well known to prepare  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$  with conventional ceramic-processing technique such as solid-state reaction was extremely difficult<sup>1)</sup>. Furthermore recent results<sup>2,3)</sup> indicated the carbon phase after heat treatment remained and caused transport limitation particularly when  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  are used as starting materials. Therefore many efforts have been focused on the carbon-free precursor preparation with nearly single phase of high  $T_c$  phase(2223) by wet chemical methods. Presented here is one of the synthesis method by microemulsion drying process. This technique involves the addition of a water-in-oil type microemulsion to a hot oil bath which causes rapid evaporation of the aqueous phase, leaving solid precursor particles dispersed in the oil phase. The purpose of this study is to demonstrate the possibility to get the high  $T_c$ (2223) phase by microemulsion technique.

### EXPERIMENT

To prepare the high purity of  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$  precursor powders, first aqueous solution was prepared by dissolving  $\text{Bi(NO}_3)_3$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca(NO}_3)_2$ , and  $\text{Cu(NO}_3)_2$  in a nitric acid and distilled water in the molar ratio of  $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=1.84:0.34:1.91:2.03:3.06$  as reported by endo et al<sup>4)</sup>. Emulsifier agent was dissolved into the oil. To make microemulsion aqueous solution was slowly dropped into the mixture of emulsifier and oil while stirring. After the emulsion was prepared, precursor raw powders were obtained by addition of the microemulsion into a hot kerosen while temperature was kept at 170-180°C. Finally, the dried powder was calcined in air from 730°C to 830°C for 24hrs. The schematic diagram

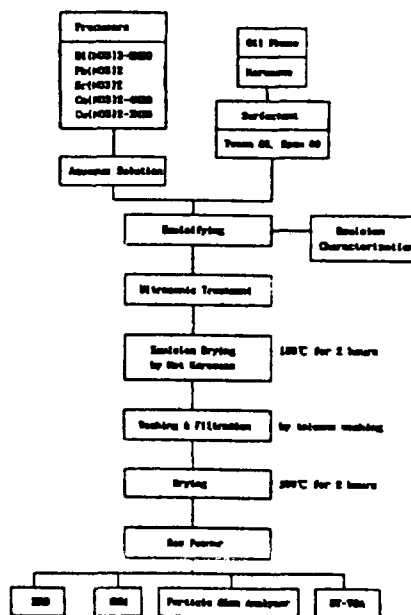


Fig.1 Schematic diagram of emulsion drying powder preparation

## A PARAMETRIC STUDY ON THE CROSS-SECTION SHAPE OF SUPERCONDUCTING CORE IN PRESSING A CIRCULAR CROSS-SECTIONAL DRAWN WIRE

H-J Lee, K-S Seo\*, G-E Jang, I-H Kuk, and G-W Hong

Superconductivity Research Lab. Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O.Box 105, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea

\* Transport System Research Department, KAERI

### ABSTRACT

The powder-in-tube method is composed of several mechanical work processes to make plastic flow in the silver sheath and the superconducting core. After pressing a round drawn wire, the contour of core in the flat transverse cross-section occasionally shows nonuniform deformation. The commercial computer code was used for two-dimensional numerical analysis of the plastic flow in the superconducting wire during the lateral pressing. The Drucker-Prager yield criterion was employed to model the superconducting powder. When the friction was sufficiently high between the press surface and the silver sheath, the deformation in the mid of superconducting tape was calculated very large. Then, the mid of deformed superconducting core was narrower than the location of about a quarter of the tape width from a side.

### INTRODUCTION

The powder-in-tube(PIT) method has been considered as a proper method to fabricate the applicable superconducting wire. A drawing and pressing/rolling is needed to make the texture in the superconducting core, whose final form becomes the flat cross-sectional tape[1]. During the pressing or rolling of the drawn wire, a nonuniform plastic flow in the superconducting core may occur by the severe change of the transverse cross-section. The nonuniformity of cross-section may decrease a critical transport current in the wire. In this study, the nonuniform plastic flow during the pressing of drawn superconducting wire was numerically calculated by using a commercial stress analysis code named ABAQUS [2]. The friction between the press surface and the sheath of wire was suggested as a parameter governing the plastic flow of transverse cross-section.

### MODELING OF PRESSING THE DRAWN WIRE

The specimen to be numerically analyzed is assumed to be prepared by conventional PIT method. The partially reacted precursor powder of BSCCO was packed into silver tube, and drawn through a series of round dies[1]. The outer diameter and inner diameter of drawn wires are 2.0mm, and 1.2mm, respectively. After drawing, the wire is assumed to be heat treated at 600 °C (3hr) to anneal the silver sheath. The solution domain of plane strain condition, which is assumed as a quarter of the whole domain because of the geometric symmetry, was meshed with 4 node rectangular elements to calculate the plastic flow during the pressing. During the calculation, rezoning of solution domain was performed because of severe element distortion. Unknown properties of BSCCO powder were chosen in the similar granular materials. The purpose of this study was a analysis of the nonuniform plastic flow with the variation of friction between the press surface and the sheath.

The sheath metal was assumed that yielding occurs according to the Von Mises criterion. And the extended Drucker-Prager yield criterion was used for the granular superconducting materials. The influence of a hydrostatic stress component on yielding is introduced by inclusion of a additional term in the Von Mises expression. In ABAQUS code, Eq(1) was suggested when the yield stresses in triaxial tension and compression are the same[2].

# STUDY OF THE GROWTH OF LARGE GRAIN YBCO BY SEEDED PERITECTIC SOLIDIFICATION

X. Luo and D.A. Cardwell

Physics Superconductivity, University of Cambridge, Madingley Road, Cambridge, CB3 0HE, UK

The peritectic growth of large grain YBCO by a seeding technique has been studied in detail using thermal analysis, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis and electron probe micro-analysis. The melting point of the growth interface at the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  seed is dependent on the concentration ratio of Sm to Y, which varies between  $\sim 2000^\circ\text{C}$  at the seed to  $\sim 1015^\circ\text{C}$  away from it. Preferential nucleation and growth of YBCO occurs from the seed as a result of epitaxial crystallisation of the interfacial layer as the temperature is decreased. Solidification of YBCO occurs simultaneously along the [100] and [010] lattice directions, which gives rise to the formation of a facet plane exhibiting four-fold symmetry. Further growth of YBCO results in the formation of growth facet lines parallel to the [100] and [010] lattice directions. Irregular growth fronts were identified on a microscopic scale for growth more than a few mm away from the seed, due apparently to a variation in the local  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_4$  distribution. A significant variation in microstructure with proximity to the seed was observed as a consequence of this growth process.

# METHOD PRODUCING FINE $\text{Y}_2\text{BaCuO}_4$ AND CRITICAL CURRENT DENSITY OF MELT-TEXTURED $\text{Y-Ba-Cu-O}$ SUPERCONDUCTOR

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Hai-Woong Park and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 105, Yuseong, 305-600, South Korea

$\text{Y}_2\text{BaCuO}_4$  (2-1-1) addition in the superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (1-2-3) matrix is known to be beneficial in flux pinning and other properties. Two possible flux pinning mechanisms were proposed for 2-1-1 addition: (1) flux pinning by the 1-2-3/2-1-1 interface [1] and (2) by imperfection sites generated near 2-1-1 inclusions [2]. Compared to coarse 2-1-1, fine 2-1-1 dispersion is considered to be effective in increasing defect density or interfacial area. We developed new process to refine 2-1-1 in melt-textured Y-Ba-Cu-O system. Key ways of these process are the addition of  $\text{CeO}_2$  as a 2-1-1 refiner and attrition milling of a mixture of 1-2-3/2-1-1 powder prior to melt texture growth. The attrition milling effectively increased surface area of 1-2-3 powder which controls nucleation of 2-1-1 during peritectic melting [4]. The  $\text{CeO}_2$  addition led to the change of 2-1-1 morphology as well as suppressed grain coarsening of 2-1-1 in the liquid phase [3]. By this process, quite fine 2-1-1 inclusions (less than  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) were dispersed within the melt-textured 1-2-3 superconducting matrix.

Magnetization property was compared between two Y1.8 samples containing fine and coarse 2-1-1 particle. Figure 1 shows magnetization hysteresis curves for H//c-axis of Y1.8 sample containing fine 2-1-1 (less than  $1\text{ }\mu\text{m}$  in size) and coarse 2-1-1 ( $5\text{ }\mu\text{m}$  in size). As can be seen in figure, the magnetization hysteresis loop of the melt-textured Y1.8 sample containing fine 2-1-1 is larger in size than that of the Y1.8 sample with coarse 2-1-1. It is likely that the magnetization difference in two samples is induced only by the size difference of 2-1-1 trapped within the 1-2-3 matrix.

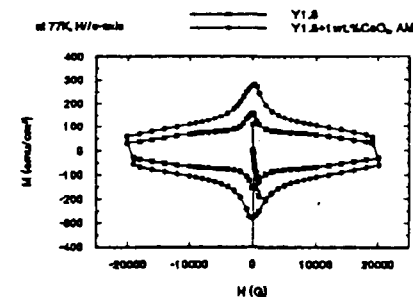


Fig. 1. M-H curves of Y1.8 samples

Magnetic  $J_c$  of the samples were calculated by using Bean's critical model for a rectangular sample of  $J_c = 20\Delta M/a(1-a/3b)$ . In the case of the sample containing coarse 2-1-1,  $J_c$  is  $1.1 \times 10^4\text{ A/cm}^2$  and  $0.56 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ , while  $J_c$  of the sample containing fine 2-1-1 was  $2.0 \times 10^4\text{ A/cm}^2$  and  $1.16 \times 10^4\text{ A/cm}^2$  at 1 and 2 T and 77 K, respectively. This result implies that fine 2-1-1 dispersion is effective in improving critical current density of 1-2-3 phase, whatever its flux pinning mechanism is. The microstructure and detail processing parameters obtaining fine 2-1-1 will be discussed.

## References

- [1] M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa, *Cryogenics* 30, 390 (1990).
- [2] Z. L. Wang, A. Goyal, D. M. Kroeger, *Phys. Rev. B* 47, 5373 (1993).
- [3] C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won, H. C. Moon, D. S. Suhr, S. H. Lal, P. J. McGinn, J. Mater. Res. 9, 1952 (1994).
- [4] C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won and G. W. Hong, *Mater. Lett.* 21, 9 (1994).

## CONCEPTUAL DESIGN ANALYSIS OF 4 K IRRADIATION FACILITY IN KOREAN HANARO RESEARCH REACTOR

I.S. Hwang<sup>1</sup>, G.W. Hong<sup>2</sup>, W.S. Park<sup>2</sup>, B.J. Jun<sup>2</sup>, and H.M. Chang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Nuclear Engineering, Seoul National University, Gwanak-Ku  
Seoul, 151-742, Korea

<sup>2</sup>Korea Atomic Energy Research Institute, Yusong-Ku  
Daejeon, 305-353, Korea

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, Hong-Ik University, Mapo-Ku  
Seoul, 121-791, Korea

### ABSTRACT

A conceptual design of a 4 K irradiation test facility has been conducted in support of the International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) magnet development program. A new research reactor designated as HANARO at the Korea Atomic Energy Research Institute has a Cold Neutron Source (CNS) port that is identified to be suitable for the fast neutron irradiation of metals and insulation materials for superconducting magnets at 4 K. A 40 hours of irradiation at full power will produce  $2.5 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup> of the ITER magnet design neutron fluence with energy above 0.1 MeV. A material testing laboratory of Irradiated Materials Evaluation Facility (IMEF) that is located next to HANARO has been equipped with 77 K test machines and fracture analysis microscopes for radioactive specimens which can be upgraded for 4 K test without any intermediate warming. CNS radiation spectrum determined by Monte Carlo method is found to be more favorable for metal irradiation than for insulation materials with absorbed gamma dose that is 7~10 times the fast neutron dose. A lead-shielded irradiation capsule design with a 1 cm diameter specimen in 3 cm cold-bore diameter and 18 cm height will require about 120 watt cooling capacity at 4.6 K.

### INTRODUCTION

The ITER magnet system is designed based on superconducting magnet technology [1]. Fast neutron and gamma radiation from D-T fusion can degrade materials integrity and the magnet reliability during operation. Organic insulation materials that are extensively used in toroidal coils are known for its susceptibility to ionizing radiation. Over the ITER lifetime, fast neutron fluence for magnet design activities has been reduced from  $10^{19}$  to  $10^{18}$  and finally to  $2.5 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>-sec in order to limit the radiation damage in insulation materials[2-4]. Metallic structural materials and Nb<sub>3</sub>Sn superconductors are more resistant. Nevertheless effects on their properties after 4 K irradiation have never been verified for advanced cryogenic structural alloys.

Most of available low temperature irradiation test data are from liquid hydrogen (20 K) or liquid nitrogen (77 K) environments[5]. Due to significant thermal annealing effect at these temperatures 4 K irradiation tests on the ITER magnet materials have been conducted. The shutdown of Low Temperature Neutron Irradiation Facility(LTNIF) at ORNL left FRM of Technical University of Munich as the only available facility for 4 K irradiation test with

## SYNTHESIS AND SUPERCONDUCTIVITY OF Y211-ADDED Nd123 BULK SUPERCONDUCTOR PREPARED BY A MELT PROCESS

H.-G. Lee\*, I.-H. Kuk\*, G.-W. Hong\*, K.-W. Lee\*\*, J.-J. Kim\*\*\*,  
M.-Y. Song\*\*\*

- \* Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusung-gu, Taejon 305-600, Korea
- \*\* Superconductivity Research Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science, P.O. Box 102, Yusung-gu, Taejon 305-600, Korea
- \*\*\* Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, 644-14, 1-ga Deogzin-dong, Deogzin-gu, Chonju 560-756, Korea

### ABSTRACT

Nd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Nd123) bulk superconductor with a  $T_c > 77K$  was prepared by a melt process under a reduced oxygen partial pressure ( $PO_2 = 0.01$  atm). The addition of Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5-x</sub> (Y211) particles suppressed the generation of the micro cracks during oxygenation and resulted in dispersion of Y211 fine particles. The addition of small amount of Pt resulted in the reduction of the size of Y211 particles. The addition of Y211 and Pt enhanced the flux pinning force in a melt processed Nd123 specimen.

### INTRODUCTION

Since the discovery of YBaCuO superconductor with a high  $T_c > 77K/1/$ , many intensive studies have been made to elucidate the mechanism of high  $T_c$  superconductivity experimentally as well as theoretically. On the other hands, the application of high  $T_c$  materials have been of great interest to scientists. The development of the melt process have shown the possibilities of applying bulk YBaCuO for a high speed rotating system, flywheel, permanent magnet etc. operating above 77K.

The melt process, which was first developed by Jin et al./2/, has the advantages of fabricating a highly magnetized Y-Ba-Cu-O specimen because of its large crystal size of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Y123) and the presence of fine Y<sub>2</sub>Ba<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>5-y</sub> (Y211) particles which provides the flux pinning sites. Therefore, the control of Y123 crystal and Y211 particle growth has been intensively investigated by many research groups/3-8/. Huge Y123 specimen has been successfully fabricated by utilizing the directional solidification/3/, seed technique/4/ and double gradient furnace/5/. The refinement of Y211 particle was most effectively achieved by doping a small amount of PtO<sub>2</sub>/6/, CeO<sub>2</sub>/7/ and Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8/. However, the mechanisms of the growth of Y123 crystal and the refinement of Y211 particles are still remained as a question.

