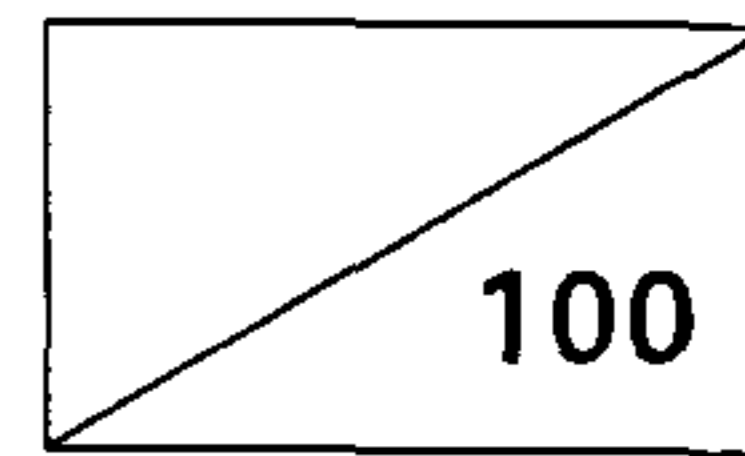


최종보고서

GOVP1199707745



고온초전도 기술개발

Development of High- T_c
Superconductivity Technology

TI-1223상 고온초전도선재 개발연구

Research and Development of High- T_c
Superconducting TI-1223 Wires

연구기관
재단법인 한국전기연구소

과학기술처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “고온초전도 기술 개발” 과제의 세부과제 “TI-1223상 고온 초전도 선재 개발 연구”의 지난 3년 5개월(1993. 12. 1. ~ 1997. 4. 30.)간의 연구 보고서로 제출합니다.

1997. 4. 30.

주관연구기관명 : 한국표준과학연구원

총괄연구책임자 : 박 종 철

세부연구기관명 : 한국전기연구소

세부연구책임자 : 정 대 영

연구원 : 김 형 식 김 병 결

손 명 환 한 세 원

김 봉 서 소 진 중

김 성 래 정 상 호

김 희 권 김 형 국

손 영 국 김 영 철

김 형 욱 김 봉 준

요 약 문

I. 제 목

Tl-1223상 고온초전도선재 개발 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

송전케이블 및 자기공명영상기(MRI), (초)고자장발생 자석, 에너지저장장치(SMES) 등의 시스템에 고온초전도체를 응용하고자 이들 대규모 전력응용 시스템을 고온초전도화하는데 있어서 필수적인 기본소재인 77 K와 고자장 하에서 $10^{4\sim5}$ A/cm²의 임계전류밀도(J_c)를 갖는 Tl-1223상 고온초전도선재를 개발하고자 하였다.

본 연구를 성공적으로 수행하여 개발할 우수한 특성을 갖는 고온초전도 선재는 기존 대규모전력기기들을 고효율화 및 소형화, 경량화, 단순화, compact화, 경제성 향상, 범용화할 수 있어 전기에너지의 사용 효율 향상과 아울러 막대한 국내시장의 보호와 아울러 크나큰 수출 증대를 꾀할 수 있어 국가의 경제적인 부 증대에 크게 이바지할 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 고온초전도 선재의 기계적 가공공정 연구

1) Han과 Freltoft의 powder-flow model과 연구

- 2) 고온초전도 선재의 가공기구 조사에 기초한 인발기와 압연기의 설계 제작
- 3) 가공을 변화에 따른 단면 불균일성 변화 연구를 통한 최적의 기계적 가공 공정 연구

2. Tl-1223상 precursor 분말 제조 연구

- 구성원소들의 Nitrate 또는 Nitrate/Oxide, Oxalate/Oxide를 사용하는 증발건조법을 사용하여 제조한 분말의 열처리 온도 및 시간에 따른 상 변화 연구

3. 여러 가지 조성에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

- 높은 J_c 를 낳는 최적 조성을 발견하기 위한 연구로서 여러 가지 조성을 사용하였을 경우의 상 변화 및 미세조직, J_c 변화 연구

- 1) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 에서의 Tl-1223/Ag 선재 제조 연구
- 2) $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 에서의 Tl-1223/Ag 선재 제조 연구
- 3) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성에서의 Tl-1223/Ag 선재 제조 연구
 - Tl-1223상으로 구성된 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 선재 제조 연구
 - In-situ 반응법을 사용한 Tl-1223/Ag 선재 제조 연구
- 4) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성에서의 Tl-1223/Ag 선재 제조 연구

4. Tl-1223상 다결정 bulk 제조 및 분쇄분말의 특성 연구

- 1) 여러 가지 조성을 사용하여 제조한 Tl-1223상 다결정 bulk에서의 Tl-1223상 입자의 모양과 그 분쇄 분말에서의 입자 모양 조사

- 2) 다결정 bulk에서의 조성에 따른 2차상 변화 연구
 - 3) 여러 가지 조성을 사용하여 제조한 Tl-1223상 다결정 bulk에서의 Tl-1223상 결합력 연구
5. Tl-1223상 고온초전도 다심선재 제조 연구
- 19심 및 37심, 361심 고온초전도선재 제조 연구
 - 기계적 가공공정에 따른 선재 균일성 연구
6. Tl-1223상 고온초전도선재의 장선화 연구
- 장척 선재의 제조 및 J_c 균일성 변화 연구
7. 고온초전도체 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 자기적 특성 연구
- 자화 J_c 의 온도와 자장 의존성 및 irreversible line 연구
8. $(Tl, Bi, Pb)(Sr, Ba)Ca_2Cu_3O_y$ tape의 자기적 특성과 미세구조 연구
- 세 가지 다른 조성 선재의 자화 J_c 의 온도 및 자장 의존성 비교와 이들의 미세조직과의 연관성 연구
9. $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수 연구
- 자기적 방법으로 Tl-1223상 입자가 c-축으로 배열된 시료에서 얻은 측정자화에 BLK 모델을 적용함에 따른 $\lambda_{ab}(0)$, $H_{c2}(0)$ 및 $\xi_{ab}(0)$ 의 산출 및 이 값들의 온도 의존성 연구

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

- 1) Tl-1223/Ag 선재의 제조를 위한 기계적 가공공정은 Bi-2223/Ag 선재의 경우보다는 훨씬 까다로웠는데, 이는 분쇄된 Tl-1223상 입자 모양의 무정형성 (비판상)과 Bi-2223상 입자보다 큰 Tl-1223상 입자의 기계적 강도로부터 비롯하는 것으로 사료되어, 보다 균일한 선재의 제조를 위해서는 보다 정밀한 압연기의 설치와 보다 높은 강도를 갖는 피복재의 발견이 요구되었다.
- 2) 증발건조법에 의한 분말 제조의 각 단계별 진행에 관한 상당한 이해를 구축하여 어떤 경로를 통하여서도 Tl-1223상 분말을 제조할 수 있었으나, 열처리시 Tl의 증발을 고려하여 Tl-2223에 가까운 화학조성으로 출발하여 많은 양의 Tl-2223상이 나타나, Tl-1223에 가까운 화학양론비로 출발해야 할 것으로 사료되었는데, 이 후의 연구는 위탁연구의 중단으로 계속되지 못하였다.
- 3) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 및 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2} - Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2), $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성을 사용하여 Tl-1223/Ag 복합선재를 제조한 후 열처리 온도와 열·기계적 처리공정에 따른 상 및 미세조직, J_c 의 변화를 고찰한 결과, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성에서 판상의 입자가 일 방향으로 배열되는 경향이 뚜렷한 미세조직을 얻었으나 그 77 K와 0 T에서의 J_c 는 최고 $6,900 A/cm^2$ 의 비교적 낮은 값을 나타낸 반면, 다른 조성들에서는 무정형의 작은 Tl-1223상 입자가 무질서하게 배열된 미세조직을 나타내었으나 $10,000 A/cm^2$ 이상의 J_c 를 얻었는데, 이는 상술한 다결정 bulk에서의 연구결과가 의미하는

바와 같이 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성의 약한 Tl-1223상 입자간의 결합력과 다른 조성에서의 비교적 큰 결합력에 기인하는 것으로 사료되었는데, 본 연구를 통하여 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성에서 압연만을 사용하여서 얻은 $18,100 A/cm^2$ 은 현재까지 제조된 선재 중에 제일 높은 값으로 현재 국내와 미국, 일본, 독일에 특허 출원 중에 있고, 향후 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성과 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성의 장점을 살리는 연구를 통하여 더욱 높은 J_c 를 갖는 선재 제조 연구를 수행할 예정이다.

4) Tl-1223상 다결정 bulk에서의 Tl-1223상 입자의 모양은 그 화학조성에 따라 어느 정도 차이가 있으나 대체로 판상의 형태였으나, 미분쇄하였을 경우에는 그 입자의 모양이 화학조성과 출발물질에 의존하여, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}-Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 조성을 제외한 모든 조성에서는 판상과 무정형의 두 가지 입자가 존재하였으나, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 조성에서는 판상의 입자만으로 구성된 것 같았는데 (탄산물/산화물로 출발하였을 때 그 판상성은 더욱 뚜렷하게 나타났음), 이는 이 조성에서의 Tl-1223상 입자간의 결합력이 비교적 낮음으로 비롯되었음을 알 수 있었다.

5) 다심선재 제조 연구로 19심 및 37심, 361심 선재의 기계적 가공공정에 따른 선재 균일성 연구를 한 결과, 상술한 Tl-1223상 입자의 비교적 큰 강도와 무정형의 모양으로 인하여 Bi-2223/Ag 선재의 경우보다 균일성이 떨어지는 단면을 얻었는데, 이러한 경향은 filament의 수가 증가할수록 더욱 현저히 나타나 37심과 361심 선재에서는 비교적 높은 두께에서 filament의 합체가 일어났는데, 균일한 다심선재의 제조를 위해서는

Bi-2223/Ag 선재에서 보다 낮은 기계적 가공율과 정밀성이 한층 높은 압연기를 사용하여야 할 것으로 사료되었다.

- 6) 여러 가지 조성을 사용하여 장척선재를 제조한 결과, $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 과 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성의 장척 단심선재에서 $10,000 A/cm^2$ 의 J_c 를 얻을 수 있었는데, 특히 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성을 사용하여 제조한 길이 6 m의 장척단심선재에서는 $12,000 A/cm^2$ 의 J_c 를 얻었으며, $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성을 사용하여 제조한 길이 5 m의 19심 선재에서는 $5,000 A/cm^2$ 을 얻었다.
- 7) 거의 단일상인 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 고온초전도체를 고상반응법으로 제조하여 자기적 특성을 연구한 결과, 5 K와 0.25 T에서의 자기적 J_c 는 $2.5 \times 10^7 A/cm^2$ 였는데, 이 값은 온도와 자장이 증가할수록 급속히 저하하였는데, 이는 입자간의 약결합에 의한 것으로 사료되었고, irreversibility field H_{irr} 은 $(1-T/T_c)^n$ 의 온도 의존성을 나타내었는데, 이때 $T_c = 118 K$, $n = 4.3$ 이었고, 간섭성길이 ξ_{ab} 의 온도 의존성은 BCS clean limit와 잘 일치하였다.
- 8) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 과 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}-Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+\delta}$ 조성의 선재에서 Δm 의 온도와 자장 의존성을 조사한 결과 거의 비슷한 지수함수적 의존성을 나타내었으나, 가장 큰 Δm 은 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서 얻을 수 있었는데 이는 다른 조성에서 보다 3배정도 큰 이 조성에서의 Tl-1223상 입자의 크기로부터 비롯된 것으로 사료되어 이 조성에서 관찰한 일방향배열성이 Δm 에는 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

9) 자기적 방법으로 Tl-1223상 입자를 c-축을 따라 일방향 배열시킨 $Tl_{0.5}-Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 시료의 1 T와 6 T 사이 자장에 대한 자화 M은 vortex 요동에 의하여 T_c 이하의 온도인 108 K (T^*)에서 교차하였으며, 자화의 vortex 요동이론을 적용하여 구한 $\lambda_{ab}(0)$ 와 $\xi_{ab}(0)$, $H_{c2}(0)$ 는 각각 1820 Å과 12 Å, 230 T였으며, G-L 인자 κ 는 약 150의 큰 값으로 나타났다.

상술한 연구결과는 더욱 더 높은 J_c 를 얻을 수 있는 화학조성의 발견과 보다 높은 J_c 를 낼 수 있는 선재의 제조공정에 활용할 계획이며, 본 연구를 통하여 발견한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성과 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성의 장점들을 이용하여 Tl-1223상 입자가 일방향으로 치밀하게 배열된 미세조직을 갖는 선재의 제조공정 연구가 시급한데 이를 위해서는 고정밀 압연기와 고균등 전기로 장비 등을 위한 보다 큰 규모의 연구비 지원이 요구된다. 또한 향후 본 연구를 통하여 개발한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성 선재는 고온초전도 자석과 케이블의 개발에 곧바로 적용할 수 있어 이를 위한 연구가 시급하다.

여 백

SUMMARY

I . Title

Research and development of high- T_c superconducting Tl-1223 wires

II . Objective and Importance

It was aimed to develop high- T_c superconducting Tl-1223 wires with J_c of 10^{4-5} A/cm² at 77 K and high magnetic fields to be substituted for low- T_c superconducting wires, and to apply them in fabrication of high- T_c superconducting magnets with high economical and operational efficiencies which are essential parts of large-scale high-energy-density superconducting machinery such as superconducting power transmission lines, magnetic resonance imaging (MRI), high field generating magnets, superconducting magnetic energy storage (SMES), etc.

Development of the high- T_c superconducting wires with high J_c at 77 K and high fields resulting from a successful performance of the present research, will provide an essential component and then an opportunity to study large-scale high- T_c superconducting systems mentioned above, and finally result in enhanced economical and operational efficiencies of the systems. Therefore successful

performance of this project will result in the establishment of the essential and fundamental technologies for flourishing the superconductivity-related industries, and the tremendous profits in technological, industrial and economical aspects.

III. Contents and Their Sphere

1. Studies on mechanical working of high- T_c superconducting tapes
 - 1) Investigation of powder-flow model suggested by Han and Freltoft
 - 2) Design and manufacture of drawing and rolling machines based on the mechanism of mechanical working of high- T_c superconducting tapes
 - 3) Studies on optimal mechanical processing through a study on the change in uniformity of tape cross-section with reduction rate

2. Studies on preparation of Tl-1223 precursor powder
 - Studies on phase evolution with heat-treatment in precursor powder prepared by evaporation drying method via nitrate, nitrate/oxide or oxalate/oxide routes

3. Preparation of Tl-1223/Ag tapes using various chemical compositions

- Studies on the change in phases, morphology and J_c in the tapes prepared using various compositions with heat-treatment and thermo-mechanical treatment

- 1) Tl-1223/Ag tapes with $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$
- 2) Tl-1223/Ag tapes with $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$
- 3) Tl-1223/Ag tapes with $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$
($y=0$ or 0.2)
 - Preparation of Tl-1223/Ag tapes using precursor powder consisted of Tl-1223 phase
 - Preparation of Tl-1223/Ag tapes using an in-situ reaction method
- 4) Tl-1223/Ag tapes with $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$

4. Preparation of Tl-1223 polycrystalline bulk materials and characteristic of their ground powders

- 1) Investigation of grain shape in bulk materials prepared using various chemical compositions and particle shape in their ground powders
- 2) Studies on the change in the secondary phases present in bulk materials with starting chemical composition
- 3) Investigation of ac susceptibilities in bulk materials prepared using various chemical compositions

5. Preparation of multi-filamentary Tl-1223/Ag tapes
 - Preparation of 19-, 37- and 361-filamentary Tl-1223/Ag tapes
 - Studies on uniformity of tape cross-section with mechanical processing

6. Preparation of long Tl-1223/Ag tapes
 - Preparation of long Tl-1223/Ag tapes and studies on J_c uniformity with length

7. Studies on magnetic properties of high- T_c superconductor $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$
 - Studies on temperature and field dependence of magnetization and on irreversible line

8. Studies on magnetic properties and microstructure in $(Tl, Bi, Pb)(Sr, Ba)_2Ca_2Cu_3O_y$ tapes
 - Comparison of the temperature and field dependence of magnetization J_c in tapes prepared using three different chemical compositions and their correlation with microstructure

9. Studies on superconducting parameters of superconductor $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ by vortex fluctuation theory
 - Studies on calculation of $\lambda_{ab}(0)$, $H_{c2}(0)$, $\xi_{ab}(0)$ and κ and

their temperature dependence by applying BLK model in $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ specimen with Tl-1223 grains aligned along ab-axes by magnetic method

IV. Results and Opinion in Utilizing the Results

- 1) It was much difficult to find the optimal reduction rate to prepare uniform Tl-1223/Ag tapes compared to Bi-2223/Ag tapes, due to the bulky Tl-1223 particles with arbitrary shape and much strong mechanical strength of Tl-1223 grains compared to Bi-2223. To prepare uniform Tl-1223/Ag tapes, installment of highly accurate rolling machine and development of much strong sheathing materials are required.
- 2) Even though there was a little difference in shape of Tl-1223 grain with chemical composition in bulk materials, the grains were basically plate-like. However, the particle shapes in their ground powders were much different, depending on the composition and starting material. While the particles in the ground powder of $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ were platelets, those in the ground powders of other compositions were consisted of bulky and plate-like particles. When the bulks of $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ were prepared via carbonate/oxide route, the platelet characteristic became more prominent. The platelet characteristic in the $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}$

$\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ powder seemed to result from relatively weak intergranular bonding between the Tl-1223 grains.

- 3) It was possible to prepare precursor powders containing Tl-1223 phase by using evaporation drying method via nitrate, nitrate/oxide or oxalate/oxide routes. However, nominal composition near a stoichiometric ratio of 2223, which was selected by considering Tl loss during the preparation process, resulted in formation of large amount of Tl-2223 phase. Therefore, it was suggested that nominal composition near 1223 rather than 2223 would result in relatively larger amount of Tl-1223 phase. Further studies regarding on the proper starting composition could not be continued due to reduction of the budget.
- 4) As results of investigating the change of phases, morphology and J_c with preceding the thermo-mechanical treatment in tapes of $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ ($y=0, 0.2$) and $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ compositions, tapes of $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ ($y=0, 0.2$) showed a tendency of directionally aligning plate-like Tl-1223 grains, but they showed a relatively low J_c of $6,900 \text{ A/cm}^2$ at 77 K and 0 T. On the other hand, tapes of other compositions showed a tendency of randomly aligning Tl-1223 grains with an arbitrary shape,

but they showed a relatively high J_c 's greater than of 10,000 A/cm² at 77 K and 0 T. The difference seemed to result from the difference in intergranular bonding strength between $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0, 0.2$) and other compositions, as discussed in the above study on bulks and ground powders. In the present study, a J_c of 18,100 A/cm² was obtained as a highest J_c in the tape of $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ prepared only using rolling as mechanical working. The J_c value is the highest one among the Tl-1223/Ag tapes prepared only using rolling. The details on the composition and preparation method are in a process for getting a patent in U.S.A., Japan and Germany. In near future, studies to prepare tapes with advantages of both $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0, 0.2$) 조성과 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2-Cu_3O_{9+z}$ compositions will be performed.

- 5) As results of studying the cross-sectional uniformity in 19, 37 and 361-filamentary Tl-1223/Ag tape during mechanical working, it was found that to find optimum condition of mechanical working in Tl-1223/Ag tapes was more difficult compared to the case of Bi-2223/Ag tapes, due to the arbitrary shape and higher mechanical strength of Tl-1223 grains. The difficulty became more significant as the number of filaments increased. In 37 and 361-filamentary tapes, destruction of filament during mechanical working appeared even in a relatively large thickness. For the preparation of Tl-1223/Ag

tapes with uniform cross-section, using much reduced reaction rate, as well as using a rolling machine with a much higher accuracy were required.

- 6) As results of studies on preparation of long tapes using various compositions, J_c 's over $10,000 \text{ A/cm}^2$ at 77 K and 0 T could be obtained in long tapes of $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ compositions. Especially a J_c of $12,000 \text{ A/cm}^2$ was obtained in 6m long $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ tape. a J_c of $5,000 \text{ A/cm}^2$ was obtained in 5m long, 19-filamentary $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ tape.
- 7) As results of studying the magnetic properties in mono-phase $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ prepared using a solid-state reaction method, J_c at 5 K and 0.25 T calculated from the measured Δm was $2.5 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$. The value rapidly decreased with increasing temperature and field, possibly due to weak-link. The irreversibility field, H_{irr} showed a temperature dependence proportional to $(1-T/T_c)^n$, where $T_c = 118 \text{ K}$ and $n = 4.3$. The temperature dependence of coherence length ξ_{ab} was in a good agreement with the case of BCS clean limit.
- 8) Δm in tapes of $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ compositions showed the exponential dependence on temperature and magnetic field. The largest Δm was observed in the

Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu₃O_{9+δ} tape, probably due to three times larger grain size in the composition than that in others. Comparison of ΔM indicated that the tendency of directional grain-alignment observed in the Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu₃O_{9+δ} tape did not affect its ΔM .

- 9) Magnetization M measured in 1 to 6 T in Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂Ca₂Cu₃O_y specimen with directionally aligned Tl-1223 grains by using a magnetic method was in a good agreement with the vortex fluctuation theory. By applying the vortex fluctuation theory, $T^* = 108$ K, $\lambda_{ab}(0) = 1820$ Å, $\xi_{ab}(0) = 12$ Å, $H_{c2}(0) = 230$ T and G-L parameter $\kappa = 150$ were obtained.

The above mentioned results will be utilized to find an optimum chemical composition and a preparation method for the preparation of Tl-1223/Ag tapes with high J_c 's. By the way, studies for the preparation of Tl-1223/Ag tapes with high J_c 's by utilizing the advantages of both Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu₃O_{9+z} ($y=0, 0.2$) and Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}-Ca₂Cu₃O_{9+z} compositions and with uniform cross-sections by studying optimum condition of mechanical working when a rolling machine with high precision, are urgently required for the application of the tapes to manufacturing of high- T_c superconducting magnets and cables. For the further research, relatively large financial support is required.

여 백

CONTENTS

Chap. 1 Introduction	31
References	31
Chap. 2 Studies on Mechanical Workings of High-T_c Superconducting Tapes	42
Sec. 2-1 Introduction	42
Sec. 2-2 Han과 Freltoft의 powder-flow model과 연구	48
Sec. 2-3 Experimental	51
Sec. 2-4 Results	53
Sec. 2-5 Discussion	80
References	90
Chap. 3 Preparation of Tl-1223 Precursor Powders	92
Sec. 3-1 Introduction	92
Sec. 3-2 Experimental	94
3-2-1. Nitrate method	98
3-2-2. Nitrate/Oxide method	100
3-2-3. Oxalate/Oxide method	100
Sec. 3-3 Results and discussion	101
3-3-1. XRD analysis	101

3-3-2. SEM analysis	111
Sec. 3-4 Conclusion	115
References	117
Chap. 4 Preparation of Tl-1223/Ag Tapes Using a	
$\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ Composition	119
Sec. 4-1 Introduction	119
Sec. 4-2 Experimental	119
Sec. 4-3 Results and discussion	121
Sec. 4-4 Conclusion	134
References	136
Chap. 5 Preparation of Tl-1223/Ag Tapes Using a	
$\text{Tl}_{0.6}\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ Composition	137
Sec. 5-1 Introduction	137
Sec. 5-2 Experimental	137
Sec. 5-3 Results and discussion	140
Sec. 5-4 Conclusion	140
References	140

Chap. 6	Preparation of Tl-1223/Ag Tapes Using a $Tl_{6+x}Pb_{0.2}Bi_{0.2}$	
	-$Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ or 0.2) Compositions 141
Sec. 6-1	Introduction 141
Sec. 6-2	Preparation of Tl-1223/Ag composite tapes using a precursor powder consisted of Tl-1223 phase 143
6-2-1.	Experimental 143
6-2-2.	Results and discussion 144
Sec. 6-3	Preparation of Tl-1223/Ag composite tapes using an in-situ reaction method 155
6-3-1.	Introduction 155
6-3-2.	Experimental 156
6-3-3.	Results and discussion 157
References	 179

Chap. 7	Preparation of Tl-1223/Ag Tapes Using a $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ Composition 180
Sec. 7-1	Introduction 180
Sec. 7-2	Experimental 180
Sec. 7-3	Results and discussion 181
Sec. 7-4	Conclusion 192
References	 193

Chap. 8	Studies on the Shape Change in Tl-1223 Grains	194
Sec. 8-1	Introduction	194
Sec. 8-2	Experimental	195
Sec. 8-3	Results and discussion	196
Sec. 8-4	Conclusion	220
	References	220
Chap. 9	Studies on Preparation of Multi-filamentary Tl-1223/Ag Tapes	222
Sec. 9-1	Introduction	222
Sec. 9-2	Preparation of 19-filamentary tapes	223
9-2-1.	Experimental	223
9-2-2.	Results and discussion	223
Sec. 9-3	Preparation of 361-filamentary tapes	230
9-3-1.	Experimental	230
9-3-2.	Results and discussion	230
Chap. 10	Studies on Preparation of Long Tl-1223/Ag Tapes	...	236
Sec. 10-1	Introduction	236
Sec. 10-2	Preparation of long Tl-1223/Ag tapes using a $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ composition	237
10-3-1.	Experimental	237

10-3-2. Results and discussion	237
Sec. 10-3 Preparation of long Tl-1223/Ag tapes using a $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ composition	241
10-3-1. Experimental	241
10-3-2. Results and discussion	241
References	245
Chap. 11 Studies on Magnetic Properties of $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ High-T_c Superconductor	246
Sec. 11-1. Introduction	246
Sec. 11-2. Experimental	247
Sec. 11-3. Results and discussion	249
Sec. 11-4. Conclusion	262
References	263
Chap. 12 Magnetic Properties and Microstructures of $(\text{Tl,Bi,Pb})(\text{Sr,Ba})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Composite Tapes	265
Sec. 12-1. Introduction	265
Sec. 12-2. Experimental	266
Sec. 12-3. Results and discussion	267
Sec. 12-4. Conclusion	278
References	278

Chap. 13	Superconducting Characteristic Parameters due to Vortex Fluctuation in $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	280
Sec. 13-1.	Introduction	280
Sec. 13-2.	Experimental	281
Sec. 13-3.	Results and discussion	282
Sec. 13-4.	Conclusion	292
	References	292
Chap. 14	Conclusions	294

목 차

제 1 장 서 론	31
참고문헌	39
제 2 장 고온초전도 선재의 기계적 가공공정 연구	42
제 2-1 절 서 론	42
제 2-2 절 Han과 Freltoft의 powder-flow model과 연구	48
제 2-3 절 실 험	51
제 2-4 절 결 과	53
제 2-5 절 고 찰	80
참고문헌	90
제 3 장 TI-1223상 precursor 분말 제조 연구	92
제 3-1 절 서 론	92
제 3-2 절 실 험	94
3-2-1. Nitrate법	98
3-2-2. Nitrate/Oxide법	100
3-2-3. Oxalate/Oxide법	100
제 3-3 절 결과 및 고찰	101
3-3-1. XRD 분석	101
3-3-2. SEM 분석	111
제 3-4 절 결 론	115
참고문헌	117

제 4 장 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서의 Tl-1223/Ag	
복합선재 제조 연구	119
제 4-1 절 서 론	119
제 4-2 절 실 험	119
제 4-3 절 결과 및 논의	121
제 4-4 절 결 론	134
참고문헌	136
제 5 장 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서의 Tl-1223/Ag	
복합선재 제조 연구	137
제 5-1 절 서 론	137
제 5-2 절 실 험	137
제 5-3 절 결과 및 논의	140
제 5-4 절 결 론	140
참고문헌	140
제 6 장 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2)	
조성에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구	141
제 6-1 절 서 론	141
제 6-2 절 Tl-1223상으로 구성된 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구	143
6-2-1. 실 험	143

6-2-2. 결과 및 논의	144
제 6-3 절 In-situ 반응법을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구 ...	155
6-3-1. 서 론	155
6-3-2. 실험	156
6-3-3. 결과 및 논의	157
참고문헌	179
제 7 장 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서의 Tl-1223/Ag	
복합선재 제조 연구	180
제 7-1 절 서 론	180
제 7-2 절 실험	180
제 7-3 절 결과 및 논의	181
제 7-4 절 결 론	192
참고문헌	193
제 8 장 Tl-1223상 입자의 모양 변화 연구	194
제 8-1 절 서 론	194
제 8-2 절 실험	195
제 8-3 절 결과 및 논의	196
제 8-4 절 결 론	220
참고문헌	220

제 9 장	Tl-1223/Ag 고온초전도 다심선재 제조 연구	222
제 9-1 절	서 론	222
제 9-2 절	19심 Tl-1223상 고온초전도 선재 제조 연구	223
9-2-1.	실 험	223
9-2-2.	결과 및 논의	223
제 9-3 절	361심 Tl-1223상 고온초전도 선재 제조 연구	230
9-3-1.	실 험	230
9-3-2.	결과 및 논의	230
제 10 장	Tl-1223상 고온초전도선재의 장산화 연구	236
제 10-1 절	서 론	236
제 10-2 절	$Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서의 Tl-1223/Ag 장척선재 제조 연구	237
10-2-1.	실 험	237
10-2-2.	결과 및 논의	237
제 10-3 절	$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서의 Tl-1223/Ag 장척선재 제조 연구	241
10-3-1.	실 험	241
10-3-2.	결과 및 논의	241
참고문헌	245
제 11 장	고온초전도체 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 자기적 특성 연구 ...	246
제 11-1 절	서 론	246

제 11-2 절 실험	247
제 11-3 절 결과 및 논의	249
제 11-4 절 결론	262
참고문헌	263
제 12 장 (Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)Ca₂Cu₃O_y tape의 자기적 특성과 미세구조	265
제 12-1 절 서론	265
제 12-2 절 실험	266
제 12-3 절 결과 및 논의	267
제 12-4 절 결론	278
참고문헌	278
제 13 장 Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂Ca₂Cu₃O_y의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수	280
제 13-1 절 서론	280
제 13-2 절 실험	281
제 13-3 절 결과 및 논의	282
제 13-4 절 결론	292
참고문헌	292
제 14 장 결 론	294

여 백

제 1 장 서 론

Bednorz와 Müller [1]가 초전도전이온도 (T_c) 30K 이상을 가진 La-Ba-Cu-O계 고온 초전도산화물을 발견한 이래로, 세계의 많은 연구자들이 고온초전도메카니즘의 이해와 훨씬 더 높은 T_c 를 갖는 새로운 물질을 찾으려는 노력을 계속하여 왔다. 그리하여 그림 1-1에서 보여주는 바와 같이 액체질소온도인 77K 이상에서 초전도성을 나타내는 Y-Ba-Cu-O계 [2], Bi-Sr-Ca-Cu-O계 [3], Tl-Ba-Ca-Cu-O계 [4], Hg-Ba-Ca-Cu-O계 [5,6] 고온초전도체가 발견되었다.

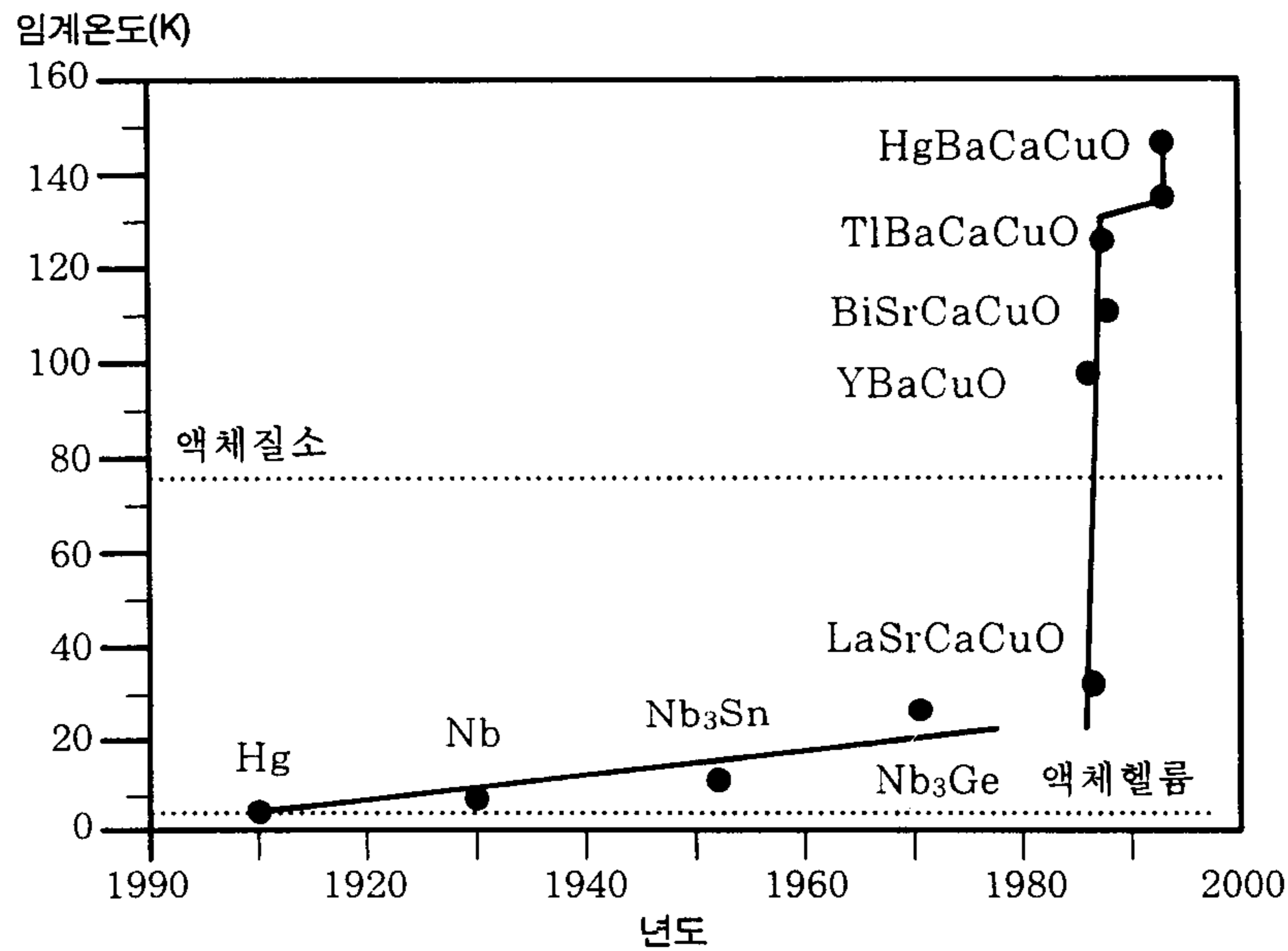


그림 1-1 초전도체의 임계온도 상승 현황

고온초전도체가 발견된 이후 이 고온초전도체를 송전선과 이화학실험용 자석, 그리고 고자장발생 자석을 근간으로 하는 자기공명영상촬영기 (MRI), 자기공명 분석기 (NMR), 초전도에너지저장장치 (SMES), 초전도자기부상열차 (SMLT), 핵융합반응로, MHD 발전, 전자추진선박, 자기분리장치, 초전도발전기, 변압기, 모터 등의 초전도 대규모응용기기에 적용·실용화하기 위한 고온초전도선재의 제조에 관한 수많은 연구보고가 있었다. 고온초전도체를 상술한 응용시스템에 실제로 적용하기 위해서는 고자장하에서도 대전류통전능력을 가지면서 기계적 휨성과 강도가 우수한 선재로 개발하여야 한다. 그러나 고온초전도체는 산화물 고유의 취성을 가지고 있어 그 기계적 성질이 열등하고, 고온초전도입자간의 약결합과 매우 낮은 자속고정에너지 (magnetic flux pinning energy)에 의하여 그 J_c 가 낮아지는 등의 실용화를 위한 선재로 개발되기 위해서는 극복해야 할 여러가지 단점을 가지고 있다. 그러나 이러한 단점들은 그 동안의 세계적인 연구개발 노력에 의하여 기술적으로 해결하고 있는 실정이다. 약결합은 (부분)용융성장 또는 소성변형 유도배열법 등을 사용하여 고온초전도입자가 방향적으로 잘 배열된 치밀한 미세조직을 얻음으로써 극복하고 있으며, 낮은 고정에너지는 결함 (defect)과 같은 고정점 (pinning center)을 고온초전도입자 내에 균일하게 분산시킴으로써 극복하고 있으며, 기계적 특성은 고온초전도체를 기계적 특성이 우수한 금속과 결합시킨 복합선재로 제조함으로써 극복하고 있다.

