

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C01G 3/00
C04B 35/00
H01B 12/00

(45) 공고일자 1996년01월08일
(11) 공고번호 특1996-0000500

(21) 출원번호	특1992-0021432	(65) 공개번호	특1994-0011363
(22) 출원일자	1992년11월14일	(43) 공개일자	1994년06월21일
(71) 출원인	한국과학기술원 천성순 대전광역시 유성구 구성동 373-1번지		

(72) 발명자 서정훈
대전광역시 서구 삼천동 가람아파트 6동 1303호
지영아
서울특별시 은평구 대조동 28-7
강석중
대전광역시 유성구 도룡동 383-2 한국과학기술원 교수아파트 1동 204호
윤덕용
서울특별시 강남구 청담동 효성빌라 33-203호

(74) 대리인 김성택, 주성민

심사관 : 임창수 (책자공보 제4277호)

(54) YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체의 개선된 제조 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체의 개선된 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 높은 임계 전류 밀도를 나타내는 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 설명하자면, 등은 포징 반응법에 의하여 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체를 선재로 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

높은 임계 온도를 갖는 산화물 초전도체의 발견 이후 이 분야에서 유래없는 많은 연구가 이루어져 왔으나, 초기의 기대와는 달리 응용면에서는 큰 발전이 없었다. 그 이유는 산화물 초전도체가 낮은 임계 전류밀도를 갖고, 특히 자장 내에서는 그 값이 크게 감소하기 때문이다. 특히 다결정

YBa₂Cu₃O_{7-x} (이하, " 123 " 이라 부름) 초전도 재료는 단결정이나 에피택시 박막(Jc~10⁶ A/cm²)과는 달리 약 10² A/cm² 정도의 낮은 임계 전류 밀도를 갖는데, 이는 전기 전도도의 이방성, 입계(粒界)에 존재하는 제2상 또는 불순물, 낮은 소결 밀도, 미세 균열 및 응력 구역 등의 존재에 기인하는 것으로 알려져 왔다(참고 : J. W. Ekin, Adv. Ceram. Mat., 2[3B], p586(1987) ; S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, and R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B, 37, p7580(1988)).

그러나, 디모스(Dimos)등은 123 이결정(bicrystal)의 이방각이 증가함에 따라 입내 임계 전류 밀도에 대한 임계 임계 전류 밀도의 비가 급격히 감소하는 현상을 발견하였다[참고 : P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C. C. Tsuei, J. Chi, M. M. Oprysko, and M. Scheuermann, Phys. Rev. Lett., 60, p1653(1988) ; D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues, Phys. Rev. Lett., 61, p219(1988) ; J. Mannhart, P. Chaudhari, D. Dimos, C. C. Tsuei, and T. R. McGuire, Phys. Rev. Lett., 61, p2476(1988) 및 D. R. Clarke, T. M. Shaw, and D. Dimos, J. Am. Ceram. Soc., 72[7], p1103(1989)]. 이러한 발견의 결과로써, 다결정 산화물 초전도 물질의 낮은 임계 전류 밀도는 주로 입계의 고유 특성에 기인하는 것이며, 입계에 존재하는 제2상, 미세 균열, 낮은 소결 밀도 등의 외적 요인은 부수적인 영향을 미치는데 불과하다는 사실이 밝혀졌다.

이와 같이, 다결정 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체의 임계 전류 밀도를 향상시키기 위해서는 123 입자들을 한 방향으로 배열시켜 입계 문제를 최소화하는 것이 중요하다. 다결정 123에서는 저각 입계(low angle

grain boundary)만이 많은 양의 전류를 흘려보낼 수 있으며, 입계중 저각 입계가 차지하는 면적에 의해 임계 전류 밀도가 결정된다. 실제로, 진[참고 : S. Jin, T. H. Yiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, and R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B, 37,p7850(1988)], 무라카미[참고 : M. Murakami, M. Morita, K. Miyamoto, and H. Hamada, Jpn. J. Appl. Phys., 28[3], L399(1989) ; M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 28[7], p1189(1989) ; M. Murakami, H. Fujimoto, T. Oyama, S. Gotoh, Y. Shiohara, N. Koshizuka, and S. Tanaka, High Tc Information Service, Vol 3, No. 5(1990)], 살라마[참고 : K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, Appl. Phys, Lett., 54[23], 2352(1989)]등은 전류가 흐르는 방향으로 저각 입계만이 늘어남을 한 방향으로 배열함으로써 10^4 A/cm² 이상의 높은 임계 전류 밀도를 나타내는 초전도체를 얻었다고 보고하고 있다.