Recently, Yoo et al /9/ successfully fabricated a Nd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Nd123) bulk superconductor showing high magnetization at 77K using melt process technique under a reduced oxygen partial

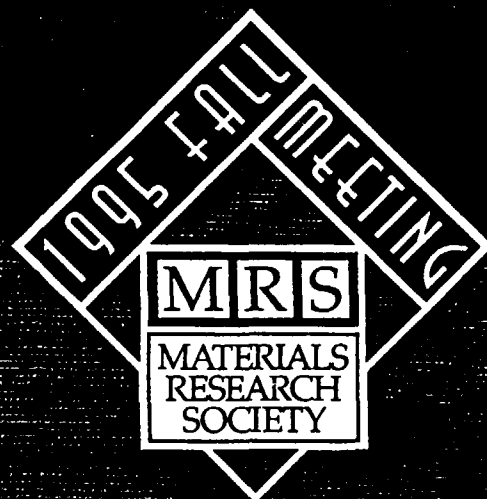
## Crystallographic Orientations of the $Y_2BaCuO_5$ Pattern in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide

Chan Joong Kim, Ki Baik Kim, Hai Woong Park, Il Hyun Kuk and  
Gye Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy  
Research Institute, P.O.Box 105, YuSung Gu, TaeJeon 305-600,  
Korea

### ABSTRACT

Crystallographic orientations of the Y211 tracks which were trapped within the melt-textured Y123 domains were determined from the orientation relationship among the Y211 pattern,  $\langle 110 \rangle$  twin traces and microcrack. Analyzing the orientation of the two dimensional Y211 patterns which were observed on various crystallographic planes of the Y123, the three dimensional shape of the Y211 pattern was inferred as follows: (1) only one x-type Y211 pattern is included within one Y123 domain, (2) rectangular or square Y211 track is located inside of the x-type Y211 pattern, (3) three sets of the diagonal Y211 tracks meet with the corners of the Y123 domain. The rectangular Y211 pattern lies on (100), (010) and (001) planes while the diagonal Y211 tracks lie on (110), (110), (011), (011), (101) and (101) planes of the Y123 domain. The planes which the Y211 tracks are located are considered to be the boundary planes where local growing parts of the Y123 domain impinged each other. The formation mechanism of the Y211 pattern are discussed on the basis of the anisotropic growth behavior and the shape of the Y123 domain.



### F9.7

CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATIONS OF  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  PATTERN IN MELT-TEXTURED  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  OXIDES, Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong, Korea Atomic Energy Research Institute, Korea.

Crystallographic orientations of the linear Y211 segregation in the melt-textured Y123 domains were determined from the orientation relationship among the Y211 tracks and  $\langle 110 \rangle$  twin traces and microcrack on the polished surfaces. Common features of the Y211 pattern are as follows: (1) only one x-type Y211 pattern is included within one Y123 domain, (2) rectangular Y211 tracks are located at the center of the x-type Y211 pattern, (3) three sets of the diagonal Y211 tracks always meet with the corners of the Y123 domain, and (4) one set of the diagonal Y211 tracks are the same in orientation as the  $\langle 110 \rangle$  twin directions. The rectangular Y211 tracks lie on (h00), (0k0) and (00l) planes while the diagonal Y211 tracks lie on (110), ( $\bar{1}10$ ), (011), (0 $\bar{1}1$ ), (101) and (10 $\bar{1}$ ) planes of the Y123 domain. The planes on which the Y211 tracks are located are considered to be the boundary planes where cellular Y123 grains impinged each other. The formation mechanism of the Y211 pattern are discussed on the basis of the growth behavior of the Y123 domain.



2:40 p.m. February 5th 1996

1996 Annual Meeting of TMS, High Temperature Superconductors - Synthesis, Processing, and Large Scale Application, February 4-8, 1996 Anaheim, California,

## **Filament-to-filament joining of multi-filamentary Ag/Bi-2223 superconducting tapes**

**Hee-Gyoun Lee, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong**

Superconductivity Research Lab. Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box  
105, Taejeon 305-600, Korea

**Eon-A Kim\* and Kwang-Soo No\***

\*Dept. of Electronic Materials, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
Yuseong Gu, Taejeon 305-702, Korea

**Wilfried Goldacker\*\***

\*\* ITP, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Germany

A superconducting joint between multi-filamentary Ag/Bi-2223 tapes has been fabricated using a combination of chemical, mechanical and thermal techniques. 9-filaments Ag/Bi-2223 tape having well-defined cross section was prepared for joining by using a rectangular drawing die. Exact filament to filament matching for joining was successfully achieved by adopting a combination of chemical etching and mechanical grinding. The joined area, fabricated with a load of 2 ton, showed more than 75% of current carrying capacity of the tapes without joint interface. Incomplete etching of silver sheath resulted in the degradation of  $I_c$  at the joined area.

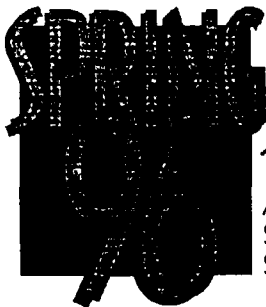
## Formation mechanism of microcracks in a melt-processed $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystal

Hee Gyoung Lee, Il Hyun Kuk and Gye Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, YuSung Gu, TaeJeon 305-600, Korea

### ABSTRACT

Defects formation processes during oxygenation were investigated in a melt processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bulk superconductor. Oxygenation at  $550^\circ\text{C}$  resulted in a formation of tweed like twin with some microcracks. Non-uniform phase transition occurred for the specimen annealed at  $450^\circ\text{C}$  as well as the microcracking by an oxygen-induced stress. It is suggested that there was a critical stress,  $\sigma_{1-c}$  where the stress relief mode was changed from twin formation into crack formation. Below  $\sigma_{1-c}$ , the stress was relieved by a formation of twin. Above  $\sigma_{1-c}$  the stress was relieved by a generation of microcracks.



1996 Spring Meeting

April 8 - 12, 1996

San Francisco Marriott

San Francisco, CA

# ABSTRACTS

4:45 P.M. Q2.12

FORMATION MECHANISM OF MICROCRACKS IN A MELT-PROCESSED  $\text{YBaCuO}_x$  CRYSTAL, Hee-Gyoun Lee, Korea Atomic Energy Research Institute, Superconductivity Research Laboratory, Taejon, Korea; Jong-Jin Kim, Chong-buk National University, Department of Materials Engineering, Chonju, Korea; Il-Hyun and Gye-Won, Korea Atomic Energy Research Institute, Superconductivity Research Laboratory, Taejon, Korea.

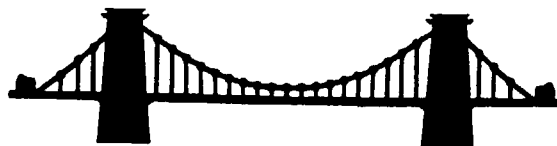
Formation process of microcracks, which interrupt the current flow normal to the basal plane of  $\text{YBaCuO}_x$  superconductor, was investigated in a melt-processed  $\text{YBaCuO}_x$  bulk superconductor. Oxygenation at 550 °C resulted in a formation of tweed-like twin with some microcracks. Non-uniform phase transition occurred for the specimen annealed at 450 °C as well as the microcracking by an oxygen-induced stress. Microstructural changes during oxygen anneal were directly observed from a polished surface. Non-uniform phase transition, which was induced due to a non-uniform oxygen diffusion, occurred in the polished surface and microcrack were generated along the oxygen rich plane. It is suggested that there was a critical stress,  $\sigma_{cr}$ , where the stress relief mode was changed from twin formation into crack formation. Above  $\sigma_{cr}$ , the stress was relieved by a generation of microcracks and, below  $\sigma_{cr}$ , the stress was relieved by a formation of twin. The inhomogeneous oxygen diffusion was explained by a stress effect.

See Full MRS Meetings Information on the MRS Homepage:

<http://www.mrs.org>



# 5TH WORLD CONGRESS ON SUPERCONDUCTIVITY



July 7-11, 1996  
Technical University of Budapest  
Budapest, Hungary

## Program Chairman

K. Krishen, NASA, Houston, USA

## Conference Co-Chairmen

I. Kirschner, Eötvös University, Budapest, Hungary

Z. Z. Sheng, University of Arkansas, USA

## Conference Secretary

I. Vajda, Technical University of Budapest, Hungary

## WCS Board

C. Burnham

G. Carraux

K. Krishen

J. King

J. Salinas

## Formation mechanism of the defects around the Y211 trapped within melt-textured Y123 domain

Chun-Joong Kim<sup>1</sup>, Yi-Sung Lee<sup>2</sup>, Hyun-Soon Park<sup>1</sup>, Il-Hyun Kuk<sup>1</sup> and Gye-Won Hong<sup>2</sup>

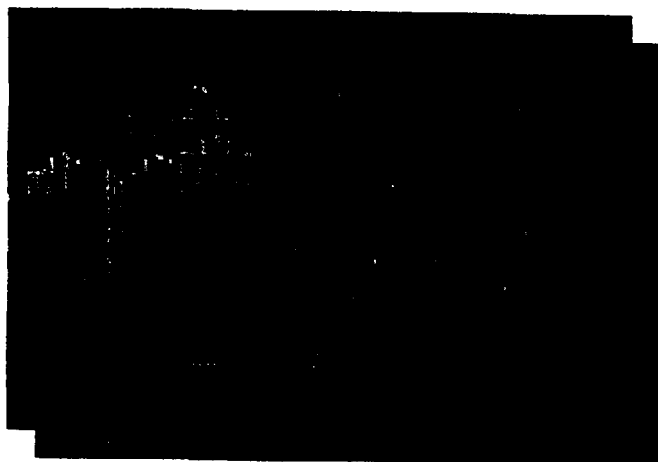
<sup>1</sup>Superconductivity Research Laboratory, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-353, Korea

<sup>2</sup>Department of metallurgy, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Kyunggi-do, Korea

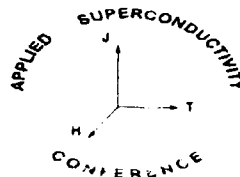
For the practical application of bulk Y-Ba-Cu-O superconductor, flux pinning ability of the superconducting phase should increase. Melt-processed Y123 superconductor contains a lot of defects such as twins, dislocations, Y124 stacking faults bounded by partial dislocations and Ba-Cu-O platelets which are concentrated around the trapped Y211 inclusions. The Y124 stacking faults and Ba-Cu-O platelets were initiated at the Y123/Y211 interface and extended into the Y123 matrix and developed along the  $\{100\}$  and  $\{010\}$  direction of the Y123. In order to understand the formation mechanism of the defects, the microstructure of the Y123 sample with various oxygenation time periods was investigated. It was found that defects density varies with oxygenation time period. Prolonged oxygenation heat treatment for the tetragonal-to-orthorhombic phase transformation is responsible for the formation of the platelet structure and the Y124 stacking faults.



1996  
*Applied*  
*Superconductivity*  
Conference™



*Pittsburgh, Pennsylvania*  
*August 25-30, 1996*



1:00, MSA-8

Defect Around the Y211 Inclusion Trapped within the Melt-  
Textured Y123 Domain and its Formation Mechanism  
GYE-WON HONG, KI-BAIK KIM, IL-HYUN KUK, CHAN-JOONG  
KIM, YI-SUNG LEE\* and HYUN-SOON PARK\*  
Korea Atomic Energy Research Institute, TaeJeon, KOREA

For developing fly wheel energy storage device and other application techniques using HTSC bulk the YBCO oxide superconductor having high magnetic levitation force is greatly necessary and melt texturing is the regarded as the best way to produce it. Our recent results of the melt texturing experiment showed that the oxygenation condition affected the magnetic properties of the YBCO samples very much. We observed the microstructures around the Y211 inclusion trapped within the melt-textured Y123 domain to understand the formation mechanism of the defect such as chemical and structural inhomogeneities, dislocations, Y124 stacking faults, Ba-Cu-O platelets and compositional deviations. The microstructures of the Y123 samples heat treated in various oxygenation conditions were investigated. The Y124 stacking fault and Ba-Cu-O platelet structure developed along the [100] and [010] direction on the a-b plane of the Y123. The formation mechanism of the Y124 stacking fault and the Ba-Cu-O platelet structure during the tetragonal-to-orthorhombic phase change of the Y123 phase was discussed on the basis of the oxygenation-induced decomposition mechanism.

\*SungKyunKwan University, Suwon, KOREA

## LEVITATION FORCE OF MELT-TEXTURED $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ CONTAINING $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ INCLUSIONS WITH OXYGENATION TIME

Chan-Joong Kim, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong, Yi-Sung Lee\* and Hyun-Soon Park\*

Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-353, Korea

\*Department of metallurgical engineering, Sungkyunkwan University,  
Suwon, 440-746, Korea

Influence of oxygenation time on the magnetic levitation force of melt-textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  containing  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  inclusions was examined by zero-field cooling(ZFC) and field cooling(FC) method. In the case of zero-field cooling, repulsive force showed higher value ~~than~~ in field cooling case, while the attractive force showed higher value in field cooling case. Levitation force of the melt-textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  superconductor was sensitive to the oxygenation time. The force increased with increasing oxygenation time showing saturated value after an appropriate heating period, which depends on the sample size and the flux density of the magnet used. Prolonged heating led to the formation of large microcracks and was more significant in case of large sample. The characteristics of the levitation force of the melt-textured samples was closely relevant to the microstructure, i. e., the superconducting volume fraction and the defect density within the superconducting phase.

### 1. INTRODUCTION

Zero resistivity is one of the most attractive properties of the superconductor ; besides, the behavior of a type II superconductor in a magnet field is also attractive because of high magnetic force. The oxide high- $T_c$  superconductors can prevent magnetic flux peneration and thus a permanent magnet can be levitated above the superconductor and vice versa [1]. This levitation is actually realized not only by the repulsive force but also by the

## **RE211 ( $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ , $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ) refinement in the melt-textured RE-Ba-Cu-O superconductors**

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea*

### **Abstract**

Size reduction of RE211 ( $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ) second phase particles was achieved in the Sm-Ba-Cu-O system melt-textured via 1 wt.%  $\text{CeO}_2$  addition and size control of a precursor powder by means of attrition milling. The RE211 particles trapped within the melt-textured RE123 sample with no addition was as large as a few tens of microns while the particles in the sample melt-textured from the attrition-milled powder with 1 wt.%  $\text{CeO}_2$  addition was as small as 1-2 ~~um~~  $\mu\text{m}$ , with uniform Sm211 distribution. The achieved RE211 refinement is attributable to the controlled RE211 nucleation during incongruent melting, the growth inhibition of the RE211 in the partial melting state and the RE211 shape change



# ABSTRACTS



INCLUDING  
**The 1996 ICEM Meeting**  
International Conference on Electronic Materials

SESSION GG13: POSTERS SESSION: BSCCO:  
PROCESSING, WIRES AND TAPES  
Thursday Evening, December 5, 1996  
8:00 P.M.  
Grand Ballroom/Constitution (S)

## GG13.1

INFLUENCE OF MILLING CONDITION ON THE PHASE FORMATION AND  $J_c$  of Ag/Bi-2223 SUPERCONDUCTING TAPES, Hee-Gyoun Lee, Weon-Ju Kim, Jae-Keun Yoo, Gye-Won Hong, Korea Atomic Energy Research Inst, Superconductivity Research Lab, Taejon, SOUTH KOREA.

Ag/Bi-2223 superconducting tapes were prepared by using the powders with different milling condition. The particle size of the calcined powder was reduced with milling time but a prolonged treatment led to the amorphisation of the powder. Maximum volume fraction of Bi-2223 phase in a Ag/Bi-2223 tapes was obtained with a proper milling condition whereas further milling resulted in a decrease of Bi-2223 phase. It is shown that the volume fraction of the Bi-2212, Bi-2223, PbCa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phases in a starting powder directly influenced the formation of Bi-2223 phase and the current carrying capacity of Ag/Bi-2223 superconducting tapes.



# XPERIENCE THE MAGIC AT...

The 126<sup>th</sup>  
TMS Annual Meeting & Exhibition

February 9-13, 1997  
The Orange County Convention Center  
Orlando, Florida, U.S.A.