지금까지 개발된 여러가지 선재 제조방법 중 기계적 특성과 고온초전도 입자의 일방향배열성, 그리고 미세조직의 치밀화를 동시에 향상시킬 수 있는 가장 효과적이면서도 간단한 방법이 분말충진법인데, 이 방법의 두가지 중요한 특성은 첫째, 피복재가 내부의 고온초전도체에 대하여 화학적으로 안정하여야 하여야 하는데 현재까지 알려진 바로는 Ag만이 고온초전도체에 대하여 안정한 것으로 알려져 있다. 둘째, 피복재 내부에 들어가는 고온초전도체의 고온초전도상의 생성 및 성장온도가 피복재의 용점보다 많이 낮아야 한다는 점인데, 이러한 열처리 온도의 제한 때문에 Bi-2223상 및 Bi-2212상, Tl-1223상 고온초전도선

재만이 이 방법으로 제조가 가능하고, 용융성장법을 사용하는 Y-123상 선재의 제조는 불가능하다. 현재 이 방법을 사용함으로써 우수한 기계적 특성과 아울러 77K에서 최고 7만A/cm^2 의 임계전류밀도 (J_c)를 갖는 Bi-2223상 단축선재를 실험실에서 제조되고 있어, 이들 선재의 실용화가 가까운 미래에 실현될 것으로 예상하고 있으나, 이 Bi-2223상 선재는 곧 설명될 이유에 의하여 그 사용범위가 20K 부근으로 제한될 것이 확실시 되므로 이 선재의 성능을 증가하는 다른 상의 고온초전도 선재의 개발이 요구되고 있다.

고온초전도체는 높은 T_c 에 의하여 그 사용온도가 높아지지만, 고온초전도체를 높은 온도에서 실제 사용할 때는 고온초전도체 내에 필연적으로 존재하게 되는 자속 (magnetic flux)이 그 높은 사용온도 때문에 심각하게 열적으로 동요 (thermal fluctuation)하여 쉽게 운동하게 되므로 결과적으로는 기전력이 발생하여 초전도성이 쉽게 깨어지는 단점을 가진다. 이러한 고온 사용할 때의 단점은 자속의 운동을 제한하는 고정에너지 (pinning energy)가 큰 고온초전도체를 사용하거나 자속을 고정시키는 고정점 (pinning center)을 인위적으로 산포시킴으로써 개선할 수 있다. 그러나 이러한 개선 역시 그 내재적 고정에너지의 한계를 크게 벗어나지 못할 것으로 예상되므로 실제 사용을 위해서는 비교적 큰 내재적 고정 에너지를 갖는 고온초전도체를 선재화하여 사용하여야 한다. 일반적으로 고온초전도체는 저온초전도체와는 달리 자장에 따른 상(相) 평행도가 복잡하여, 고온초전도선재의 J_c 와 그리고 사용가능 온도와 자장의 한계는 온도와 자장공간에서 자속이 열적으로 동요하여 거대한 creep을 일으키는 기준인 비가역선 (irreversible line)의 위치에 의하여 제한되는 것으로 알려져 있다. 현재까지 알려진 바에 의하면 고온초전도체의 비가역선의 위치는 그림 1-2에서 보여주는 바와 같이 Y-123, Tl-1223, Bi-2223, Tl-2223, Bi-2212, Tl-2212의 순으로 낮아진다 [7]. 그러므로 고정에너지가 가장 큰 Y-123 선재가 가장 실용화 가능성이 큰 선재로 사료되지만, 이 Y-123 선재는 상술한 바와 같이 분말충진법에 의한 제조가 불가능하여 그 다음으로 고정에너지가 높은

Tl-1223상 선재의 실용화 가능성이 가장 높다. 현재까지 알려진 바에 의하면 Bi-2212상 및 Bi-2223상 선재는 20K에서, Tl-1223상 선재는 40K 부근에서 운전되는 전력시스템에 사용될 수 있을 것으로 예상하고 있다.

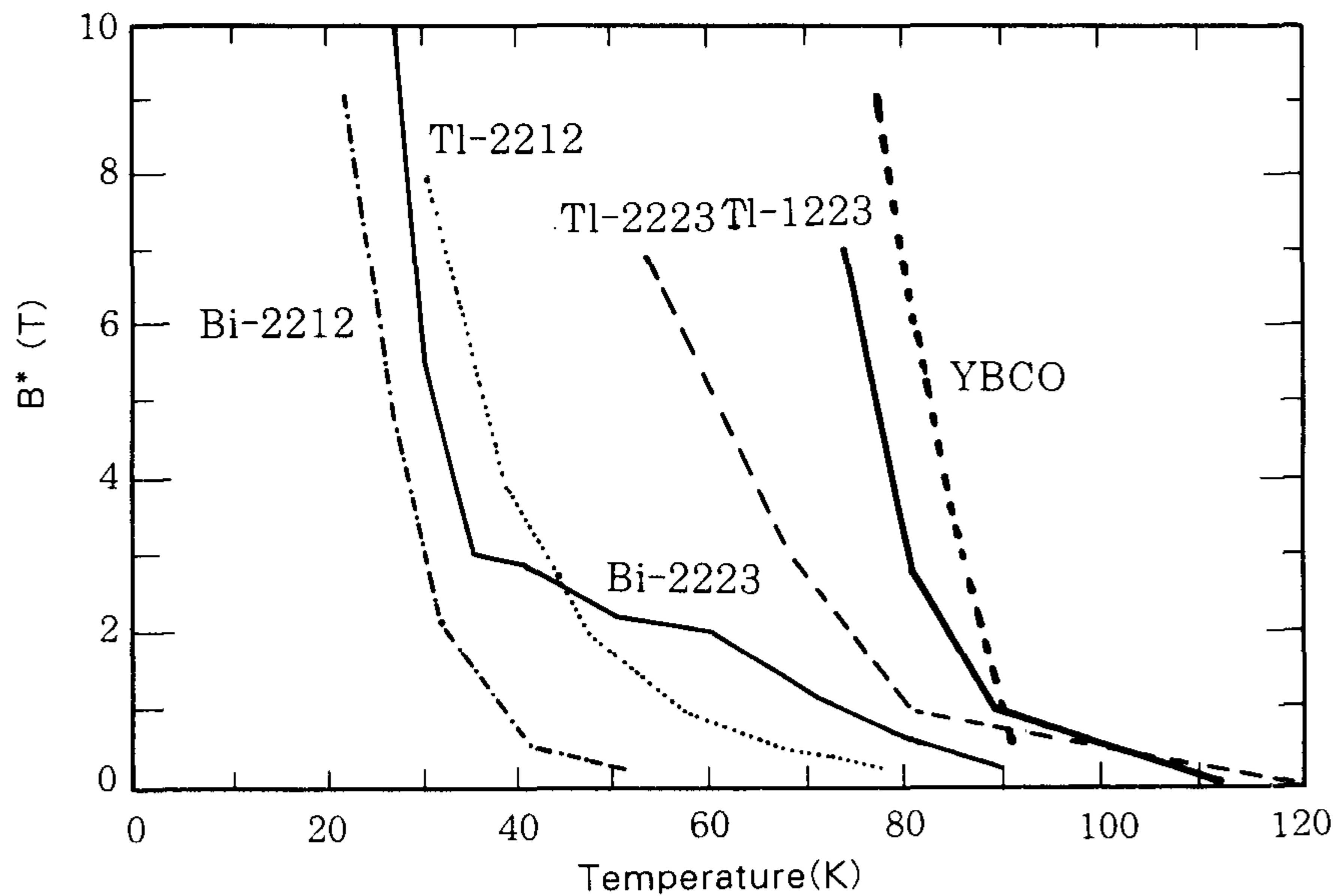


그림 1-2 각종 고온초전도체들의 비가역선

현재 분말충진법을 사용하여 Bi-2212상에서는 3만A/cm²의 J_c를, Bi-2223상에서는 7만A/cm²의 J_c를 갖는 선재를 제조하고 있다. Tl-1223상에서는 상술한 비가역선의 위치를 고려할 때 Tl-1223/Ag 선재의 J_c가 매우 높을 것으로 기대되지만, Tl-1223/Ag 선재 코어의 미세조직이 치밀하지 못하고 Tl-1223상 입자의 일방향 배열성이 열등하여 최고 21,000 A/cm² [8], 통상적으로는 1~2만A/cm²의 비교적 낮은 J_c를 갖는 단척선재를 제조하고 있다 [9-21]. 만일 Tl-1223상 선재에서의 치밀화 문제와 입자의 일방향배열성 문제를 해결한다면 가까운 장래에 상용 자장이 1T인 자기공명영상기(MRI)를 위한 77K-운전 초전도자석 등의 실용화가 가능할 것으로 기대하고 있다.

Tl-계 초전도선재 제조의 세계적 연구동향을 살펴보면, 그 연구는 미국과 영국 그리고 일본에서 많이 행하고 있는데, PIT법으로 Tl-1223/Ag 선재를 제조할 경우 Ag-tube에 충전하는 precursor 분말의 상 구성상태와 화학조성은 연구기관에 따라 다르다. Ag-tube에 충전하는 precursor 분말은 크게 두가지로 나눌 수 있는데, 그 하나는 Tl-1223상을 약간 또는 전부 함유한 것이고, 다른 하나는 Tl₂O₃의 높은 온도에서의 심한 휘발성을 고려하여 먼저 Ba (또는 Sr)-Ca-Cu-O 화합물을 제조하여 미분쇄한 후 Tl₂O₃(Bi₂O₃와/또는 PbO)와 함께 섞어서 제조한 분말인데, 후자의 방법이 입자간의 결합력이 비교적 우수한 미세조직을 낳아 비교적 높은 J_c를 낳는다고 보고되고 있다. 후자의 분말을 사용하여 Tl-1223/Ag 선재를 제조하는 방법은 In-situ 반응법으로 알려져 있다. 화학조성에 따른 선재 제조연구 결과를 살펴보면, Ren과 Wang [21]과 Miller 등 [22]은 Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca₂Cu₃O₉의 조성을 사용하여 77K와 0T에서 10⁴A/cm²의 J_c를 갖는 균일하고 휨성이 좋은 길이 24m의 Tl-1223/Ag 선재를 in-situ 반응법을 사용하여 만들었다. 또한 이들은 Tl 대신에 Pb가 부분적으로 치환된 조성보다 Tl 자리에 Bi가 부분적으로 치환된 조성에서 1223상의 분율이 크게 향상되는 결과를 발견하여 Tl_{1-x}Bi_xSr_{2-y}Ba_yCa₂Cu₃O_{9-δ} 조성을 사용하여 선재를 제조하였는데, x=0.22와 y=0.4의 조성에서 단상의 Tl-1223와 함께 가장 높은 J_c를 얻었는데, 기계적 가공공정으로 압연만을 사용했을 경우에는 77K와 0T에서 1.33 × 10⁴A/cm² [23], 그리고 압연과 프레싱을 혼용했을 때는 같은 조건에서 2.1 × 10⁴A/cm²의 J_c를 얻었다 [8]. 또한 최근 Richardson 등은 Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca₂Cu₃O₉의 조성에서 단상의 Tl-1223 bulk를 제조할 수 있었을 뿐만 아니라 124 K의 T_c를 관측하였다는 Liu 등의 결과에 착안하여 이 조성을 이용한 Tl-1223/Ag 선재 제조연구를 수행하였는데, 이들은 이 조성을 이용하여 판상의 Tl-1223상 입자로 구성된 precursor 분말을 제조할 수 있었고, 이 분말을 사용하여 선재를 제조한 결과 Tl-1223상 입자가 일방향으로 배열하려는 성향이 뚜렷한 미세

조직을 갖는 선재를 제조할 수 있었다고 보고하였는데, 그 선재에서의 J_c 는 $5,600\text{A}/\text{cm}^2$ 의 낮은 값을 나타내었다. 이들 외의 조성을 사용하여 Tl-1223상이 다량 함유된 precursor 분말을 사용하여 Tl-1223/Ag 선재를 제조하였을 경우에는 $10,000\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 J_c 를 얻었다는 보고들이 있다. 표 1-1은 각 연구기관에서 선재 재조를 위하여 사용한 화학조성과 그들이 얻은 J_c 를 정리하였다. 현재 PIT법으로 제조한 Tl-1223/Ag 선재에서의 J_c 는 Tl-1223상보다 낮은 비가역선의 위치를 갖는 Bi-2212/Ag나 Bi-2223/Ag 선재에서 현재 얻고 있는 J_c 값보다 상당히 낮다. 이에 대한 이유는 Bi-계 선재의 경우 용융성장법이나 소성변형유도법을 사용하여 치밀하고 초전도입자가 일방향으로 잘 배열되어 있는 texture된 미세조직을 쉽게 얻을 수 있으나, Tl-1223상 선재의 경우에는 Tl-1223 precursor 분말입자의 모양이 무정형이어서 일방향입자배열을 기대할 수 없을 뿐아니라 미세조직이 치밀하지 못하여 Tl-1223상 입자간의 연결성 (grain-connectivity)이 열악하기 때문이다.

또한 PIT법으로 제조한 선재가 아닌 deposition법으로 제조한 박막형 선재의 연구동향을 살펴보면, GE사의 Deluca 등 [24]은 spray pyrolysis법으로 제조한 분말을 사용하여 다결정 YSZ기판 위에 Tl-1223후막을 제작하였는데, 77K와 0T에서 $1.05 \times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 이상의 J_c 를 얻었다. 최근에 Hitachi에서는 연속공정을 사용하여 유연성이 좋은 은테이프 위에 후막을 제작하는데 성공하였다 [25]. 그 J_c 는 $2.0 \times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 이고 길이는 0.1 m이지만 현재 1 m의 선재제작을 진행하고 있다고 보고하였다.

표 1-1 Tl-1223/Ag 고온초전도선재의 연구개발현황

조 성	$J_{c,m}(A/cm^2)$ (77K & 1T)	$J_{c,t}(A/cm^2)$ (77K & 0T)	연 구 기 관
$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_9$	1.24×10^5	4.5×10^3	Cambridge대학
$(Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_{9+x}$	6.5×10^4	5.6×10^3	Southampton대학, UK
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$	-	5×10^3	Argonne 국립연구소
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$	-	6.2×10^3 (75K, 0T)	Los Alamos 국립연구소
$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca_2Cu_3O_{9+x}$	4.3×10^4	1.8×10^4	Hitachi
$(Tl_{0.8}, Bi_{0.3})Sr_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$	-	1.45×10^4	Sumitomo 전공
$(Tl, Pb)(Ba, Sr)_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$	4.0×10^4	1.0×10^4 (길이 24m)	SUNY(Buffalo)
$(Tl_{0.78}Bi_{0.22})(Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca_2Cu_3O_{9+x}$	-	2.0×10^4	SUNY(Buffalo)
$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca_2Cu_3O_{9+x}$	$> 2.0 \times 10^4$	1.9×10^4	Chang Sha Research Institute of Mining & Metallurgy, China

본 연구보고서에서는 실용화 측면에서 매우 중요한 의미를 갖고 있는 높은 J_c 를 갖는 Tl-1223상 선재를 분말충진법 (powder-in-tube method)과 열·기계적 처리공정을 사용하여 제조하기 위하여 지난 3년 동안 연구한 결과를 수록하였는데, 각 장은 다음과 같이 구성되어 있다. 제 2 장에서는 분말충진법을 사용하여 고온초전도 전조분말을 Ag봉에 충전한 후 고온초전도 선재로 가공할 때 균일한 단면을 갖는 선재 제조를 위한 최적의 기계적 가공공정을 연구하기 위하여, 먼저 Han과 Freltoft에 의하여 제한된 powder-flow model과 그들의 연구결과 고찰과 고온초전도 선재의 가공기구 조사에 기초한 인발기와 압연기의 설계 제작, 그리고 선재의 인발 및 압연시 가공을 변화에 따른 단면 불균일성

변화 연구를 통한 최적의 가공공정 연구의 결과를, 제 3 장에서는 화학조성에 따른 Tl-1223상 다결정 bulk의 제조 및 이들 bulk에 존재하는 Tl-1223상 입자의 모양과 2차상 변화, 그들의 분쇄분말에서의 입자모양 변화, 그리고 $Tl_{0.6+x}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($x=0$ 또는 0.2) 조성에서의 열처리 온도와 시간에 따른 Tl-1223상의 생성에 대한 연구결과를, 제 4 장에서는 Tl-1223상 precursor 분말 제조 연구로서 구성원소들의 Nitrate 또는 Nitrate/Oxide, Oxalate/Oxide를 사용하는 증발건조법을 사용하여 제조한 분말의 열처리 온도 및 시간에 따른 상 변화 연구 결과를, 제 5~8 장에서는 높은 J_c 를 낳는 최적 조성을 발견하기 위한 연구로서 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 와 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}-Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2), $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3-O_{9+z}$ 조성을 사용하여 Tl-1223/Ag 복합선재를 제조하였을 경우의 열처리 온도와 시간 및 열·기계적 처리공정의 진행에 따른 상 변화 및 미세조직, J_c 변화 연구의 결과를, 제 9 장에서는 Tl-1223상 고온초전도 다심선재 제조 연구로서 19심 및 37심, 361심 선재 제조시 기계적 가공공정에 따른 선재의 균일성 연구 결과를, 제 10 장에서는 Tl-1223상 고온초전도선재의 장선화 연구로서 장척 선재의 제조 및 길이에 따른 J_c 균일성 연구 결과를, 제 11 장에서는 고온 초전도체 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 자기적 특성 연구로서 자화 J_c 의 온도와 자장의 의존성 및 irreversible line 연구 결과를, 제 12 장에서는 $(Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)Ca_2Cu_3O_y$ tape들에서의 조성에 따른 자화 J_c 의 온도 및 자장의 의존성 비교와 이들의 미세조직과의 연관성 연구 결과를, 제 13 장에서는 $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 고온초전도체의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수 연구로서 자기적 방법으로 Tl-1223상 입자가 c-축으로 배열된 시료에서 얻은 측정자화에 BLK 모델을 적용함에 따른 $\lambda_{ab}(0)$, $H_{c2}(0)$ 및 $\xi_{ab}(0)$ 의 산출 및 이 값들의 온도 의존성 연구 결과를 수록하였다.

참 고 문 헌

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fuksutumi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- [4] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature 332, 55 (1988);
ibid., 332, 138 (1988).
- [5] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio. Nature 362, 226 (1993).
- [6] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gud and H. R. Ott, Nature 363, 56(1993).
- [7] D. T. Shaw, Proc. of High T_c conductors (15th U.S.-japan Workshop on High T_c Superconductors), 105 (1992).
- [8] Z. F. Ren, C. A. Wang, J. H. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta, Physica C 247, 163 (1995).
- [9] M. Seido, J. Sato, T. Sasaoka, A. Nomoto, T. Umezawa, M. Okada, K. Aihara and S. Matsuda, Appl. Supercond. 1 (1992).
- [10] B. A. Glowacki and S. P. Ashworth, Physica C 200, 140 (1992).
- [11] R. S. Liu, D. N. Zheng, J. W. Loram, K. A. Mirza, A. M. Campbell and P. P. Edwards, Appl. Phys. Lett. 60, 1019 (1992).

- [12] R. S. Liu, S. F. Wu, D. S. Shy, S. F. Hu and D. A. Jefferson, Physica C 222, 278 (1994).
- [13] R. S. Liu, S. F. Hue, D. A. Jefferson and P. P. Edward, Physica C 198, 318 (1992).
- [14] K. A. Richardson, S. Wu, D. Bracanovic, P. A. J. de Groot, M. K. Al-Mosawi, D. M. Ogborne and M. T. Weller, Supercond. Sci. Technol. 8, 238 (1995).
- [15] D. E. Peterson, P. G. Wahlbeck, M. P. Maley, J. O. Willis, P. J. Kung, J. Y. Coulter, K. V. Salazar, D. S. Phillips, J. F. Bingert, E. J. Peterson and W. L. Hulst, Physica C 199, 161 (1992).
- [16] T. Kamo, T. Doi, A. Soeta, T. Yuasa, N. Inoue, K. Aihara and S. Matsuda, Appl. Phys. Lett. 59, 3186 (1991).
- [17] T. Doi, T. Nabatame, T. Kamo and S. Matsuda, Supercond. Sci. Tech. 4, 488 (1991).
- [18] Y. Torii, H. Takei and K. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2192 (1989).
- [19] Y. Torii, H. Kugai, H. Takei and K. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L952 (1990).
- [20] C. Martin, M. Huve, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel and B. Raveau, Physica C 201, 362 (1992).
- [21] Z. F. Ren and J. H. Wang, Appl. Phys. Lett. 61, 1715 (1992).
- [22] D. J. Miller, J. G. Hu, Z. Ren, Q. Hong and J. H. Wang, J. Electronic Mater. 23, 1151 (1994).
- [23] Z. F. Ren, C. A. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta,

Physica C 229, 137 (1994).

[24] J. A. Deluca, P. L. Karas, J. E. Tkaczyk, C. L. Briant, M. F Garbaskas and P. J. Bednarczyk, Mater. Res. Soc. Symp Proc. 275, 669 (1992).

[25] 湯淺豊隆, 小 尺武, 土井俊哉, 東山和壽, 武南宏治, 大崎博之, 正田英介
第51回 1994年度春季低溫工學.超傳導學會 草綠集, 25 (1994).

제 2 장 고온초전도 선재의 기계적 가공공정 연구

제 2-1 절 서 론

Brittle한 산화물 고온초전도체의 단점을 극복하면서 장척의 고온초전도 선재를 제조할 수 있는 방법 중 가장 용이하고 간편하고 가장 널리 사용되는 방법이 분말충진법 (powder-in-tube method)이다. 이 분말충진법으로 Bi-2223/Ag 복합선재를 제조하기 위해서는 그림 2-1에 도식화한 것 처럼 Bi-2223상 precursor 분말을 Ag-tube에 충전 시킨 다음 그 tube의 양끝을 swaging하여 봉한 후 인발과 압연(또는 pressing)의 기계적 가공을 통하여 tape형태로 가공한 다음, 충전한 precursor 분말을 고온초전도 Bi-2223상으로 변환시키기 위하여 열처리 한다. 이때 고온초전도상 입자가 일방향으로 배열된 보다 치밀한 미세조직을 얻음으로써 높은 J_c 를 얻기 위해서 이 기계적 가공과 열처리 공정 (열·기계적 처리공정)을 반복적으로 사용한다.

그러나 기계적 강도가 낮은 이 Ag 또는 Ag 합금을 피복재로 하는 분말충진법으로 고온초전도 복합선재를 제조할 경우,

- 1) 선재 내부에 있는 고온초전도 core와 피복재 사이의 계면이 물결모양 (sausage)을 이루어 통전경로인 고온초전도 core 단면이 불균일해져 실제 통전단면이 감소함과 동시에 이 불균일한 계면에서 Bi-2223상 입자의 방향적 입자성장이 저해되어 미세조직의 거시적 texturing이 저하됨으로써 J_c 가 감소하고,
- 2) 기계적 가공공정시 유발되는 microcrack에 의하여 Bi-2223상 입자간의 연결성이 저하됨과 아울러, 통전경로가 단락되어 J_c 가 감소함과 동시에 선재의 기계적 특성이 저하되고,

3) Ag와 같이 비교적 강도가 낮은 피복재를 사용함으로써 core의 충진율과 최종 선재의 치밀성과 기계적 강도가 저하되는 단점이 필수적으로 수반된다.

이들 단점 중 microcrack은 기계적 가공공정 후의 열처리공정을 통하여 다소 치유될 것이 기대되지만, sausaging 효과는 장척선재의 제조에서 가장 치명적으로 작용한다. 기계적 가공시 한번 생성된 sausage는 차후 공정에서 전혀 치유가 불가능하여 최종 기계적 가공공정까지 공정이 진행되는 동안 계속적으로 심화되는 특성을 갖고 있다. 이 sausaging 효과에 의한 통전단면의 불균일성 때문에 현재 Bi-2223상 선재의 경우, 단척 선재에서는 $6.9 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 의 비교적 높은 J_c 를 얻고 있지만,¹⁾ 길이 1 m 이상의 장척화된 선재에서는 $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 의 J_c 를 얻고 있는 실정이다.^{2,3)}

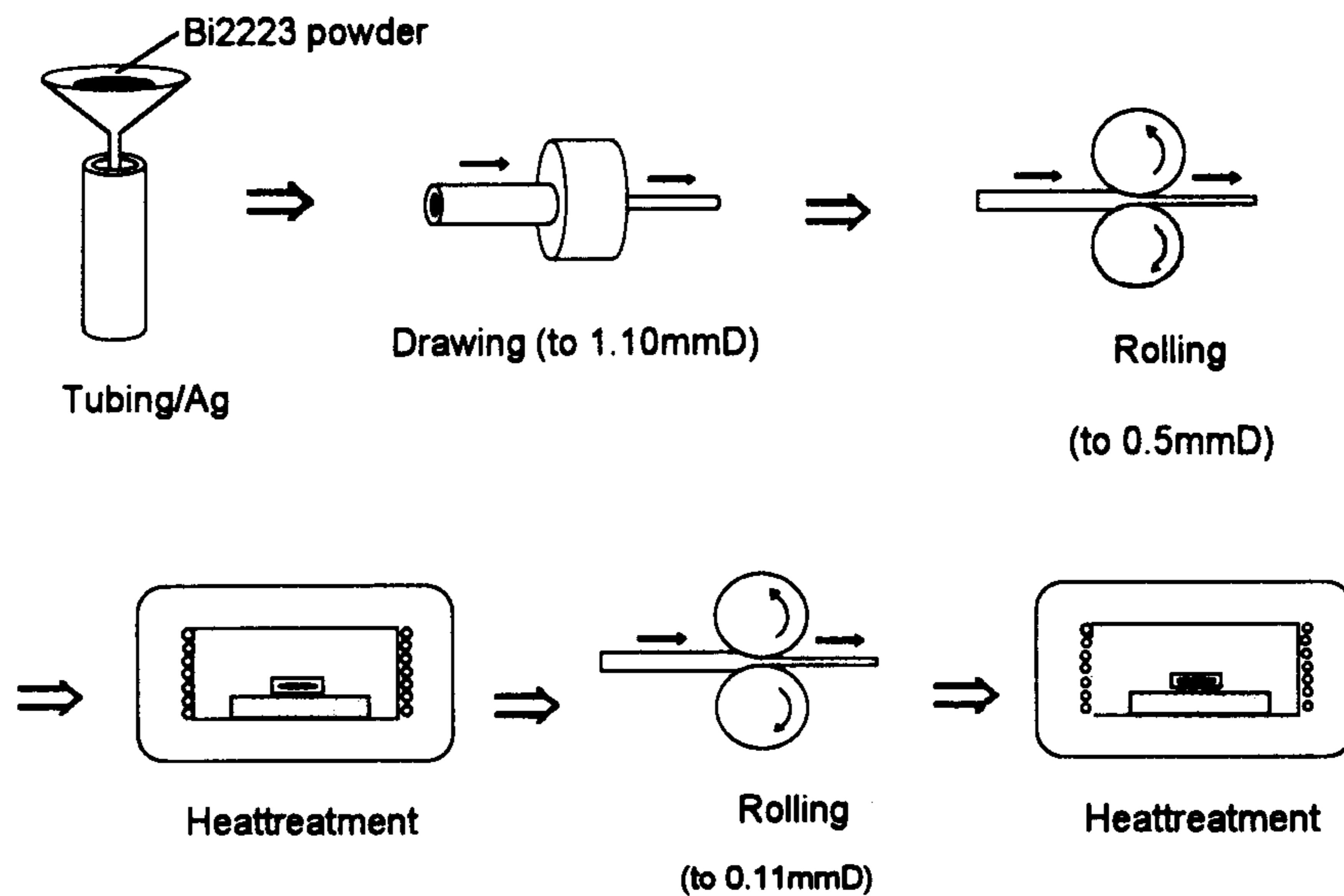


그림 2-1 분말충진법을 사용한 고온초전도 선재 제조방법의 개략도

그리고 제조된 선재에서 우수한 기계적 특성을 기대하기 위해서는 피복물질로서 기계적 특성이 우수한 물질을 분말충진법의 초기공정에서부터 사용해야 하는데, 어떤 물질이 고온초전도선재의 피복물질로서 사용되기 위해서는 (1) 연성과 (2) 기계적 강도, (3) 열팽창계수, (4) 고온초전도 core와의 화학적 반응성, (5) 산소의 투과성, (6) 가격⁴⁾ 등의 제한을 받는다. 현재까지 주로 사용하여온 피복물질은 순수한 Ag인데, 이는 Ag가

- (1) 이 초전도물질과 화학적으로 반응하지 않아 제조된 선재의 초전도성에 전혀 영향을 주지 않고,
- (2) 초전도 core를 화학적 또는 기계적 침입으로부터 보호하며,
- (3) 우수한 열전도도를 가지고 있으며,
- (4) 산소의 투과를 자유롭게 하고,
- (5) 고온 열처리동안에도 산화되지 않으며,
- (6) 초전도 core의 초전도성이 파괴되었을 때 shunt의 역할을 할 수 있기 때문이다. 그러나 이 Ag의 기계적 강도가 낮아 큰 자기장이 발생하는 곳에는 사용할 수 없기 때문에, 상술한 Ag의 장점과 함께 보다 높은 기계적 강도를 얻기 위하여 Ag-Ni-Mg나 Ag-Au-Mg, Ag-Al₂O₃와 같은 대체피복물질을 사용하기도 한다.⁵⁻⁸⁾

상술한 단점 중 가장 치명적으로 작용하는 sausaging 효과는 분말충진시의 여러 변수와 기계적 가공공정시의 여러 변수를 적절히 조절함으로써 기술적으로 현저히 줄여야 하는데, 분말충진법에서의 변수로는 precursor 분말의 초기충진 밀도와 분말입자의 모양과 평균입도, 사용하는 피복 tube 내부표면의 거침성 (roughness) 등을, 기계적 가공공정시의 변수로는 가공율과 가공속도, 분말과 피복물질의 기계적 특성 차이, 그리고 가공되는 물질과 working tool 사이 계면의 constrain을 결정하는 working tool의 기하학적 형상 등을 생각할 수 있다. 이들 각각에 대한 현재까지의 연구결과를 살펴보면 다음과 같다.

1) Precursor 분말의 초기 충전율이 sausaging효과와 미세조직의 치밀성에
 의 영향을 통하여 J_c 에 미치는 영향에 관한 보고로서, Yamada 등은⁹⁾
 Ag-tube 안에 느슨하게 packing된 산화물 분말은 기계적 가공 후 산화
 물 core의 불규칙한 배열을 낳아 J_c 의 저하를 낳는다고 보고하였고, Dou
 등은¹⁰⁾ 분말 대신 bar 모양의 소결체를 Ag-tube에 충전 시킴으로써 기계
 적 가공 후에 부드러운 Ag와 산화물 core의 계면을 얻음으로써 높은 J_c 를
 얻었다고 보고하였다. 그러나 Han과 Freltoft는¹¹⁾ 산화물 core의 밀도가
 기계적 가공과정 동안 계속 증가하여 산화물 core의 최종밀도는 초기 충
 진율에 관계없이 피복물질로 사용한 Ag의 강도에 의존한다고 보고하여,
 이 초기 충전율의 J_c 에의 영향에 관한 견해는 아직도 일치되지 않고 있다.
 위 보고중 앞의 두 보고는 실험적 결과에 전적으로 의존한 견해인 반면
 Han과 Freltoft의 견해는 다소 논리성을 갖춘 것인데 다음과 같다.

Han과 Freltoft는 Ag의 밀도가 기계적 가공에 따라 변하지 않는다는 가정
 아래, 산화물 core의 최종밀도 ρ_b' 는

$$\rho_b' = [(A_s' A_b) / (A_s A_b')] \rho_b$$

로 표현할 수 있다고 하였는데, 여기서 A는 단면적을, 아래첨자 s와 b는 Ag와
 BPSCCO를, '는 기계적 가공 후를 각각 의미한다. 이들은 초기 충전율 55.4
 %와 53.8 %, 35 %로 충전한 다음 인발·압연하는 동안의 산화물 core 단면
 모양과 최종 충전율의 변화를 관찰하였는데 그 모양과 충전율은 초기 충전율에
 의존하지 않는다는 사실을 확인하였다.