이들이 사용한 방법은 미리 제작한 소결체를 123 포정 온도 이상의 고온으로 가열, 용융한 후 서냉하는 것으로서, 입계 문제를 극복할 수 있는 거의 유일한 방법으로 알려져 있다. 그러나, 이 방법은 1000℃ 이상의 고온과 너무 긴 시간을 필요로 한다. 또한, 선재로 제조하고자 할 경우 연속적인 공정이 어려워서 단결정 성장에서와 같이 작은 길이의 배향된 입자를 얻는데서도 장시간이 소요되어 실용성이 희박하다는 단점을 지니고 있다.

리(S. Y. Lee)등의 문헌["Microstructure of YBa₂Cu₃O_x Superconductor Synthesized with Y₂BaCuO₅, BaCuO₂ and CuO," Jap. J. Appl. Phys., 제30(1)권, 제43페이지(1991)]에는 Y₂BaCuO₅, BaCuO₂ 및 CuO분말을 몰비로 1 : 3 : 2가 되게 혼합하고 고온에서 열처리하여 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 벌크를 제조하는 방법이 기재되어 있으나, 이 방법 역시 1000℃ 이상의 고온과 80시간 가량의 긴 시간을 필요로 한다.

보스(K. Bose)등의 문헌["A Simple method for the preparation of YBa₂Cu₃O_x Superconducting Wires and Tapes Using Common Polymers," Jap. J. Appl. Phys., 제30[5A]권 제L823페이지(1991)]에는 YBa₂Cu₃O_{7-x} 분말에 중합체를 혼합하여 와이어 및 테이프 모양으로 압출하고 열처리하여 긴 초전도체 선재를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법에 따르면, 123 선재를 비교적 저온에서 단시간에 연속적으로 제조할 수 있지만, 얻어진 선재가 10₂ A/cm² 정도의 낮은 임계 전류 밀도를 가지므로 실제 응용면에서 어려움이 있다.

본 발명자들은 위와 같은 선행 기술의 단점을 해결하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명의 등온포정 반응법을 개발하기에 이르렀다.

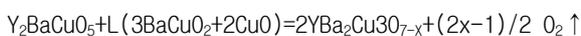
본 발명의 방법에 의하면, 종래의 용융법에 비하여 낮은 온도에서 단시간의 열처리를 함으로써 임계 전류 밀도가 높은 초전도체를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 비교적 저온에서 단시간 내에 연속적으로 초전도체를 선재로 제조할 수 있다.

본 발명의 발명은, Y : Ba : Cu의 비가 2 : 1 : 1인 소결체(이하, "211 소결체"라 부름)를 액상 형성 분말로 둘러싸여 압분자를 만들고, 이를 123의 포정 반응 온도 이하의 온도에서 등온 열처리하는 것으로 이루어진다.

상기 211소결체는 Y : Ba : Cu의 몰비가 2 : 1 : 1이 되도록 정량하여 혼합한 후 900 내지 950℃의 온도에서, 20내지 25시간 동안 하소시켜 Y₂BaCuO₅ 분말을 합성하고, 이 분말을 냉간 가압 성형한 후 1000 내지 1100℃의 온도에서 10 내지 20시간 동안 공기 중에서 소결시킴으로써 제조된다.

상기 액상 분말은 Ba : Cu의 몰비가 3 : 5가 되도록 정량하여 혼합한 후 850 내지 900℃의 온도에서 25 내지 30 시간 동안 하소시킴으로써 제조된다.

상기 열처리하는 산소 분위기하, 800 내지 1000℃의 온도에서 15 내지 50시간, 바람직하게는 20시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 초전도체를 선재로 제조하는 경우에는 디스크로 제조할 때의 온도보다 10℃ 이상 더 높은 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 디스크로 제조할 경우, 열처리하는 산소 분위기하에 945℃에서 20시간 동안 수행하거나, 또는 945℃에서 6시간 수행한 다음, 이어서 965℃로 온도를 상승시켜 수행할 수도 있다. 이 등온 포정 반응의 반응식은 다음과 같이 나타내어진다.