## TMS

Minerals • Metals • Materials

Bringing the international minerals, metals and materials community together for science and industry's premier presentation of state-of-the-art processing, fabrication, and design technology.

Featuring programming by The Minerals, Metals, & Materials Society's (TMS) five technical divisions:

- ★ Electronic, Magnetic & Photonic Materials Division
- ★ Extraction & Processing Division
- ★ Light Metals Division
- ★ Materials Design & Manufacturing Division
- ★ Structural Materials Division

plus:

- ★ Materials Science Critical Technology Sector of ASM International
- ★ TMS International Activities Committee
- ★ TMS Education Committee

9:30 am INVITED

**EFFECT OF PARTICLE SIZE REDUCTION ON THE MICROSTRUCTURE EVOLUTION AND CRITICAL CURRENT DENSITY OF  $A_1$  Bi-2223 TAPES:** Weon-Ju Kim, Jae-Keun You, Ho Jin Lee, Hee-Gyou Lee, Gye-Won Hong, Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Taejon 305-600, Korea

The effects of the particle size of precursor powder on the microstructure and  $J_c$  of Ag-sheathed Bi-2223 tapes were investigated. The calcined powder with overall composition of  $\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{O}_y$  was milled for various time using planetary ball mill. The transport property of the tapes was found to depend strongly on the particle size of the precursor powder. Enhanced reactivity of the milled powder facilitated the formation of 2223 phase and resulted in an increase of  $J_c$ . Excessive milling, however, led to the amorphization of the powder and degraded the electrical property of the tapes.

***Third European Conference on  
Applied Superconductivity***

**EUCAS**

The Netherlands

30 June - 3 July

Low Temperature Division

University of Twente

**'97**

**PROGRAMME**

*technical sessions*

*exhibition*

*abstracts*

**3Ge-12**

**Stress-induced Superconducting Transition in a Melt-processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  Bulk Superconductor**

*Hee-Gyoun Lee, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong,*  
Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy  
Research Institute, P.O. Box 105, Yusong-gu, Taejeon, 305-600,  
Korea.

Microstructural, crystallographic and magnetic observations were made for a melt-processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  bulk superconductor which was oxygenated at 450°C for 5h in air after quenching in a liquid nitrogen bath from 970°C. Microstructural observation showed that an alternating microstructure of orthorhombic and tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  phases was developed by insufficient oxygenation. XRD analysis with fine scanning step of 0.01° and temperature dependence of AC susceptibility indicated the presence of the superconducting phases which were characterized by different oxygen content and various superconducting transition temperature. Superconducting transitions at 35K and 48K were observed in a melt-processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  bulk superconductor. The development of alternating microstructure of orthorhombic and tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  phases was explained by a stress-induced phase transition which attributed to the superconducting transitions at various temperatures.

Position Dependence of the Deformation State of Ceramic Core in  
Ag/Bi-2223 Tapes

Hee-Gyoun Lee, Weon-Ju Kim, Ho-Jin Lee and Gye-Won Hong  
Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research  
Institute, P.O. Box 105, Taejon 305-600 Korea

Min-Hyung Lee and Hyun-Soon Park  
Dept. Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan University,  
Suwon, Korea

Deformation behavior of Bi-2223 ceramic core in a Ag/Bi-2223 composite,  
which is crucial for obtaining high critical current density, has been  
investigated for the Ag/Bi-2223 composites where the Bi-2223 filament  
was located at different position in silver matrix. For the cores located  
at the mid-plane of tape, thickness strain and lateral strain were large.  
For the cores located near to tape surface, thickness strain and lateral  
strain were minimized. In a 19-filamentary Ag/Bi-2223 tape, the  
deformation state of Bi-2223 core was less dependent on core position. It  
has been observed that the deformation behavior of ceramic cores was  
very dependent on the core position in silver matrix as well as the  
existence of the neighboring ceramic cores.

Superconducting Materials Aspects

Research & Technology

**SMART 97**

Liège (Belgium), 26-28 June 1997

*List of Participants*

# ROLE OF CeO<sub>2</sub> ADDITION ON THE SIZE REDUCTION OF RE211 (Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and Nd<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) IN MELT-PROCESSED REBaCuO OXIDES

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong  
Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusung, Taejeon, 305-600, South Korea

## ABSTRACT

Influence of CeO<sub>2</sub> addition on the size reduction of rare earth 211 second phase particles was studied in melt-processed RE-Ba-Cu-O (rare earth element) oxides. The roles of CeO<sub>2</sub> addition on RE211 refinement are as follows : (i) it produces additional RE211 prior to the peritectic melting via the reaction to form BaCeO<sub>3</sub> and subsequent p1 peritectic reaction, (ii) suppresses the RE211 growth in the partial melting state of RE211 plus liquid phase and (iii) changes the morphology of RE211 to an acicular form.

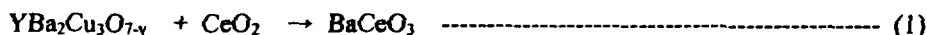
## INTRODUCTION

Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211) addition to melt-processed YBaCuO oxides provides various beneficial effects: (i) it improves critical current density ( $J_c$ ) due to the formation of the possible flux pinning site such as YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (Y123)/Y211 interface [1] or the microstructural defects around Y211 particles such as dislocations and CuO stacking faults [2], (ii) allows the formation of homogeneous microstructure by removing the remnant liquid phase which is often entrapped within the Y123 matrix as a result of inconsistency between dissolution rate of Y211 and the growth rate of a Y123 phase [3], (iii) increases fracture toughness by making fine Y1211 dispersions in Y123 matrix [4], and (iv) suppresses the formation of microcracks caused by the tetragonal-to-orthorhombic phase transition or thermal shock [1]. The size and the morphology should be controlled to have more Y211/Y123 interface because the defects are present mainly around the trapped Y211 particles and its density varies with the crystal orientation of the Y123 matrix. The most effective way to reduce the Y211 size is an addition of impurity elements such as PtO<sub>2</sub> [5] or CeO<sub>2</sub> [6]. In the early works, the PtO<sub>2</sub> addition has been widely used as an additive for Y211 refining. It reduces the Y211 size as well as changes the morphology to more acicular shape but its price is very expensive. On the other hand, CeO<sub>2</sub> is much cheaper than PtO<sub>2</sub> as well as the size reducing effect is also remarkable. Particularly, the combination of the CeO<sub>2</sub> addition and attrition milling for the precursor powder yielded submicron sized Y211 particles and as a result,  $J_c$  was twice that of Y123 sample without addition [6]. This process was successfully applied to other rare earth systems such as Sm123 and Nd123 and similar size reduction was achieved [7, 8].

## EFFECTS OF CeO<sub>2</sub> ADDITION

### Formation of Y211 prior to incongruent melting

During heating of a mixture of CeO<sub>2</sub> and Y123 powder to the peritectic temperature, CeO<sub>2</sub> reacts with a Y123 phase and then forms BaCeO<sub>3</sub>.



The formation of BaCeO<sub>3</sub> makes the composition of the remainder Ba-deficient, i. e., off-stoichiometric composition on Y123 toward the Y123-Y211-CuO triangle in the ternary phase diagram, which leads to the formation of free CuO phase. Then, the CuO phase reacts with a Y123 phase and results in the p1 pseudo-peritectic reaction which was reported to occur at 940 °C in air and 965 °C in O<sub>2</sub> [9].

# Ag/(Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O 초전도 선재의 가공공정에 따른 임계전류밀도 및 다심선재 제조

김우곤, 이호진, 권선철, 김기백, 홍계원  
한국 원자력 연구소

## 초 목

Power-in-tube 방법으로 Ag/Bi-2223 고온초전도 단심 및 다심선재를 여러가지 가공공정으로 제조하였다. 단심선재가공 공정중 pressing 및 rolling 공정이 다른공정에 비하여 임계전류밀도에 있어서 좋은 결과를 보였으며, pressing공정에서  $1.05 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ , rolling공정에서는  $0.77 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 였다. 단심선재의 압하비(R)에 따른 임계전류밀도는  $R=6.25$  (두께 0.16mm)에서 가장 높은 값을 보였으며 그이상에서는 현저히 감소하였다. 다심선재는 7개 및 49개의 다심선재를 제조하여 단면형태를 관찰하였으며, 임계전류밀도는 7개의 다심선재에서  $0.45 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ , 49개 다심에서는  $0.20 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 를 얻었다.

## I. 서 론

77K에서 초전도 특성을 나타내는 고온 초전도체<sup>1)</sup>가 발견된 이래 이들 재료의 실용화를 위하여 많은 연구가 수행되어 왔다<sup>2,6)</sup>. 고온초전도체를 전기저장(SMES), 초전도자석, 무손실송전 등에 이용하기 위해서는 높은 임계전류밀도와 더불어 강성, 유연성이 있는 긴 선재로의 가공이 요구된다<sup>7)</sup>. 그러나 고온초전도체는 취성이 큰세라믹으로서 긴선재로 제조시 임계전류밀도값에서의 재현성 및 기계적인 특성을 유지하는데 어려움이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 여러가지 가공공정개발과 더불어 임계전류밀도의 향상이 요구되어 왔다. 현재 선재제조는 냉간가공시 방향성 배열이 좋은 Bi계 초전도체에 대해 powder-in-tube 방법<sup>8-10)</sup>으로 주로 제조되고 있으며, powder-in-tube 방법으로 선재 제조시 주요 연구 결과로는 Sato( $5.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ), Yamada( $3.3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ), Dou( $1.19 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ) 등이  $10^4 \text{ A/cm}^2$ (77K, OT)급의 높은 임계전류밀도를 갖는 선재를 제조한 바 있다<sup>3,11)</sup>. 이러한 향상된 연구결과에 따라서 초전도 선재 제조시 임계전류밀도와 관련하여 공정변수에 따른 체계적인 조사가 필요하며, 이는 선재의 재현성에도 중요한 영향을 미치는 요인으로 작용할 수 있다.

본 연구에서는 고온초전도 선재가공의 가공방법에 따른 공정변수를 체계적으로 조사하여 임계전류밀도의 변화를 분석하고, 이들의 결과로부터 선재의 최적제조공정 조건을 찾고자 하였다. 그리고 rolling 가공시 선재의 압하비( $R=h_0/h_f$ )에 따른 선재의 두께변화로 부터 임계전류밀도와의 관계를 미세조직 및 SEM사진으로 분석하여 임계전류밀도와의 상호관

# $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 계에서 $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ 상의 성장에 관한 연구

임대호\* · 송명엽\* · 박종현 · 이희균 · 홍계원

한국 원자력 연구소

\*전북대학교 재료공학과

## 초 록

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  계에서 211의 성장 거동을 관찰하기 위하여 제조한 123 시편을 1100℃에서 유지시간을 달리하면서 MgO 다결정 기판과 MgO 단결정 기판을 사용하여 211 상의 성장거동을 관찰하였다. MgO 다결정 기판을 사용했을 때 유지시간이 증가함에 따라 211상은 성장하였고 24시간에서부터 모양 변화를 수반하여 성장했으며 48시간 유지시 가장 큰 결정립이 얻어졌다. CuO 를 액상으로 더 첨가하여 만들어진  $Y_2Ba_1Cu_{1-x}O_{5.5}$  시편에서 211상은 CuO 양이 증가함에 따라 조대해졌으며 CuO 양이 0.6 mol 더 첨가된 시편이 가장 크고 깨끗한 상의 형성을 보였다. 또한 이 조성에 Sn을 0.1mol 더 첨가한 시편의 211상은 아주 미세하게 분포되었다.  $Y_1Ba_2Cu_3Sn_{0.1}O_{7-\delta}$  시편에서 미세조직은 123조성의 1시간 유지 시편과 비슷한 미세조직을 보이지만 시간이 경과함에 따라 더이상 크게 성장하지 않고 미세하고 균일하게 분포되었다. 따라서 Sn이 211 성장 억제 역할을 하는 것으로 사료된다.

## 1. 서론

1986년 Bednorz와 Muller의 LaBaCuO계 산화물 초전도체[1] 발견 이래 초전도 이론과 초전도체의 실용화에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 산화물 초전도체에는 90K급의 Y-Ba-Cu-O계 [2], 110K급의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계[3], 120K급의 Tl-Ba-Ca-Cu-O계 [4] 등이 있으며, 액체질소 온도(77K)이상에서 초전도성을 나타내기 때문에 매우 관심이 높다. 그러나 이를 실용화 하기 위해선 높은 임계전류밀도 ( $\sim 10^4 \sim 10^6$  A/cm<sup>2</sup>)가 요구되며 이와 더불어 임계의 weak links 등 해결해야 할 다른 문제들도 많이 있다. 임계전류밀도(Jc)는 초전도체의 고유 성질이 아니며 그것의 미세구조에 상당히 의존하는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 미세구조의 조절은 실제 응용에 매우 중요하다.

최근에 Murakami 등은 MPMG(Melt-Powder-Melt-Growth)법으로 제조한  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (이하 123) 초전도 시편에서 상당히 높은 Jc값(77K와 0T, 1T에서 각각  $1.2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> 와  $3.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>)을 얻었다고 보고했다 [6-10]. 그러나 이런 Jc값은 초전도체가 높은 자장하에서 응용 될때 요구되는 수준보다 낮다. 그러므로 높은 자장하에서 Jc값을 증가시키기 위해서는 Lorentz Force에 의한 자속 이동을 막을수 있는 Pinning Centers의 도입이 필요하다. Flux pinning centers로는 쌍정면(twin planes), 적층결함(stacking faults), 산소 결핍 영역, 전위 그리고  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (이하 211)과 같은 비초전도 함유물등이 있는데[11] 보통 211같은 비초전도 입자들이 초전도체에서

## **Microstructural Changes of Platelet Grain during the Thermomechanical Treatment in Ag/Bi-2223 Composite**

Hee-Gyoun Lee, Sun-Chil Kwon and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yousung, 305-600, Korea .

Jong-Jin Kim and Myoung-Youp Song

Dept. Materials Engineering, Chonbuk National University

### **Abstract**

The crushing and the recovery of superconducting grains during the thermomechanical treatment were investigated for Ag/BSCCO composite prepared by powder-in-tube method. It was observed that the platelet Bi-2212 and Bi-2223 grains were initially cracked under a pressure of about 1 ton and crushed into small fragments at a pressure higher than 3 tons. After heat treatment, two types of grains with and without pore were observed. It seems that the grain recovery proceeded through two ways of the coalescence between neighboring grains having small angle grain boundary and the grain growth consuming the other grains consisting of high angle grain boundary.

# Magnetization hysteresis characteristics and microstructure of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductors

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong  
Korea Atomic Energy Research Institute

Magnetization hysteresis characteristics were examined in melt-textured Y-Ba-Cu-O domain. Anomalous magnetization, which is characterized by a secondary peak at an intermediate magnetic field, were observed at 60K and 77K. The secondary peak shifted toward an higher magnetic field when temperature is lowered. The peak effect seems to be due to the flux pinning of oxygen vacancy.

## 1. 서론

2-1-1이나 저각입계 같은 결정학적 결함들은 1-2-3 시료를 산소분위기에서 열처리 할 때 산소원자들의 확산경로로 작용할 수 있다[1-3]. 그러나 용융공정으로 제조한 초전도체의 결함밀도는 고상소결로 제작한 시료의 경우( 고각입계, 개기공[4, 5])과 비교하면 상대적으로 적다. 이렇듯 낮은 결함밀도로 인하여 산소원자들이 초전도체내로 확산하기 어렵다. CuO flux를 이용하여 제조한 1-2-3 단결정에 대한 자화특성연구 [6]에 의하면, 초전도상태에서 작용자장에 대한 강력한 flux pinning 효과가 관찰되며, 이는 자화특성곡선에서 비정상 peak로 나타난다. 이 현상은 2-1-1을 첨가하여 용융공정으로 제조 시편에서도 관찰되나 이 경우 그 정도는 매우 미약하다 [7]. 첨가물이 없는 순수 1-2-3 결정은 장시간 산소열처리를 할 경우에도 이 비정상 자화특성은 제거되지 않는다 [6-8]. 이는 2-1-1 같은 제 2 상 입자들이 산소 확산의 경로를 제공함으로써 시료내의 산소농도를 균일하게 하여 주지만, 결함이 적은 경우에는 산소확산이 용이하지 않았음을 의미한다. 본 연구에서는 초전도내의 산소결핍과 자화특성의 관계를 이해하고자 하였다. 용융공정으로 제조된 1-2-3 초전도 결정에 대한 자화특성을 관찰하였고, 이 결과를 산소확산과 관련된 미세조직과 관련하여 설명하였다. 또한 측정된 자화곡선으로부터 초전도체에 흐르는 임계전류밀도 값을 자장변화에 대해 구하였다.