2) Precursor 분말의 sausaging 효과, 그러므로 J_c 에의 영향에 대해서는
 precursor 분말의 입도가 작을수록 더 높은 J_c 를 얻을 수 있었다는 보고
 가 있는데, spray drying법을 통하여 얻은 분말을 열처리한 후 미분쇄하
 여 Bi-2212상과 비초전도상 입자의 평균입도가 각각 5 μm 와 2 μm 인
 분말을 사용하여서는 47,000 A/cm²의 J_c 를 얻었으나 각각 2 μm 와 1

μm 의 분말을 사용하였을 때는 $69,000 \text{ A/cm}^2$ 의 J_c 를 얻었다는 보고가 있다.¹⁾

3) 사용하는 피복 tube의 내부표면의 거친상태 (roughness)가 J_c 에 미치는 영향에 관해서는 전혀 보고된 바가 없다. 그러나 직관적인 관점에서 거친 내부 표면은 working tool로 부터 비롯되는 stress를 산화물 core에 불균일하게 작용하도록 만들어 결국에는 sausage 생성에 큰 영향을 끼칠 것으로 사료되는데, 이러한 효과는 선재의 두께가 얇아질수록 증가할 것으로 기대된다. 더욱이 이 거친 내부 표면은 물결모양의 sausage 보다는 국소적으로 톱니모양의 불균일성을 낳아 산화물 core와 피복재 계면에서의 Bi-2223상 입자의 texturing을 방해할 것으로 기대된다. 또한 기계적 가공 후 열처리한 시편에서 산화물 core가 피복Ag 깊숙이 침입하여 있는 계면조직을 일반적으로 쉽게 관찰할 수 있는데, 이러한 침입의 정도는 피복 tube 내부표면이 거칠수록 더욱 증가할 것으로 예상된다.

4) sausage 생성에 대한 가공율의 영향은 인가 압력의 세기와 가공되는 물질과 working tool 사이 계면에서의 constrain을 결정하는 마찰면의 크기에 의하여 지배될 것으로 생각된다. Sausage가 없는 비교적 균일한 선재를 제조하기 위한 분말충진 직후의 가공공정에서의 최적 가공율은 약 10 %의 두께 감소율로서 잘 알려져 있다. 그리고 1차와 2차 열처리 이후의 중간 및 최종 기계적 가공공정에서의 최적의 가공율은 10 ~ 20 %, 비교적 높은 J_c 를 위한 최적의 전체 감소율은 20 ~ 30 %로 보고되고 있다.¹⁾ 이 전체 감소율은 tape의 두께가 증가함에 따라 약간 증가하는데, 이 최적 감소율이란 2223상 입자에 microcrack을 생성시키지 않고 입자간의 결합성을 향상시킬 수 있는 가공량을 의미한다.

5) 분말과 피복물질의 기계적 특성을 살펴보면, 순수한 Ag의 항복강도 (yield strength)는 50 MPa이고, 인장강도 (tensile strength)는 150 MPa 이다.¹²⁾ 그리고 소성변형을 거의 나타내지 않는 BSCCO 산화물의 파괴강도 (break strength) 또한 Ag와 비슷한 150 MPa 이다.^{13,14)} 그러므로 Ag가 소성변형을 겪는 대부분의 기계적 가공과정 동안 산화물 분말은 부서질 것으로 생각된다.

6) 가공되는 물질과 working tool 계면의 constrain을 결정하는 working tool의 기하학적 형상의 sausage 생성에 관한 효과는 기계적 응력 인가시의 경계조건 (boundary conditions)이나 제한조건 (constraint conditions)에 따른 응력구배의 형성과 변형 방향의 변화로부터 비롯되는데 이의 상세한 설명은 1-3-5로 미룬다. 예를 들어 균질한 slab를 pressing하는 경우, 가공하고자 하는 시편과 pressing die 사이에 마찰이 작용하지 않을 때는 시편의 두께와 폭이 각각 균일하게 얇아지고 넓어지지만, 마찰이 작용할 경우에는 압력과 응력, 변이의 분포가 불균일하여 측면이 볼록하게 가공되는 "barrelling" 현상이 일어난다. 이 경우 die와 접촉해 있는 slab 표면에 작용하는 압력의 크기는 마찰력에 의한 제한조건 때문에 slab의 중심에서 가장자리로 갈수록 작아져서, 다른 부분보다 변형이 덜 일어나는 원뿔모양의 영역이 시편 내부에 생기게 된다. 이때 시편 내부에 축적되는 응력이 항복강도보다 훨씬 클 수 있다. 또한 이때 시편과 die의 접촉면이 좁아지거나 시편의 두께가 커짐에 따라 마찰에 의한 제한이 감소하여 소성변형을 할 수 있는 자유는 더 커진다.

본 장에서는 그 동안 BSCCO 전조분말을 사용하여 이 고온초전도 선재의 기계적 가공시의 가공기구에 관하여 Han과 Freltoft에 의하여 제안된 powder-flow model을 소개한 후, 상술한 기계적 가공공정의 변수중 가장 크

게 작용하는 것으로 알려진 가공율의 변화에 따른 산화물 core와 Ag피복 사이 계면의 균일성 변화를 고찰하고, 가공시의 분말의 packing 상태를 조사함으로써 sausage의 생성기구를 밝히고자 함과 동시에 최적의 기계적 가공공정을 확립하고자, 그 동안 Bi-2223와 Tl-1223 전조분말을 사용하여 수행한 연구의 전말을 수록하고자 한다.

제 2-2 절 Han과 Freltoft의 powder-flow model과 실험적 관찰

분말충진법에 사용되는 Ag 피복물질은 연성이 좋은 물질이고, core로 사용되는 BSCCO는 취성을 가진 물질이므로 기계적 변형 동안 BSCCO 자체의 소성 변형은 무시될 수 있다. 그러나 BSCCO는 분말로서 Ag-tube 안에 충전되고 BSCCO 분말의 초기밀도가 매우 높지 않기 때문에 기계적 가공동안 매우 큰 힘이 그 분말에 가해진다면 그 분말은 힘의 방향에 따라 움직이는 powder-flow를 겪을 것이다. 이 powder-flow model은

- ① 가공연장(working tool)과 Ag피복, core 사이의 계면에 있는 물질은 상대적인 운동을 하지 않는다.
 - ② powder-flow를 일으키는 힘은 가공연장에 의하여 Ag피복을 통하여 가해진다.
 - ③ 분말 입자 사이의 마찰력이 분말을 움직이게 하는 구동력과 같게 될 때 더 이상의 powder-flow는 일어나지 않고 분말의 밀도는 임계치에 이르게 된다는 기본적인 가정을 전제로 하여 Han과 Freltoft가¹¹⁾ 제안하였는데, 그들의 모델에 의한 예측과 실험적 결과는 다음과 같다.
- ① 분말의 임계밀도는 분말과 Ag의 물성 - 분말의 모양과 크기 및 Ag의 항복강도와 인장강도에 의존한다.

- ② 임계밀도는 가공연장으로부터 비롯되는 제한조건 - roll의 직경과 가공(감소)율에 의존한다.
- ③ 분말의 초기충진밀도는 임계밀도에 직접적인 영향을 끼치지 않는다. 즉 Ag와 가공연장의 변수가 정해지면 그 core의 최종밀도도 정해진다. 그러므로 높은 초기충진율이 반드시 더 높은 최종밀도를 낳지 않는다.

또한 그들의 model에 의한 sausage의 생성은 다음과 같다. 압연의 초기에 powder-flow가 Ag피복에 의하여 일어나 core 분말의 밀도가 증가한다. 분말 밀도가 임계치에 달할 때, powder-flow가 일어나는 부분의 앞 부분에서의 분말밀도가 임계밀도보다 한층 낮음에도 불구하고, 분말 사이의 마찰 때문에 powder-flow가 멈춰진다. 이때 Ag의 길이방향의 자유도는 Ag가 분말에 가할 수 있는 최대압력을 제한하여 분말이 치밀화된 영역 너머로 테이프의 길이방향으로 Ag-flow가 일어나도록 한다. 분말이 덜 치밀화된 영역에 이르렀을 때, Ag 피복은 다시 powder-flow를 일으켜 sausaging이 나타난다. 이러한 불균일 변형의 결과로서 제조된 테이프는 모양 (geometry)의 불균일 뿐만 아니라 microcrack과 BSCCO 결정의 잘못된 배열과 같은 다른 불균일한 특성이나 혹은 불연속적인 특성조차 가진다.

Han과 Freltoft는 그들이 제안한 powder-flow model에서의 powder-flow와 Ag-flow에 대한 이론적 기초를 제공하기 위하여 균질한 slab을 pressing하는 경우를 들어 기계적 응력 인가시의 constraint를 결정하는 경계조건 (boundary conditions) 이나 제한조건 (constraint conditions)에 따른 응력구배의 형성과 변형 방향의 변화를 설명하였다.

균질한 slab를 pressing하는 경우, 가공하고자 하는 시편과 pressing die 사이에 마찰이 작용하지 않을 때는 시편의 두께와 폭이 각각 균일하게 얇아지고 넓어지지만, 마찰이 작용할 경우에는 압력과 응력, 변이의 분포가 불균일하여

측면이 불룩하게 가공되는 “barrelling” 현상이 일어난다. 이 경우 die와 접촉해 있는 slab 표면에 작용하는 압력의 크기는 마찰력에 의한 제한조건 때문에 slab의 중심에서 가장자리로 갈수록 작아져서, 다른 부분보다 변형이 덜 일어나는 원뿔모양의 영역이 시편 내부에 생기게 된다. 이때 시편 내부에 축적되는 응력이 항복강도보다 훨씬 클 수 있다. 또한 이때 시편과 die의 접촉면이 좁아지거나 시편의 두께가 커짐에 따라 마찰에 의한 제한이 감소하여 소성변형을 할 수 있는 자유는 더 커진다.

상술한 기본 model을 근거로 하여 Han과 Freltoft는 pressing과 인발시의 다심선재 단면의 변형을 다음과 같이 고찰하였다. pressing된 다심테이프에서 중간 core, 즉 위 아래에 다른 core가 위치한 core는 홀로 존재하는 core 보다 더 얇고 긴데, 그 이유는 powder-flow의 구동력은 Ag를 통하여 가해지므로 Ag와 core 사이의 계면에 축적되어 core에 작용할 수 있는 최대 응력은 Ag의 자유도에 의존하기 때문이다. 그러므로 sandwich된 영역에 있는 Ag의 자유도는 제한되어 더 큰 응력이 계면에 축적되어 core에 작용할 수 있다. 그러나 Ag의 변형 자유도가 더 큰, 홀로 존재하는 core의 계면에 축적될 수 있는 응력은 sandwich된 영역에 있는 계면에서 보다 작아, 이 곳의 Ag는 core를 아래로 press하기보다 core 주변으로 흐를 것이다. 그러므로 sandwich의 수가 증가할수록 축적되는 응력이 커져 core는 더 얇아지고 길어진다.

가공된 테이프의 표면을 관찰하면, 압연한 시편에서의 sausage와 microcrack은 폭 방향으로 배열되어 있지만, pressing한 시편에서는 길이 방향으로 배열되어 있다. 이는 압연 동안 material-flow는 폭 방향 보다 길이 방향으로 더 큰 자유도를 갖지만, pressing 동안에는 폭 방향으로 가장 큰 자유도를 가지기 때문이다. 또한 압연한 시편의 가장자리에 길이 방향의 작은 sausage가 생성되는데, 이는 압연시 작용하는 폭 방향으로의 작은 자유도에 의한 이 방향으로의 material-flow 때문이다. 압연한 시편보다 pressing한 시편에서의 J_c 가 더 높는데 이는 pressing시 생성된 sausage와 microcrack이 전

류의 방향과 같은 길이 방향이기 때문에 전류통로를 덜 방해하기 때문이다.

그러므로 만일 분말의 자유도가 크다면, 예를 들어 압연 roll의 직경이 작다면, core의 밀도는 감소되지만 sausaging (적어도 sausaging이 일어나는 빈도)도 감소될 것이다. 이것이 인발 die를 매우 조그만 roll로 생각할 수 있는 인발공정이 sausaging을 일으키지 않는 이유이다. sausaging을 감소시키기 위하여 일반적으로 사용하는 방법은 압연 동안 작은 감소율 (약 10 %)을 사용하는 것이다. 작은 감소율은 Ag 피복에 길이방향으로 더 큰 자유도를 부여한다. 작은 감소율을 사용했을 때의 core 밀도는 큰 감소율을 사용했을 경우보다 작다.

제 2-3 절 실험

통전단면이 균일한 장치 단심선재와 다심선재 제조를 위한 최적의 기계적 가공공정 조건을 연구하기 위하여, 분말충진법에 사용되는 각 기계적 가공공정의 원리를 이해하고, 금속/세라믹 복합선재 가공시의 가공기구와 J_c 에 치명적인 영향을 끼치는 sausage의 생성기구를 연구하고자 다음과 같은 실험을 행하였다.

먼저 기존의 인발기에서의 문제점이었던 불균일한 guide rail과 pointing 방식을 수정하여 instrong의 척 방식으로 고쳤으며, 균일한 응력 수급을 위한 guide post를 설치하였다. 또한 속도의 조절이 불가능하고 guide post가 장착되어 있지 않은 이전의 압연기 대신 속도의 조절이 가능하고 guide post와 guide holder를 장착한 비교적 작은 직경의 roller를 가진 압연기를 설계·제작하였다. 그림 2-2 (a)와 (b)는 본 연구를 위하여 사용한 인발기와 압연기를 각각 보여준다.

먼저 Bi-2223 precursor 분말을 사용하여 인발과 압연의 기계적 가공시 가공율 (두께 감소율)에 따른 분말과 피복물질 사이 계면의 변화를 고찰하였는데, 이때 사용한 Bi-2223 precursor 분말은 아래와 같이 고상반응법으로 제조하였

다. 먼저 Bi_2O_3 와 PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 분말을 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.84 : 0.34 : 2 : 2.2 : 3$ 의 화학양론비에 맞추어 칭량한 다음 ball

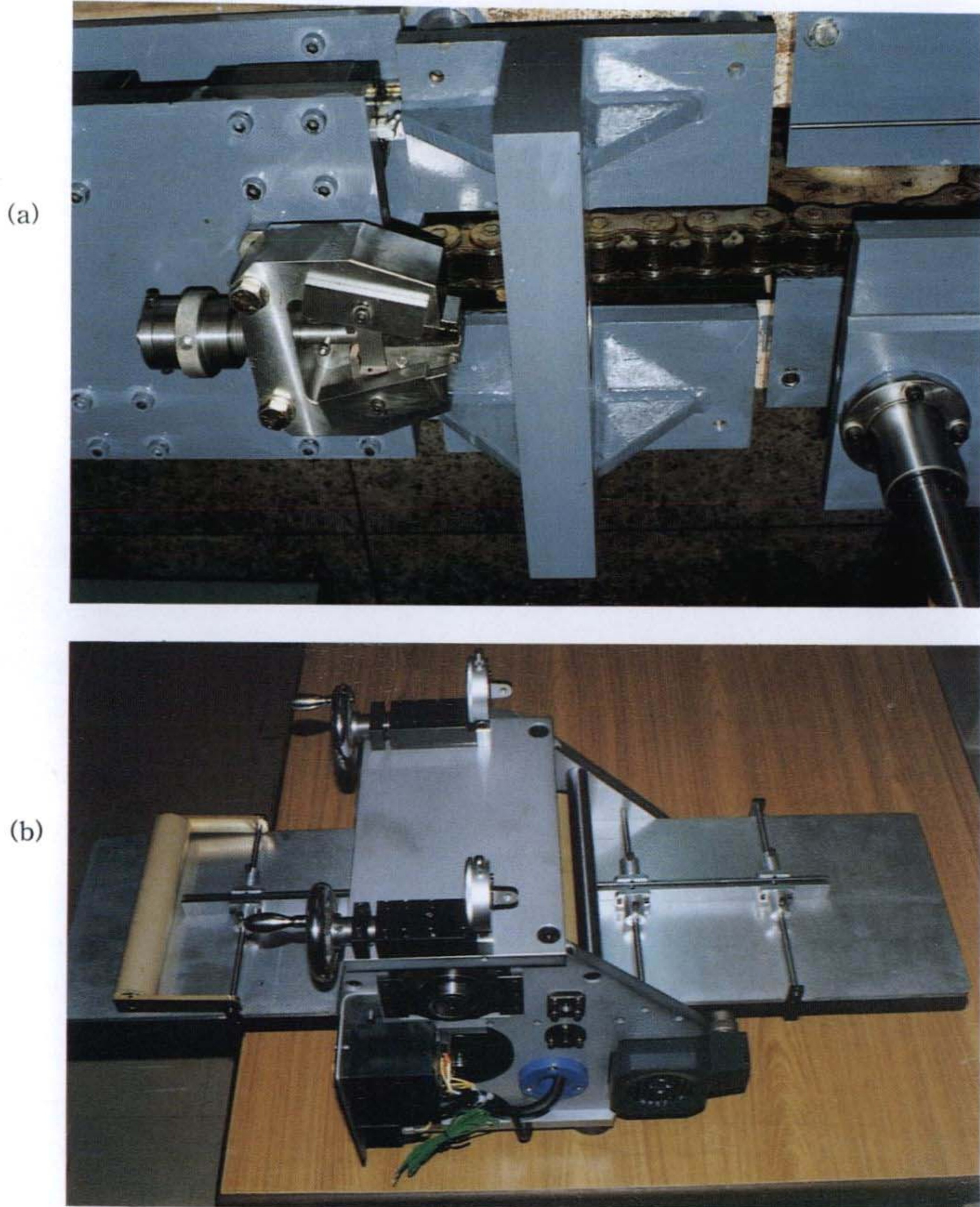


그림 2-2 본 연구를 통하여 설계 제작한 인발기의 물림 부분과 압연기

milling을 사용하여 혼합하였다. 이 혼합분말을 800 °C에서 12 hr 하소한 다음 미분쇄한 후 다시 800 °C에서 12 hr 하소한 다음 다시 미분쇄한 후 500 mesh seive를 사용하여 26 μm 보다 작은 입도의 분말을 제조한 후 이 분말의 입도와 모양을 SEM으로 관찰하였다.

분말충진법에 사용된 Ag-tube는 외경 8.0 mm, 내경 5.4 mm, 길이 250 mm의 Ag-tube를 550 °C에서 3 hr 열처리한 후 swaging으로 한쪽 끝을 막은 것이었다. 이 Ag-tube에 precursor 분말을 주사기를 사용하여 가끔 충격을 주어 packing 시키면서 충전하였다. 이 때의 충전밀도는 2.47 ~ 2.66 g/cm^3 이었는데, 그 충전율은 precursor 분말의 측정밀도를 기준으로 할 경우에는 53 ~ 67 % 내외 였으며, Bi-2223상의 이론밀도인 6.45 g/cm^3 을 기준으로 할 때는 30 ~ 38 % 였다.

Precursor 분말이 충전된 Ag-tube를 500 °C에서 4 hr 열처리한 후 Ag-tube의 다른 한쪽 끝을 완전히 막은 다음, 지름감소율 2.5 ~ 20 %와 인발속도 27 mm/sec로 지름 1.97 mm까지 인발한 후, 두께 감소율 10 ~ 20 %와 압연속도 12 mm/sec로 두께 0.10 mm 까지 압연하여 긴 tape로 가공하였다. 압연시 압연모터의 동력이 gear를 통하여 전달되었는데, 이때 gear의 물림상태의 불균일에 의하여 압연 후 0.006 mm의 두께 오차가 항상 존재하였다. 인발과 압연공정 각 단계에서의 선재의 횡단면과 종단면의 변화를 광학현미경으로 관찰하고, 이 선재의 core 부분에서 긁어낸 분말 응어리의 밀집상태를 SEM으로 관찰하였다.

제 2-4 절 결 과

본 연구에 사용된 precursor 분말은 그림 2-3에서 보여주는 바와 같이 Bi-2212상과 $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, Ca_2PbO_4 , CuO 로 구성되

어 있다. 이 분말들은 그림 2-4에서 보여주는 바와 같이 주로 판상의 모양을 하고 있는 것처럼 보이는데 이는 Bi-2212상이 주된 상이기 때문으로 사료된다.

그림 2-5 (a)와 (b)는 10%와 2.5%의 지름감소율로 인발하였을 때의 지름에 따른 단면의 변화를 각각 보여주는 광학현미경 사진이다. 10%의 감소율을 사용하여 얻은 선재가 2.5%를 사용한 경우보다 균일한 원형의 core를 갖추고 있으나, 횡단면은 가공율에 관계없이 거의 균일한 core/Ag 계면을 보여주어 이 단계에서는 비교적 큰 가공율이 사용될 수 있음을 나타낸다.

그림 2-6은 10%의 지름 감소율로 인발하여 지름 1.82 mm의 선재로 가공하였을 때 그 선재 앞뒤 부분에서의 단면적 변화를 보여주는데, 뒷부분의 Ag 피복 두께가 앞부분보다 작다. 이는 인발단계에서는 분말이 뒤로 밀리면서 치밀화가 일어나 뒷부분에서는 core의 지름이 커지면서 Ag의 두께가 줄어들었음을 암시한다.

그림 2-7과 2-8은 10%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 후 (a) 20%와 (b) 15%, (c) 10%의 두께감소율을 사용하여 두께 0.10 mm까지 압연하였을 때, 각단계에서 얻은 선재의 종단면과 횡단면 광학현미경 사진을 각각 보여준다. 비교적 높은 가공율이 사용될 때 비교적 두꺼운 선재에서부터 sausaging 효과가 나타나기 시작하여 최종단계에서는 뚜렷한 sausage를 남겼다.

그리고 표 2-1과 1-2, 1-3은 그림 2-7에서 보여주는 압연시 20 %와 15 %, 10 %의 두께감소율을 각각 사용했을 경우, 선재 전체 두께의 변화에 따른 산화물 core 두께와 전체두께에 대한 core 두께비의 변화를 각각 나타낸다. 이들 사진은 선재를 열처리 하기 전에 찍어 core의 분말이 Ag쪽으로 다소 번져 나와 세심한 주의를 기울였으나 비교적 큰 오차가 있을 것으로 생각된다. 가공율이 클 경우 전체 두께에 대한 산화물 core 두께의 비가 현저히 저하됨을 알 수 있다.

그림 2-9는 10 %의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 후 (a) 20 %와 (b) 10 %의 두께감소율을 사용하여 압연하였을 때 두께에 따른 분말의 packing 상태를 나타내는 SEM 사진을 보여준다.

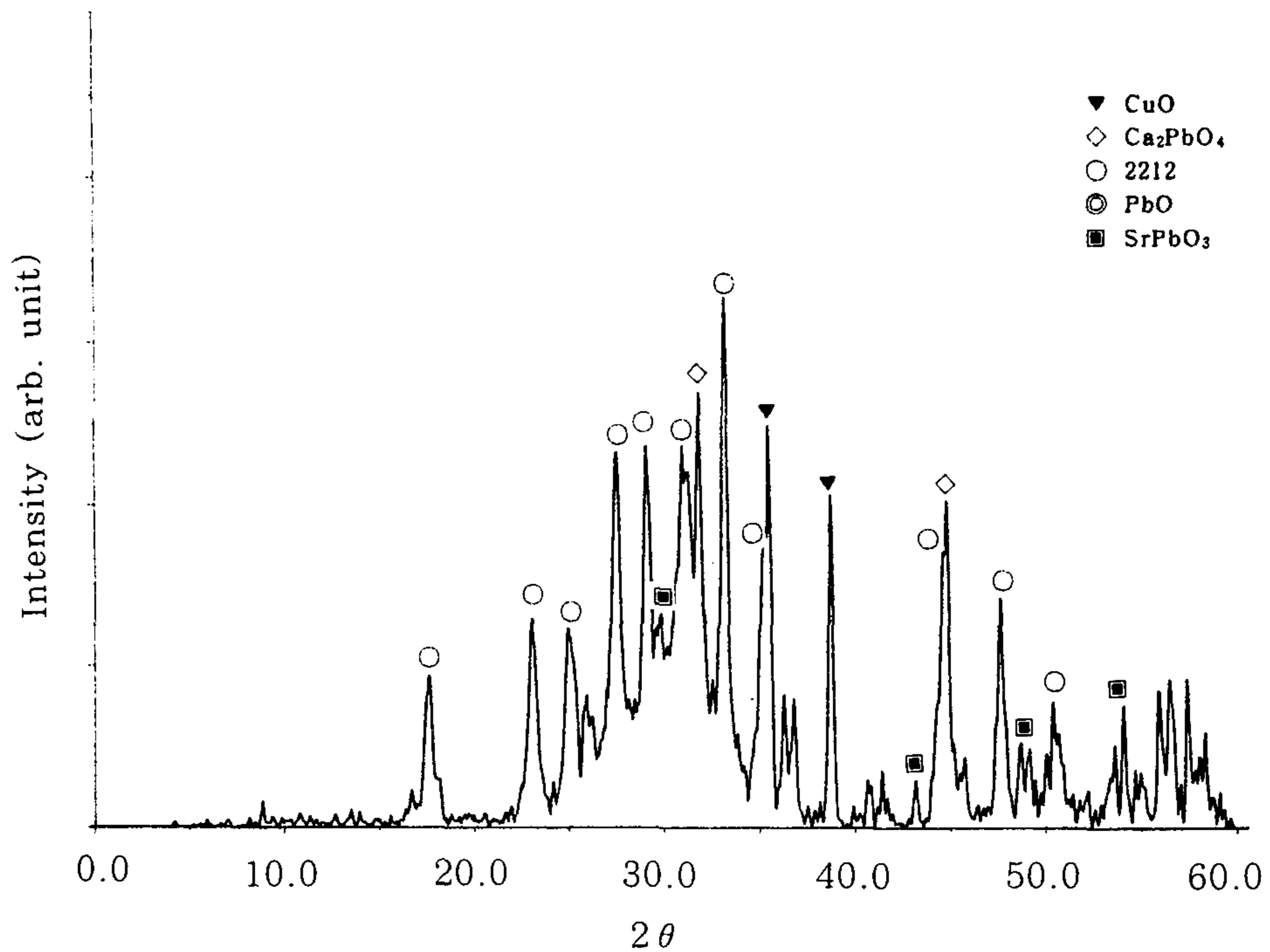
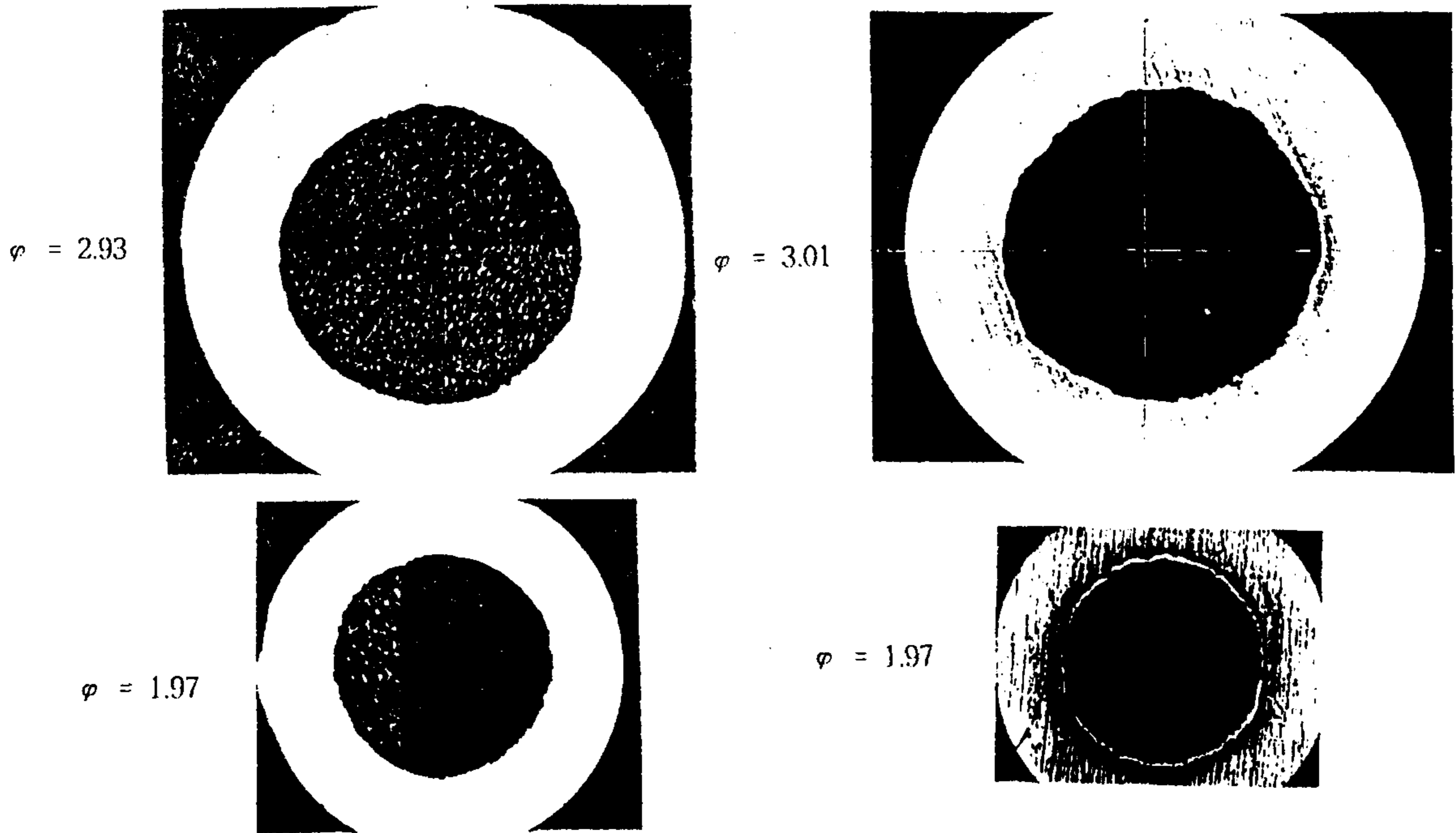


그림 2-3 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.84 : 0.34 : 2 : 2.2 : 3의 비로 섞은 BiO와 PbO, SrCO, CaCO, CuO 혼합분말을 800 °C에서 12시간 동안 하소하고 분쇄한 후, 다시 800 °C에서 12시간 하소하여 미분쇄한 후 500 mesh의 sieve를 통과시켜 얻은 분말에서 측정된 XRD pattern.



그림 2-4 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.84 : 0.34 : 2 : 2.2 : 3의 비로 섞은 BiO와 PbO, SrCO, CaCO, CuO 혼합분말을 800 °C에서 12시간 동안 하소하고 분쇄한 후, 다시 800 °C에서 12시간 하소하여 미분쇄한 후 500 mesh의 sieve를 통과시켜 얻은 분말에서 얻은 SEM 사진.



10 % reduction rate

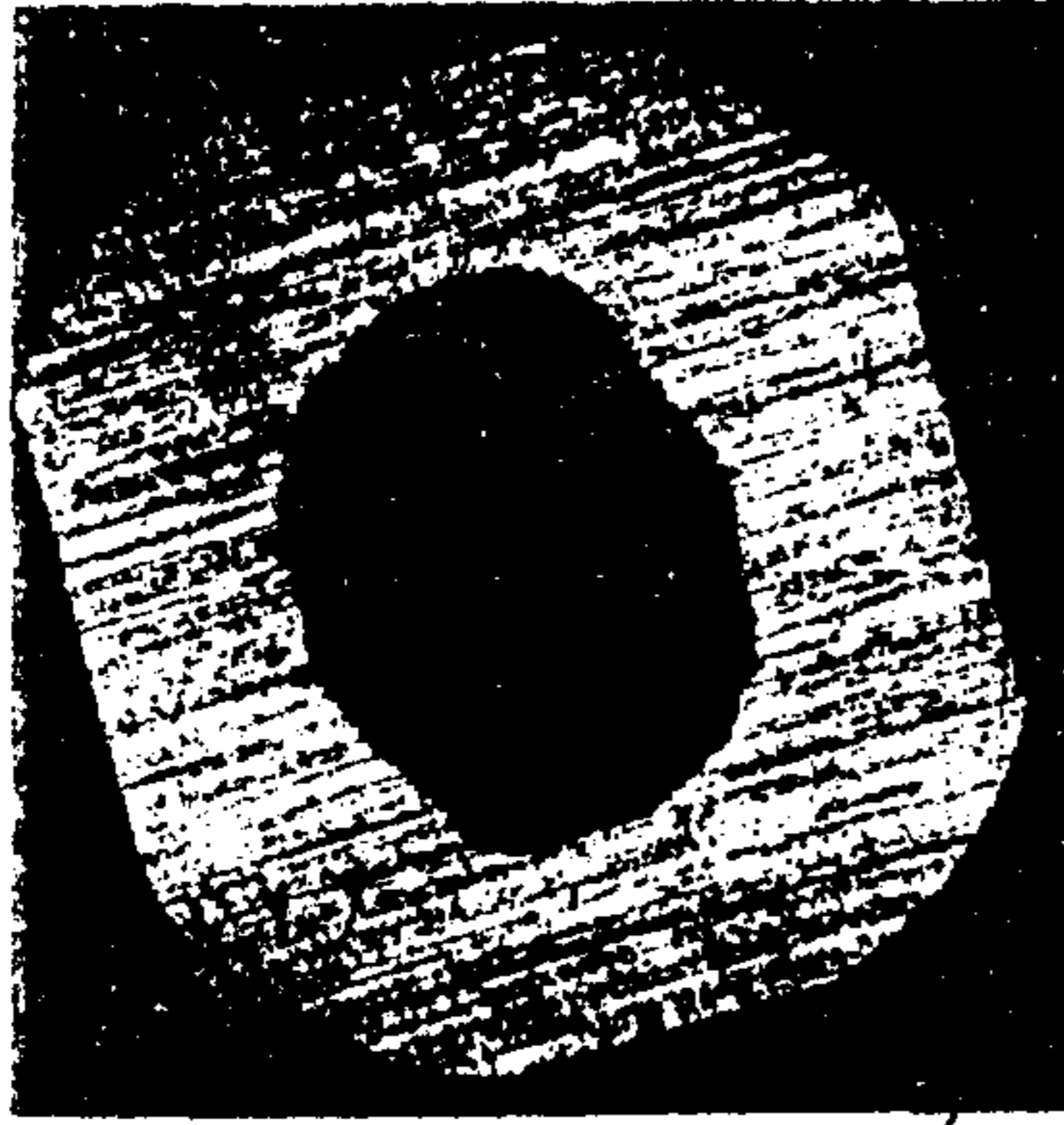
2.5 % reduction rate

Drawing

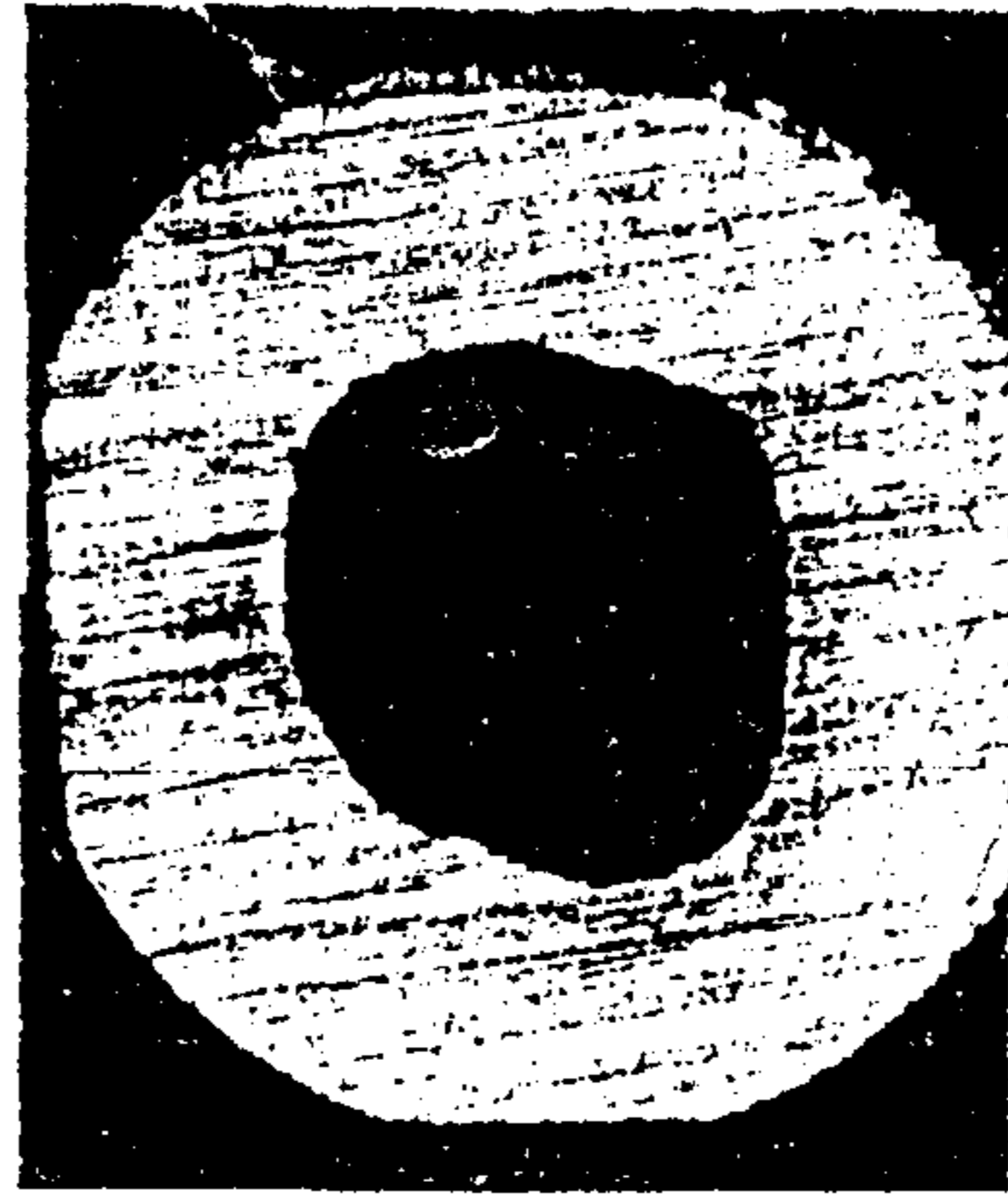
(a)

(b)

그림 2-5 Bi-2223 precursor 분말을 Ag-tube에 충전한 후 (a) 10 %와 (b) 2.5 %의 지름 감소율로 인발하였을 때, 지름 3.0 mm와 2.0 mm 근처에서의 선재의 횡단면 광학현미경 사진.