본 발명의 등온 포정 반응에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체의 합성 방법은 123의 포정 온도보다 낮은 온도에서, 미리 제작된 211 소결체 내부로 액상을 침투시키는 방법으로서 다음과 같은 장점을 지니고 있다 :

첫째로, 비교적 저온에서 단시간 안에 공정이 완료되며 연속 공정이 가능하다.

둘째로, 액상이 관여하므로 치밀한 123 상을 얻을 수 있다.

셋째로, 211 소결체 외부로부터 액상이 공급되므로 시편 내부를 향해 입자가 배열된 조직을 얻을 수 있다.

넷째로, 123 입자 내에 211 입자가 분산되어 있으므로 211 입자에 의한 피닝(pinnig) 효과를 기대할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 기술하지만, 이들 실시예는 예시적인 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1]

실시에 1에서는 등은 포정 반응법의 가능성 여부를 판단하기 위하여 먼저 디스크 모양의 시편을 만들어 모델 실험을 하였으며, 이를 토대로 실시예 2에서는 짧은 선재를 제작하여 임계 전류 밀도를 측정하였다.

Y : Ba : Cu의 비가 0 : 3 : 5가 되도록 정량하여 혼합한 후 870℃에서 26시간 동안 하소하여 액상 형성 분말($3BaCuO_2+2CuO$)을 합성하였다.

이와는 별도로, Y : Ba : Cu의 비가 2 : 1 : 10이 되도록 정량하여 혼합한 후 925℃에서 23시간 동안 하소하여 Y_2BaCuO_5 분말을 합성하였다. 이어서, Y_2BaCuO_5 분말을 냉간 가압 성형한 후 1050℃의 공기 중에서 15시간 동안 소결하였다.

이어서, Y_2BaCuO_5 소결체를 액상 형성 분말 ($3BaCuO_2+2CuO$)로 둘러싸고 압분체로 만든 후, 산소 분위기에서 20시간 동안 다음 표 1에 나타낸 바와 같이 상이한 열처리 온도 및 시간으로 열처리를 수행하였다.

다음 표 1에는 열처리 조건이 상이한 5개의 시편을 나타내었다.

[표 1]

시편 번호	945℃	965℃	분위기
1	20시간	0시간	O_2
2	0시간	20시간	O_2
3	40분	19시간 20분	O_2
4	2시간	18시간	O_2
5	6시간	14시간	O_2

상기 5개의 시편을 관찰한 결과, 모든 시편에 대해서 123 상의 밀도가 향상되었으며, 123 입자 내에 211상이 미세하게 분산되어 있음을 볼 수 있었다. 이 중에서 입자가 잘 배열된 조직을 갖는 시편은 1번과 5번 시편이었다. 2번 시편은 열처리 온도가 높아 무질서하게 배열된 입자들이 관찰되며, 3번 및 4번 시편 역시 945℃에서 열처리하는 시간이 짧아 입자들이 무질서하게 배열되어 있다.

[실시예 2]

실시에 1의 디스크 모양의 시편에서 얻은 결과를 토대로 짧은 와이어 모양의 시편을 제작하였다. 와이어에서는 실시예 1의 1번과 같은 조직을 얻기 위해서 디스크보다 10℃ 이상 더 높은 온도를 필요로 하였다. 이렇게 제조한 123 초전도체의 임계 전류 밀도를 측정한 결과 $1200A/cm^2$ 의 값을 얻었다. 이 값은 기존의 소결법으로 얻을 수 있는 임계 전류 밀도인 $\sim 100A/cm^2$ 보다 10배 가량 증가한 값이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

Y : Ba : Cu의 비가 2 : 1 : 1인 서결체를 액상 형성 분말로 둘러싸여 압분체를 만들고 이를 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 포정 반응 온도 이하의 온도에서 등은 열처리하는 것을 특징으로 하는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응이 산소 분위기 하에서 수행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응이 800 내지 1000℃의 온도에서 15 내지 50시간 동안 수행되는 방법.