## 2. 실험방법



## **Conceptual Design Analysis of Cold Neutron Source Port in KMRR for 4K Irradiation Test**

GyeWon Hong, ByungJin Chun, WonSeok Park and IISoon Whang\*  
Korea Atomic Energy Research Institute  
\* Seoul National University

### **Abstract**

Conceptual design analysis has been made to check the feasibility of using CNS port in KMRR for 4K irradiation test in support of the International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) magnet development program and the Korea Multipurpose Research Reactor (KMRR) development plan. By preliminary analysis, it is concluded that the KMRR CNS port can be a valuable position for fast neutron irradiation of metal specimens in which the presence of high gamma flux is not critical, but it may be undesirable for insulating material because of high gamma flux. The result revealed that the CNS port had to be shielded using lead to leave a warm-bore diameter of 5.5 cm and a cold-bore of 3 cm and the axial length of the irradiation capsule limited to about 18 cm, and such configuration required a cryogenic system with about 180 watt cooling capacity at 4.6K.

### **I. Monte Carlo Analysis Procedure by MCNP**

Primary focus of the analysis includes 1) neutron(#/cm<sup>2</sup>-sec), 2) neutron-to-gamma dose ratio and 3) heat generation rate of the irradiation capsule. Neutron flux given by existing KMRR design report was based on energy cut-off of 0.82 MeV. In the ITER design a cutoff energy of 0.1 MeV is used. The difference and the lack of gamma data necessitated a new analysis of the CNS port. Various shielding configuration is also studied during the analysis. The result is used to determine the number of days to reach the ITER magnet neutron fluence design limit of  $1 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>-sec. The absorbed energy ratio is determined for organic polymer specimens where radiation damage by gamma is significant and hence the spectrum is important. For metals and superconductor, the gamma does not produce as much damage as in the case of organic insulation and hence the ratio is not determined.

A Monte Carlo Analysis Code[1], MCNP developed by Los Alamos National Laboratory, was used for the flux, spectrum and heat generation rate calculation of the Cold Neutron Source (CNS) position in KMRR. The information is used to optimize between irradiation volume and cryogenic system size. The geometry of the CNS port is shown in Figure 1. Lead shielding is maximized in the direction to the core center to minimize the prompt gamma. The cold-bore is divided into six equal pie-pieces so that an angular distribution of entering particles can be determined. The KMRR condition assumed in all analyses is as follows;

MCNP analysis of CNS port was done for 3 configurations as shown in Figure 2. In the result it should be considered that 1) since the neutron flux calculated here is based on the fresh core condition, it believed to be slightly overestimated compared to the case of the equilibrium core

*Proceedings of The Conference on High  $T_c$  Superconductivity -Yongpyung '95- Vol. V*  
**Synthesis and Flux Pinning of REBaCuO(RE=Sm, Nd and La) Superconductor**

Hee-Gyoun Lee and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 105, Yusung-gu, Taejon 305-600, Korea

RE123(RE=Sm, Nd and La) compounds with high magnetization are characterized by the presence of the anomalous peak in M-H curve and the absence of the finely dispersed second phase particles. The oxygenation process, which is directly related to the peak effect in Y123, is insensitive to the presence of the anomalous strong flux pinning force and gives little influence on the formation of the subgrain boundaries which is one of the possible flux pinning centers in a melt-processed Y123 bulk superconductor. Superconductivity of RE123(RE=Sm, Nd and La) compounds is strongly dependent on the amount of the RE atoms substituted for Ba sites. Compositional inhomogeneity in a melt-processed RE123(RE=Sm, Nd and La) compounds may result in a magnetic ordering by the substituted rare earth atoms, a strain from the different atomic size and an extra oxygen for a charge neutrality which are one of the factors affecting on the superconductivity of 123 compound.

In order to give further understanding on the synthesis and the flux pinning of the melt-processed 123 compounds, recent results on the growth mechanism of 123 grain during melt processing, the enhancement of the flux pinning force by partial substitution of rare earth atoms with different size and the formation mechanism of the subgrain boundaries are suggested.

## **Characterization of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Powder Prepared by Emulsion Drying Method**

**J. K. You, G. E. Jang, J. C. Chang and G. W. Hong**  
*Superconductor Research Lab., Korea Atomic Energy Research Institute*

Emulsion drying method was applied to obtain high purity of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powders and the powder characteristic and superconductor properties were systematically investigated. Emulsion drying method, one of liquid phase synthetic powder preparation method has many advantages ; easy to control the chemical stoichiometry and to fabricate homogenous fine particles.

By carefully controlling the synthetic variables such mixing ratio between surfactants and oil phase, mixing condition preventing from emulsion separation in terms of time variation, we could fabricate the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting powder successfully. The obtained particle was spherical and sub-micron size and exhibited good particle size distribution. After heat-treatment, optimum calcination and sintering conditions were confirmed. We could obtain the nearly 108 K superconducting phase at 840°C for 50 hours in optimum sintering condition.

### **1. INTRODUCTION**

It was well known to prepare  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$  with conventional ceramic-processing technique such as solid-state reaction was extremely difficult<sup>1)</sup>. Furthermore recent results<sup>2,3)</sup> indicated the carbon phase after heat treatment remained and caused transport limitation particularly when  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  are used as starting materials.

Many efforts have been focused on the carbon-free precursor preparation with nearly single phase of high  $T_c$  phase(2223) by wet chemical methods. Presented here is one of the synthesis method by emulsion drying process. This technique involves the addition of a water-in-oil type emulsion to a hot oil bath which causes rapid evaporation of the aqueous phase, leaving solid precursor particles dispersed in the oil phase. The purpose of this study is to demonstrate the possibility to get the high  $T_c$ (2223) phase by emulsion technique.

### **2. EXPERIMENT**

To prepare the high purity of  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$  precursor powders, first aqueous solution was prepared by dissolving  $\text{Bi(NO}_3)_3$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca(NO}_3)_2$ , and  $\text{Cu(NO}_3)_2$  in a nitric acid and distilled water in the molar ratio of Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.84:0.34:1.91:2.03:3.06 as reported by endo et al<sup>4)</sup>. Emulsifier agent was dissolved into the oil. To make emulsion aqueous

## The Thermal Stability of BSCCO/Ag Composite Tape

Hoon I, J.H. Baik, H.M. Chang, G.W. Hong\*, H.J. Lee\*  
Department of Mechanical Engineering, Hong Ik University  
\*Korea Atomic Energy Research Institute

The thermal stability of BSCCO/Ag Composite conducting tape at low temperatures studied analytically. The critical energy of f phase transition was calculated by estimating the time dependence of temperature numerically. The critical energy of transition was constant regardless of cooling method and hundred times larger than that of low temperature superconducting composite. The critical transition energy from superconducting state to normal state was maximum when the filling factor -- the ratio of cross sectional area of BSCCO to the total composite -- was 0.4. The propagation velocity of normal state region is constant and independent from various variables and has very small value that is less than one tenth when comparing to that of low temperature superconducting composite.

### 1. 서 론

임계온도가 95~110 K인 고온초전도체 BSCCO는 기계적으로 취성을 가지고 있기 때문에 연성이 우수한 은(Ag)을 첨가하여 선재로 제작된다. Ag은 전기저항이 작고 열전도도가 크기 때문에 복합체에 국부적인 발열로 인해 일부분의 온도가 상승했을 때 열전도나 대류에 의해 BSCCO를 초전도상태로 유지시키는 역할을 한다. 그러나 국부적인 발열이 어느 한도 이상으로 클 때에는 온도가 지나치게 상승하고 초전도체가 수용할 수 있는 전류를 초과하게 되면, Joule발열이 열전도나 대류에 의한 냉각량보다 커져서 초전도상태에서 보통상태로의 천이가 일어나는 상전도화(quenching)현상이 나타난다. 초전도 복합체가 자석으로 사용될 때, 그 열적 안정성은 초전도자석의 신뢰성을 결정하는 매우 중요한 요인이 된다.

기존에 사용되고 있는 NbTi/Cu, NbSn<sub>3</sub>/Cu등의 저온 초전도복합체의 안정성에 대한 연구결과는 상당히 널리 알려져 있다.<sup>(1)</sup> 그러나 현재 개발이 진행중에 있는 BSCCO/Ag 복합선재의 열적안정성은 적어도 두 가지 면에서 저온 초전도복합체와 다르다고 예상되고 있다. 첫째, 저온 초전도복합체의 작동온도는 대부분 약 4 K 또는 그 이하이며 초전도체의 임계온도는 약 10~15 K정도이므로, 이 사이의 온도구간에서는 안정성에 관계되는 비열, 열전도도, 전기전도도등의 물성치들이 일정한 값을 갖고 있다고 볼 수 있다. 반면에 BSCCO/Ag의 경우 작동온도를 약 20~40 K정도로 예상하며 BSCCO의 임계온도는 약 95~110 K에 이르고 있기 때문에 이 사이의 온도구간에서는 안정성에 관계되는 물성치의 값이 온도에 따라 크게 변화한다. 둘째, 저온 초전도복합체는 4 K인 액체헬륨속에 담겨져 냉각이 이루어져야만 하므로 액체에서 증기로의 상변화를 동반하는 우수한 열전달이 이루어진다. 반면에 BSCCO/Ag선재의 경우, 냉각온도에 따라 액체수소, 액체네온, 액체질소등으로 액체냉각이 가능하고 헬륨에 의한 기체냉각과 밀폐형 냉동기로 직접 냉각하는 방법등 여러 가지의 가능성이 존재하고 있다. 따라서 본 연구에서는 최근에 발표된<sup>(3)(4)</sup> BSCCO의 특성들을 이용하여 여러 가지의 상황하에 있는 BSCCO/Ag복합선재에 대한 안정성을 해석적인 방법을 살펴보고 이 결과를 기존의 저온 초전도복합체의 결과와 비교검토하고자 한다.

## 고온초전도복합재 실험용 저온조의 설계

(Design of cryostat for testing high-Tc superconducting composites)

백종훈, 이 훈, 김영권 (홍익대학교 대학원), 장호명\* (홍익대학교 기계공학과),

홍계원, 이호진 (한국원자력연구소 초전도재료연구실)

Key words : Cryostat(저온조), Superconductor(초전도체), HTS(고온초전도체), Helium(헬륨)  
Gas cooling(기체냉각)

Abstract: A new concept of cooling method is applied to a cryostat for testing the characteristics of high-Tc superconducting composites such as BSCCO/Ag tapes. The testing cryostat should be able to provide a space that is maintained at any temperature between 20 K and 80 K, and that is accessible without breaking vacuum in case of the specimen exchange. Because of the requirements, the cryostat is designed such that the specimen is surrounded by cold helium gas cooled by a refrigerator. Some design aspects are quantitatively presented in this paper, including the thermal stability analysis of the composites, the calculation of the cooling-load and the cool-down time. It is concluded that the gas-cooling with a commercial (2-staged) GM refrigerator is quite feasible in both the thermal stability and the temperature controllability. A detailed design for the cryostat is completed and the construction is under progress.

### 1. 서 론

초전도체는 임계온도보다 낮은 온도에서, 그리고 임계전류밀도이하의 상태에서만 초전도상태가 유지된다. 1980년대 중반까지 발견되어 가장 널리 사용되는 초전도체는 NbTi와 Nb<sub>3</sub>Sn인데 이들의 임계온도는 각각 약 10 K, 18 K 정도이다. 1980년대말부터 1990년대 초에 개발된 산화물 초전도체의 임계온도는 95 K 내지 110 K로 기존의 초전도체와 구별하여 고온(High-Tc) 초전도체라 부르며, YBCO와 BSCCO가 그 대표적인 물질들이다. 이러한 초전도체들을 향후 실용화하기 위해서는 초전도자석(superconducting magnet)을 제작하여야 하며, 이를 위하여는 초전도체를 선재로 성형하여야 한다. 고온초전도자석이 제작되었을 때의 응용분야들은 MRI, MRS 등의 의료용 또는 연구용 기기, 자기장 제어식 핵융합로(tokamak)와 초전도 자기에너지저장(SMES) 등의 에너지응용기기, 자기부상열차 및 MHD(magneto-hydrodynamic) 추진선박의 수송기동 등을 들 수 있다.<sup>1)</sup>

기존의 저온초전도체를 초전도복합선재로 제작하였을 때의 임계특성은 초전도체보다 상당히 떨어지게 되며 이들은 저급화(degradation), 상전도화(quenching), 단련(training) 등의 현상으로 설명하고 있다. 고온초전도체의 경우도 이와 비슷한

현상을 예상할 수 있으며, 현재 고온초전도체 복합선재의 성형과 그 임계특성에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다.<sup>2),3)</sup>

이러한 연구가 효과적으로 수행되기 위해서는 시간적으로 및 공간적으로 균일한 온도를 생성 및 유지할 수 있는 저온조(cryostat)를 필요로 하고 있다. 기존의 저온초전도체용 저온조들은 예외없이 모두 액체헬륨으로 냉각되는 Fig. 1의 (a)와 같은 구성을 하고 있다. 임계온도는 각각 약 10 K, 18 K 정도인 NbTi와 Nb<sub>3</sub>Sn의 복합재들은 충분한 전류를 수용하기 위해서 액체헬륨온도인 4.2 K 또는 그 이하의 온도에서 사용되며, 액체안에 담겨진 상태에서의 열적안정성은 상당히 많은 연구가 이루어져 있다.<sup>4),5)</sup>

그러나 현재 개발중에 있는 고온초전도 복합선재, 특히 BSCCO와 은(Ag)의 복합선재는 실험해야 할 온도의 범위가 약 20 K에서 80 K사이의 넓은 온도범위에 걸쳐 있다. 이 온도영역을 액체상으로 있을 수 있는 물질은 없으므로, 기존의 액체냉각방식은 여기에 적용될 수 없다. 그렇다면 생각할 수 있는 두 가지의 냉각방식은 기체냉각방식, 냉동기 직냉식인데 이들의 저온조의 구성은 대체로 보아 각각 Fig. 1의 (b)와 (c)와 같이 이루어 질 수 있다. 기체냉각방식에서 냉매는 기체헬륨을 사용하고 이를 극저온냉동기로 냉각해야 한다. 냉동기 직냉식에서는 초전도자석 또는 선재를 직접 냉동기에 접속시켜 발생되는

## 플라스틱 압출법에 의한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{-Ag}$ 복합 초전도 선재의 제조 및 특성

박 순동, 양 석우, 신 형식, 김 찬중\*, 홍 계원\*

전북대학교 공과대학 화학공학과, \*한국원자력연구소 초전도재료연구실

## Fabrication and properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{-Ag}$ composite superconducting wires by plastic extrusion technique

S. D. Park, S. W. Yang, H. S. Shin, C. J. Kim\*, G. Y. Hong\*

### 1. 서론

1986년 이후 현재까지 발견된 산화물 고온초전도체의 대표적인 것으로는  $\text{La-Ba-Cu-O}^{1)}$ ,  $\text{Y-Ba-Cu-O}^{2)}$ ,  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ ,  $\text{Tl-Ba-Ca-Cu-O}$ 와  $\text{Hg-Ba-Ca-Cu-O}$ 가 있다. 이 들의 산화물 초전도체를 실용화하려면 두 가지 문제점을 해결하여야 하는데, 초전도체에 흘릴 수 있는 전류밀도( $J_c$ : critical current density)의 향상과 세라믹 물질인 초전도체를 가느다란 선재형태로 만들 수 있는 가공기술의 개발이다.