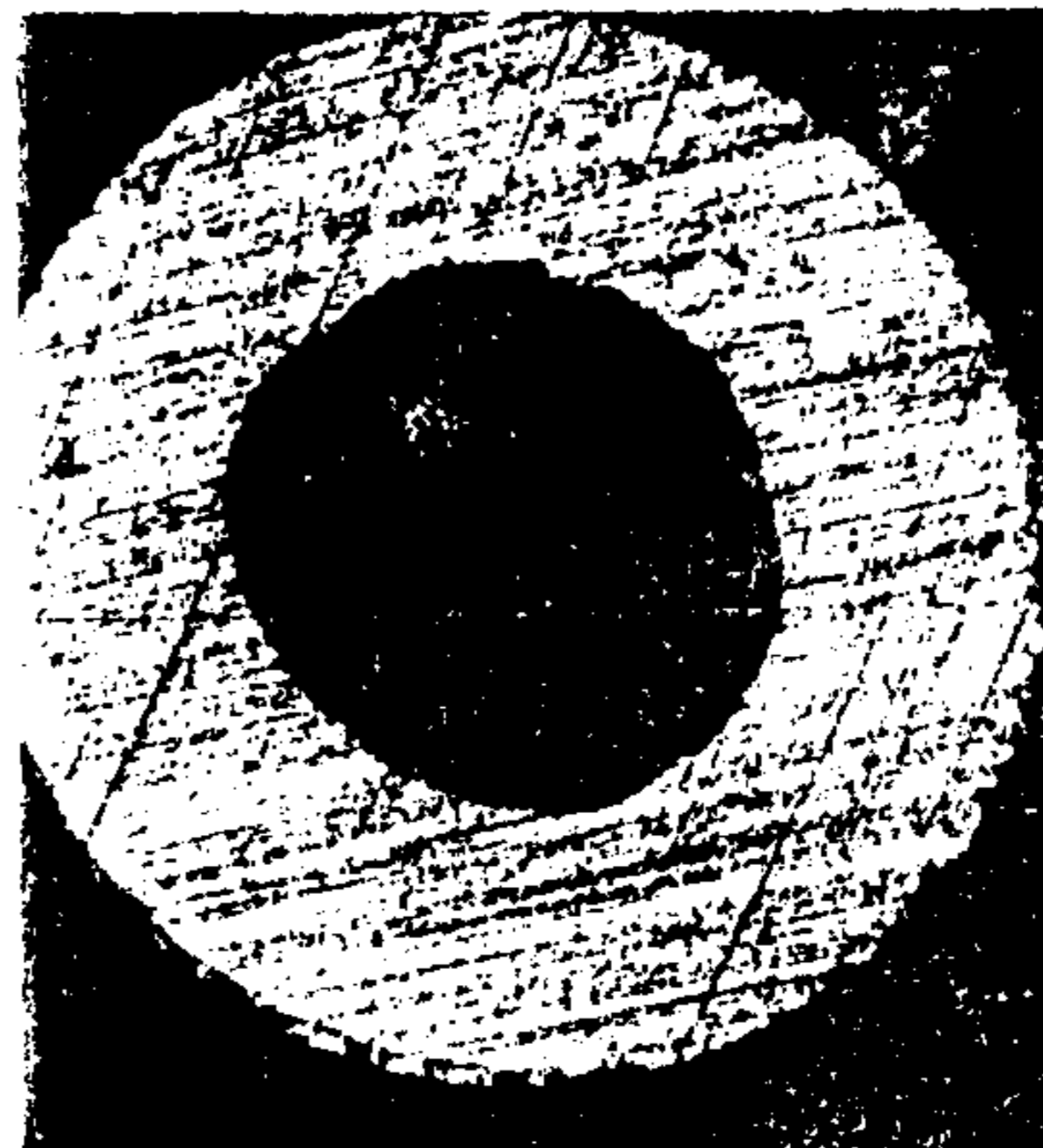
앞 160



앞 180



앞 200

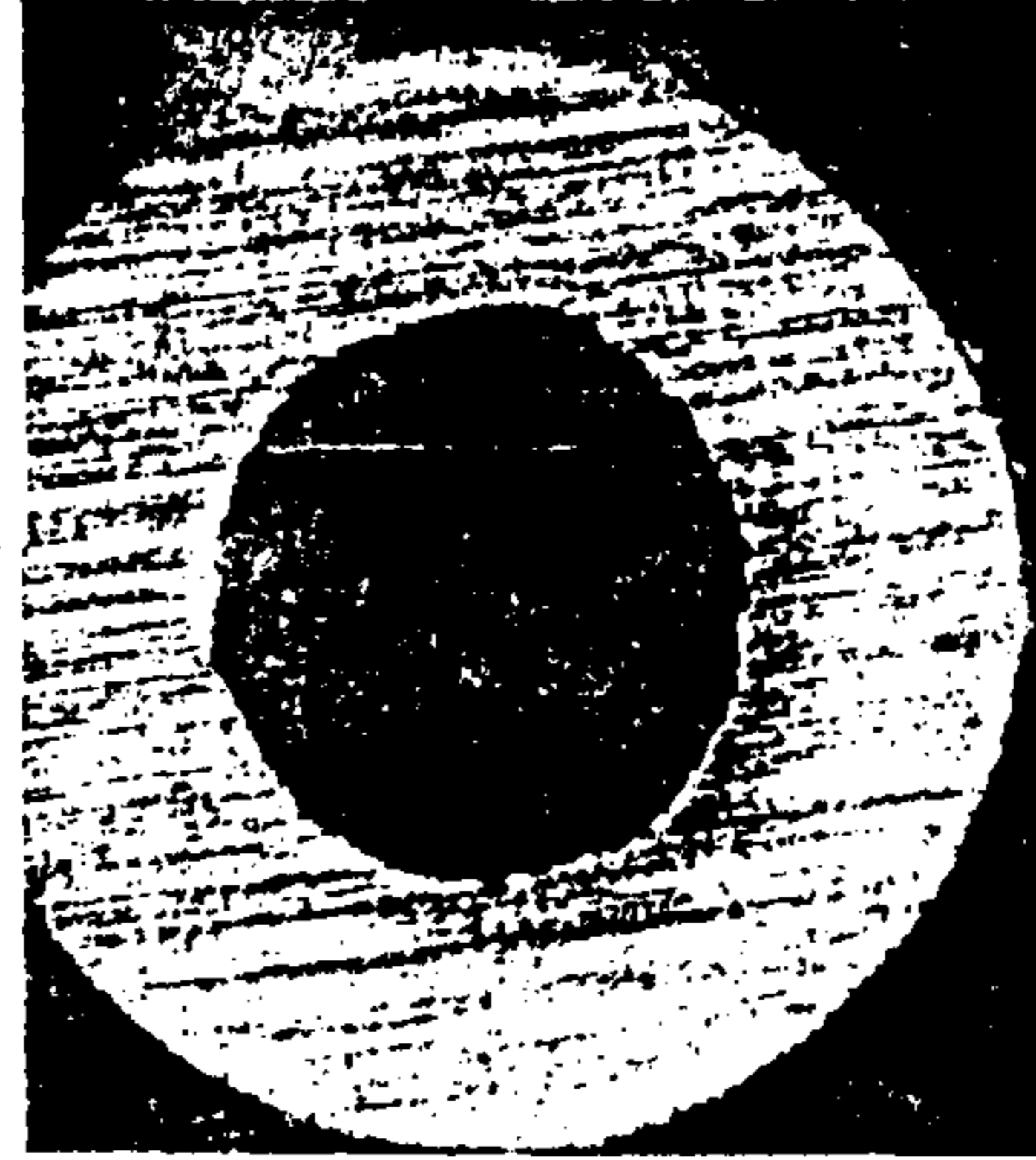


앞 220

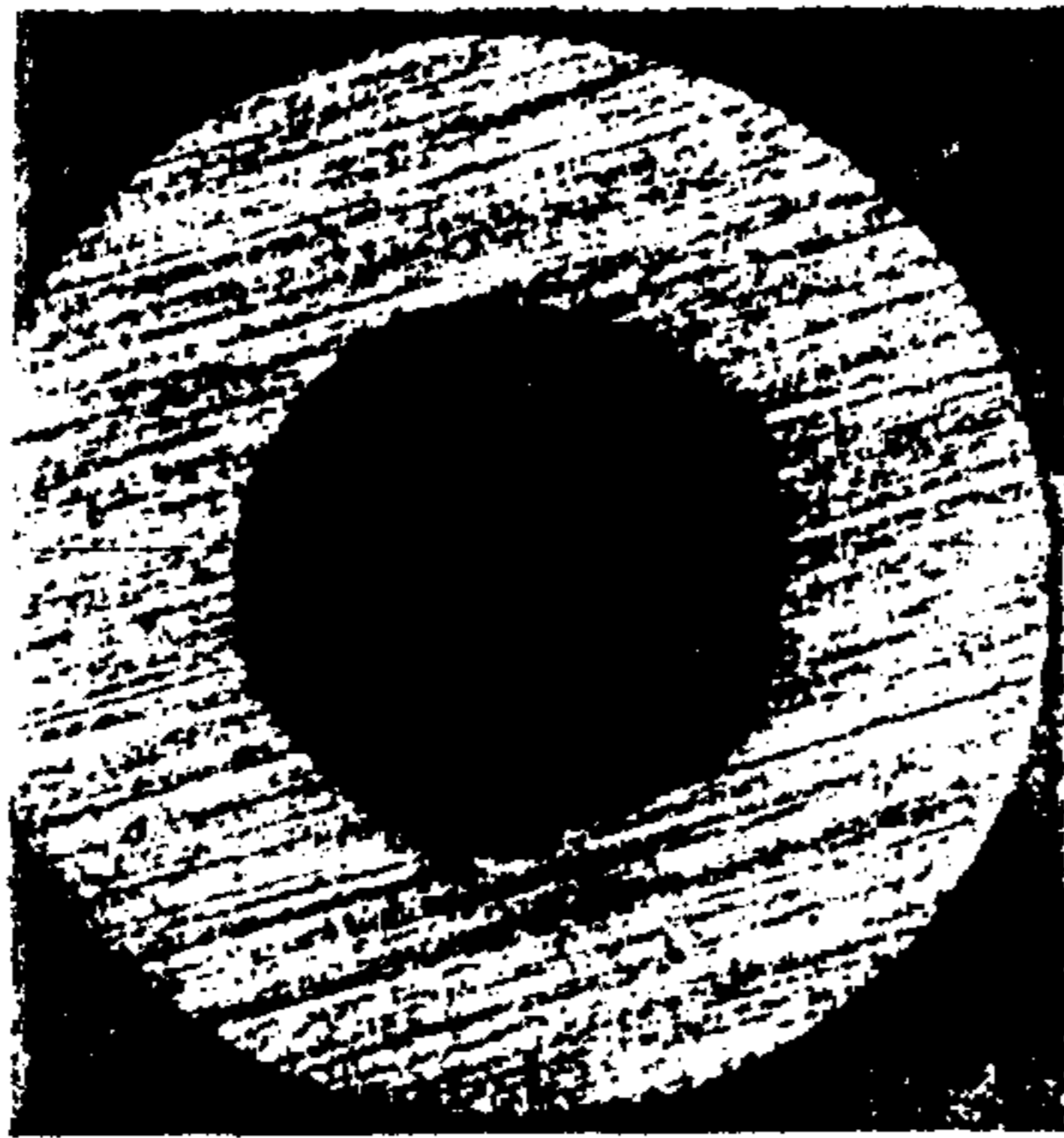
그림 2-6 10 %의 지름 감소율로 인발하여 지름 1.82 mm의 선재로 가공하였을 때 선재 앞 뒤 부분에서의 단면적 변화를 보여주는 광학현미경 사진. 앞 뒤 다음의 숫자는 가공 후 선재의 앞 또는 뒤로 부터의 길이를 나타낸다.