### 2. 실험

99.9 %의 순수한  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ 와  $\text{CuO}$  분말을 사용하여 Y123 초전도 분말을 제조하였다. 에틸알코올과 부틸카비톨의 혼합용매를 사용하였으며 binder재료로서는 에틸셀룰로오스, 글리세롤과 스테아릭산을 사용하였다. 건조된 paste는  $\phi$  1 mm, 3 mm, 5 mm의 여러 가지 다이들을 압출에 사용하여 선재 형태로 뽑아내었다. Ag를 섞지 않은 순수한 Y123 선재는 건조공정중에 선재 표면에 미세한 균열들이 자주 발생하였으나, Ag를 첨가하여 제조하였을 경우에는 그러한 균열들이 거의 생기지 않았다.

하소와 소결 공정으로 생성된 상들을 Cu  $K_\alpha$  radiation을 사용한 분말 X-ray 회절법으로 분석하였다. 미세연마와 에칭을 한 시료 표면의 미세조직을 광학현미경과 SEM으로 조사하였으며, 77 K에서 초전도 전이온도( $T_c$ ), 임계전류밀도( $J_c$ ) 그리고 임계전류( $I_c$ )를 인둠으로 용접한 4 단자법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Plastic paste 제조, die 압출, binder 소각과 소결을 포함한 plastic 압출법으로 Y123-Ag 복합 초전도 선재를 제조하였으며, 공정의 제조변수를 확립하였다. As-extruded Y123-Ag 선재는 매우 flexible하여서 원하는 형태로 쉽게 제조할 수 있었으며, Y123-Ag 선재의  $J_c$ 는 시료의 직경, 소결 온도와 Ag 함량에 의존했다. 단면적이 큰 시료는 단면적이 작았을 경우보다  $J_c$ 가 낮았다. 소결 온도가 증가함에 따라  $J_c$ 가 상승하지만, 소결 온도가 910°C에 이르면  $J_c$ 가 급작스럽게 감소하는데, 이것은 소결 온도가 Y-Ba-Cu-O계의 eutectic 온도에 근접하여 액상이 생성되기 때문이다.

### 4. 참고문헌

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
2. M. K. Wu, J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, U. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.

발화합성법으로 제조한  $Y_2O_3$ - $BaCO_3$ - $CuO$ -Ag 분말에서  $Y:Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 상의 생성속도

양석우, 신형식, 김찬중, 홍계원

전북대학교 화학공학과, 한국원자력연구소 초전도연구팀

## 서론

YBaCuO계 초전도체의 미세구조 및 전기적특성 등을 향상시키기 위한 방법중의 하나로 미세하고 균일한 분말의 제조가 필요하다. 초전도 원료분말을 제조하는 방법으로 고상반응법, 발화합성법, 졸겔법, 및 공침법 등이 있으며, 발화합성법은 원료분말을 1N의 질산( $HNO_3$ )에 녹이는 액상의 chemical mixing 이므로 ball-milling하여 원료분말을 기계적으로 혼합하는 고상반응법보다 초전도 원료분말이 균일하고 미세하다. 또한 발화합성법은 대량생산이 용이하며, 균일하고 미세한 분말의 특성으로 초전도상으로 전환이 빠른 장점을 갖고 있다. 본 연구는 발화합성법과 고상반응법으로 초전도 원료분말을 제조하여 초전도상의 formation kinetics를 조사하였다.

## 실험방법

아래 그림은 YBaCuO계 초전도 원료분말을 발화합성법으로 제조하는 실험절차이다.

먼저  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  및  $CuO$ 의 원료물질을 1:2:3의 몰비로 무게를 달아 삼각플라스크 내에서 1N 의 질산으로 녹인다. 용액에 citric acid를 넣어 chelation 시킨 후 암모니아수로 용액을 중화시켰다. 중화된 용액을 oven에서  $250^\circ C$ , 5시간 유지하면 흑갈색의 분말이 얻어진다. 본 연구는 발화합성법과 고상반응법으로 제조한 초전도 원료분말을  $850$ ,  $880$ ,  $900^\circ C$ 의 하소온도에서 30분부터 10시간까지 반응시켜 각각의 생성속도를 조사했다.

[  $Y_2O_3:BaCO_3:CuO/Ag=1:2:3/20wt\%$  ]

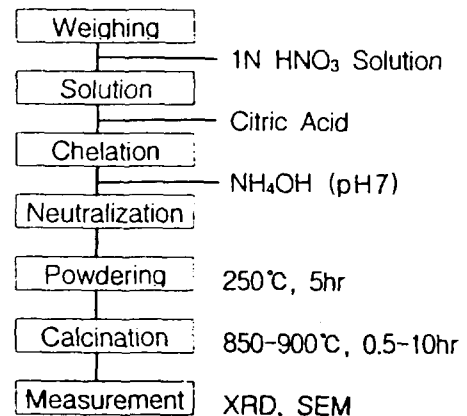


Fig. Experimental procedure of pyrophoric synthetic technique.

## 결과

제조된 원료분말이 초전도상으로 되는 formation kinetics를 X-ray 회절법을 통하여 계산한 결과 발화합성법이 고상반응법보다 빠른 것으로 나타났으며, 전자현미경을 통한 미세구조도 발화합성법으로 제조한 시편이 고상반응법으로 제조한 시편보다 입자의 크기가 균일하고 작은 것으로 관찰되었다.

# 용융공정으로 제조한 YBCO 초전도체의 부상력 (Levitation force of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductors)

성균관대학교 금속공학과  
한국원자력연구소 초전도팀

이이성, 박현순  
김찬중, 홍계원

액체질소의 끓는점인 77K이상의 온도에서 초전도성을 나타내는 고온초전도체의 개발 이후, 이를 이용한 박막, 선재, 벌크형태의 여러분야에서 고온 초전도체의 응용을 위한 많은 연구가 수행되어 왔다. 특히 벌크형 용융공정으로 제조된 YBCO초전도체는 자기 반발력이 크며 flux pinning effect에 의해 초전도체내에 상당량의 외부자력을 속박시킬 수 있다. 이런 자기적특성을 이용하면 벌크형 초전도체를 무접촉베어링, 전력저장 플라이휠 등 여러분야에 응용할 수 있다.

본 연구에서는 용융공정으로 제조한 YBCO초전도체의 산소열처리 시간에 따른 영구 자석과 초전도체간의 반발력 및 인력을 연구하였다. 측정된 힘-거리 특성곡선으로 부터 최대 반발력/인력을 구하였으며, 이 결과를 최적 열처리조건 확립에 활용하고자 하였다.

$Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ 의 초기분말을 사용하여 고상반응법(solid-state reaction)으로  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x + 1wt\% CeO_2$  조성의 분말을 제조하였다. 이 분말을 성형하여 MgO단결정 기판위에서 용융공정(melt-processing)시킨 후 500°C, 산소분위기에서 시간을 변수로 산소열처리를 하였다. 초전도체의 산소열처리시간의 변화에 따라 영구자석과 초전도체와의 작용력의 변화를 측정하였다.

영구자석을 초전도체 위에서 접근/후퇴시킬 경우 거리에 따른 초전도체의 반발력(인력)곡선은 hysteresis거동을 보인다. Zero 자력냉각에는 초전도체와 자석간의 반발력이, 자력냉각시에는 인력이 증가하였다. 또한 열처리시간에 따라 반발력/인력이 초기 증가하다 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과들을 열처리시간에 따른 초전도체의 미세조직 변화로 설명이 가능하였다.

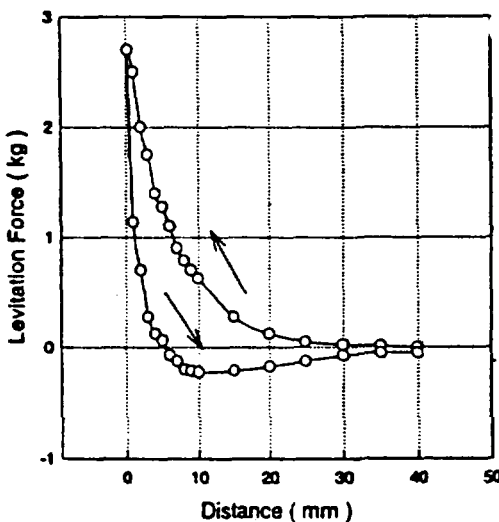


Fig. Force versus magnet distance for Y1.8/CeO<sub>2</sub> in the zero field-cooled process.

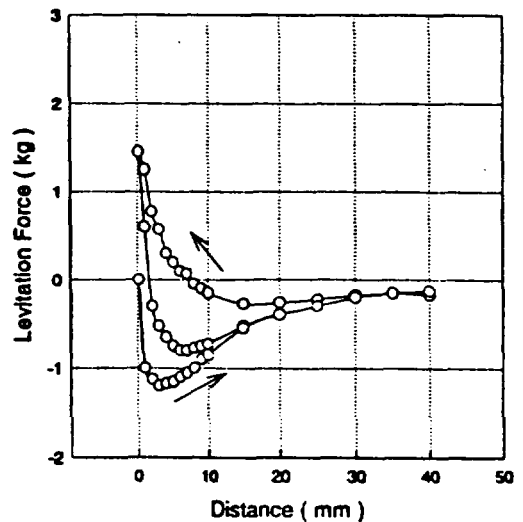


Fig. Force versus magnet distance for Y1.8/CeO<sub>2</sub> in the field-cooled process.



## Temperature Dependency of Critical Current in a Bi-based Superconducting Wire cooled by a Cryocooler

Ho-Jin Lee, Hee-Gyoun Lee, Sun-Chil Kwon, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Lab, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 105, Yuseong, Teajon, Korea, 305-600*

Critical current of a Bi-based superconducting wire, whose critical temperature is above the boiling point of liquid nitrogen, increases when temperature decrease. A cryocooler is expected as a good equipment to cool superconducting systems to 20 K - 30 K by solid thermal conduction. The cryocooler is simple and convenient to cool and control the superconducting systems, because the systems with the cryocooler can be operated in a dry state without cryogenic liquid. The critical current of the superconductor and the residual resistivity ratio of a sheath material were measured respectively in the Bi-based superconducting wire cooled by the GM cryocooler. The critical current measured at 23 K was about 6-7 times higher than that measured at the liquid nitrogen temperature. The values of residual resistivity ratio measured from 90 K to room temperature almost agree with the data of a 99.99 % silver in a reference book. Small magnets cooled by the cryocooler are being studied in KAERI to applicate the Bi-superconducting wire to electro-magnetic systems.

### 1. 서론

선재제조에 많이 사용되고 있는 Bi-2223 상을 갖는 세라믹 초전도체는 임계온도가 액체 질소 비등온도 (77.3 K) 이상이므로, 냉각을 고려할 때 응용에 매우 적합한 초전도재료로 생각되고 있다. Bi 계 초전도체의 임계온도는  $Nb_3Sn$  이나  $NbTi$  와 같은 금속계 초전도체에 비해 매우 높으며, 시스템 운용시 상대적으로 높은 에너지 margin 을 얻을 수 있으므로 안정된 시스템을 제작할 수 있다. 최근 powder-in-tube (PIT) 방법을 통해 km 길이의 세라믹 초전도 장선재가 개발되고 있으며, 응용을 위한 다심선재도 연구되고 있다. 물성은 현재 km 단위에서 약  $10^4 A/cm^2$  정도의 임계전류밀도가 보고되고 있다[1].

금속계 초전도체의 경우 4-20 K 까지 냉각시켜야 초전도성을 얻을 수 있으므로 송전케이블과 같은 대규모 냉각보다는 자석코일과 같이 한정된 공간 내에서 냉각이 이루어지는 분야에 주로 사용되고 있다. 예로서 핵융합로, superconducting magnetic energy storage 장치, 가속

## **Formation Kinetics and Characterization of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}/\text{Ag}$ Powders prepared by Pyrophoric Synthetic Technique**

**Suk-Woo Yang, Hyung-Shik Shin, Gye-Won Hong\*, Chan-Joong Kim\***

*Department of Chemical Engineering, ChonBuk National University*

*\*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute*

In order to fabricate a good-quality superconducting body, it is required to use homogeneous and fine-size powder as a starting materials.  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3\text{-CuO}$  precursor powders with/without Ag addition (20wt%) were prepared both by pyrophoric synthetic method and mechanical mixing of raw powders. The formation kinetics of the powder mixtures into  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Y123) phase was investigated at various temperatures in air atmosphere. The powder prepared by pyrophoric synthetic (PS) method was more easily converted into a Y123 phase than the mechanically mixed (MM) powder. The fine size and good chemical homogeneity of the powder prepared by PS method is attributable to the fast formation into a Y123 phase. In addition, Ag addition enhanced the formation of a Y123 phase.

### **1. Introduction**

Recent discovery of high- $T_C$  superconductors has generated great interest in the fields of basic physics as well as their technological applications. Until now, many methods have been used to prepare  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  bulk superconductors, i. e., solid state reaction, pyrophoric synthetic technique [1, 2], spray pyrolysis [3], freeze drying [4] and coprecipitation [5]. Good chemical homogeneity and using of ultra-fine scaled powder are important in order to fabrication the oxide superconductor with high critical current density ( $J_C$ ).

The most common method to fabricate the high- $T_C$  superconductors is the solid state reaction method using powders. However, this technique does not allow physical and chemical homogeneity to the oxide superconductors and hence residual non-superconducting phases remain after calcination and sintering. Pyrophoric synthetic method is known to produce precursor for high-quality ceramics. This method has the advantage of homogeneous mixing, good stoichiometric control, the production of submicro-size particles and relatively short processing times. In this study, we report the Y123 formation kinetics of the precursor powders prepared by the pyrophoric synthetic technique with/without Ag addition.

## Characteristics of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Wire Fabricated using the Billet Insertion Method

Gun-Eik Jang and \*Gye-won Hong

Department of Material Engineering,

Chungbuk National University

\*Superconductivity Research Department

Korea Atomic Energy Research Institute

During Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor wire fabrication, the effect of the initial packing density on the final characteristics of superconductor wire was systematically studied. To increase the powder packing density with uniform distribution of superconducting core, a billet insertion method processed by CIP was applied instead of the commonly used vibration and ramming method of powder insertion into silver sheath. Compared with the vibration and ramming method, the billet insertion technique processed by CIP cause the 30% increment of powder packing density as well as the uniform cross sectional area of core distribution. The short specimen with 130 $\mu$ m(core thickness: 45 $\mu$ m) and 5.24mm width, processed at 840  $^{\circ}$ C for 200hrs, shows maximum 34A for  $I_c$  and 16,700A/cm<sup>2</sup> for  $J_c$  measured at 77K and 0T. Also the sample rolled 3 times shows maximum 7.2A for  $I_c$  and 11,000A/cm<sup>2</sup> for 77K and 0T.

### 1. 서 론

현재 대 전력 분야에 사용되는 초전도 전력기기의 대부분은 코일 형태로 사용되고 있어 고 자장 하에서도 높은 임계 전류 밀도를 유지하는 장선재의 개발은 절대적으로 필요하다. 현재까지 장선 제조에 있어 가장 적합한 선재 제조 기법으로는 일반적으로 PIT(Powder-In-Tube) 공정이 널리 알려져 왔다. PIT 공정의 장점으로는 대량 생산과 금속 피복재를 통한 균일한 크기의 선재화가 가능하고, 화학 분위기나 열충격, 기계적 마찰에 대한 저항력이 강한 점 등을 들 수 있다. 하지만 PIT 공정을 이용하여 응용에 필요한 재현성은 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> 임계전류밀도 치의 장, 다심선재 제조는 아직까지도 뚜렷히 괄목 할만한 진보를 보이지 못하고 있다.

10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> 급 장선 제조화를 위한 최대의 걸림들은 선재내의 입계나 단면적 분포에 따라 texture가 불균일하고 비등방적이어서 입자 간의 통전 흐름이 쉽게 와해 또는 저해 되는

## **Fabrication and properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ -Ag composite superconducting wires by plastic extrusion technique**

Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong  
*Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute*

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (Y123)-Ag composite superconducting wires were fabricated by the plastic extrusion method which involves plastic paste making, die extrusion, binder bur-out and firing process. The as-extruded Y123-Ag wires were so flexible that it can be easily fabricated into a desirable shape. The current-carrying properties of the wire are dependant of sample size, sintering temperature and Ag content. Critical current density ( $J_c$ ) of the Y123 wire with a large cross section was lower than that of the wires with a small cross section, probably due to the large self-induced magnetic field. The Ag addition of 10-20 wt.% slightly increased  $J_c$  of the Y123 (at 77 K and 0 T, 140 A/cm<sup>2</sup> and 250 A/cm<sup>2</sup> for the undoped Y123 wire and the Y123 wire with 20 wt.% Ag addition, respectively), but further Ag addition gave deleterious effect on  $J_c$  (180 A/cm<sup>2</sup> for 30 wt.% Ag addition). The decreased  $J_c$  of the Y123 wire with 30 wt.% Ag addition is considered to be due to the formation of non-superconducting phase,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211),  $\text{BaCuO}_2$  and CuO phases via the decomposition of the Y123 phase.

### **1. Introduction**

Metallic current leads such as copper or brass are, in general, used to supply the current to the superconducting magnets using liquid helium as a coolant. During the current supplying, ambient heat is conducted into the cryogenic part through the current leads, owing to the high thermal conductivity of the metallic current leads. In considering the consumption of liquid helium that is the major portion of the operation cost of the magnets, selection of the current lead material and its shape design are very important. Recently, the replacement of the oxide superconductors for the metallic current lead has been attempted [1-7]. As a result of the many intensive studies, it was proved that the using of the high- $T_c$  superconductors is effective in reducing the consumption of liquid helium [6, 7], because the thermal conductivity of the oxide superconductor is quite low as well as no electrical resistance.

Although the critical current density ( $J_c$ ) of the polycrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (Y123) superconductor, which was prepared by the conventional sintering method, is as low as a few hundreds A/cm<sup>2</sup> due to the weak link properties of the grain boundaries [8, 9], this property level is enough to be used as a current lead for the small-scale magnets. Even for the large-scale applications, the large current can be achieved by applying the melt-processing which aligns the superconducting grains to the current travel direction [10, 11].

In order to practically use this material to a current lead, it should be fabricated into a desirable shape. Among various shape forming techniques for ceramic materials, the plastic extrusion method is beneficial in mass production. This technique has been applied to the fabrication of the Y-Ba-Cu-O wire with a large cross section [12, 13]. The  $J_c$  of the extruded wire was as high as ~1000

## Effect of Particle Size Reduction on the Microstructure Evolution and Critical Current Density of Ag/Bi-2223 Tapes

Weon-Ju Kim, Jae-Keun You, and Hee-Gyoun Lee,  
Gye-Won Hong

*Superconductivity Research Laboratory  
Korea Atomic Energy Research Institute*

The effects of the particle size of precursor powder on the microstructure and  $J_c$  of Ag-sheathed Bi-2223 tapes were investigated. The calcined powder with overall composition of  $\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.03}\text{O}_y$  was milled for various times using planetary ball mill. The transport property of the tapes were found to depend strongly on the particle size of the precursor powder. Enhanced reactivity of the milled powder facilitated the formation of 2223 phase and resulted in an increase of  $J_c$ . Excessive milling, however, led to the amorphisation of the powder and degraded the electrical property of the tapes.

### 1. 서 론

Bi 계 선재의 물성 향상을 위해서는 분말의 제조공정과 선재의 열적, 기계적 처리공정에 서 많은 변수들을 조절해야 할 필요가 있다. 이러한 선재의 최종 물성에 영향을 주는 변수 들로는 초기 분말의 조성 및 화학적 균일성, 분말의 크기와 분포, 기계적 가공 공정, 열처리 조건 등을 들 수 있다 [1]. 일반적으로 분말의 크기가 작아지면 열처리 공정시 물질의 확산 속도가 증가되고 이차상의 크기의 감소와 균일한 분포를 이룰 수 있다 [2]. 본 연구에서는 하소 분말을 planetary ball mill을 이용하여 분쇄하고 분말의 크기 감소가 선재의 초전도상 변화 양상과 미세구조, 전기적 성질에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다.

### 2. 실험방법

선재의 최종조성이  $\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.03}\text{O}_y$  가 되도록  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  등의 산화물 분말을 칭량 후 혼합하였다. 혼합된 분말을  $700^\circ\text{C}$ 에서 12 시간,  $800^\circ\text{C}$  에 서 8 시간,  $855^\circ\text{C}$  에서 8 시간 동안 3단계 하소를 행하였으며 이 때 각 하소 공정 후 1 시 간 동안 grinder 를 사용하여 혼합 및 분쇄를 실시하였다. 이렇게 얻어진 하소 분말을 planetary ball mill 을 이용하여 4-48 시간 동안 분쇄를 행하였다. 분쇄 전후의 결정상의 변 화를 X-선 회절 분석으로 관찰하였으며 입자 크기의 변화를 입도 분석기 및 주사 전자 현 미경으로 측정하였다. 또 분쇄후 분말은  $738^\circ\text{C}$ , 60 torr 의 산소 분위기 하에서 degassing 처리를 행함으로써 carbon 오염을 최소화하였다.

얻어진 분말을 외경 6.4 mm 내경 4.2 mm 인 은 튜브에 장입하여 인발 및 압연을 행하

## 발화합성법에 의한 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}-Ag$ 초전도체의 제조

양석우, 신형식, \*홍계원, \*김찬중

전북대학교 화학공학과, \*한국원자력연구소 초전도연구팀

### 서론

YBaCuO계 초전도체의 전기적, 자기적특성 등을 향상시키기 위한 방법중의 하나로 균질하고 미세한 초전도 원료분말의 제조가 요구된다. 원료분말을 제조하는 방법으로 발화합성법, 냉동 건조법, 고상반응법, 공침법 등이 있으며, 이중 발화합성법은 출발물질들을 질산에 녹이는 화학적 혼합 방법으로 ball milling의 기계적방법으로 출발물질을 혼합하는 고상반응법보다 초전도 원료분말이 균일하고 미세하다. 또한 발화합성법은 공정도 간단하고 대량생산도 용이하며, 균일하고 미세한 분말의 특성으로 초전도상으로 전환이 빠른 장점을 갖고 있다. 본 연구는 발화합성법과 고상반응법으로 초전도 원료분말을, 제조하여 초전도상의 생성속도와 전기·자기적특성을 조사하였다.

### 실험방법

본 실험에서  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  및  $Ag$ 를 출발물질로 사용하여 고상반응법과 발화합성법으로  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}-Ag$ 의 초전도 원료분말을 각각 제조하였다. 고상반응법으로 제조한 원료분말은 유기용제인 아세톤에 초전도 출발물질인  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  및  $Ag$ 를 혼합하고 지르코니아 보울을 사용하여 20시간 ball milling하여 원료물질을 얻었다. 발화합성법은 먼저 각각의 출발물질을 양론비에 따라 0.1몰 칭량하여 1N의 질산( $HNO_3$ ) 용액에 녹였다. 이때 원료물질이 잘 녹을 수 있도록 magnet bar로 3-4시간 정도 교반하여 출발물질이 완전히 용해되도록 하였다.  $Cu$ 의 영향으로 푸른색을 띤 이 용액을 chelation 시키기 위해 양이온 함량에 따른 chelation 비로 구연산( $C_6H_8O_7$ )을 첨가하고, 암모니아수( $NH_3OH$ )를 사용하여 pH7로 중화시켰다. 중화된 용액을 건조기에서  $250^\circ C$ , 4-5시간 동안 유지하면 발포가 일어나며 동시에 자연 발화하여 매우 낮은 밀도의 미세한 흑갈색의 분말이 얻어진다. 본 연구는 발화합성법과 고상반응법으로 제조한 초전도 원료분말을  $850-900^\circ C$ 와 0.5-10시간의 조건에서 반응시켜 온도와 시간에 따른 생성속도를 조사했으며,  $900^\circ C$ 에서 소결한 시료를 산소 열처리하여 전기·자기적특성을 알아보았다.

### 결과

제조된 원료분말이 초전도상으로 되는 생성속도를 X-ray 회절법을 통하여 계산한 결과 발화합성법이 고상반응법보다 빠른 것으로 나타났다. 전기저항 측정에서 각 시료는  $T_{C0}$ 가 88-91K로 나타났으며, 자화를 측정에서 발화합성분말로 제조한 시편이 고상반응분말로 제조한 시편보다 우수한 것으로 나타났다.

PIT법으로 제조된 Ag/Bi-2223 초전도선재내 Bi-2223 세라믹코어의 냉간변형  
Cold Deformation of Bi-2223 Ceramic Core in Ag/Bi-2223 Superconducting  
tape made by PIT Process

성균관대학교 금속공학과 이민형, 박현순  
한국원자력연구소 초전도팀 이희균, 홍계원

Ag/Bi-2223 초전도선재를 다심의 형태로 제조함에 있어 선재내 산화물코어들의 개별적인 특성에 대한 정보를 안다면 보다 향상된 물성을 갖는 선재를 제조할 수 있을 것이다. 본 실험에서는 다심선재내 각 세라믹코어의 특성파악에 기초적인 자료가 될 수 있도록 코어의 위치를 달리한 단심선재의 특성을 살펴보았다.

$\text{Bi}_{1.99}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_x$ 의 최종조성을 갖는 precursor 분말을 PIT(powder-in-tube)법으로 은 튜브에 충전시키고 스웨이징, 인발을 통해  $1\text{mm}$ 의 단심선재로 만들었다. 또한  $1\text{mm}$ 의 pure-Ag 선재를 만들었다. 단심선재 1개와 pure-Ag 선재 18개를 합하여 은 튜브에 넣었다. 이때 단심선재의 위치를 3가지로 달리 넣었다. 이들을 스웨이징 및 인발을 반복적으로 하여 최종  $1\text{mm}$ 의 단심으로 각각 제조하였다. 한편 19심을 갖는  $1\text{mm}$ 의 다심선재도 제조하였다. 이들 선재를 압연을 통하여 Tape형태로 만들었다. Bi-2223세라믹코어의 위치를 고정시키기 위하여 먼저 groove rolling을 13%의 압하비로 하였으며, 그후 약 10%의 reduction/pass로 최종 두께 약  $180\mu\text{m}$ 가 되도록 flat rolling을 하였다. 이때 각 세라믹코어의 위치를 8가지로 달리하여 압연을 하였다. 압연 두단계마다 단면을 관찰하여 Bi-2223세라믹코어의 변형양상을 관찰하였고, 세라믹코어의 면적률(fillfactor)을 Image Analyzer를 사용하여 각각 구하였다.

압연에 의한 두께의 감소와 폭증가의 정도는 tape전체보다는 세라믹코어의 변형이 더 큼을 알 수 있었다. 위치에 따른 세라믹코어의 변형정도는 두께방향으로 중앙부에 위치한 코어들이 표면의 측 볼과 인접한 위치에 있는 것들보다 더 크게 나타났다. 또한 폭방향으로도 역시 중앙부에 위치한 코어가 바깥부분에 위치한 코어보다 변형이 더 많이 되었다. 19심의 경우에도 tape의 변형보다도 코어들의 변형이 더 크게 나타났지만 각 코어들간의 차이는 위치를 달리한 단심선재들 보다는 적었다. 은과 세라믹코어간 면적률의 변화는 중심부에 위치한 코어가 가장 많이 감소하였으며, 둘레 인접한 부분과 바깥쪽부분은 상대적으로 면적률의 변화가 적었다. 19심의 경우 최종 압연후의 면적률은 약 22.4%이었으며, 위치를 달리한 단심선재들의 면적률을 19심의 형태로 적용하였을 경우 약 26.3%로 차이가 있었다. 위와 같이 위치에 따른 코어들의 차이는 각코어가 받는 응력상태가 서로 다르기 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 한편, 19심선재와 위치를 달리한 단심선재들간의 차이는 각 코어를 둘러싼 메질이 단심의 경우 은만으로 이루어져있고, 다심의 경우는 은과 세라믹코어의 복합체들로 이루어져있기 때문에 발생된다고 생각되어진다.

용융공정으로 제조한 YBaCuO 초전도체의 부상특성  
 Levitation Characteristics of YBaCuO Superconductors Fabricated by  
 Melt-Textured-Growth Process

성균관대학교 금속공학과      의이성, 박현순  
 한국원자력연구소 초전도팀      김찬중, 홍계원

초전도체의 부상특성을 이용하여 에너지저장용 플라이휠, 무접촉베어링, 자기부상열차 등의 응용에 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 용융공정으로 제조한 벌크형 YBCO 초전도체는 자기반발력이 크며 flux pinning effect에 의해 초전도체내에 상당량의 외부자력을 속박시킬 수 있다.

본 연구에서는 용융공정으로 제조한 YBCO 초전도체의 냉각방법, 결정방위, 두께변화에 의한 부상특성의 변화를 연구하였으며, 이 결과를 에너지저장용 플라이휠의 응용을 위한 기초로 삼고자 하였다.

영구자석을 초전도체위에서 접근/후퇴시킬 경우 거리에 따른 초전도체의 부상력곡선은 hysteresis 거동을 보인다. 무자력냉각시에는 초전도체와 영구자석간의 반발력이, 자력냉각시에는 인력이 증가하였다. 결정성장방위에 따라서는 ab-축으로 결정성장시킨 초전도체보다 c-축으로 결정성장시킨 초전도체가 부상특성이 우수함을 알 수 있었다. 초전도체의 두께변화에 의한 부상력을 Fig. 1에 나타내었다. 초전도체 두께 10mm에서 두께효과가 없는 일정한 힘을 나타내었다. 또한 YBCO 초전도체의 부상특성은 산소열처리시간에 크게 의존하여 적정시간의 산소열처리에 의해 부상특성을 향상시킬 수 있었다.

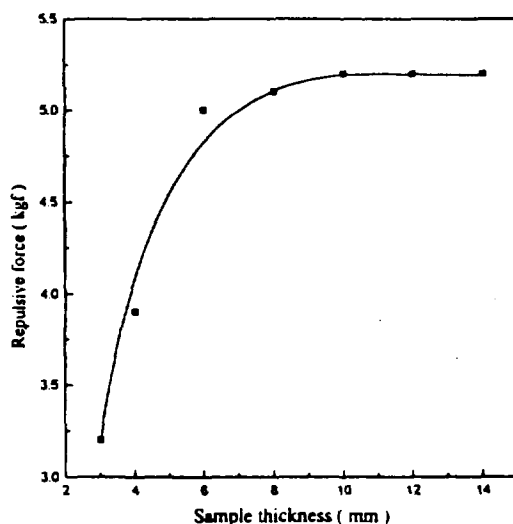


Fig. 1 Variation of the repulsive force as a function of thickness of superconductor.