앞 240



앞260

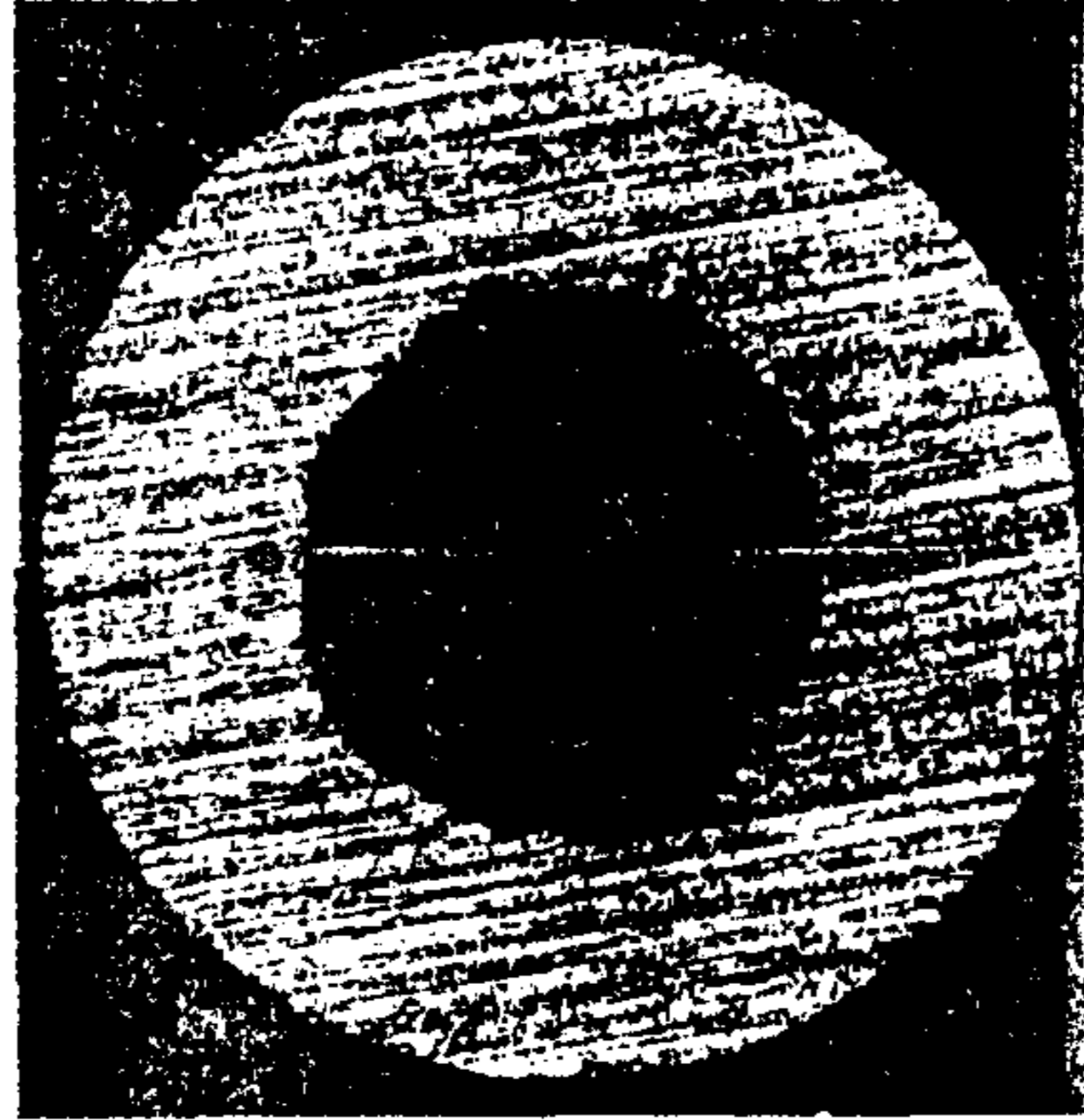


앞 280



앞 300

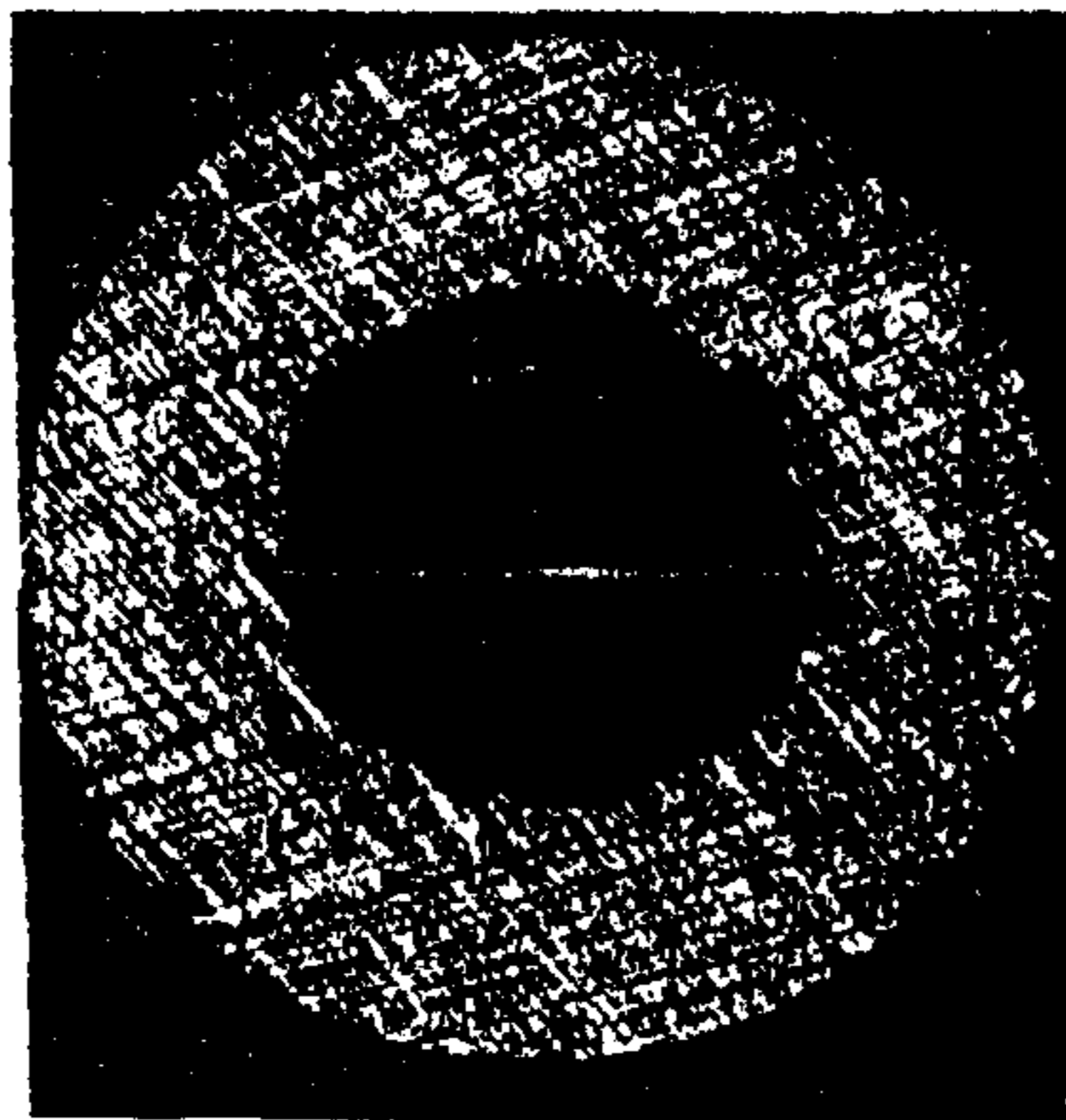
그림 2-6 계속



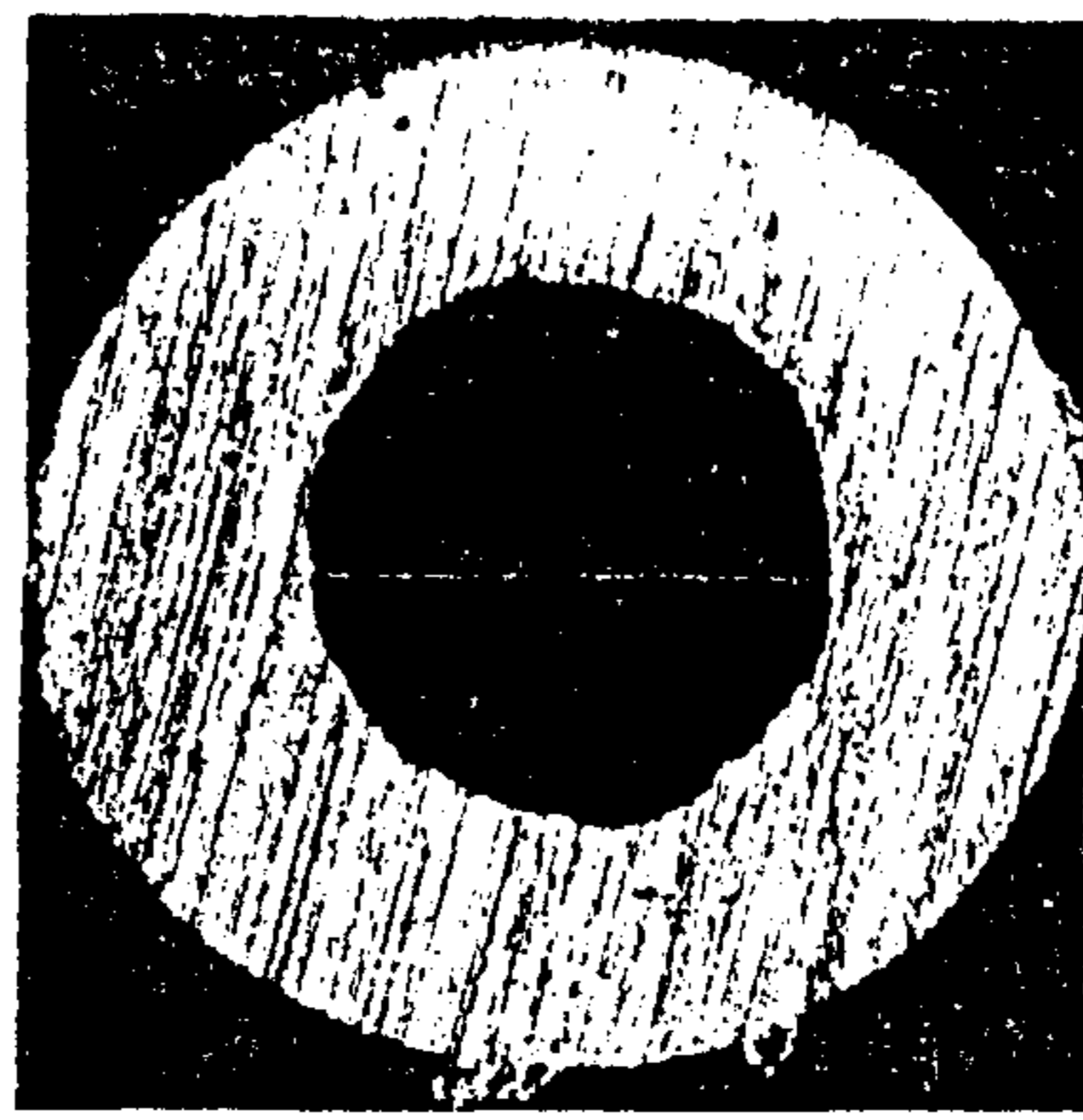
앞 320



앞 340

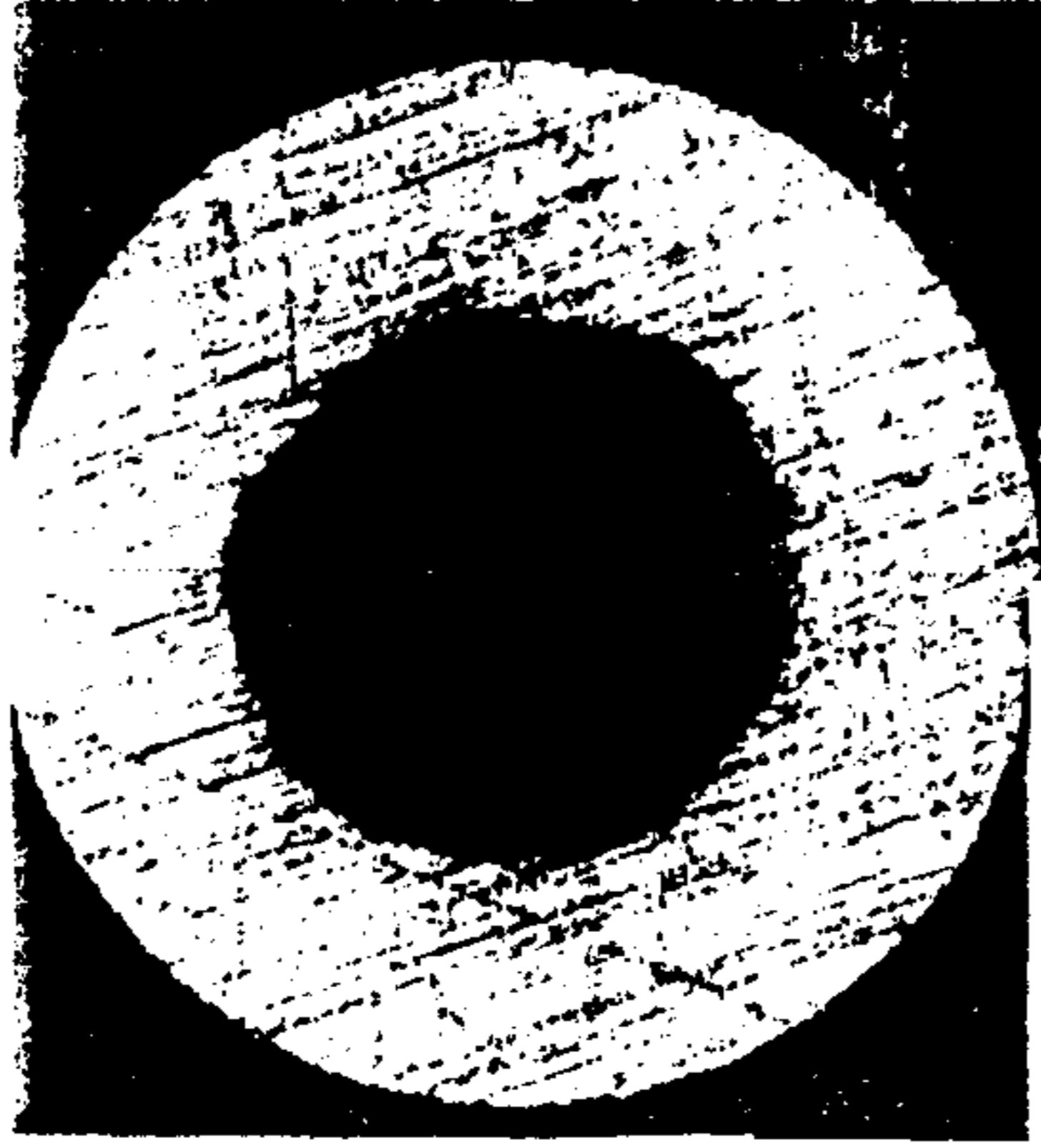


앞 360

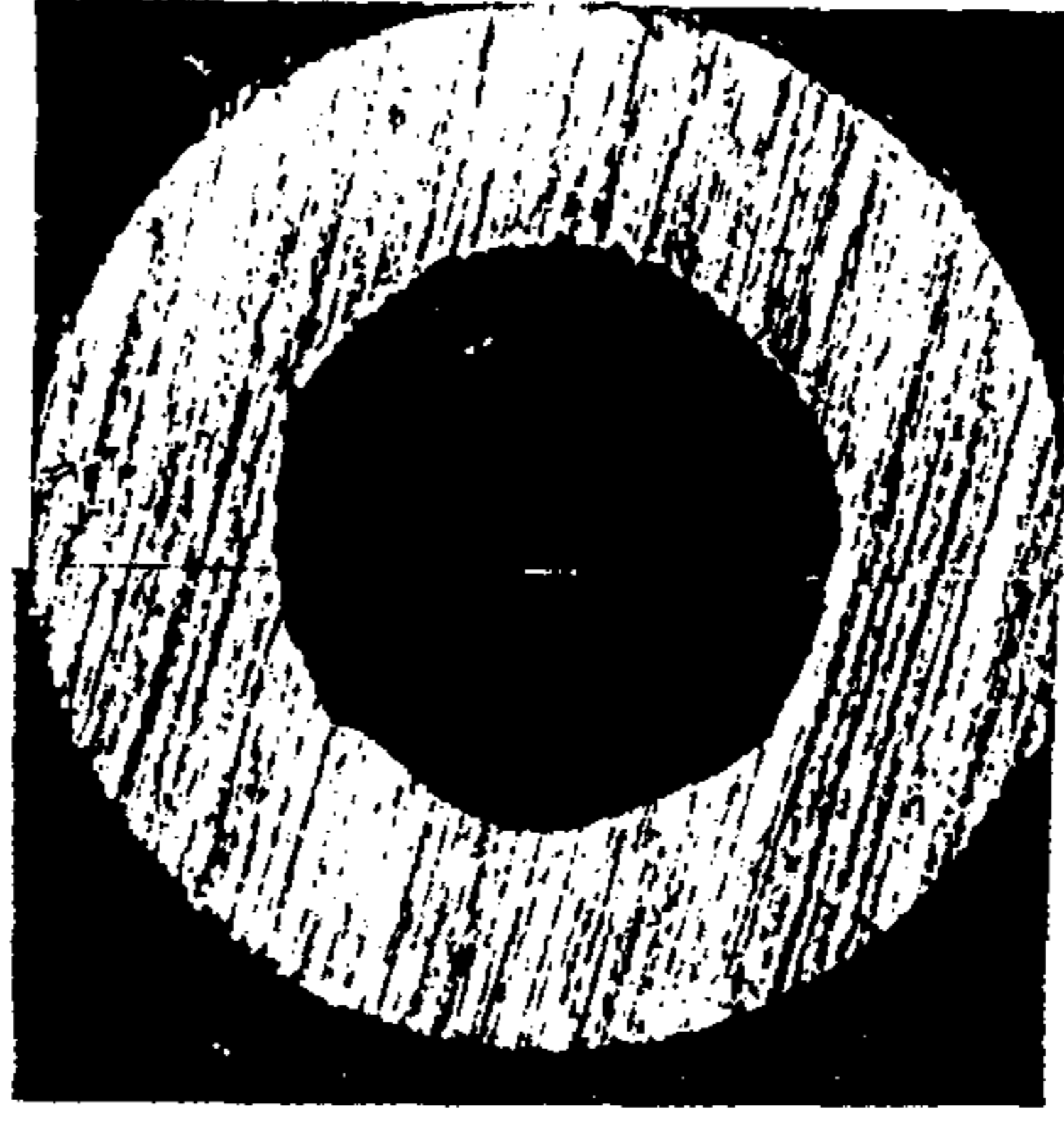


앞 380

그림 2-6 계속



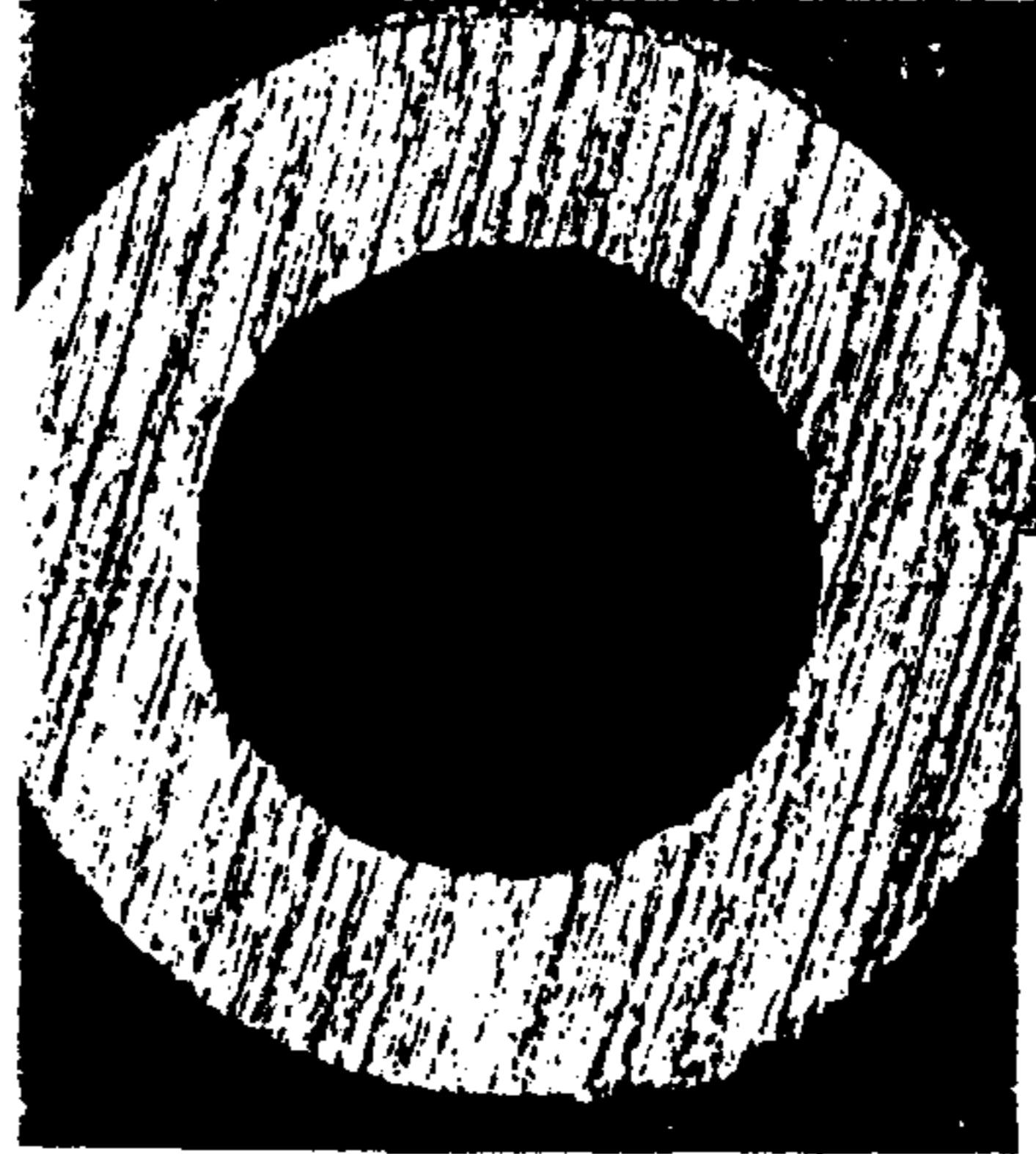
앞 400



앞 420

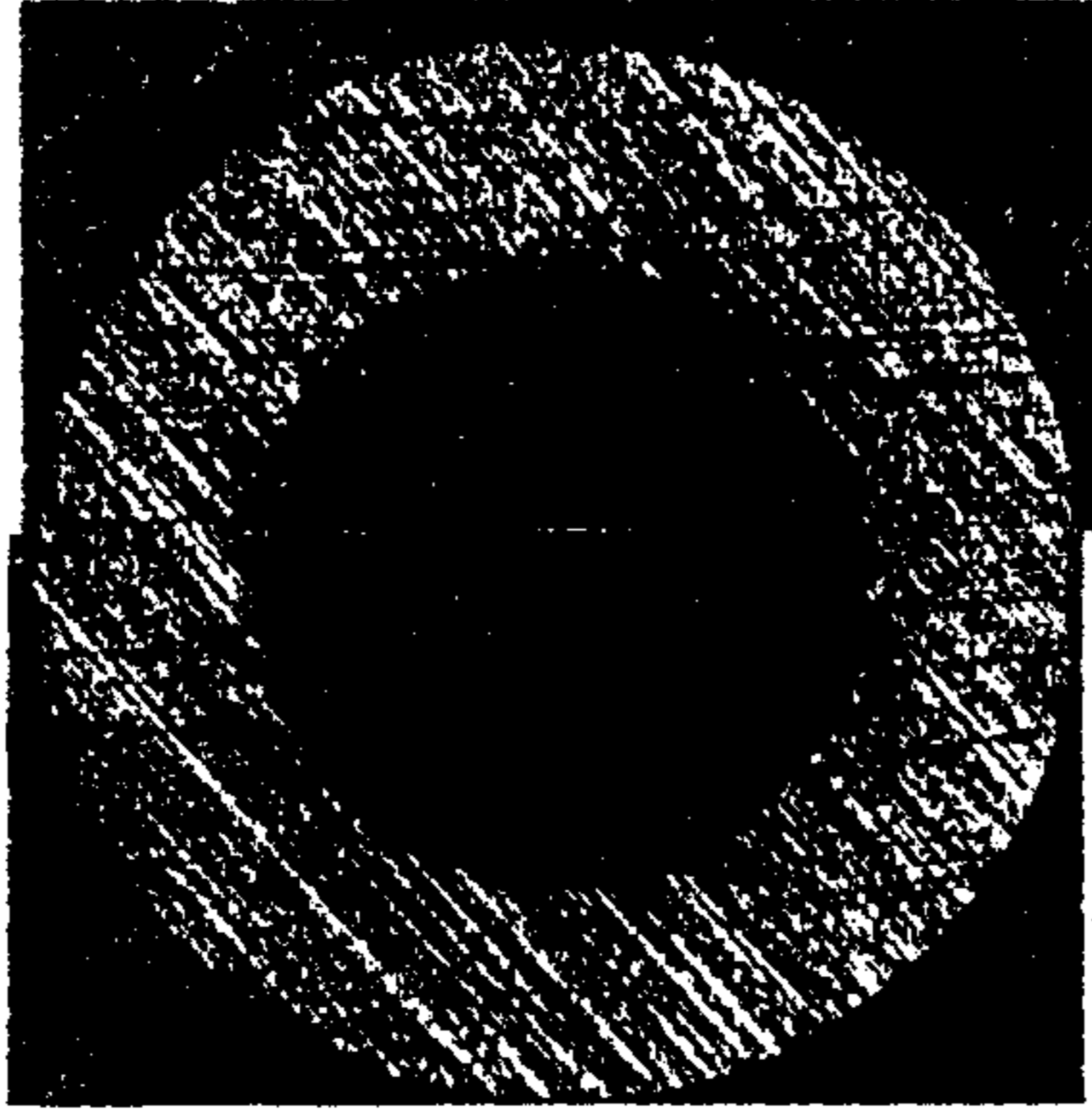


앞 440

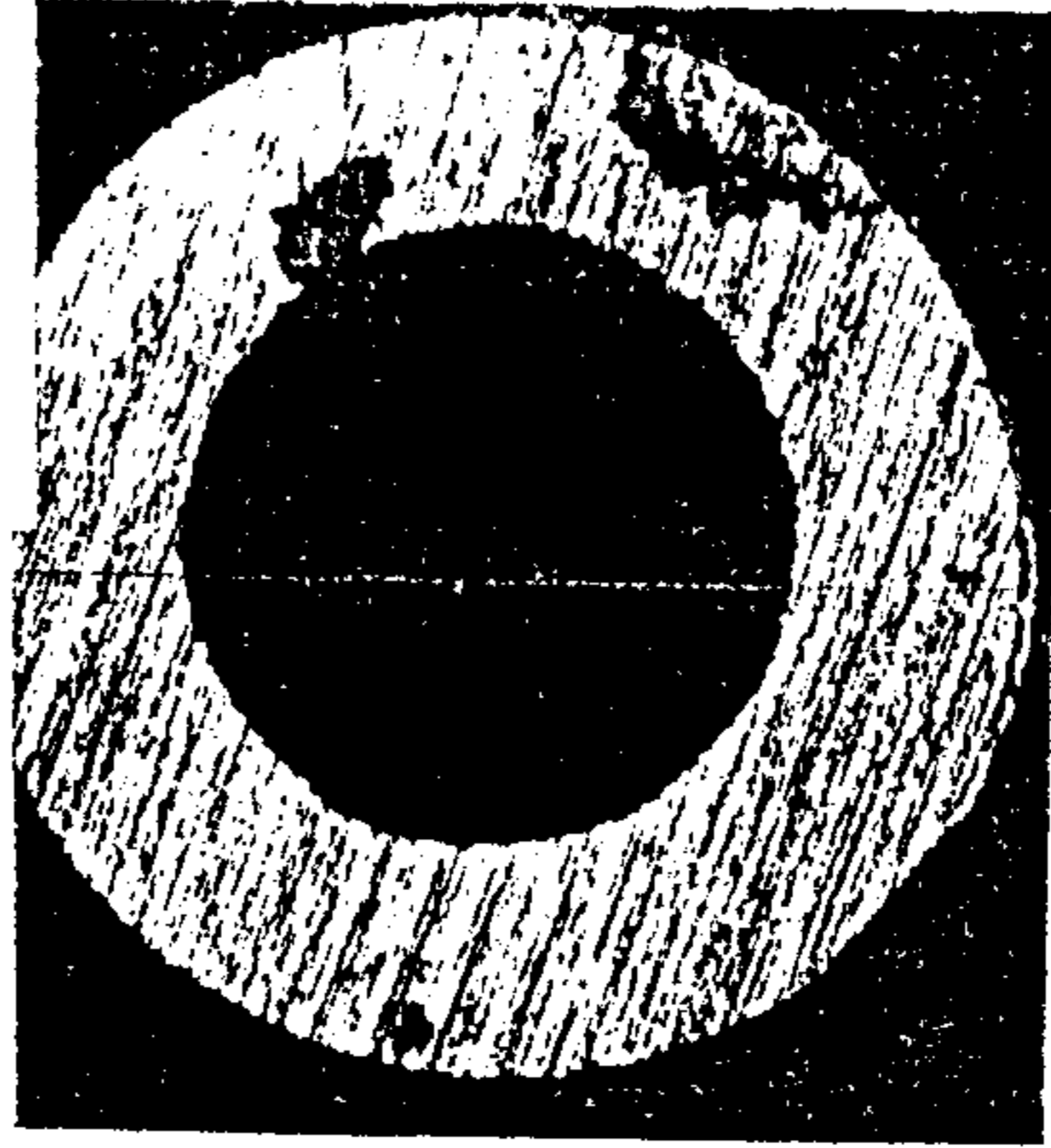


앞 460

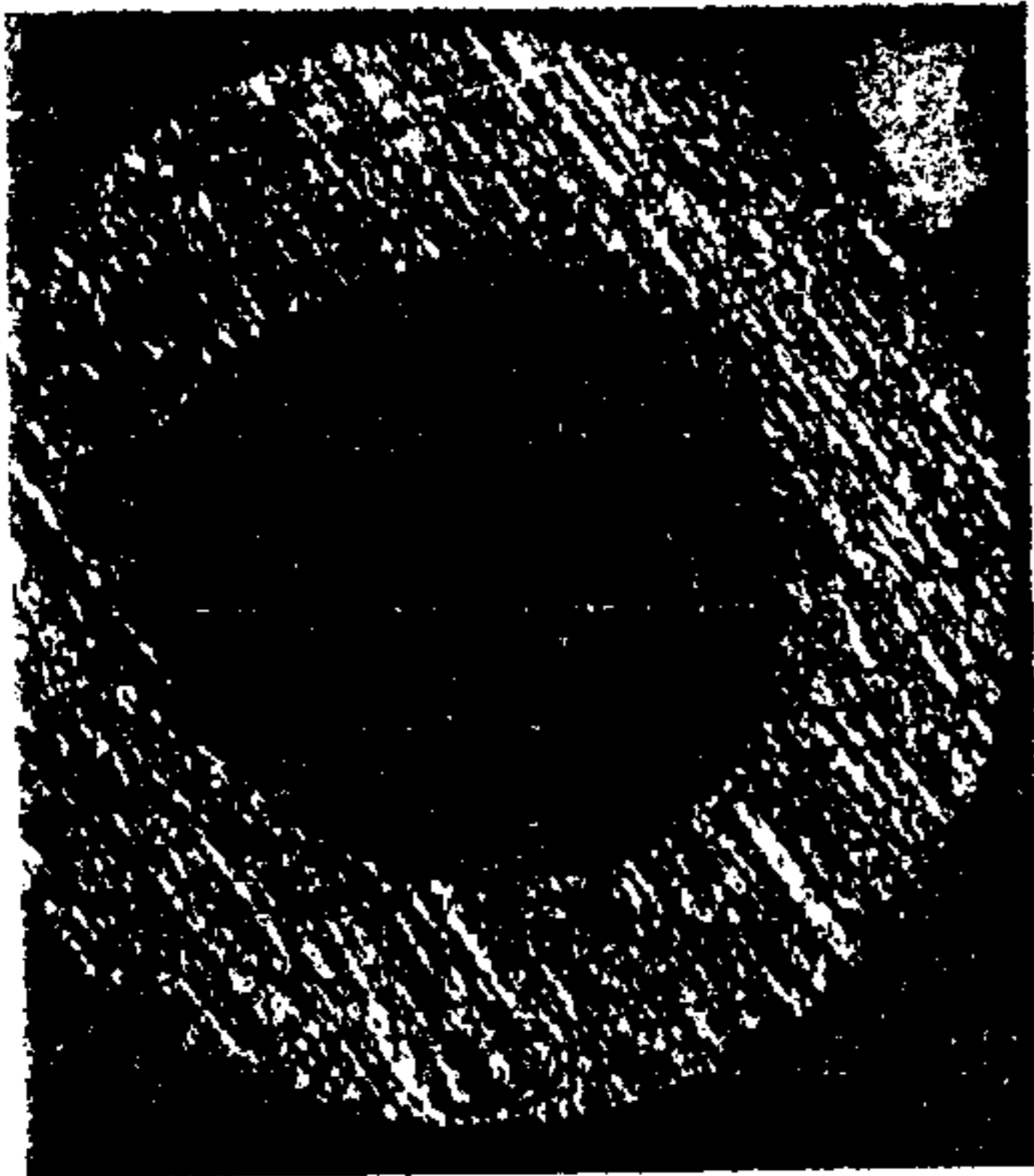
그림 2-6 계속



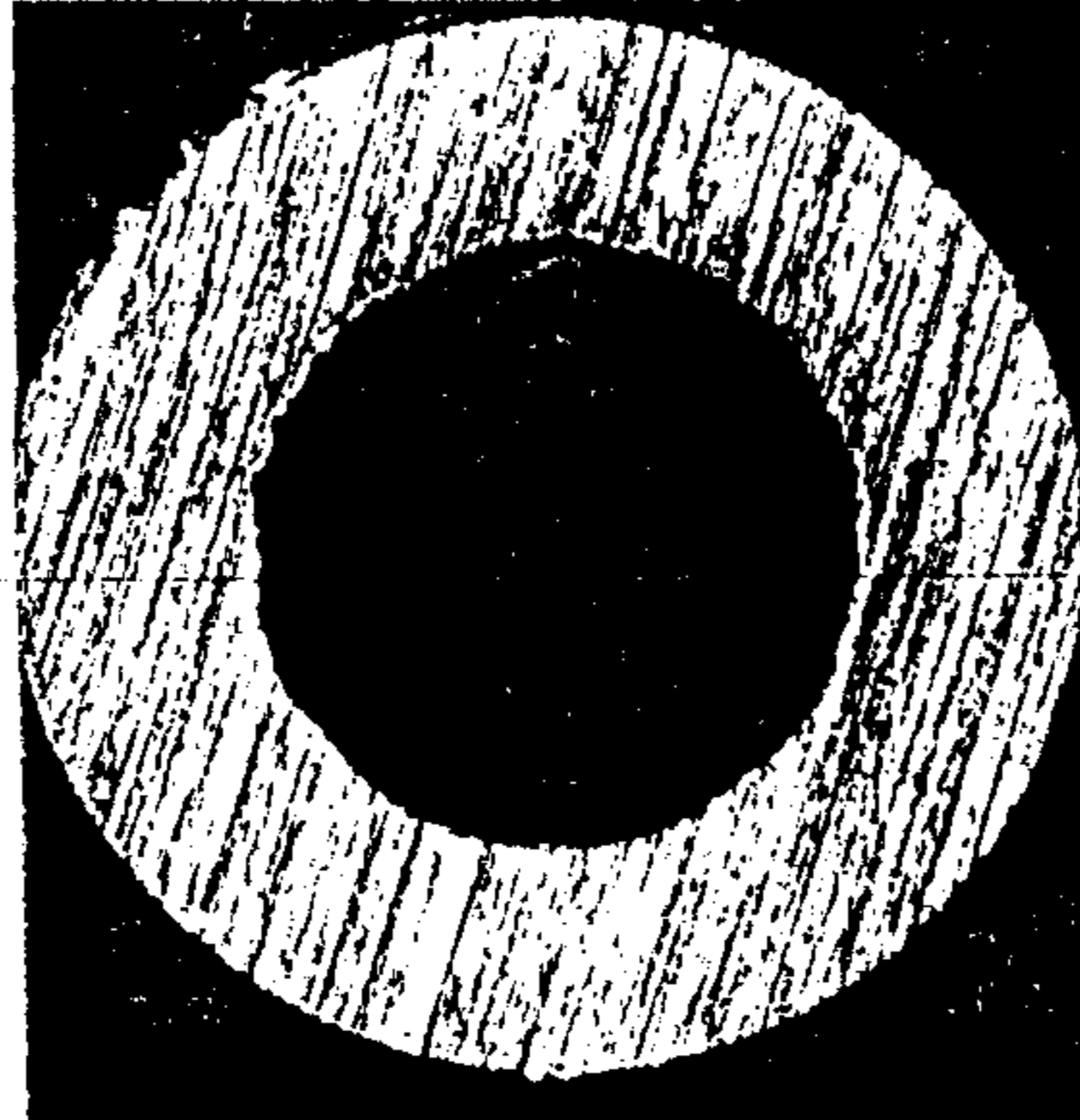
앞 480



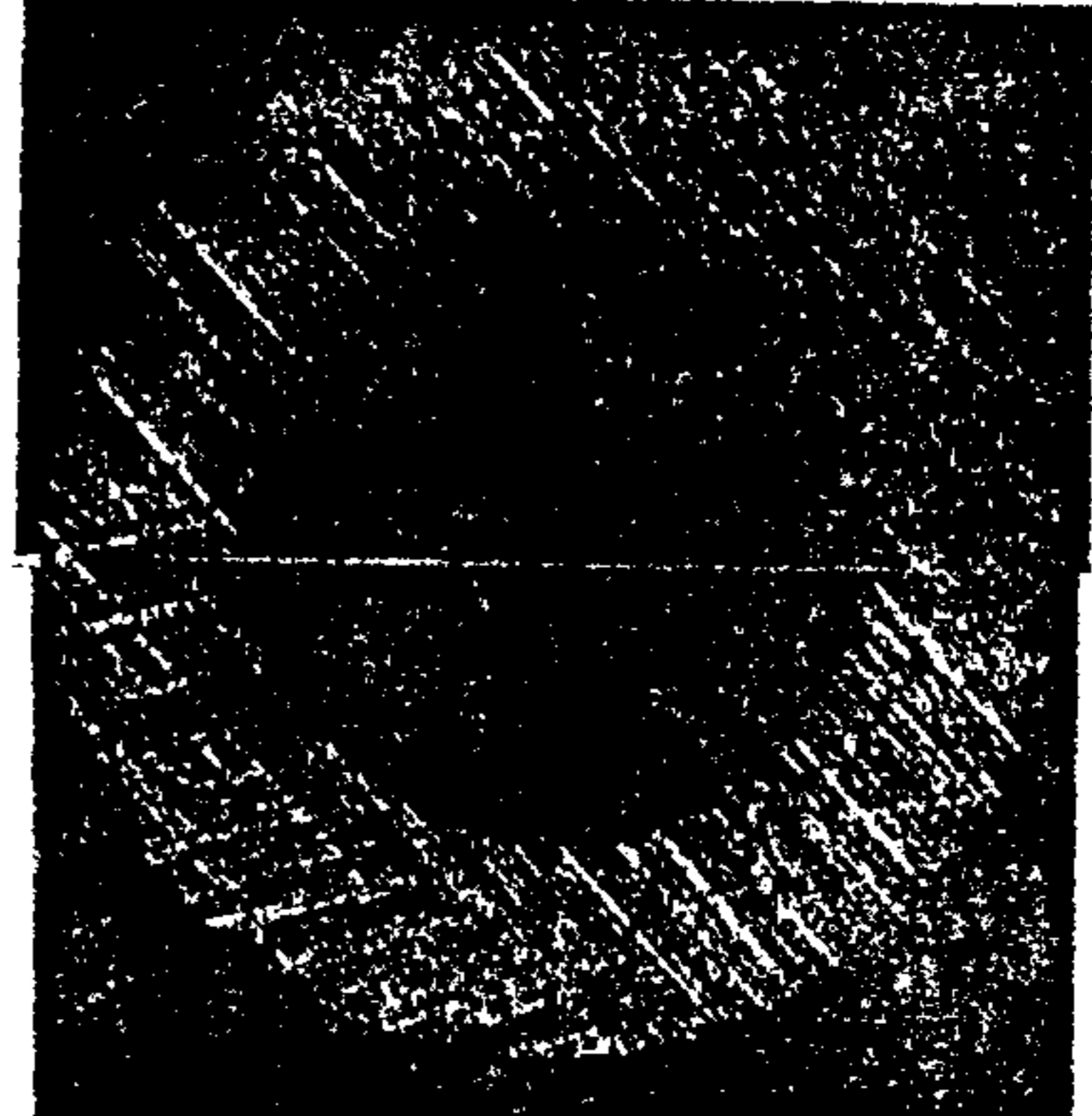
앞 500



뒤 20

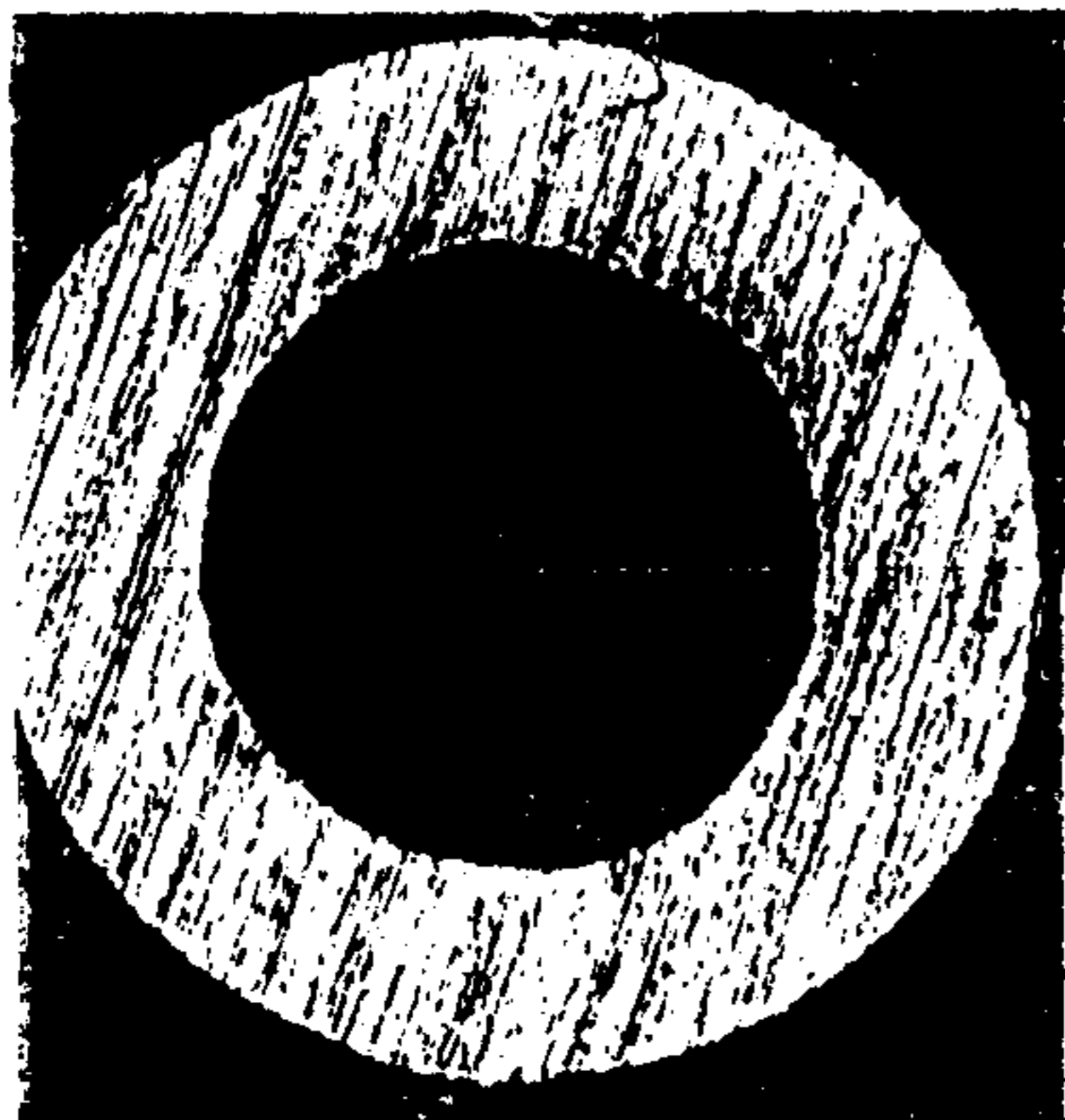


뒤 40

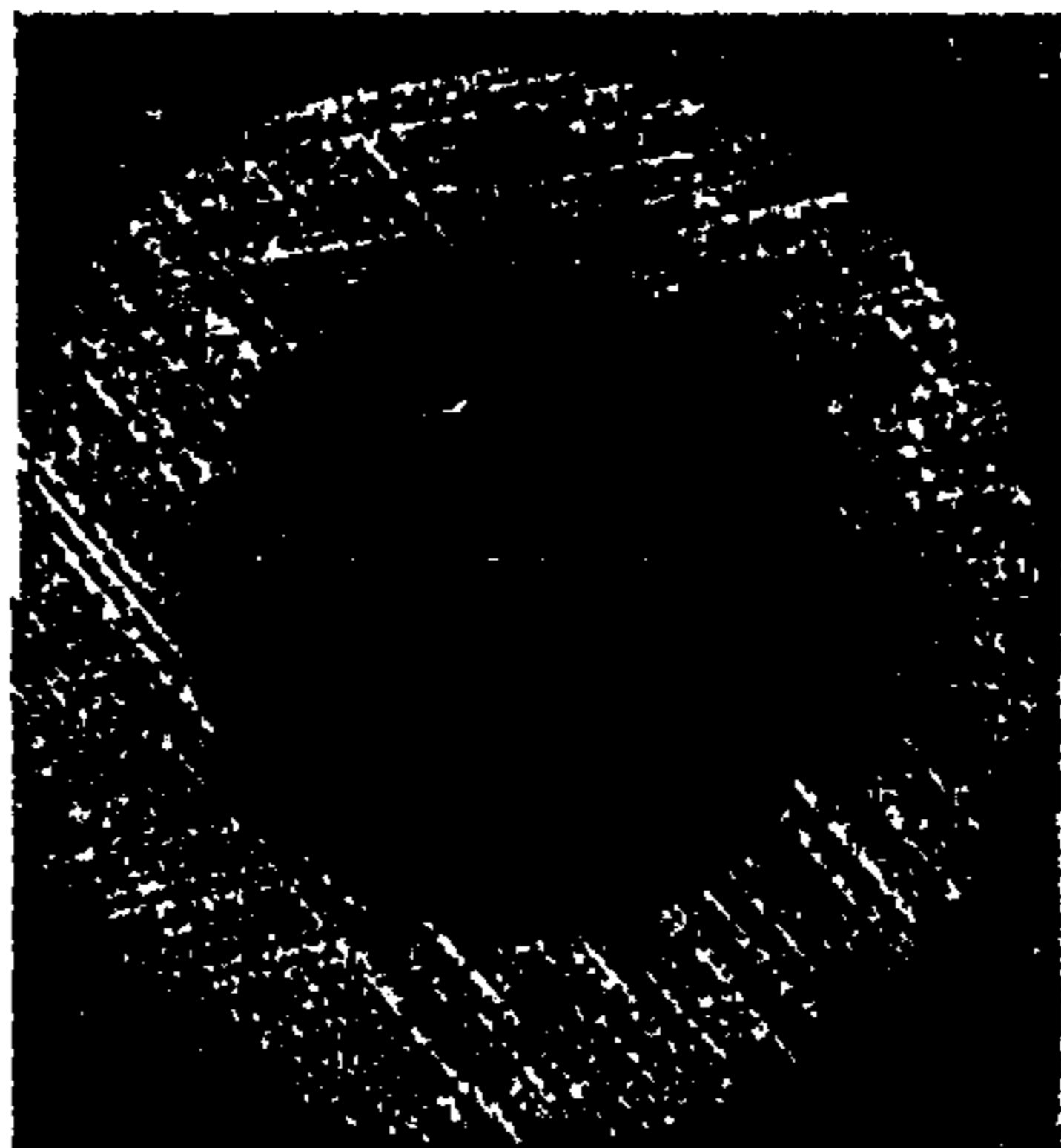


뒤 60

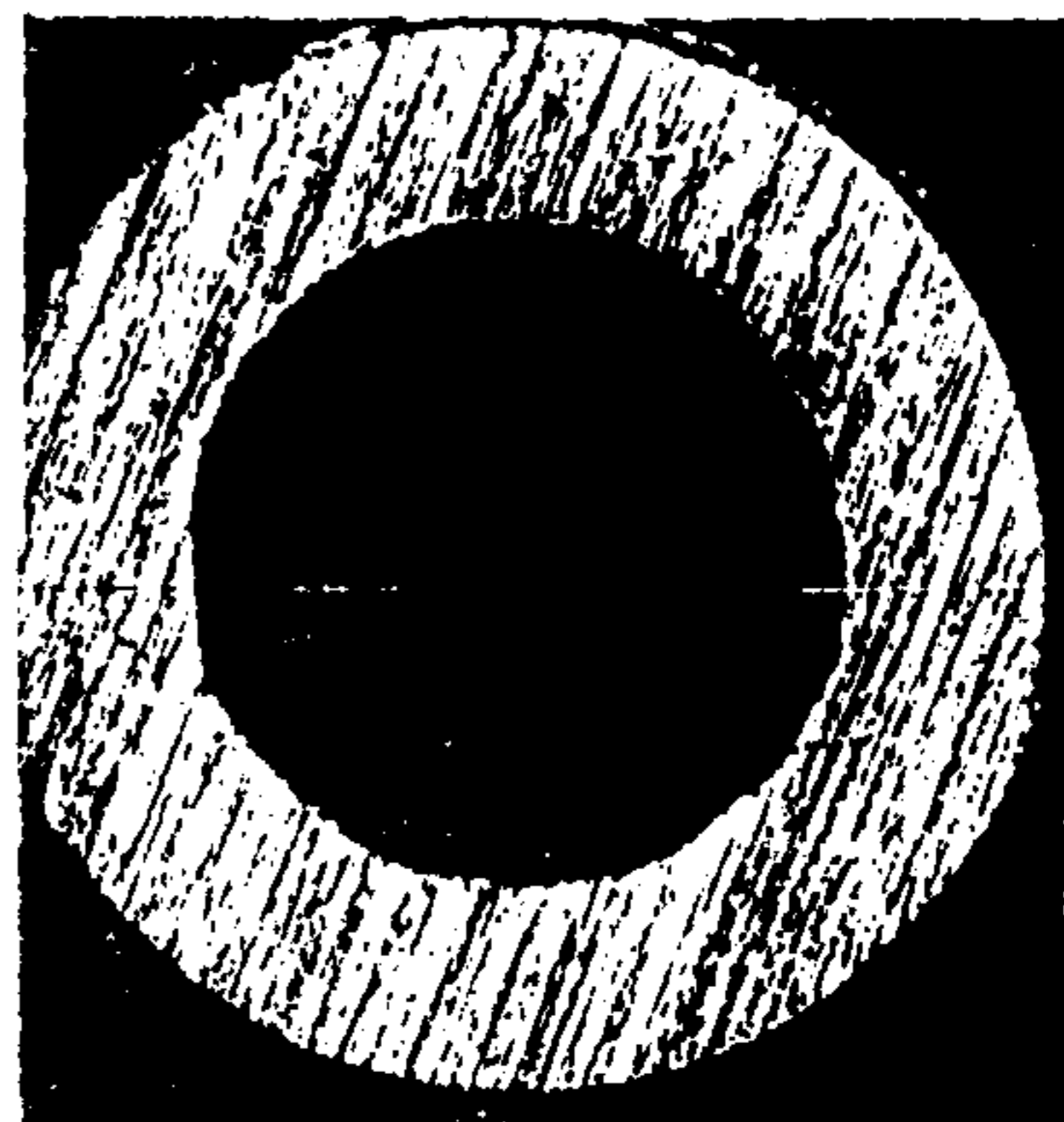
그림 2-6 계속



뒤 80



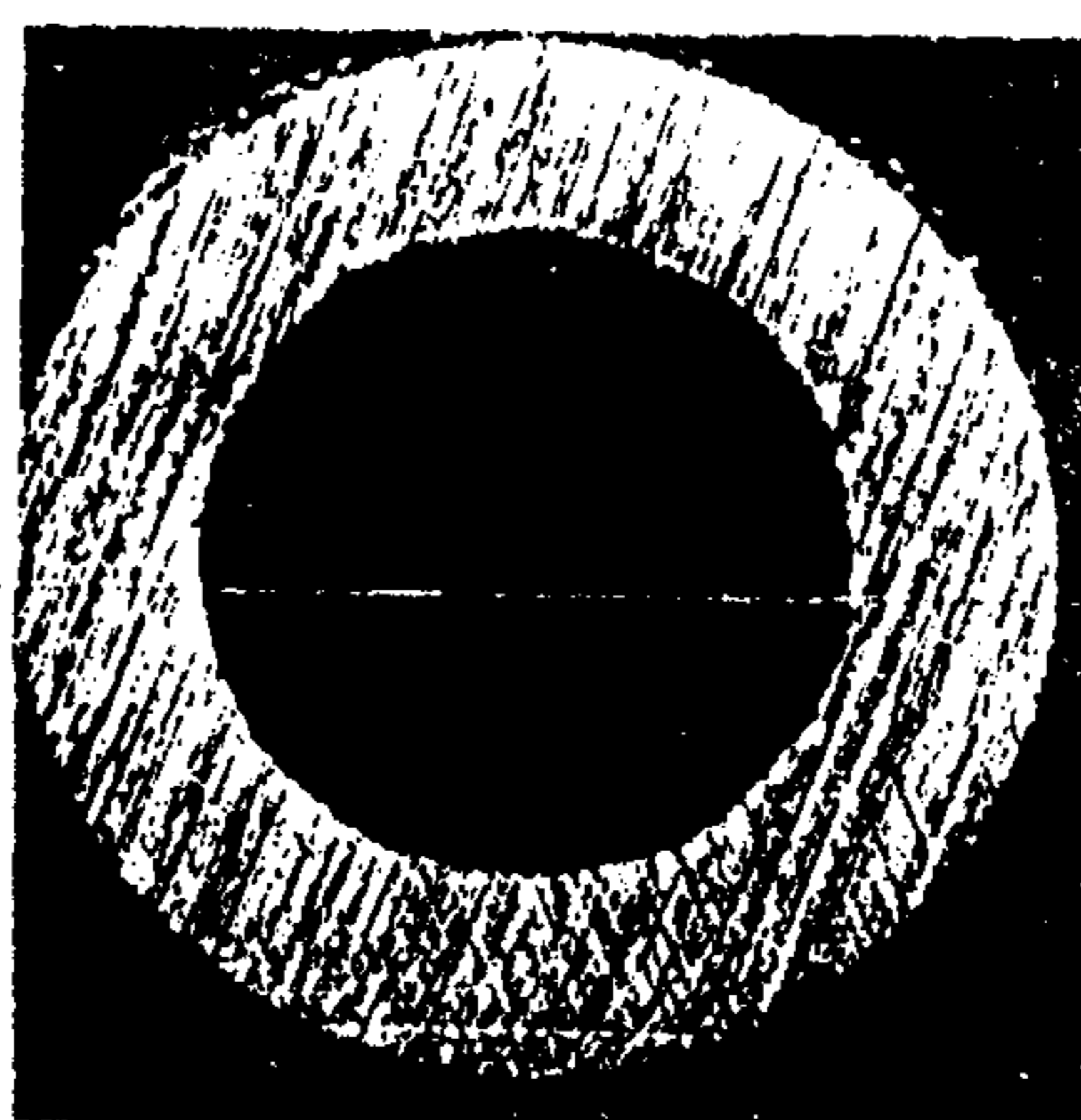
뒤 100



뒤 120

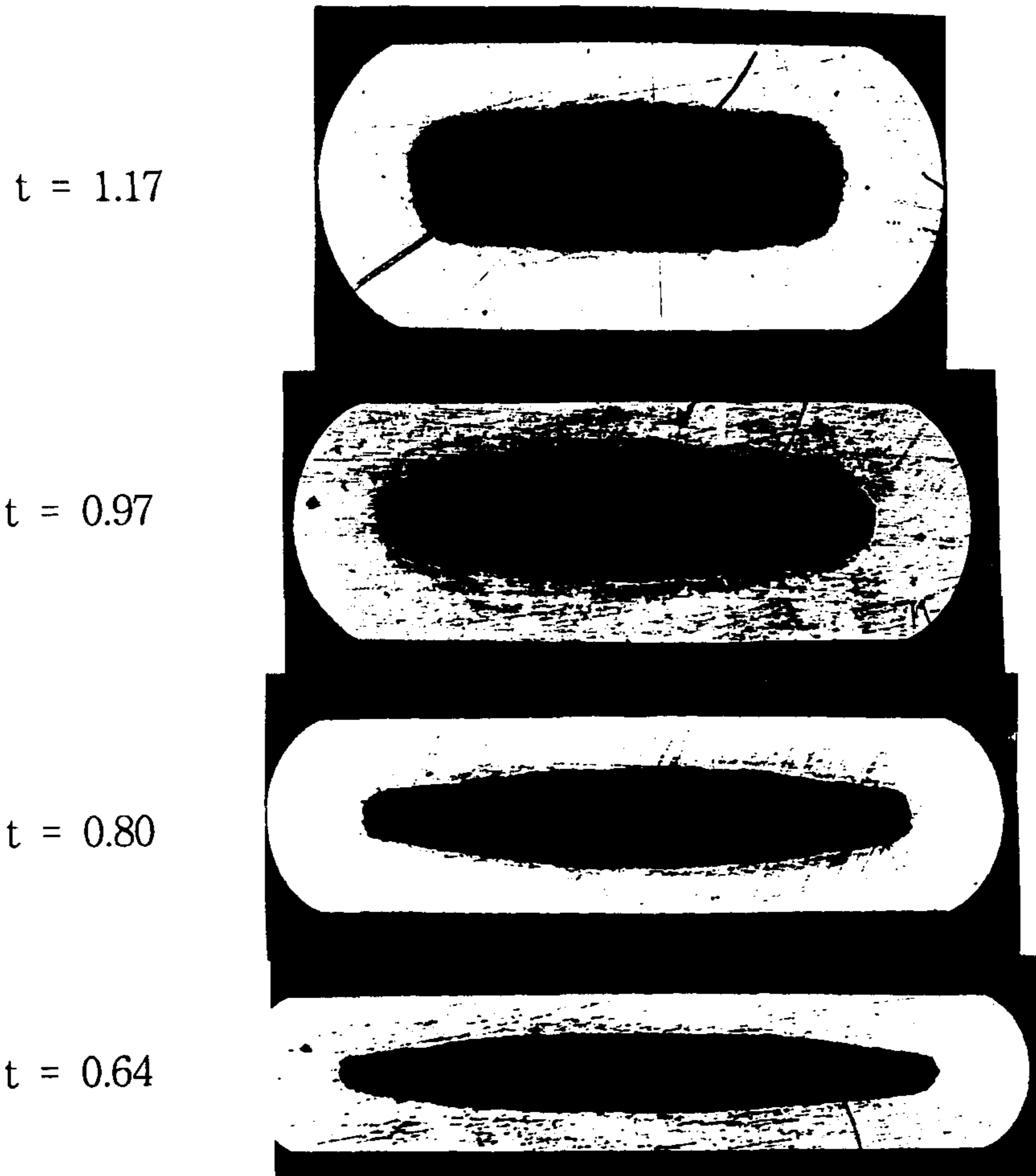


뒤 140



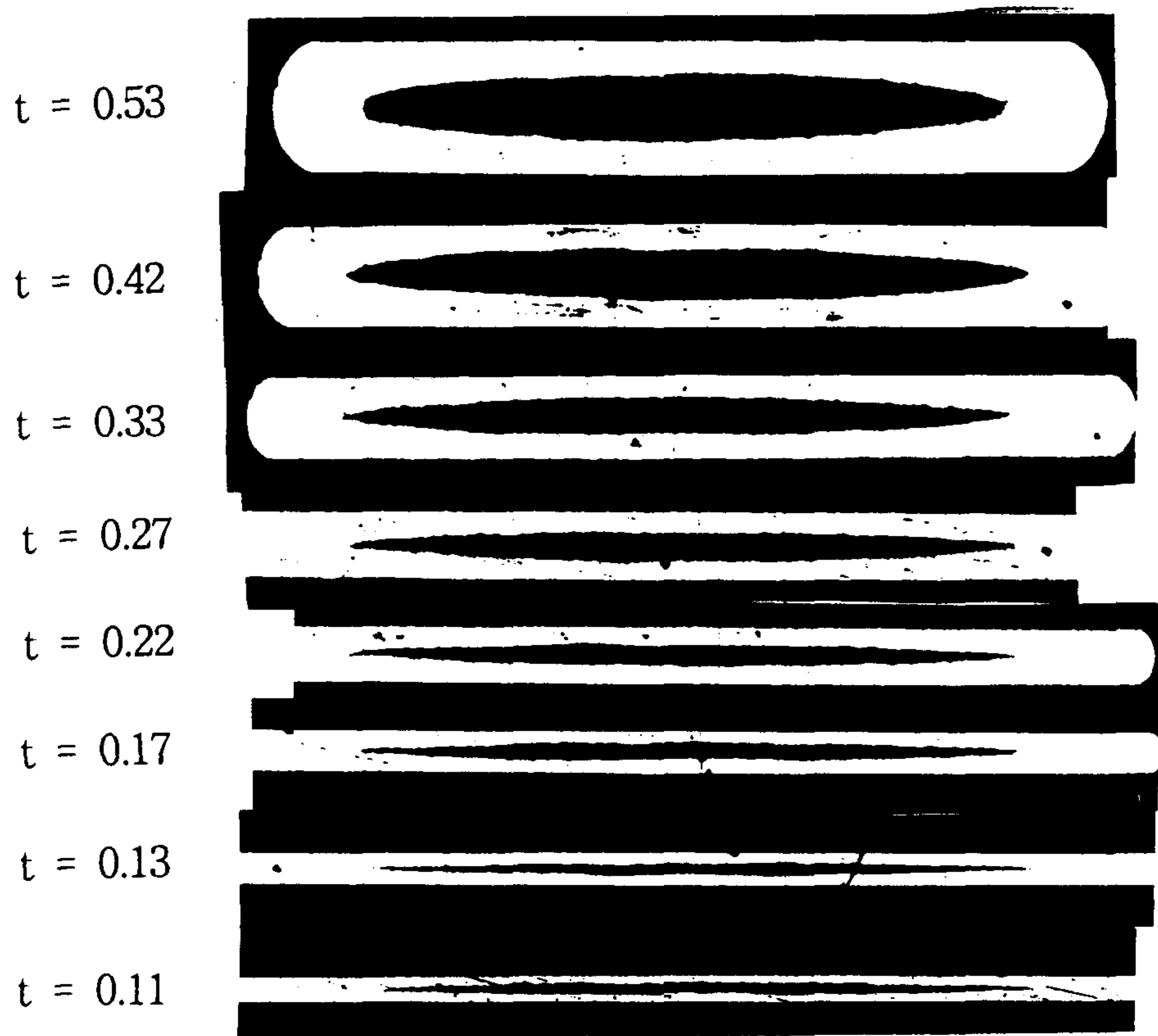
뒤 160

그림 2-6 계속



(a)

그림 2-7 10 %의 지름 감소율로 인발하여 지름 1.97 mm까지 인발한 후 (a) 20 %와 (b) 15 %, (c) 10 %의 두께 감소율을 사용하여 두께 0.10 mm까지 각각 압연하였을 때, 각 단계에서 얻은 선재들의 횡단면 광학현미경 사진.

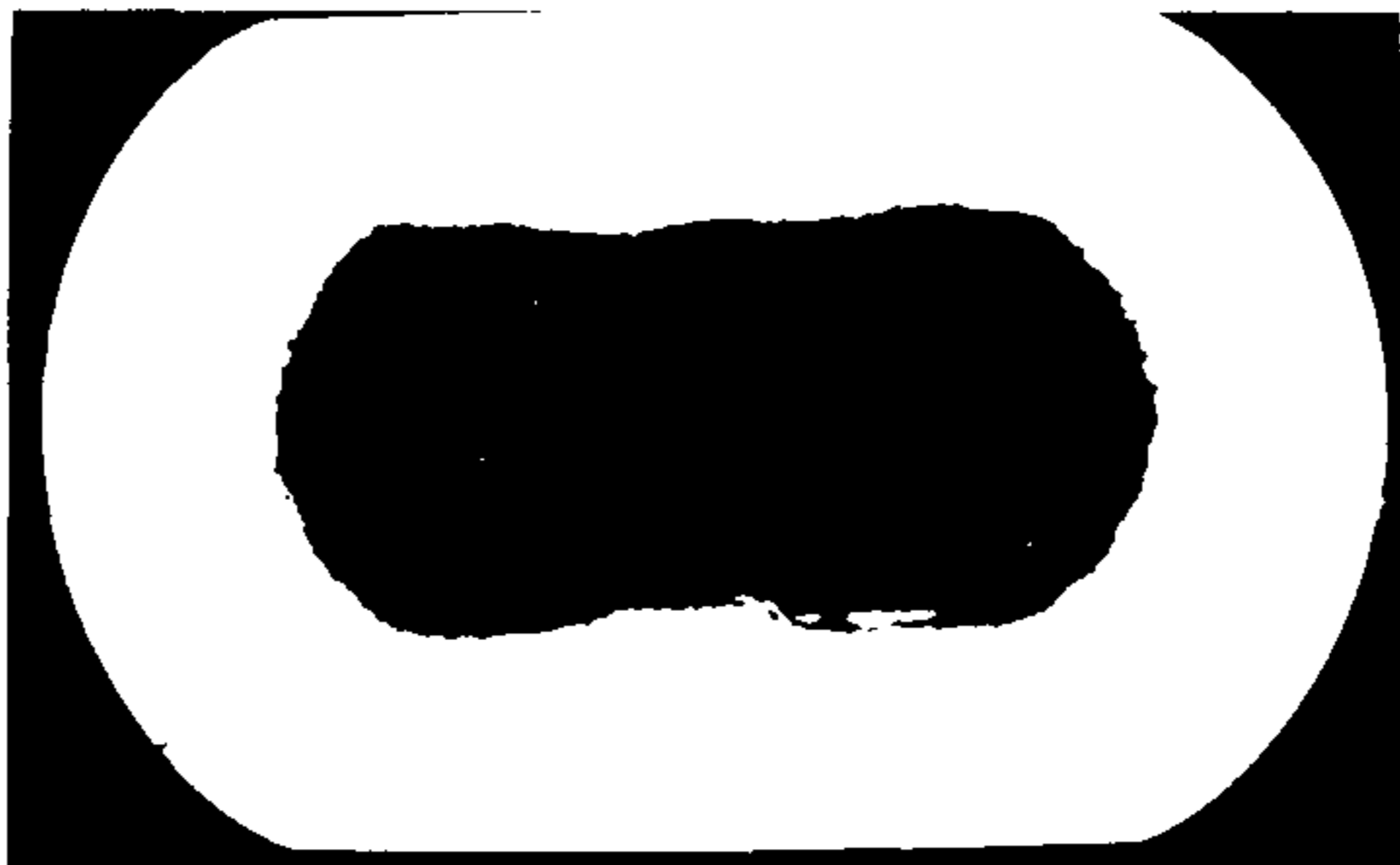


Rolling in 20 % reduction rate

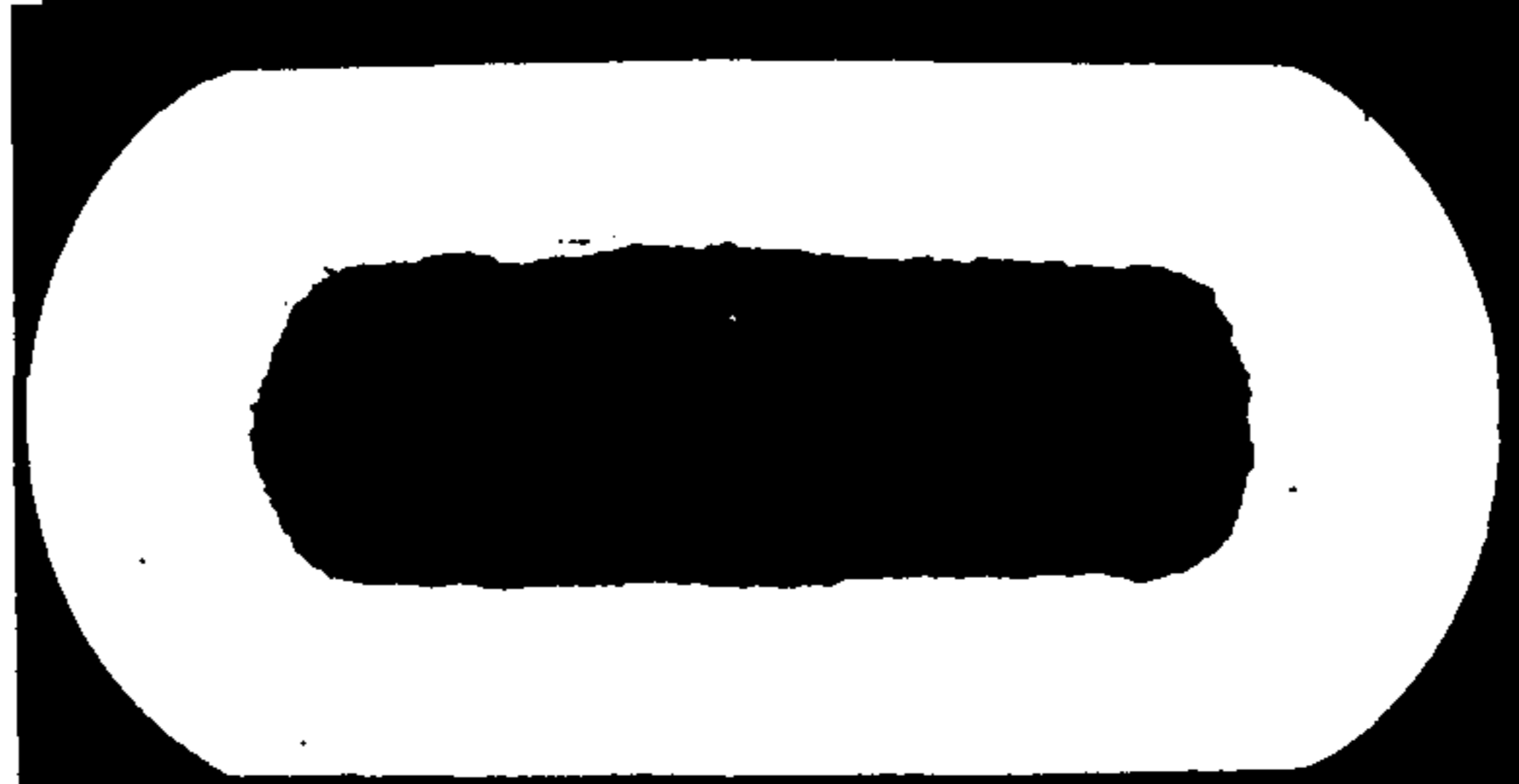
(a)

그림 2-7 계속

$t = 1.42$



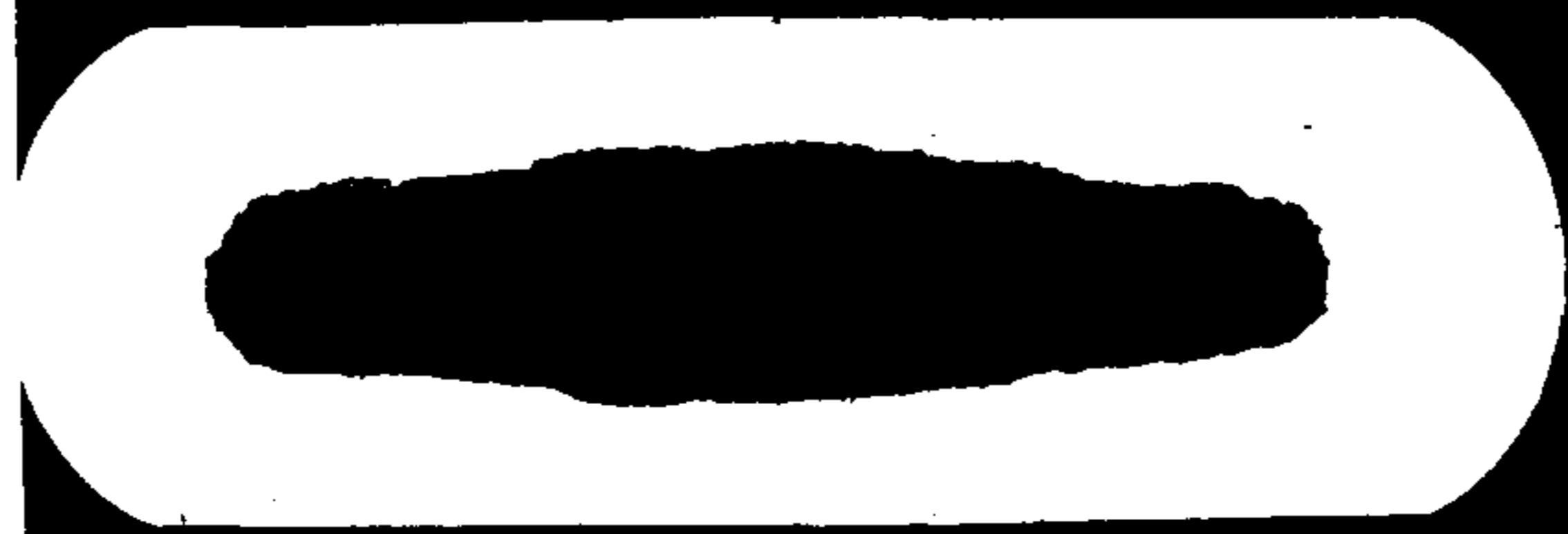
$t = 1.21$



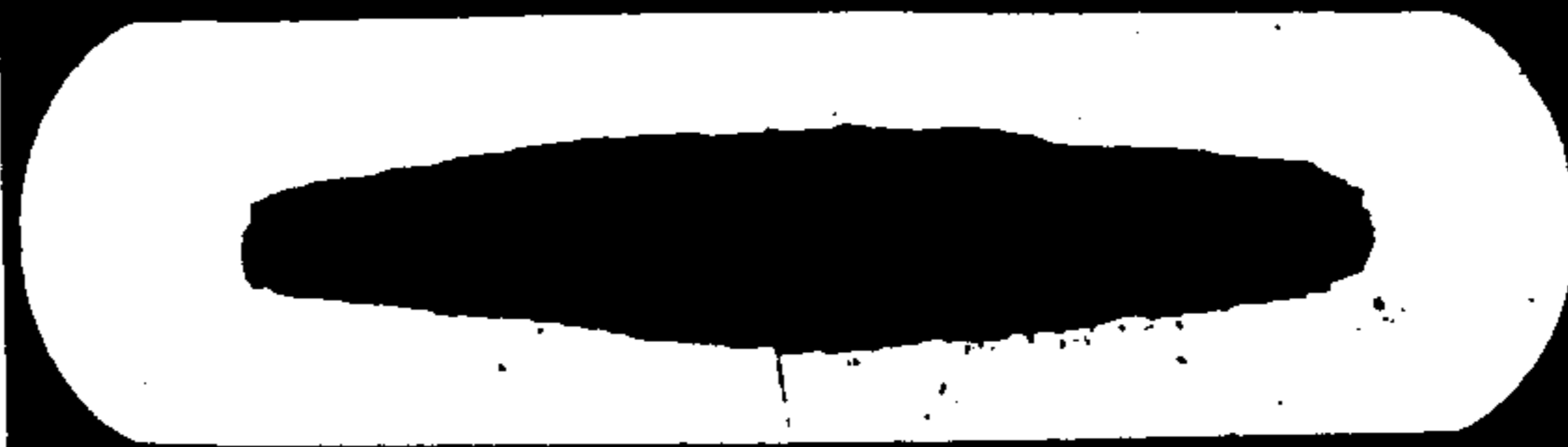
$t = 1.06$



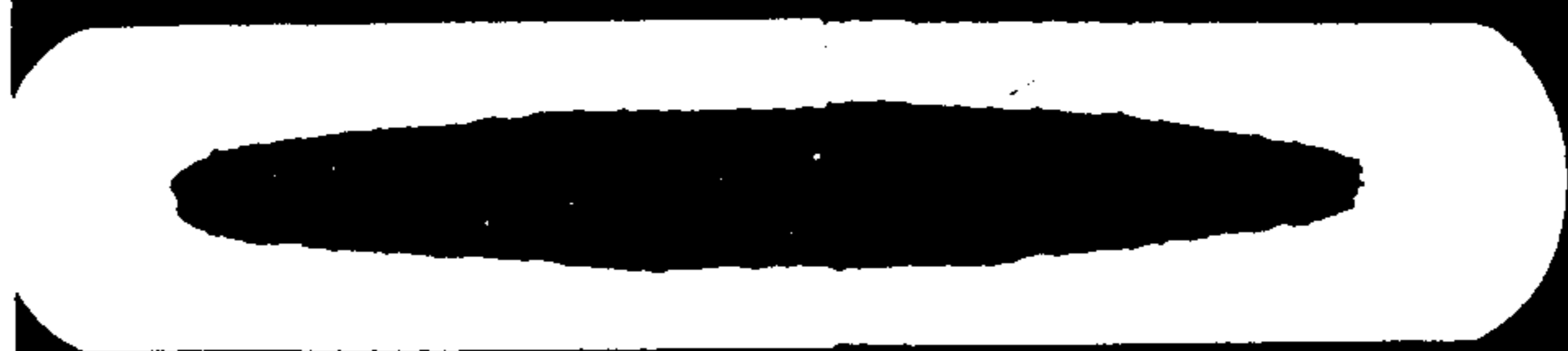
$t = 0.90$



$t = 0.72$



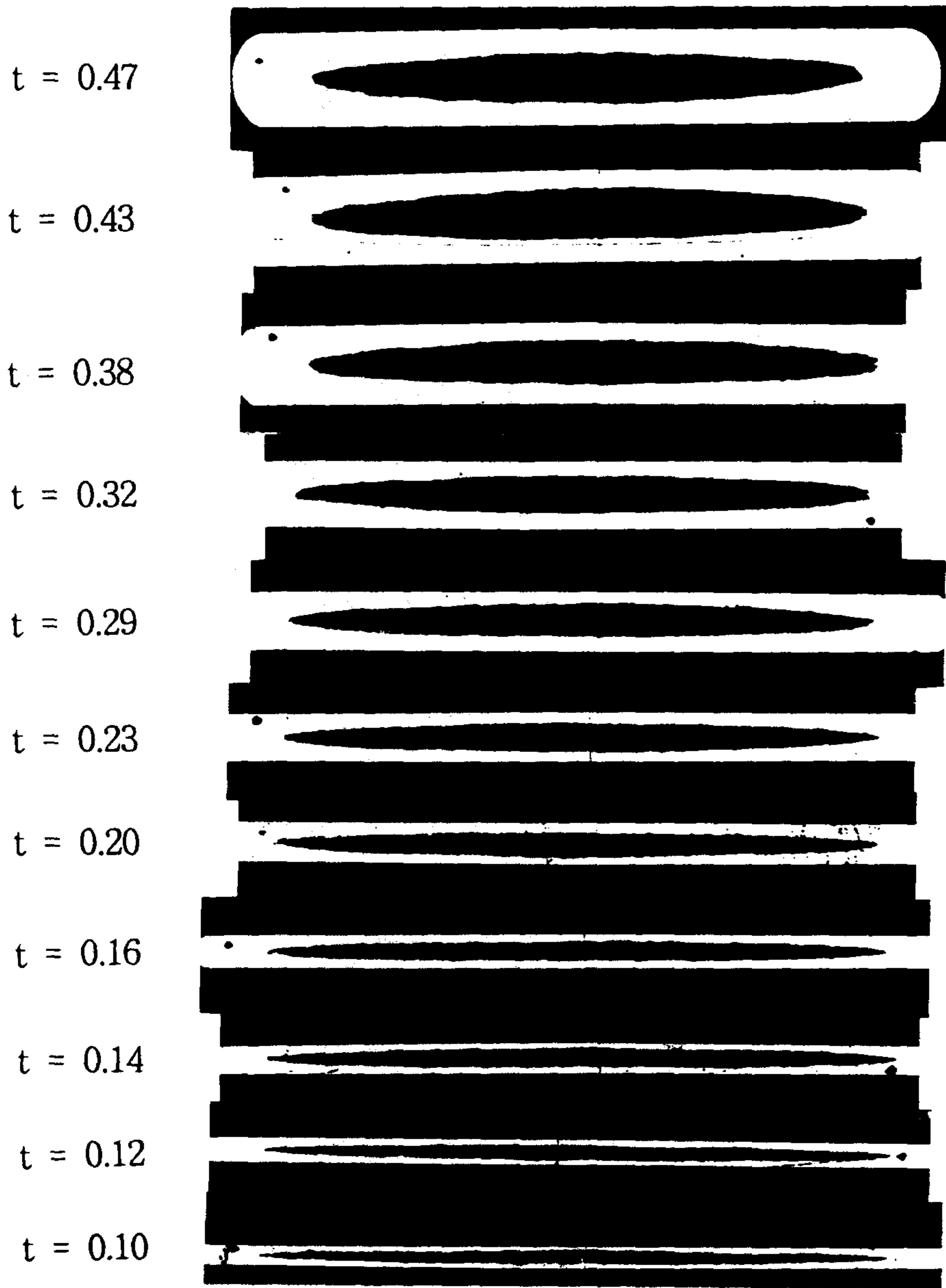
$t = 0.64$



$t = 0.54$



(b)



Rolling in 15 % reduction rate

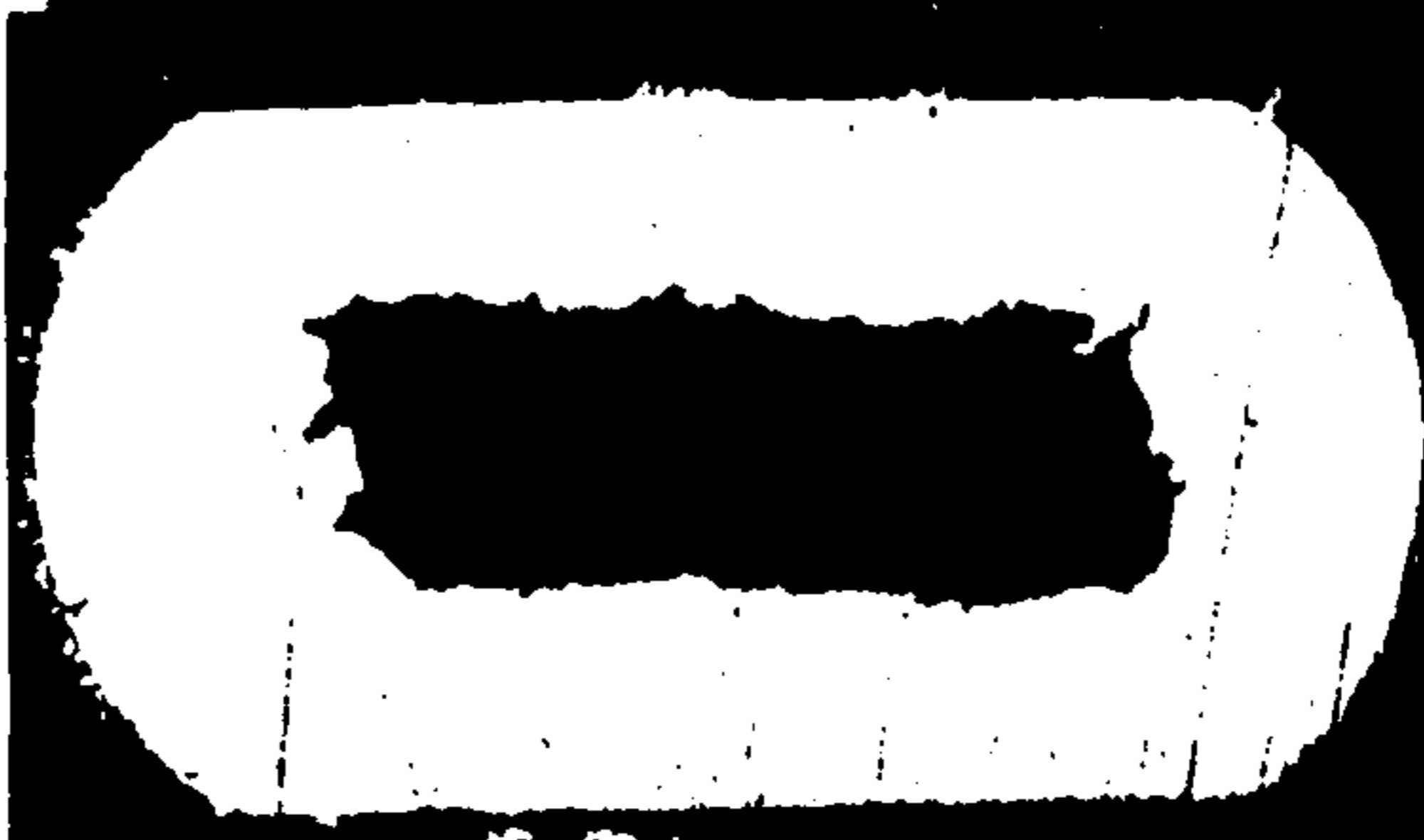
(b)