초기 분말의 특성이 Ag/Bi-2223 초전도 선재의 임계 전류밀도와  
미세구조에 미치는 영향

(Properties of Precursor Powder Affecting the Critical Current Density and  
Microstructure of Ag/Bi-2223 Superconducting Tapes)

한국원자력연구소 : 김원주, 이희균, 이호진, 권선철, 홍계원

Bi 계 초전도 선재가 발견된 이후 높은 임계온도 ( $T_c$ ) 와 임계 전류 밀도 ( $J_c$ ) 를 갖는 선재에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이러한 고온초전도 산화물 선재는 고자장의 자석, 송전선, current lead, busbar 및 변압기, 초전도 한류기 등 매우 다양한 응용 분야를 갖고 있다. 초전도 선재가 이러한 분야에 실질적으로 응용되기 위해서는 높은  $J_c$ 를 갖는 장선재의 제조가 필요하다.

선재의  $J_c$ 에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서는 2223 상의 순도와 배향성 (texture), 2223 입자간의 연결성 (connectivity), 이차상의 양과 크기 등을 들 수 있는데 이러한 미세구조적인 인자들은 분말에서 열처리, 가공 공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들에 의해 복합적으로 영향받게 된다. 특히 공정 초기 단계의 초전도 분말의 조성, 순도 및 화학적 균일성, 분말의 충전 밀도, 입도 및 입도 분포 등은 Bi-2223 선재의 최종  $J_c$  특성을 좌우하는 결정적인 요소로 알려져 왔다. 본 연구에서는 은 튜브에 작업되기 전의 초기 분말의 조성, 입자 크기가 Ag/Bi-2223 초전도 선재의 미세구조와 상전이,  $J_c$  등에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 분말의 조성은 하소온도를 800-855℃로 조절하여 2223상과 이차상의 양을 변화시켰으며 분말의 입자 크기는 하소 분말을 planetary ball mill 을 이용하여 0-48 시간 동안 분쇄하여 조절하였다. 제조된 분말은 일반적인 powder in tube (PIT) 공정에 따라 제조하였으며 얻어진 최종 선재의 두께는 0.18 mm, 폭은 2 mm 였다. 이 선재를 5 cm 길이로 절단하여 840℃에서 200 시간까지 공기중에서 열처리하였다. 열처리 후 최종 초전도 선재의 전기적 성질은 초기 분말의 입자 크기에 의해 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며 분말의 분쇄에 의한 반응성의 증가에 의해 열처리시 2223 상으로의 상전이가 빠르게 일어났고 이차상의 크기와 분율이 감소된 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러나 과다한 분쇄는 분말의 비정질화를 유발하여 2223 상으로의 전이를 방해함으로써 선재의  $J_c$ 를 감소시키는 결과를 나타내었다. 초기 분말의 조성은 하소온도를 800℃ 와 820℃로 조절한 조건에서 비교적 높은  $J_c$ 를 얻을 수 있었으며 하소온도가 840℃ 및 855℃인 경우에는 2223 입자의 크기가 작고 입자들의 배향성 및 연결성이 좋지 않아 높은  $J_c$ 를 얻을 수 없었다.

발화합성법에 의한  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}-Ag$  고온 초전도 선재의 제조 및 특성  
 (Fabrication and properties of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}-Ag$  high- $T_c$  superconducting wires  
 by pyrophoric synthetic technique)

전북대학교 : 양석우, 신형식

한국원자력연구소 : 홍계원, 김찬중

초전도 송전, 전기저장 및 초전도 발전과 같은 에너지 관련산업에 고온 초전도체를 응용하려는 연구가 국가적인 차원에서 폭 넓게 추진되고 있다. 현 단계에서는 고온 초전도체를 선재화하는 어려움, 낮은 임계전류밀도 등의 해결해야 할 많은 문제점을 안고 있지만, bulk형 초전도체를 이용한 무접점 베어링과 전기저장용 fly wheel 장치 분야에서는 많은 연구가 진행되고 있다. 전기저장, 핵융합등과 같은 대규모 장치에서는 초전도 자석이 사용되며 초전도 자석을 가동하기 위해 구리나 황동으로 제작한 전류단자를 통해 초전도 자석에 전류를 공급한다. 이러한 금속재질의 단자들은 열전달이 빠를 뿐만 아니라 전류가 도선에 흐를 때, 전류단자에 전기저항이 발생하므로 이 곳을 통해 냉각계의 열이 외부로 방출된다. 이에 따른 냉매(액체헬륨) 사용비와 냉각기 가동비가 초전도 자석의 운용비에서 상당한 비중을 차지하기 때문에 열방출의 원인이 되는 전류단자의 재료선택이나 설계가 중요하다. 세라믹 고온 초전도체를 전류단자로 사용하면 저항발생에 따른 열손실이 거의 없으며 적은 단면적에 많은 전류를 흘리수 있다.

초전도 선재를 전류단자로 사용하기 위해서는 전기적, 자기적성질이 우수해야한다. 이러한 전자기적 특성을 향상시키기 위한 방법중의 하나로 균질하고 미세한 초전도 원료분말의 제조가 요구된다. 원료분말을 제조하는 방법으로 발화합성법, 냉동건조법, 고상반응법, 공침법 등이 있으며, 이중 발화합성법은 출발물질을 질산에 녹이는 화학적 혼합 방법으로 ball milling의 기계적방법으로 출발물질을 혼합하는 고상반응법보다 초전도 원료분말이 균일하고 미세하다. 또한 발화합성법은 공정도 간단하고 대량생산도 용이하며, 균일하고 미세한 분말의 특성으로 초전도상으로 전환이 빠른 장점을 갖고 있다. 본 연구는 발화합성법과 고상반응법으로 초전도 원료분말을 제조한 후 유기 binder를 사용하여 plastic extrusion 방법으로  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}-Ag$  고온 초전도 선재를 제조하였다. 제조된 시편은 TGA, SEM,  $T_c$  및  $J_c$ 를 통하여 분석하였다.

Prepared by Melt Infiltration Process)

한국과학기술원 : 지열안, 강석중

한국원자력연구소 : 김찬중, 홍계원

## I. 서 론

지금까지 123 초전도체의 물성을 실제로 응용이 가능한 수준까지 향상시키기 위한 많은 연구가 있어 왔다. 그중에서 Bulk 초전도체를 제조하는 방법으로는 slow cooling이나 undercooling 등을 포함하는 melt processing으로 총칭되는 방법이 가장 효과적인 것으로 알려졌다. 이 melt processing으로 제조한 초전도체는 응용이 가능한 수준의 높은 임계전류밀도를 가지지만 제조공정에 소요되는 시간이 너무 길고 wire fabrication에 직접 적용이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 하지만 본 연구에서 사용한 melt infiltration process는 저온에서 melt를 형성하여 등은 열처리를 통해 123를 합성하므로 상대적으로 짧은 시간에 반응을 완료할수 있으며 wire fabrication에 적용이 용이하다. 그러나 이 방법은 공정 변수가 그 미세조직에 미치는 영향 등이 제대로 밝혀져 있지 않으므로 향상된 물성을 얻기 위해서는 그 상호관계에 대한 연구가 선행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 211 입자크기와 액상조성 등이 123의 미세조직, 특히 211의 분포에 어떤 영향을 미치는지를 고찰하였다.

## II. 실험 방법

Melt infiltration process로 123를 합성하기 위해 211 분말과 액상분말을 따로 제조하였다. 211 분말은 고상반응법을 통해 합성하였다. 하소한 직후에 입자는  $3\text{--}5\mu\text{m}$ 의 크기를 가지며 입자크기의 영향을 보기 위해 이 분말을  $1\mu\text{m}$ 와 submicron의 크기로 분쇄하였다. 이 분말을 압축성형한 후 소결하여 기공들이 매우 큰 소결체를 만들었다. 열처리시에 액상은 이 기공을 통하여 infiltration 되어 211과 반응하게 된다. 액상분말 역시 고상합성법을 통해 합성하였으며 액상 조성의 영향을 보기 위해 Ba:Cu의 비율을 3:4.5, 3:4.9, 3:5, 3:5.15의 4가지로 다르게 하였다. 여기서 3:5는 211과 반응하여 123를 만드는 stoichiometric 조성이고 3:4.9와 3:4.5는 Ba이 많은 조성이며 3:5.15는 Cu가 많은 조성이다. 이 액상분말로 211 소결체를 둘러싸서 액상만이 녹는 온도에서 열처리하면 액상이 211 소결체 내부로 infiltration되면서 123 상을 형성한다. 이렇게 제조된 123의 미세조직을 통해 211의 분포가 어떻게 달라지는지를 관찰하였다.

## III. 실험 결과

다음 표는 각 공정변수와 211 분포와의 관계를 요약한 것이다. 211 분말의 크기는 large, medium, small로 표시하였으며 이는 각각 as-calcined 분말과 attrition milling을 통하여 얻은  $1\mu\text{m}$ , submicron 크기의 분말을 사용하였음을 의미한다. 또 4.5, 4.9, 5.0, 5.15는 각각 액상분말의 조성을 의미하며 L, P, R은 211의 분포가 선형분포(Linear), 면형분포(Planar), pattern없이 random(R)하게 분포함을 표시한 것이다.

	4.5	4.9	5.0	5.15
large	R	R	R	R
medium	L	P	P	P
small	P	L	L	LP

이 결과는 211의 크기가 작아질수록 선형 pattern이 주로 나타남을 의미하며 이는 211이 deficient한 123계에서 선형 pattern이 나타나는 사실과 일치하는 결과이다. 또한 액상조성이 Ba-rich 쪽으로 갈수록 선형 pattern이 나타나는 경향이 있는데 이 경향은 small-4.5의 경우엔 어긋나는 결과를 보인다. 이는 액상조성 자체의 영향보다 액상조성 변화로 인한 점도변화 등의 간접적인 영향이 더 강해서 일어난 현상으로 판단된다. 이러한 pattern의 형태변화와 형성 여부는 초전도체의 물성에 영향을 줄수 있으므로 공정 변수와의 관계를 밝히고 이의 형성을 조절하는 일이 필수적이다.

Ag/Bi-2223 선재에 있어 Bi-2223 코어에 대한 pressing 의 효과  
( The effect of pressing for Bi-2223 core in Ag/Bi-2223 tape )

성균관 대학교 이만형 박원순  
한국원자력연구소 이희균 홍계원

### 시론

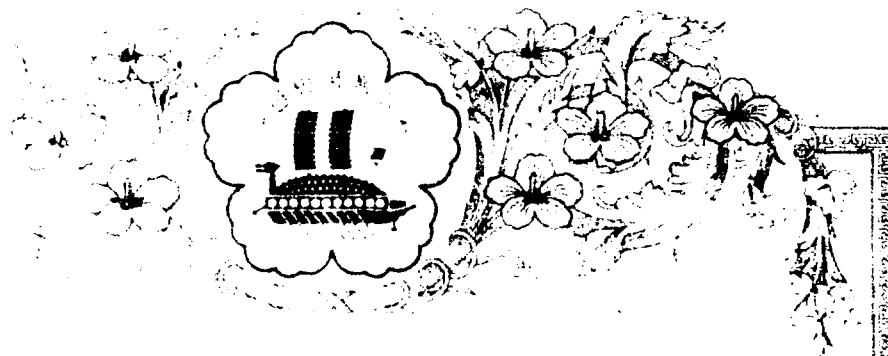
Bi 계 고온초전도체는 은(Ag)을 피복한  $\text{Bi}_2(\text{Pb})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  의 선재(tape)형태로 제조되며 power-cable, magnet, generator, motor 등에 응용이 가능하다. 이러한 선재는 높은 임계전류밀도( $J_c$ )를 필요로 하며 이를 향상시키고자 많은 연구가 수행되고 있다. Uniaxial-Pressing 은 선재의  $J_c$ 를 높일 수 있는 실험실적인 방법의 하나로 채택되고 있으며, 본 연구에서는 선재 내 초전도코어가 Pressing을 하는 동안 그리고 Press-Sintered 후에는 어떻게 거동하는가에 대해 미세구조관찰과  $J_c$  측정을 통하여 살펴보고자 하였다.

### 실험방법

$\text{Bi}_{1.89}\text{Pb}_{0.41}\text{Sr}_{2.03}\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{3.03}\text{O}_x$  의 precursor 분말을 고상반응법으로 제조하였으며 이를 CIP(cold isostatic pressing)을 통해 봉재(rod)형태로 만든 후 은(Ag) 튜브에 장입하였다. 인발과 압연을 하여 tape 형태로 선재화한 후 짧게 잘라 840 °C 공기 중에서 50 시간 동안 1차열처리를 하였다. 열처리된 시편들을 1 GPa의 압력으로 압력유지시간을 달리하여 pressing 하였으며, 이를 바탕으로 1 GPa보다 낮은 여러 단계의 압력에 대하여 압력유지시간 60 sec.로 각각 pressing 을 하였다. 이때 Oleic Acid 를 lubricant 로 사용하였고, 시편전체에 균일한 압력이 가해지도록 주의 하였다. Pressing 된 시편을 840 °C 공기 중에서 50 시간 동안 2차열처리를 하였다. 1차열처리후, pressing 후, 그리고 2차열처리후의 각 시편들에 대해 임계전류( $I_c$ )를 측정하였고, X 선회절분석과 광학현미경(OM), 주사전자현미경(SEM)을 통해 미세구조를 관찰하였다.

### 실험결과

1 GPa로 pressing 을 하였을 때 선재의 변형은 수초 내의 짧은시간에 일어났다. 따라서 Pressing 도중 코어(core)의 변형양상을 관찰하기가 어렵기 때문에 1 GPa보다 낮은 압력의 여러단계로 나누어 pressing 을 한 후의 거동을 살펴보았다. 1차열처리 후 균일한  $I_c$  값을 가지는 시편들에 대해 pressing 압력이 증가함에 따라 폭변형률과 두께변형률은 비선형적으로 증가하였으며, 반면 임계전류( $I_c$ )값은 비선형적으로 감소하여 0 에 이르는 것을 확인할 수 있었다. 2차열처리를 한 후의  $I_c$  값은 pressing 을 하지 않은 경우 약 30 % 증가하였고, 이를 기준으로 pressing 된 압력에 따라  $I_c$  값이 열처리 전보다 감소하는 단계, 회복되는 단계, 그리고 증가하는 단계의 세가지로 구분되었다. 이와 같은 결과는 시편에 가해지는 압력이 증가함에 따라 초전도전류가 흘러가는데 방해가 되는 결함이 증가되며, 열처리를 통하여 이러한 결함이 치유될 수 있으며 이는 가해지는 압력에 의존한다고 생각되어진다.



## 특 허 증

특 허 제 0 6 3 3 3 5 호

출원 번호 제 91-004383 호

출원공고번호 제 93-002443 호

출원공고 일 1993년 03월 30일

등록 일 1993년 07월 06일

발명의 명칭 화학증착법에 의한 Y1BA2CU3O7-Y 고온초전도체박막의 제조장치

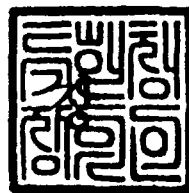
특 허 권 자 재단법인한국원자력연구소  
대전직할시유성구덕진동150번지

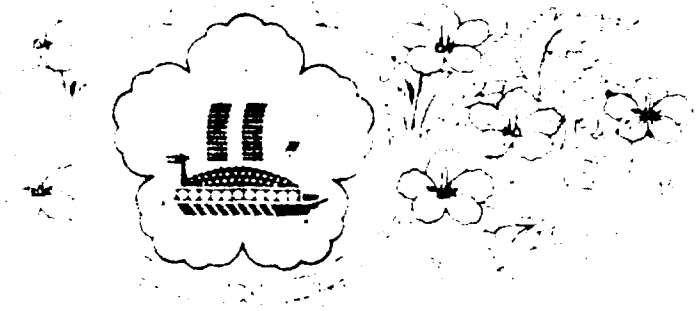
발 명 자 등록 사항란에 기재

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에  
등록되었음을 증명함.