그림 2-7 계속

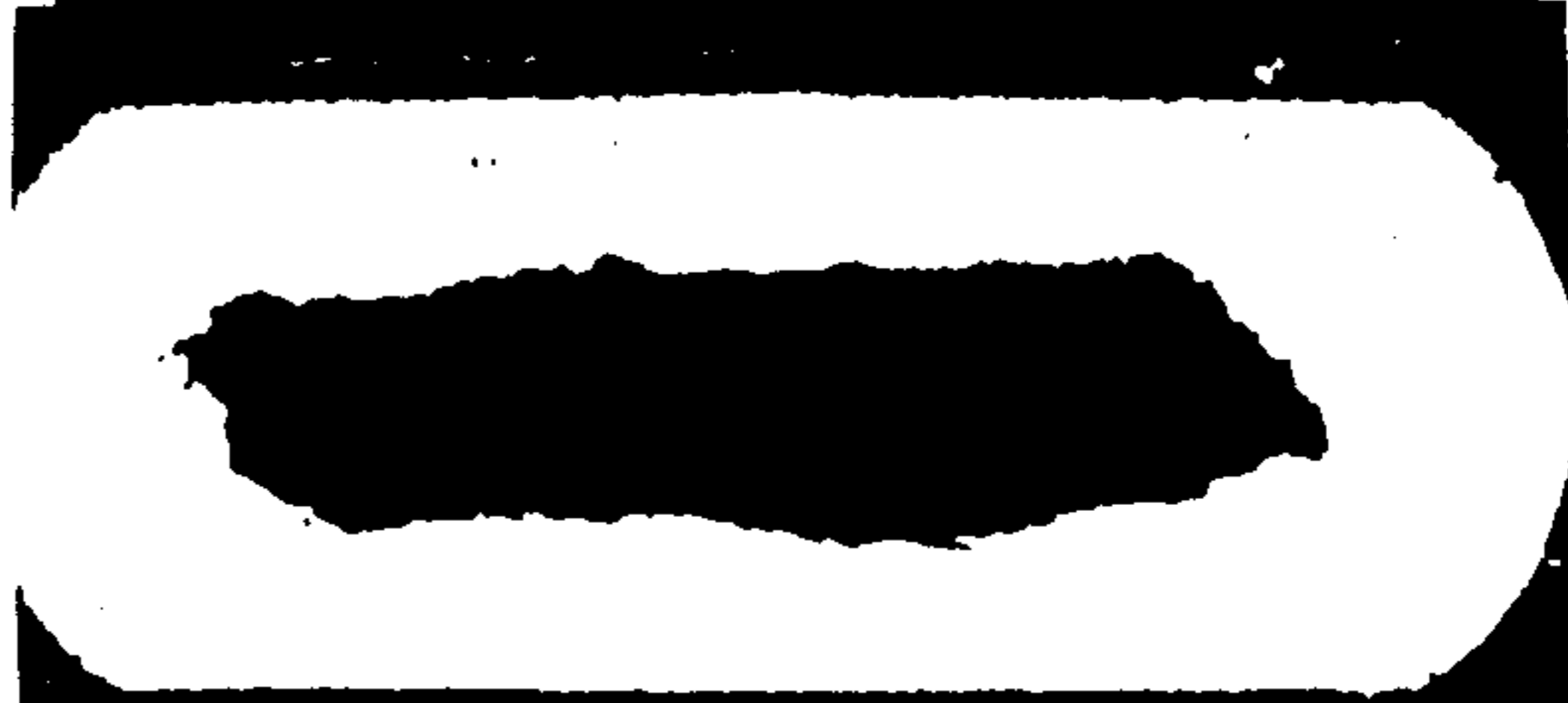
$t = 1.46$



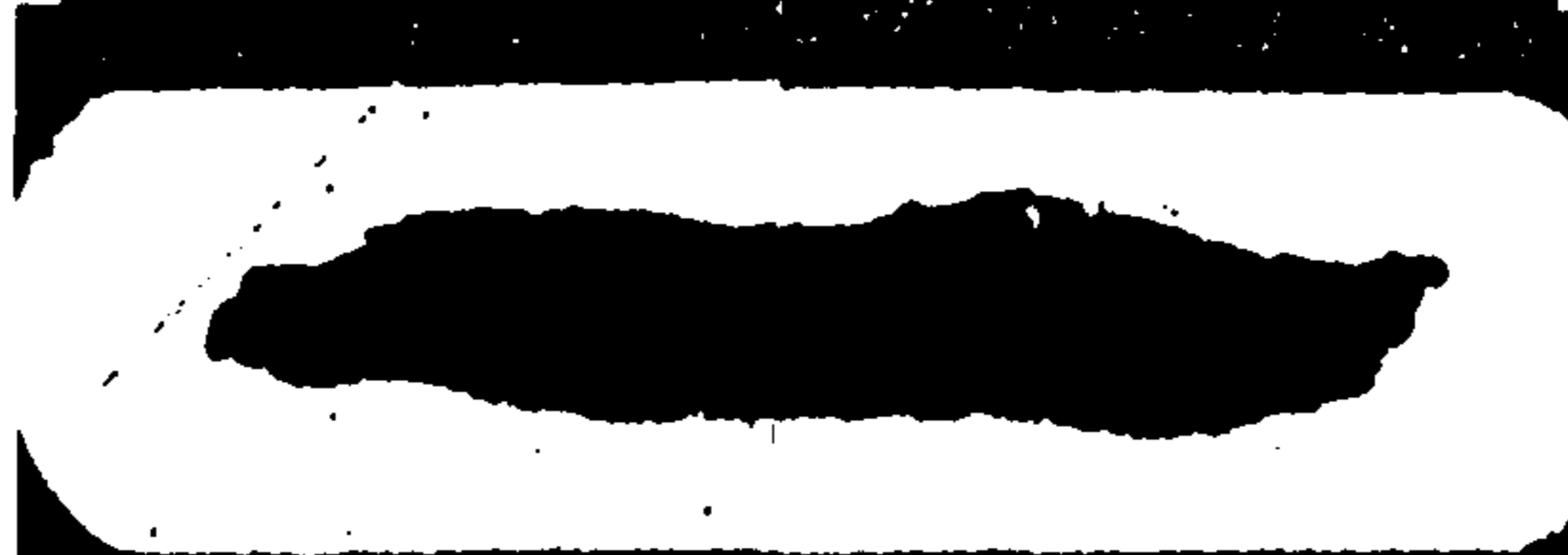
$t = 1.24$



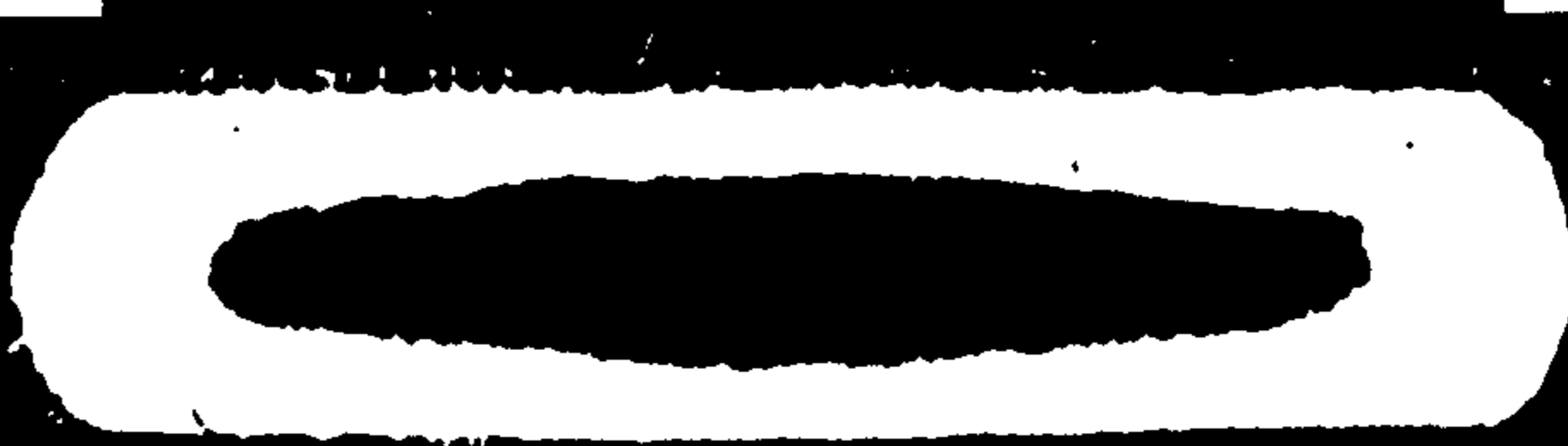
$t = 1.02$



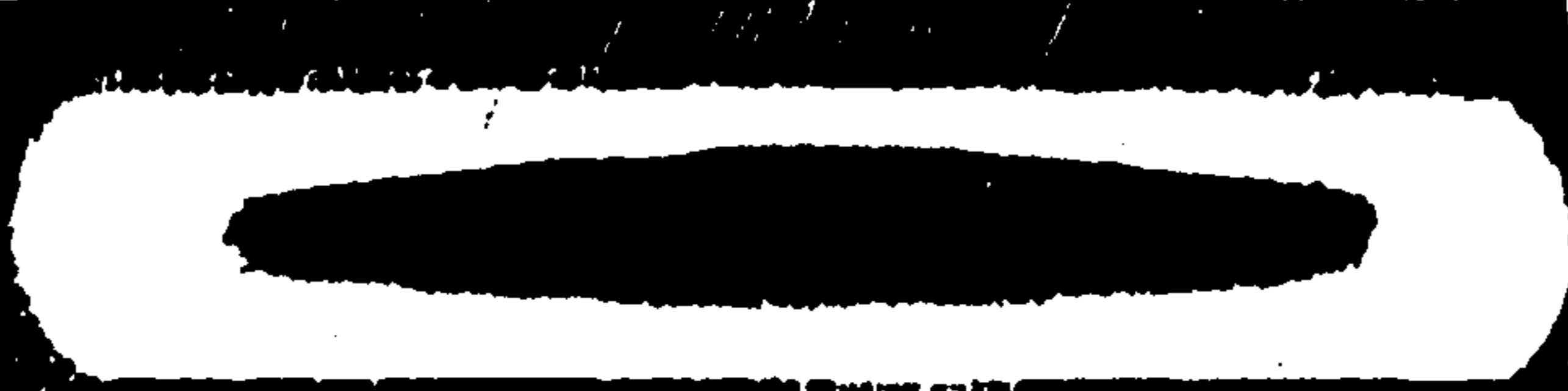
$t = 0.86$



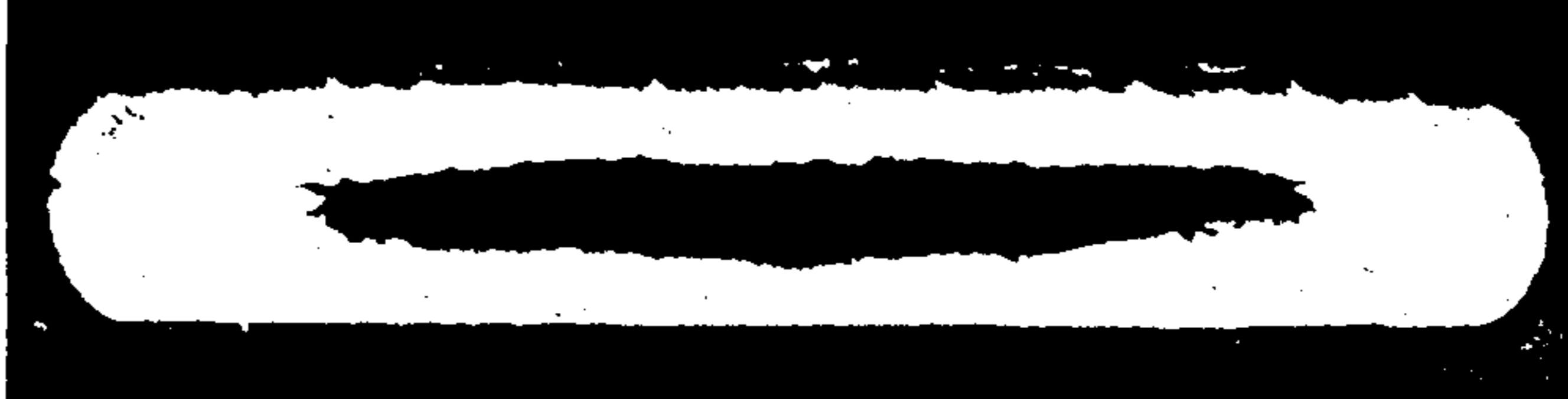
$t = 0.71$



$t = 0.61$

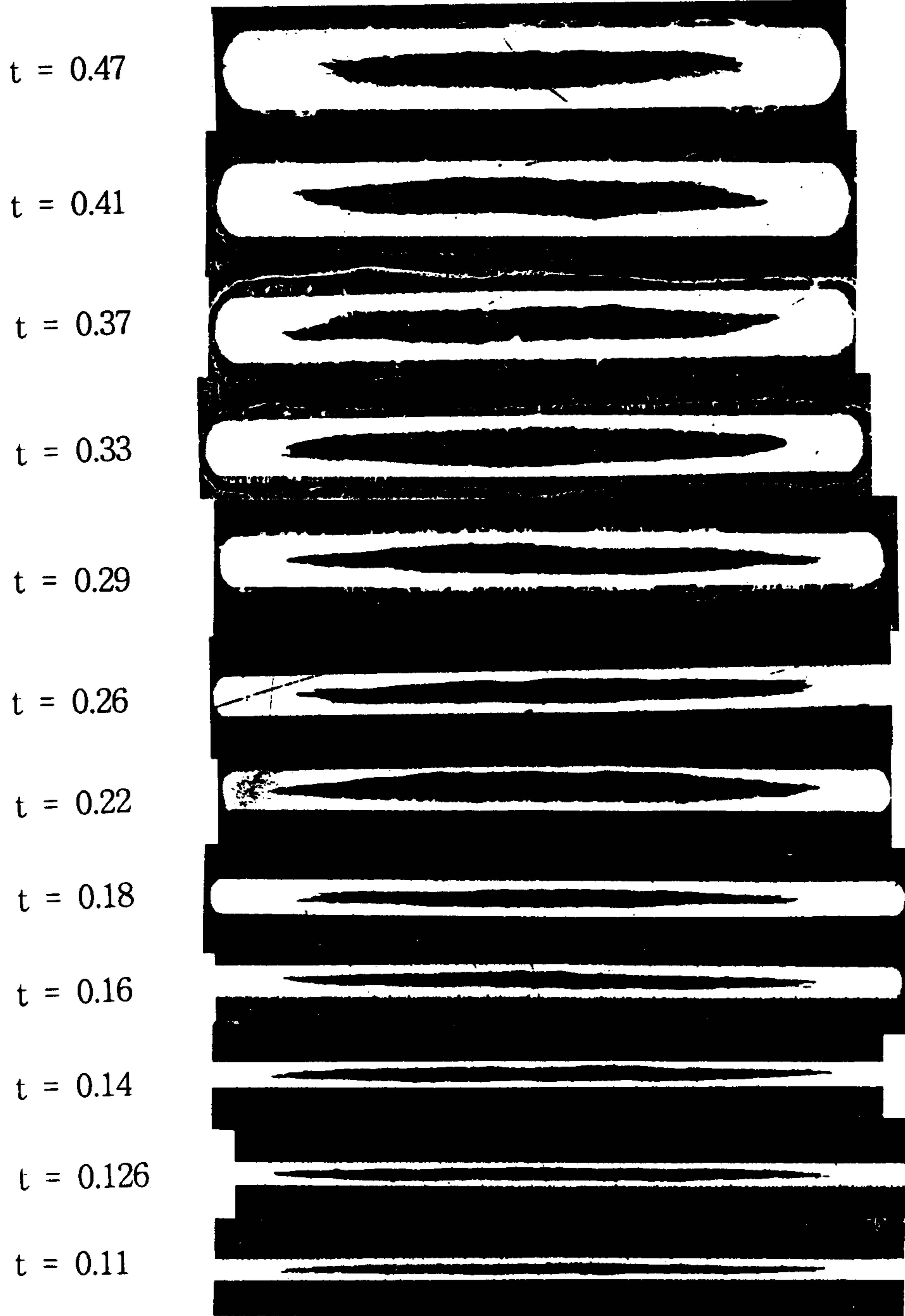


$t = 0.52$



(c)

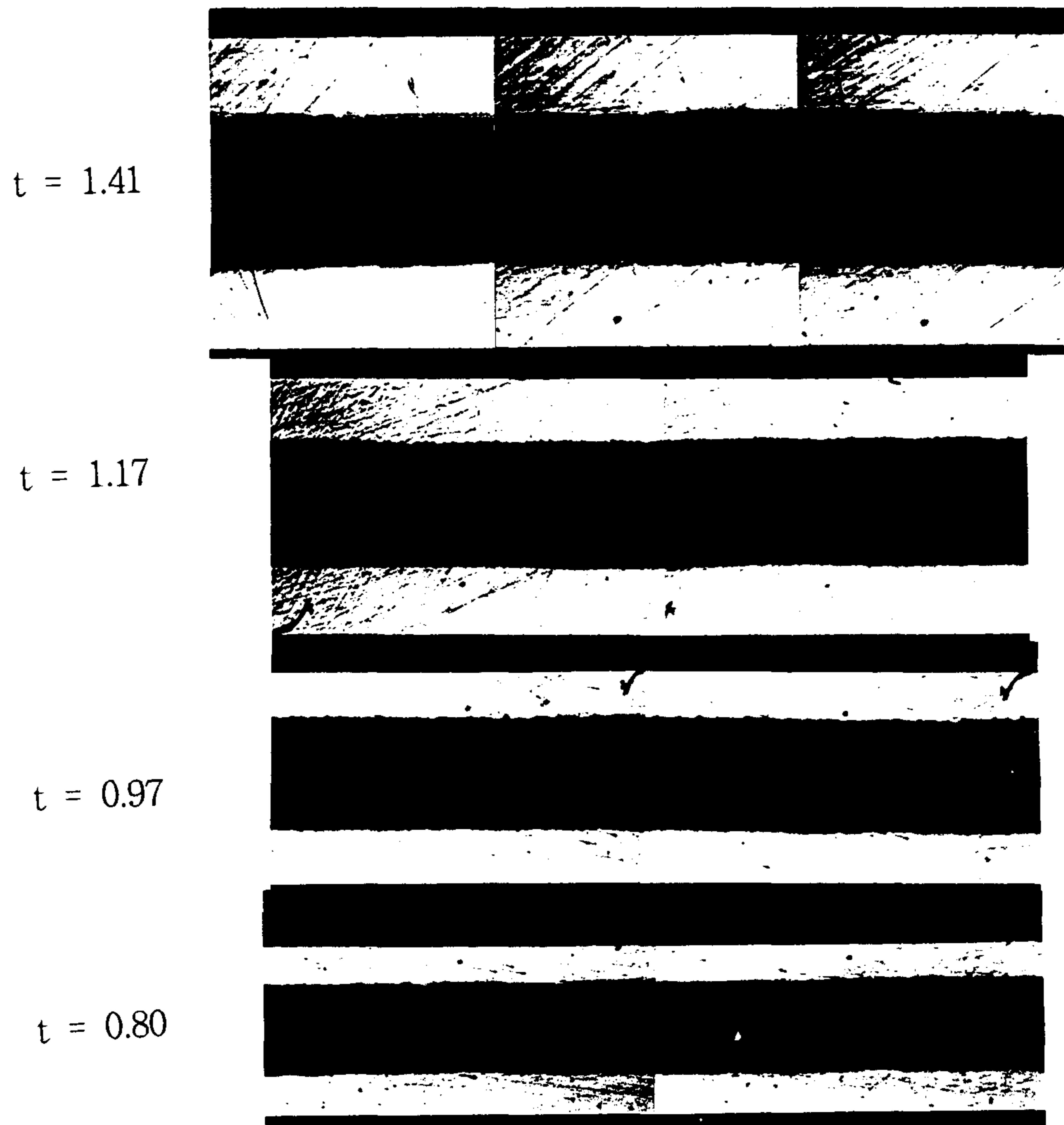
그림 2-7 계속



Rolling in 10 % reduction rate

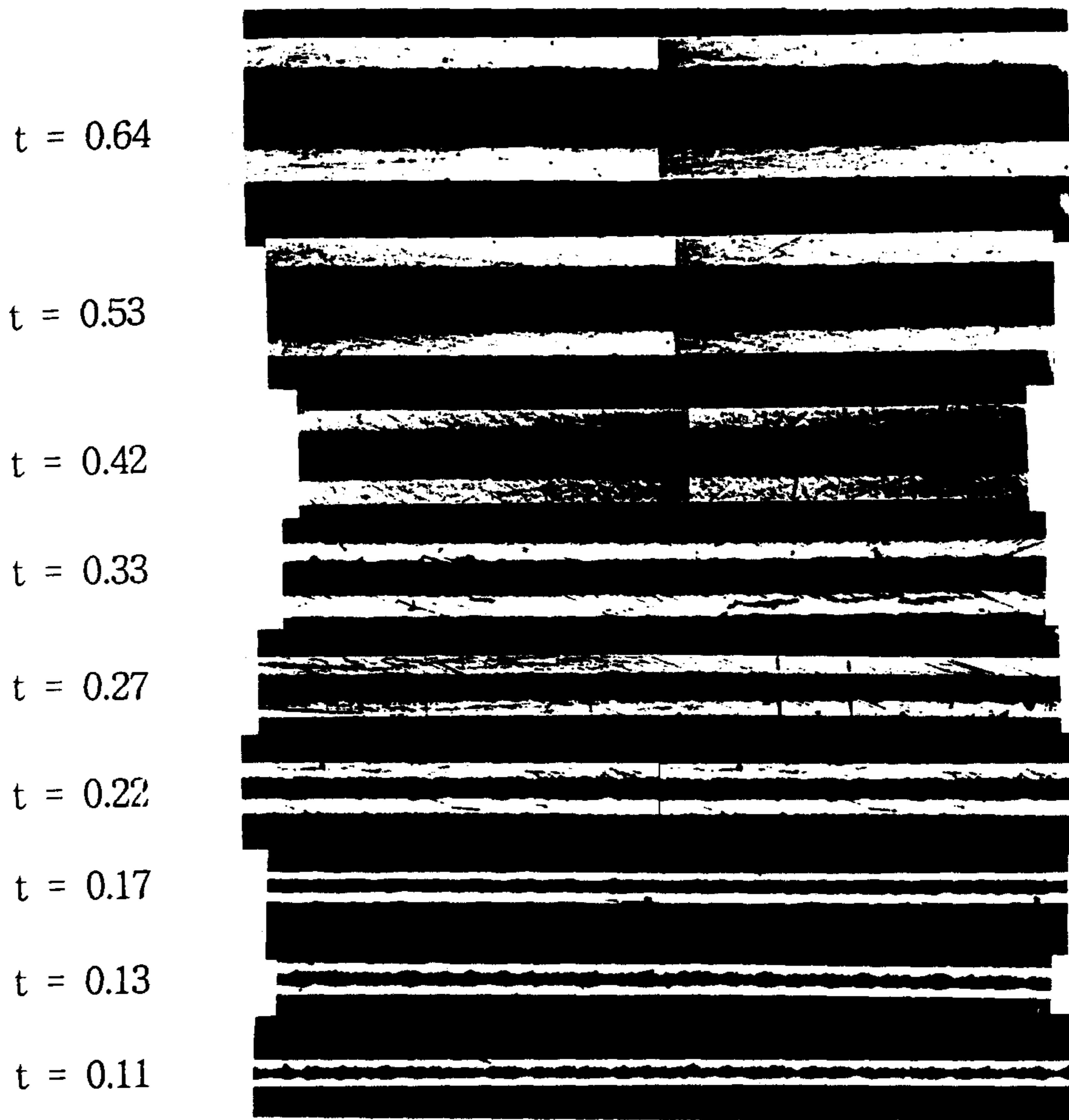
(c)

그림 2-7 계속



(a)

그림 2-8 10 %의 지름 감소율로 인발하여 지름 1.97 mm까지 인발한 후 (a) 20 %와 (b) 15 %, (c) 10 %의 두께 감소율을 사용하여 두께 0.10 mm까지 각각 압연하였을 때, 각 단계에서 얻은 선재들의 종단면 광학현미경 사진.

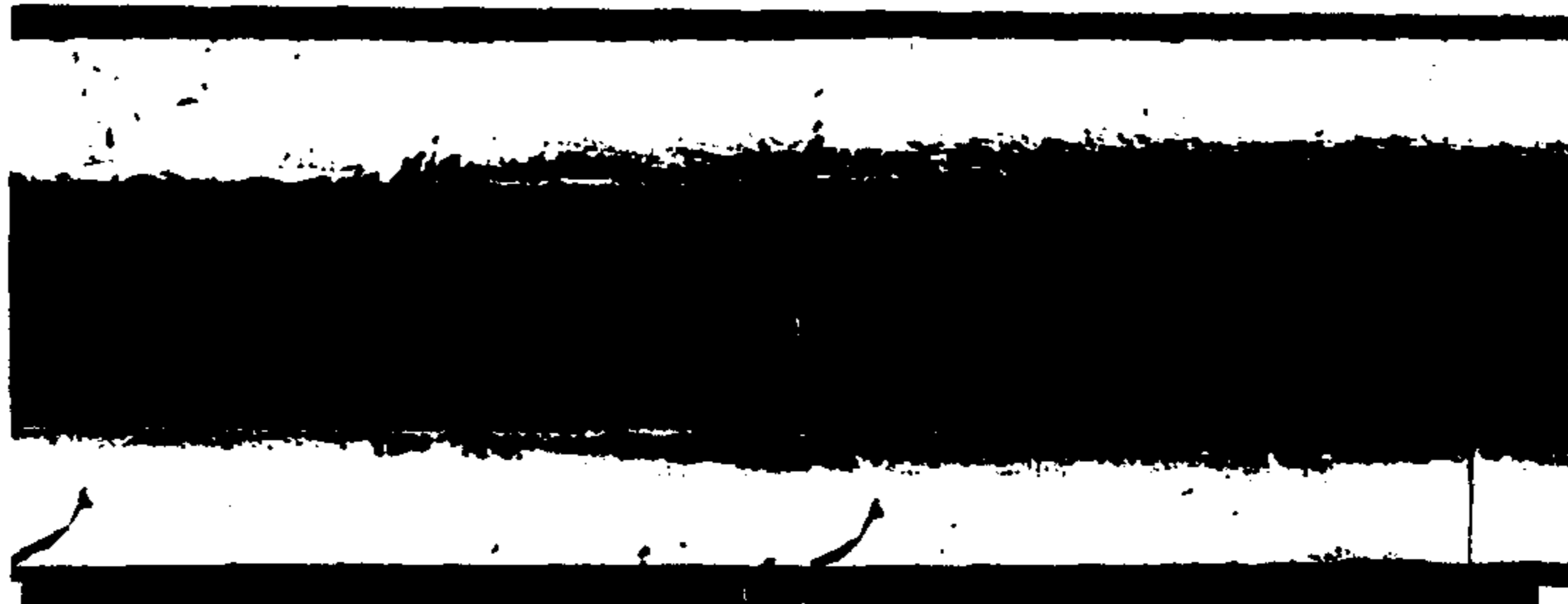


Rolling in 20 % reduction rate

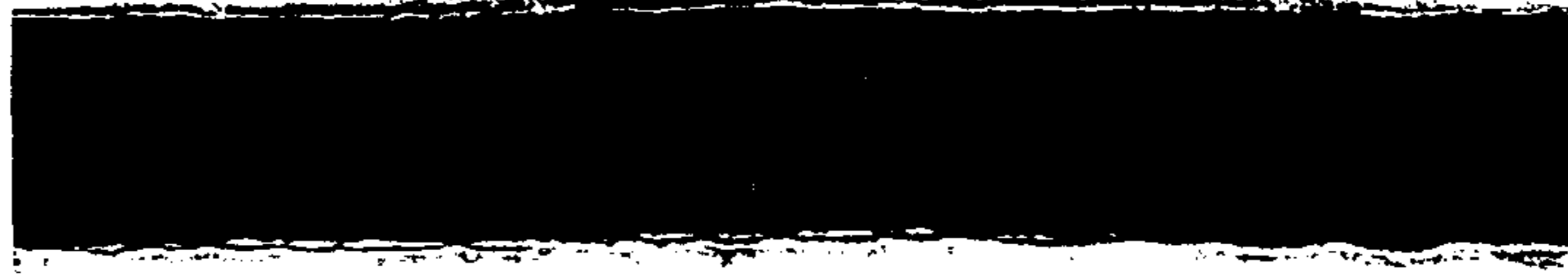
(a)

그림 2-8 계속

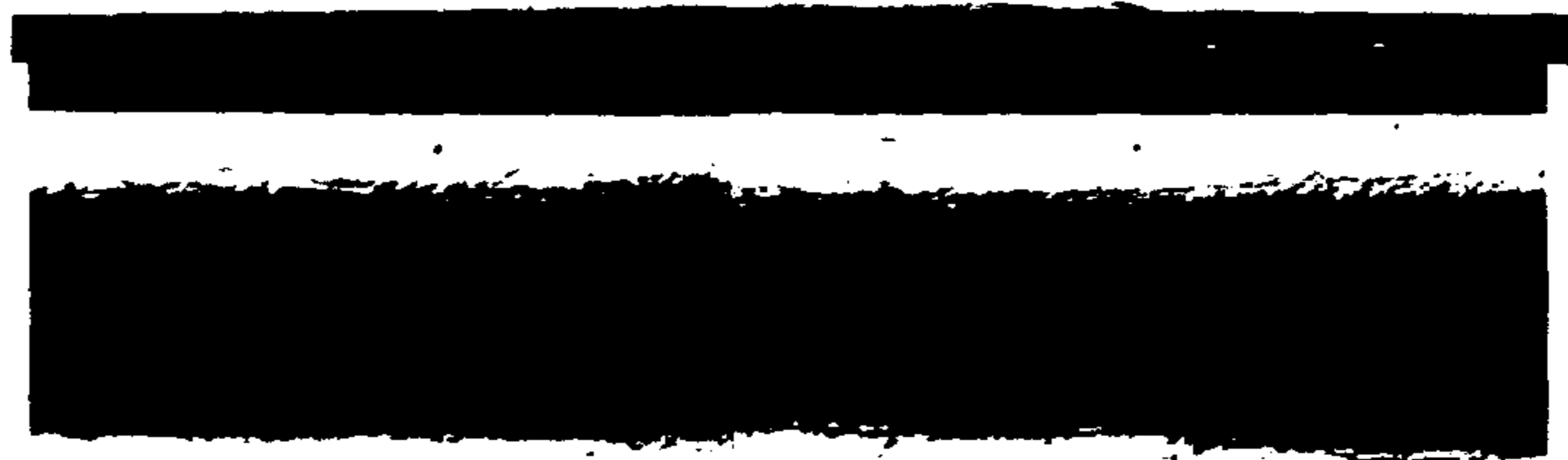
$t = 1.21$



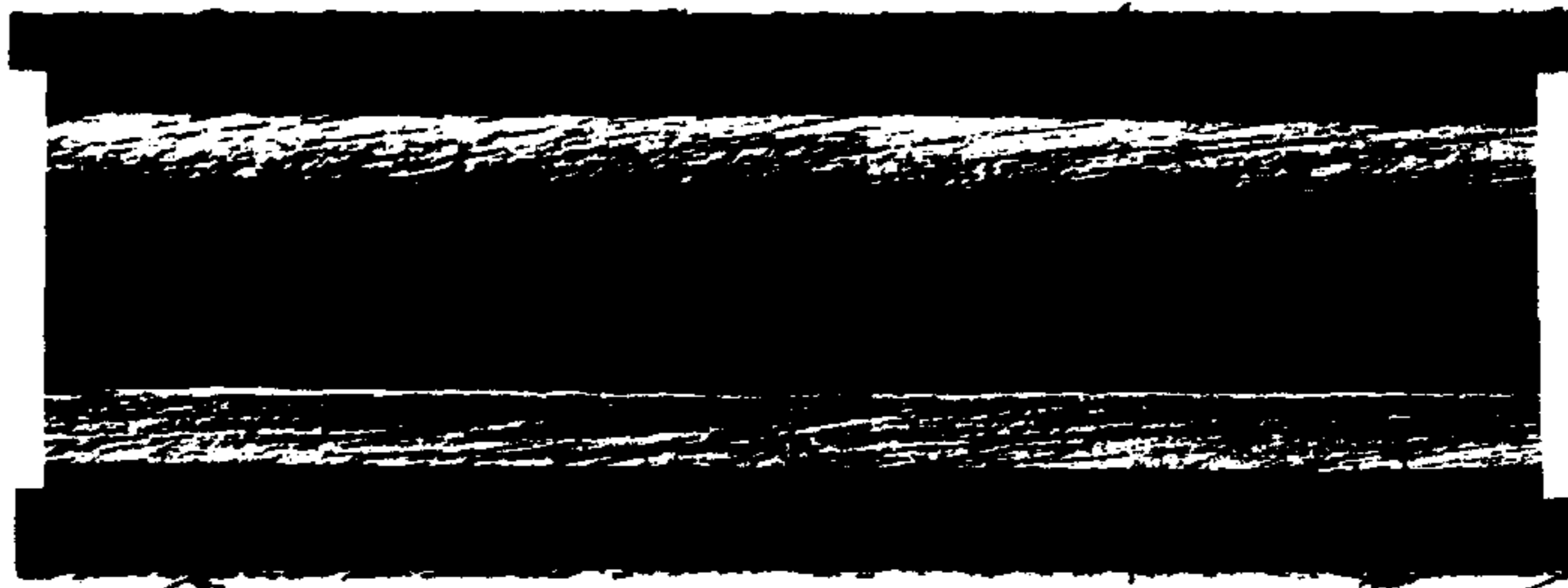
$t = 1.06$



$t = 0.90$



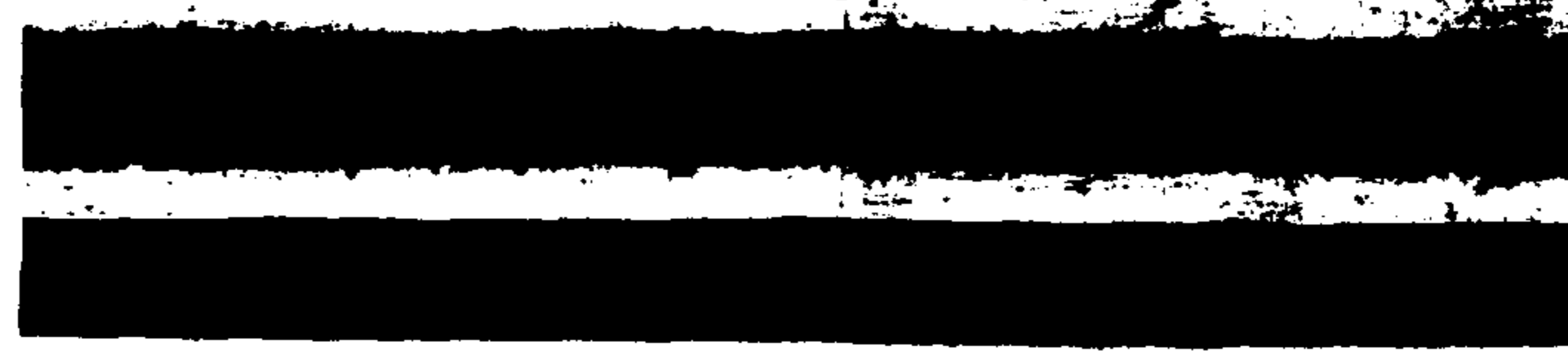
$t = 0.72$



$t = 0.64$



$t = 0.54$

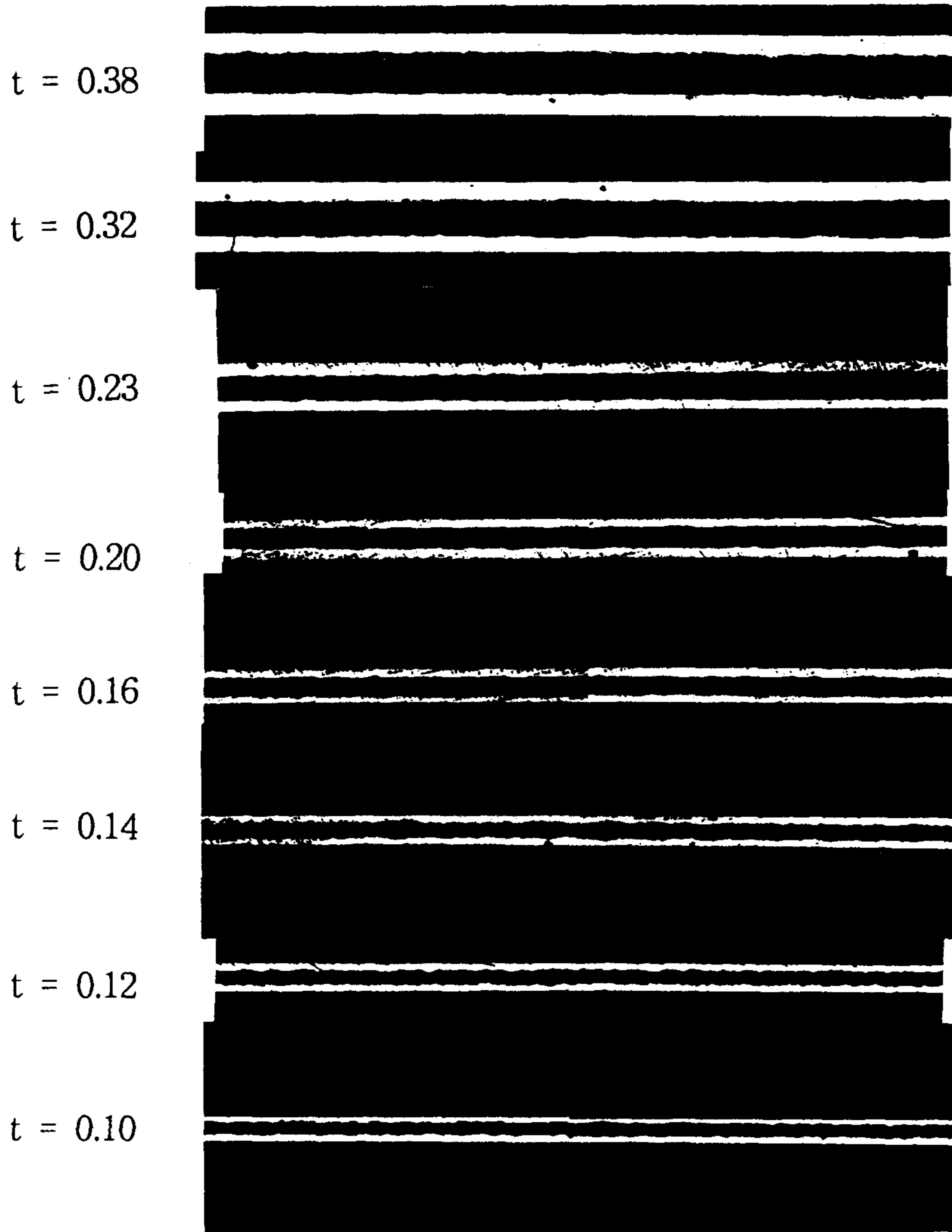


$t = 0.47$



(b)