1993년 07월 06일

특 허 청





## 특 허 증

특 허 제 0 6 9 4 7 9 호

출원 번호 제 91-004468 호

출원공고번호 제 93-009546 호

출원공고 일 1993년 10월 06일

등록 일 1994년 01월 05일

발명의 명칭 준용용법으로제조한고자력고온초전도체와그제조방법

특 허 권 자 재단법인한국원자력연구소

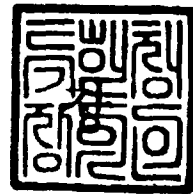
대전직할시유성구덕진동150번지

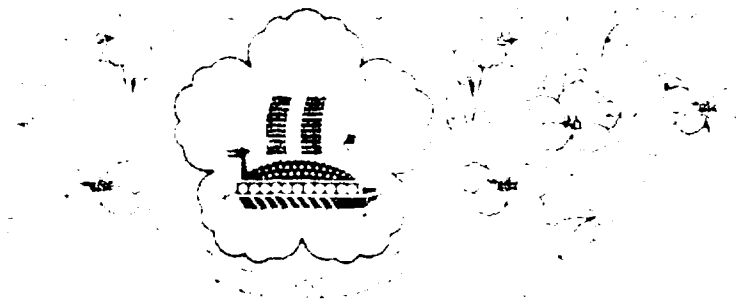
발 명 자 등록 사항란에 기재

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에  
등록되었음을 증명함.

1994년 01월 05일

특 허 청





## 특 허 증

특 허 제 0 6 9 4 7 8 호

출원 번호 제 91-004469 호

출원공고번호 제 93-009527 호

출원공고 일 1993년 10월 06일

등록 일 1994년 01월 05일

발명의 명칭 고온초전도체불이용한무접촉배어링및축회전구동장치

특 허 권 자 재단법인한국원자력연구소  
대전직할시유성구덕진동150번지

발 명 자 등록 사항란에 기재

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에  
등록되었음을 증명함.

1994년 01월 05일

특 허 청





## 특 허 증

특 허 제 0 7 6 7 6 5 호

출원 번호 제 92-005654 호

출원공고번호 제 94-005010 호

출원공고 일 1994년 06월 09일

등 록 일 1994년 08월 29일

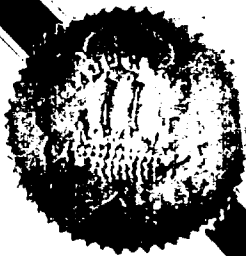
발명의 명칭 열적-기계적공정을이용하고온초전도선재의가공방법

특 허 권 자 재단법인한국원자력연구소  
대전직할시유성구덕진동150번지

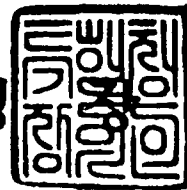
발 명 자 등록 사항란에 기재

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에  
등록되었음을 증명함.

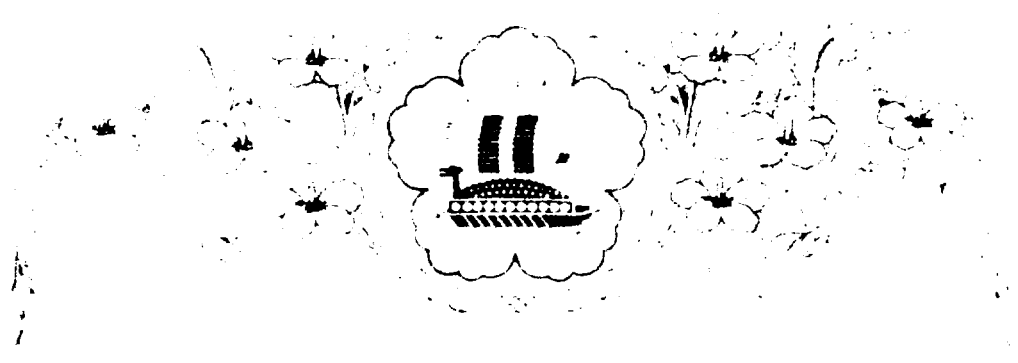
1994년 08월 29일



특 허 청







## 특 허 증

특 허 제 091422호

출원 번호 제 92-005522 호  
출원공고번호 제 95-008862 호  
출원공고 일 1995년 08월 08일  
등 록 일 1995년 11월 08일

발명의 명칭 금속키레이트화합물을사용한화학증착법을이용한YBA2CU  
307-X( $X=0-0.5$ ) 초전도체의합성방법

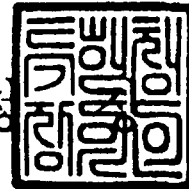
특 허 권 자 재단법인한국원자력연구소  
대전직할시유성구덕진동150번지

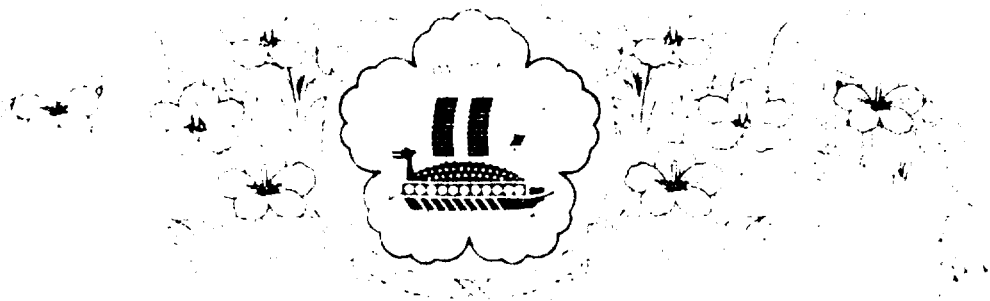
발 명 자 등록 사항란에 기재

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에  
등록되었음을 증명함.

1995년 11월 08일

특 허 증





## 특 허 증

특 허 제 096231 호

출원 번호 제 93-007564 호

출원공고번호 제 95-014349 호

출원공고 일 1995년 11월 25일

등록 일 1996년 02월 27일

발명의 명칭      파우더-인-튜브방법에서초기분말충진압력을이용하고온초전  
                         도선재의제조방법

특 허 권 자      한국원자력연구소  
                         대전직할시유성구덕진동150번지

발 명 자      등록 사항란에 기재

위의 발명은 특허법에 의하여 특허등록원부에  
등록되었음을 증명함.

1996년 02월 27일



특 허 청



The  
United  
States  
of  
America



## The Commissioner of Patents and Trademarks

Has received an application for a patent  
for a new and useful invention. The title  
and description of the invention are en-  
closed. The requirements of law have  
been complied with, and it has been de-  
termined that a patent on the invention  
shall be granted under the law.

Therefore, this

## United States Patent

Grants to the person or persons having  
title to this patent the right to exclude  
others from making, using or selling the  
invention throughout the United States  
of America for the term of seventeen  
years from the date of this patent, sub-  
ject to the payment of maintenance fees  
as provided by law.

Bruce Lehman

Commissioner of Patents and Trademarks

Kenneth J. Gager

Attent

## United States Patent [19]

Lee et al.

[11] Patent Number: 5,429,791

[45] Date of Patent: Jul. 4, 1995

[54] SILVER-HIGH TEMPERATURE  
SUPERCONDUCTOR COMPOSITE  
MATERIAL MANUFACTURED BASED ON  
POWDER METHOD, AND  
MANUFACTURING METHOD THEREFOR

[75] Inventors: Hae-Gyun Lee; Seon-Chil Kwon;  
Dong-Yeon Wee; Gye-Won Hong, all  
of Daejeon-si, Rep. of Korea

[73] Assignee: Korea Atomic Energy Research  
Institute, Daejeon-si; Korea Electric  
Power Corporation, Seoul, both of  
Rep. of Korea

[21] Appl. No.: 364,332

[22] Filed: Jan. 23, 1994

[30] Foreign Application Priority Data  
Apr. 25, 1994 [KR] Rep. of Korea 94-8703

[51] Int. Cl.<sup>6</sup> B22F 3/24

[52] U.S. Cl. 505/433; 419/3;  
419/5; 419/8; 419/10; 419/19; 419/21; 419/22;  
419/28; 419/38; 419/29

[58] Field of Search 419/4, 3, 5, 8, 10,  
419/19, 21, 22, 28, 29, 38; 505/1, 231, 232

[56] References Cited

### U.S. PATENT DOCUMENTS

4,994,218 6/1986 Dubois et al. 419/4  
4,929,596 5/1990 Meyer et al. 505/1  
4,980,340 12/1990 Anderson et al. 505/1  
5,145,833 9/1992 Takashita et al. 505/1  
5,204,315 4/1993 Ito et al. 505/1

5,347,085 9/1994 Kikuchi et al. 505/231  
5,374,612 12/1994 Ito et al. 505/232

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

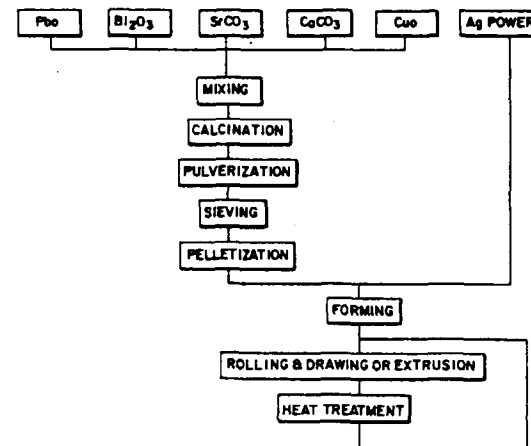
0157572 6/1989 Japan H01R 4/68  
03265523 2/1992 Japan C01G 29/00  
04224114 12/1992 Japan C01G 29/00  
04292805 3/1993 Japan H01B 12/10  
05167108 10/1993 Japan H01L 39/04

Primary Examiner—Donald P. Walsh  
Assistant Examiner—John N. Greaves  
Attorney, Agent, or Firm—Armstrong, Westerman,  
Hattori, McLeland & Naughton

### [57] ABSTRACT

An article and method of manufacture of a (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor comprising calcinating powders of superconductor precursors of PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> or SrO, CaCO<sub>3</sub> or CaO in air to obtain a 2223 superconductor lump and second phases; crushing the lump into powder; molding the powder into a superconductor body; disposing the body within silver powder to form a composite; molding the composite; heat treating the composite to increase the bond strength of the silver powder; and working the composite into a useable shape by rolling and drawing while applying intermediate and final heat treatments to obtain a final product.

2 Claims, 2 Drawing Sheets



# 서 지 정 보 양 식

<b>수행기관보고서번호</b>	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/RR-1709/96			
<b>제목 / 부제</b>			
초전도재료 응용기술 개발			
<b>연구책임자 및 부서명</b>		홍 계 원 (기반 연구 그룹)	
<b>연구자 및 부서명</b>		김찬중, 이회균, 이호진, 김기백, 권선칠, 원동연, 장건익 김우곤, 박순동, 박해웅, 유재근, 김원주, 지영아, 양석우, 이민형, 이동만 이이성, 김종진, 최효상, 추 용, 김연수, 임대호	
<b>출 판 지</b>	대전	<b>발행기관</b>	한국원자력연구소
<b>발행년</b>	1997. 9.	<b>크 기</b>	26 Cm.
<b>페 이 지</b>	629p.	<b>도 표</b>	있음( o ), 없음( )
<b>참고사항</b>		증장기 과제 최종보고서	
<b>비밀여부</b>	공개( o ), 대외비( ), 급비밀	<b>보고서종류</b>	최종보고서
<b>연구위탁기관</b>		<b>계약 번호</b>	
<b>초록 (15-20줄내외)</b> <p>산화물계 초전도재료 전력분야 응용기술을 위한 벌크형 초전도 재료의 제조 및 응용기술, 전력기기용 초전도 선재 가공 및 응용기술 그리고 응용을 위한 저온 조 해석 및 설계기술 등에 관하여 연구하였다 YBaCuO 계 초전도체의 초기 분말제조 조건을 조절하여 우수한 자기적 특성을 보이는 벌크형 초전도체를 제조하였으며 이를 이용하여 플라이휠 에너지 저장장치를 설계하였으며, 초전도체의 부상특성을 측정하기 위한 자기부상력 측정장치를 제작하였다. 초전도 선재의 안정성 및 재현성을 향상시키기 위하여 초기분말 합성방법, 선재의 기계적 가공 공정, 열처리 조건 및 가공공정 해석연구를 수행하였다. 기계적 분쇄에 의한 초미립 분말의 제조, 초기분말의 상조성 조절, emulsion 방법 등에 의하여 반응성이 좋은 초기분말을 제조할 수 있었으며 CIP 충전법을 이용하여 단면형상이 양호하며 임계전류밀도가 20,000 A/cm<sup>2</sup> 인 선재를 제조하였다. 압연 및 사각단면 가공법 등을 사용하여 1미터 길이에서 10,000 A/cm<sup>2</sup> 급의 임계전류밀도를 보이는 다심선재를 제조하였다. 초전도 선재의 접합 시험결과 50% 정도의 접합후 전류밀도를 보였다. 선재의 응용에 사용될 저온조 개발을 위한 예비연구로서 저온조의 열해석 및 저온조의 예비설계를 수행하였다.</p>			
<b>주제명키워드 (10단어내외)</b>		산화물 고온초전도체, 초전도 선재, 초전도 자석, 저온조, YBCO, BSCCO, 분말, 에너지 저장 장치	

## BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1709/96			
Title / Subtitle Development of superconductor application technology			
Project Manager and Department		G. W. Hong (Basic Research Group)	
Researcher and Department		C. J. Kim, H. G. Lee, H. J. Lee, K. B. Kim, D. Y. Won, K. I. Jang, S. C. Kwon, W. J. Kim, Y. A. Ji, S. W. Yang W.K. Kim, S. D. Park, M. H. Lee, D. M. Lee, H. W. Park, J. K. Yu, I. S. Lee J. J. Kim, H. S. Choi, Y. Chu, Y. S. Kim, D. H. Kim	
Pub. Place	Taejon	Publisher	KAERI
Page	629p.	Ill. & Tab.	Yes( o ), No ( )
Pub. Date	1997. 9.		
Note	Final report		
Classified	Open( o ), Restricted( ), ___ Class Document	Report Type	Research report
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)			
<p>Fabrication of high T<sub>c</sub> bulk superconductor and its application, fabrication of superconducting wire for electric power device and analysis for cryogenic system were carried out for developing superconductor application technologies for electric power system. High quality YBaCuO bulk superconductor was fabricated by controlling initial powder preparation process and prototype flywheel energy storage device was designed basically. The superconducting levitation force measuring device was made to examine the property of prepared superconductor specimen. Systematic studies on the method of starting powder preparation, mechanical fabrication process, heat treatment condition and analysis of plastic deformation were carried out to increase the stability and reproducibility of superconducting wire. A starting powder with good reactivity and fine particle size was obtained by mechanical grinding, control of phase assemblage, and emulsion drying method. Ag/BSCCO tape with good cross sectional shape and J<sub>c</sub> of 20,000 A/cm<sup>2</sup> was fabricated by applying CIP packing procedure. Multifilamentary wire with J<sub>c</sub> of 10,000 A/cm<sup>2</sup> was fabricated by rolling method using square billet as starting shape. The joining of the multifilamentary wire was done by etching and pressing process and showed 50% of joining efficiency. Analysis on the heat loss in cryostat for high T<sub>c</sub> superconducting device was carried out for optimum design of the future cryogenic system.</p>			
Subject Keywords (About 10 words)	oxide superconductor, superconducting wire, superconducting magnet, cryostat, YBCO, BSCCO, powder, PIT method, flywheel, energy storage device		

초전도재료 응용기술 개발

---

1997年 9月 1日 印刷

1997年 9月 5日 發行

發行人 金 聖 年

發行處 韓國原子力研究所

大田廣域市 儒城區 德津洞 150

---

印刷所 大田. 忠南 印刷工業協同組合

믿는마음 지킨약속 다져지는 신뢰사회

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.