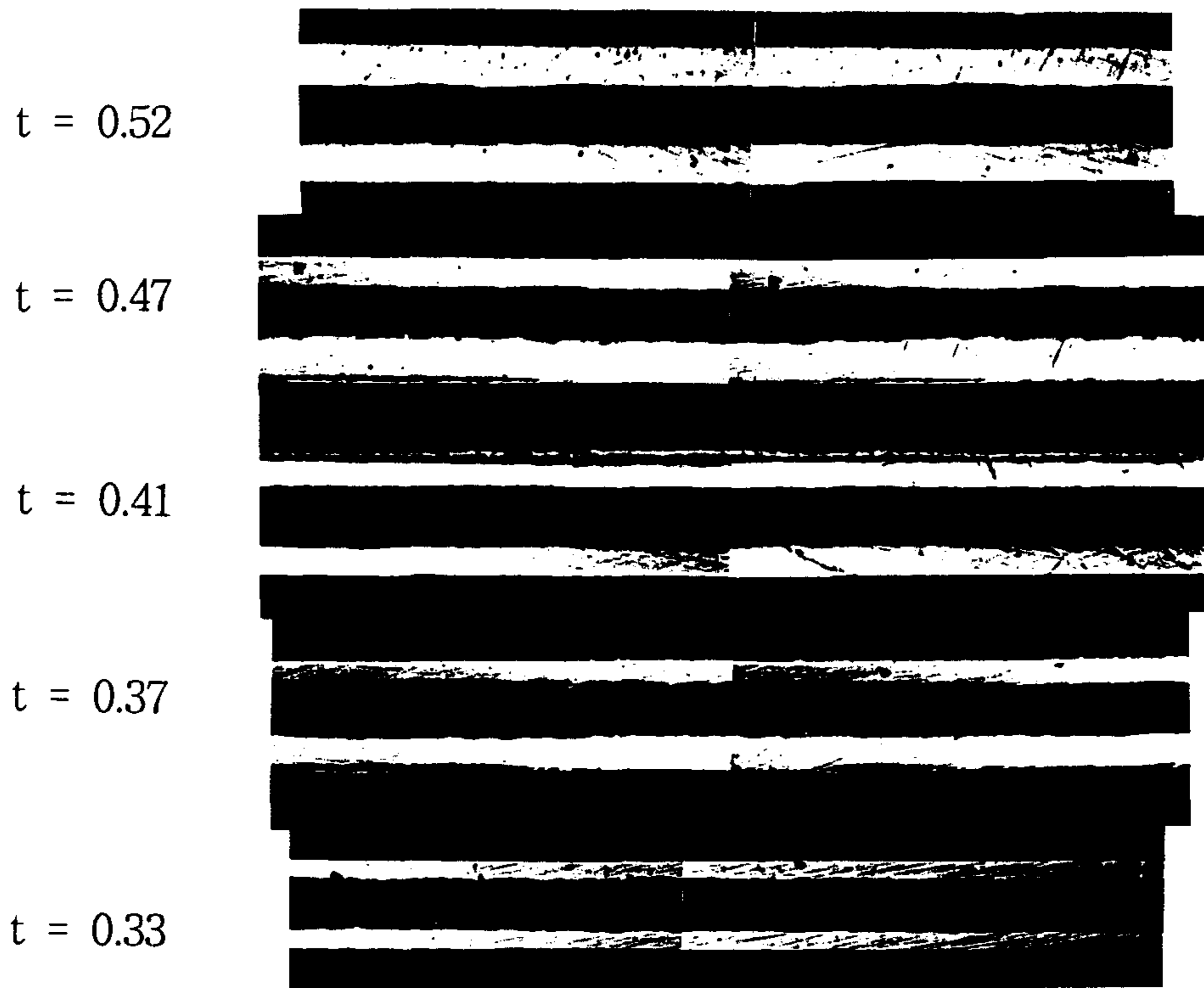
그림 2-8 계속



Rolling in 15 % reduction rate

(b)

그림 2-8 계속



(c)

그림 2-8 계속

표 2-1 10%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 다음 20%의 두께감소율로 두께 0.10 mm로 압연하였을 때, 테이프 전체 두께의 변화에 따른 산화물 core 두께와 전체 두께에 대한 core 두께비의 변화

Tape thickness (mm)	Core thickness (mm)	Ratio of core to tape thickness
1.17	0.521±0.005	0.445±0.004
0.97	0.485±0.078	0.500±0.080
0.80	0.410±0.059	0.512±0.073
0.64	0.313±0.039	0.489±0.061
0.53	0.262±0.019	0.495±0.037
0.42	0.194±0.020	0.462±0.048
0.33	0.131±0.010	0.398±0.029
0.27	0.104±0.010	0.386±0.036
0.22	0.070±0.008	0.316±0.034
0.17	0.058±0.006	0.341±0.034
0.13	0.040±0.005	0.309±0.044
0.11	0.039±0.004	0.357±0.036

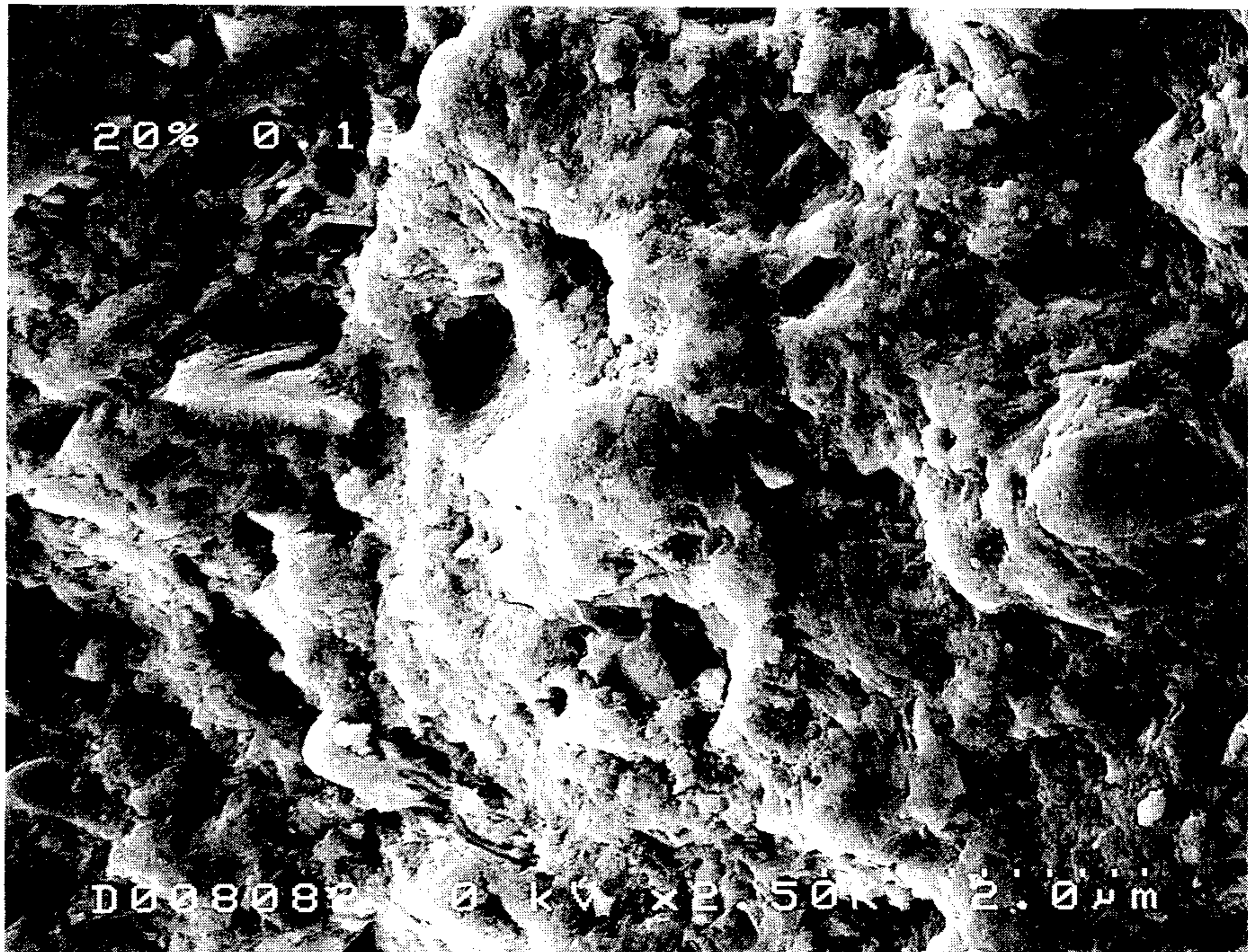
표 2-2 10%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 다음 15%의 두께감소율로 두께 0.10 mm로 압연하였을 때, 테이프 전체 두께의 변화에 따른 산화물 core 두께와 전체 두께에 대한 core 두께비의 변화

Tape thickness (mm)	Core thickness (mm)	Ratio of core to tape thickness
1.42	0.629±0.039	0.444±0.028
1.21	0.516±0.029	0.426±0.024
1.06	0.484±0.029	0.457±0.027
0.90	0.419±0.019	0.465±0.022
0.77	0.372±0.020	0.486±0.026
0.64	0.308±0.019	0.480±0.030
0.54	0.249±0.016	0.461±0.030
0.47	0.215±0.020	0.458±0.042
0.44	0.211±0.019	0.487±0.045
0.38	0.189±0.010	0.495±0.025
0.32	0.157±0.012	0.488±0.036
0.29	0.136±0.014	0.473±0.047
0.23	0.113±0.008	0.488±0.033
0.20	0.102±0.008	0.524±0.039
0.16	0.081±0.008	0.506±0.047
0.14	0.075±0.006	0.533±0.040
0.12	0.066±0.006	0.551±0.047
0.10	0.055±0.005	0.545±0.055

표 2-3 10%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 다음 10%의 두께감소율로 두께 0.10 mm로 압연하였을 때, 테이프 전체 두께의 변화에 따른 산화물 core 두께와 전체 두께에 대한 core 두께비의 변화

Tape thickness (mm)	Core thickness (mm)	Ratio of core to tape thickness
1.46	0.684±0.020	0.468±0.014
1.24	0.500±0.020	0.403±0.016
1.02	0.439±0.031	0.430±0.030
0.86	0.388±0.031	0.451±0.036
0.71	0.394±0.004	0.555±0.006
0.61	0.341±0.010	0.559±0.016
0.52	0.229±0.010	0.440±0.019
0.47	0.214±0.006	0.455±0.013
0.41	0.199±0.008	0.485±0.020
0.37	0.183±0.004	0.495±0.011
0.33	0.167±0.018	0.506±0.056
0.29	0.152±0.008	0.524±0.028
0.26	0.129±0.022	0.496±0.085
0.22	0.118±0.019	0.538±0.085
0.18	0.087±0.002	0.483±0.011
0.16	0.073±0.004	0.456±0.025
0.14	0.070±0.004	0.500±0.029
0.13	0.063±0.006	0.500±0.045
0.11	0.055±0.002	0.500±0.018

(a)



(b)

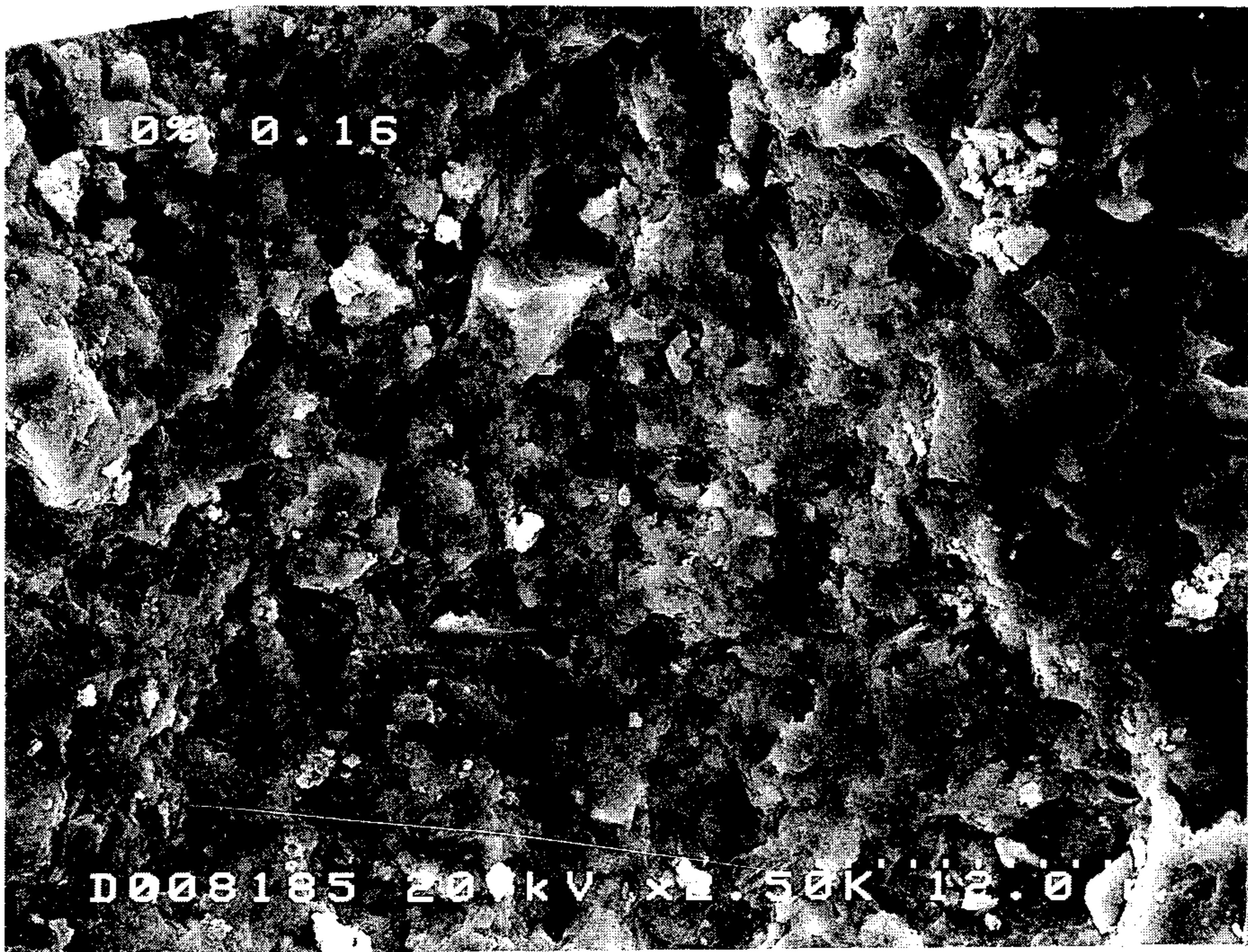


그림 2-9 10 %의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 후 (a) 20 %와 (b) 10 %의 두께감소율을 사용하여 압연하였을 때, (a) 20 %, 두께 0.13 mm, (b) 10 %, 두께 0.16 mm 선재의 core에서 채취한 aggregate에서 촬영한 분말의 packing 상태를 나타내는 SEM 사진

그림 2-10은 10 %의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 후 10 %의 두께감소율을 사용하여 두께 1.47 mm로 압연한 선재의 core에서 찍은 SEM 사진을 보여주는데, 압연시의 응력에 의하여 crack이 국소적으로 발생하였음을 나타낸다.

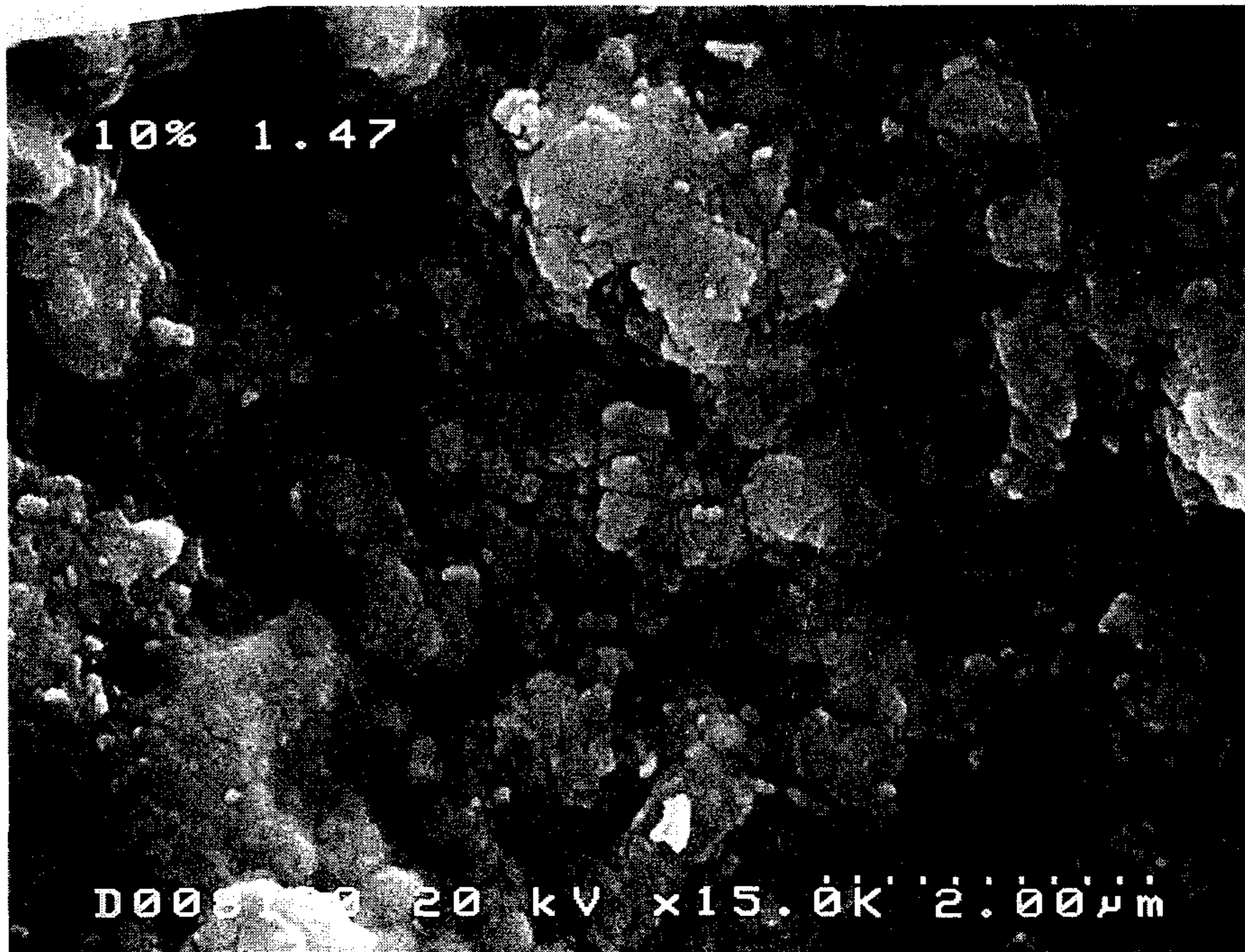


그림 2-10 10%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 후 10%의 두께감소율을 사용하여 두께 1.47 mm로 압연한 선재의 core에서 찍은 압연시의 응력에 의하여 crack이 국소적으로 발생하였음을 보여주는 SEM 사진

제 2-5 절 고찰

본 연구에서와 같이 산화물 분말이 내부에 충전 되어 있는 Ag-tube를 가공하여 가는 선재로 만든 다음 얇은 테이프로 만드는 기계적 가공공정은 내부에 있는 분말의 관점에서는 compaction이 일어나는 공정이다. 일반적으로 느슨하게 충전 되어 있는 분말의 compaction은 크게 두가지의 과정을 거쳐 일어나는 것으로 생각할 수 있다. 첫째 단계는 분말이 외부에서 인가된 응력에 따라 유동하여(powder-flow) 분말 입자간의 거리를 줄여 분말입자가 긴밀한 접촉을 이루는 단계이고, 둘째 단계는 분말입자 사이에 존재하는 공극의 분율을 줄여 치밀화되는 과정이다. Donachie, Jr. and Burr¹⁵⁾의 설명을 참고할 경우 둘째 단계는 다음과 같은 세가지 기구에 의하여 일어날 수 있다고 생각된다. 첫째는 입자들이 서로 미끄러져 재배열됨으로써 긴밀하게 쌓여지는 경우이고, 둘째는 입자가 소성변형을 하여 공극을 메우는 것이고, 셋째는 입자 전체나 부분이 부서져 (fracture or fragmentation) 공극을 메우는 경우이다.

본 연구에서 사용한 precursor 분말은 취성을 가진 산화물 세라믹이므로 두 번째 기구는 본 연구의 경우에 해당되지 않을 것으로 사료된다. 그리고 인가된 외부 응력이 세라믹 분말의 파괴강도보다 작다면 그 분말은 기계적 가공동안에 파괴되지 않을 것이다. 그러나 본 연구에서 사용한 기계적 가공공정은 Ag를 소성변형 시키는 공정인데, 이 Ag는 기계적 가공 동안 가공경화되어 그 항복강도는 아주 큰 값으로 증가한다. 순수한 Ag의 항복강도는 50 MPa이지만 가공경화된 Ag의 항복강도는, 비록 분말 구성상 각각의 파괴강도가 알려져 있지 않지만, 분말의 파괴강도 (Bi-2223상 입자의 경우 150 MPa)보다 클 것이다. 그러므로 가공경화된 Ag를 소성변형 시키는 것은 precursor 분말을 더 작은 입자로 부수는 것을 의미한다. 특히 분말의 주요 구성상인 Bi-2212상 입자는 넓은 판상으로 존재하여 쉽게 파괴될 것이다. 그러므로 본 연구에서의 기계적 가공 동안 분말은 powder-flow 단계 후에는 분말입자들이 외압에 의한 서로간의

마찰에 의하여 상술한 첫번째와 두번째 기구를 통하여 끊임없이 분쇄되어 재배열됨으로써 더욱 더 compaction될 것으로 사료된다. 그림 2-4와 그림 2-9에서의 입자 크기와 모양 비교는 이러한 견해를 뒷바침 한다.

어떤 분말밀도 이상의 최종단계에서 분말이 더 작은 분말로 파괴된 후 재배열됨으로써 더 이상의 compaction이 일어난다는 이러한 견해는 Han과 Freltoft가 제안한 powder-flow model과는 아주 상이한 견해이다. Han과 Freltoft의 powder-flow model에 의하면, 분말밀도가 임계치에 이를 때 powder-flow는 rigid body인 분말입자간의 마찰력에 의하여 중지되고 단지 Ag만 길이 방향으로 변형된다. 그러므로 임계밀도에 다가갈 때 가공된 테이프의 전체 두께에 대한 core 두께의 비는 증가할 것으로 기대된다. 그러나 본 연구에서는 표 2-1과 2-2, 2-3에서 알 수 있는 바와 같이 그 두께비는 가공이 진행됨에 따라 항상 증가하는 것이 아니라 증가하기도 감소하기도 하는 것 같았다. 이는 임계분말밀도 가까이에서 Ag뿐만 아니라 core도 다소 변형된다는 것을 의미한다. 즉 이 두께비의 감소는 core가 어떤 형태로든 더욱 더 compaction이 된다는 것을 의미하는데, 이때의 compaction은 그림 2-4와 그림 2-9에서의 입자 크기의 현저한 차이가 암시하는 바와 같이 분말입자가 fracture나 fragmentation에 의하여 보다 작은 분말입자로 부서지는 과정을 내포할 것으로 사료된다. 즉 기계적 가공 동안 분말은 powder-flow에 의한 치밀화단계를 거쳐 분말입자간의 마찰력이 분말입자들의 파괴강도보다 크게 되는 core밀도 이상에서는 부서지면서 재배열됨으로써 compaction될 것으로 생각된다. 그런데 이러한 분말간의 마찰에 의하여 분말이 더 작은 분말들로 부서져 재배열되는 과정은 core의 평균밀도가 낮을 때에는 위치에 따라 큰 차이가 없이 비교적 균일하게 일어날 것이다. 그러나 core의 평균밀도가 높을 때에는 국소적 위치에 따른 밀도의 차이에 의하여 불균일하게 일어날 것으로 예상된다. 즉 저밀도지역에서 보다 고밀도지역에서 입자파괴를 위한 집중 응력이 상대적으로 더 클 것이므로 고밀도지역에서 더 많은 입자들이 더 작은 입자들로 부서질 것이다. 그러므로 고밀도지역

에서의 저밀도 지역으로의 분말이동은 약간 일어나겠지만 고밀도지역은 더욱 더 밀도가 높아져 지역간의 밀도차이는 여전히 존재하여, 응력이 작용할 때 고밀도 지역의 분말이동은 다소 금지되는 반면, 저밀도지역은 상대적으로 더 큰 분말이동이 일어나게 되는데, 이때 sausage가 생성될 것으로 생각된다. 파국적인 sausage는 고밀도지역에 과도한 shear 응력이 집중되면서 microcrack이 생성되어 이들이 계속되는 가공공정의 응력에 의하여 재배열되는 과정에서 생성될 것으로 사료된다. 그러므로 가공율이 클수록 또는 초기분말입자의 평균입도가 클수록 위치에 따른 더 큰 밀도차이와 응력집중현상을 낳아 보다 두꺼운 선재에서 보다 큰 sausage를 생성될 것으로 사료된다.

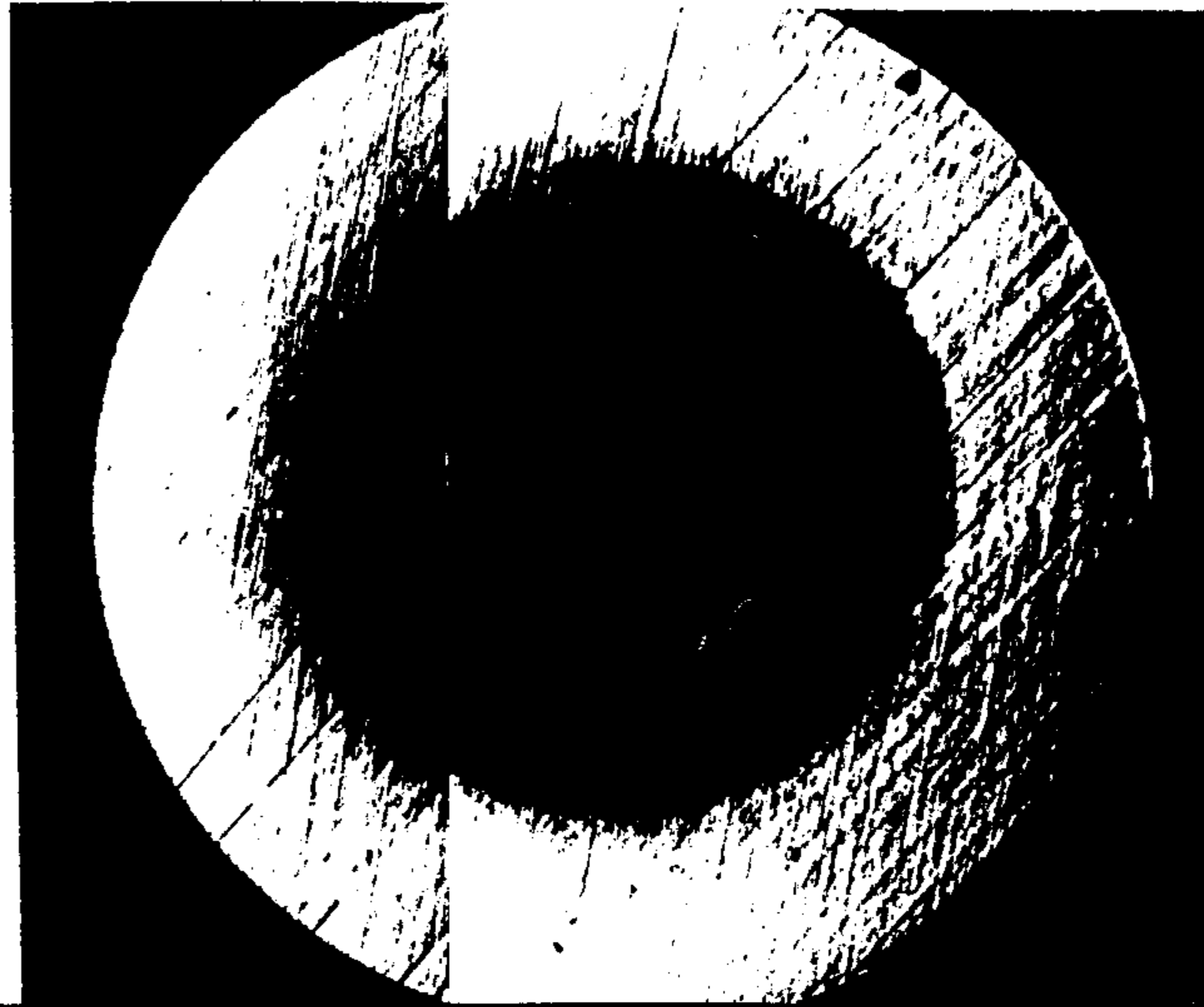
그러므로 분말의 밀도가 낮은 가공의 초기단계는 Han과 Freltoft가 제안한 powder-flow 모델로 이해될 수 있으나 밀도가 증가하여 외압에 의한 입자간의 마찰력이 분말입자의 파괴강도 보다 커질 때 부터는 이 모델이 적절하지 않게 된다.

결론적으로 sausage의 생성을 가급적 줄여 산화물 core와 Ag 사이 계면의 균일성이 높은 선재를 제조하기 위해서는 core의 밀도가 낮은 시기에는 비교적 높은 단면적 감소율의 가공을 사용한 후 밀도가 높아짐에 따라 점차 낮은 단면적 감소율의 기계적 가공을 수행해야 할 것으로 사료된다. 표 2-4는 15 %의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 다음 10 %의 두께감소율로 두께 0.205 mm로 압연한 다음 두께 0.11 mm까지 5 %의 두께감소율을 사용하여 압연하였을 때, 테이프 전체 두께의 변화에 따른 산화물 core 두께와 전체 두께에 대한 core 두께비의 변화를 보여준다. 그리고 상술한 기계적 가공공정 동안 선재의 횡단면 및 종단면의 균일성 변화를 그림 2-11과 그림 2-12에 각각 나타내었는데, 선재가 0.1 mm의 두께로 가공될 때까지 심각한 sausaging 효과가 나타나지 않고 있다.

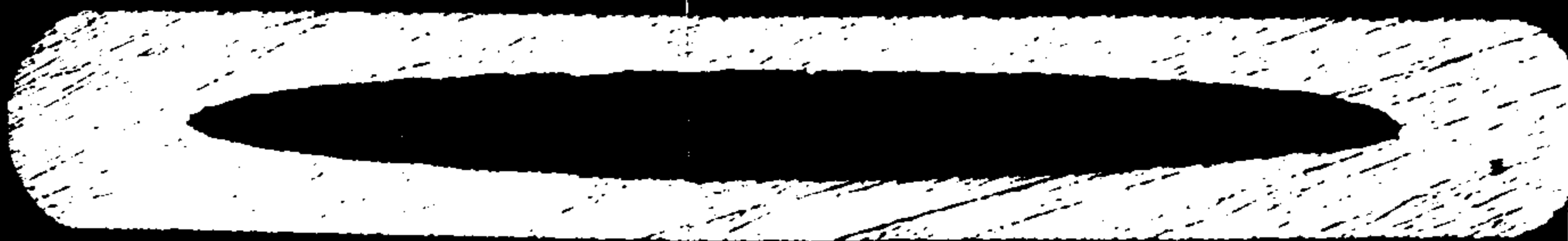
표 2-4 15%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 다음 10%의 두께감소율로 두께 0.205 mm로 압연한 다음 두께 0.11 mm까지 5%의 두께감소율을 사용하여 압연하였을 때, 테이프 전체 두께의 변화에 따른 산화물 core 두께와 전체 두께에 대한 core 두께비의 변화.

Tape thickness (mm)	Core thickness (mm)	Ratio of core to tape thickness
0.46	0.229±0.008	0.498±0.017
0.405	0.199±0.006	0.491±0.014
0.36	0.166±0.008	0.462±0.022
0.32	0.153±0.006	0.478±0.019
0.285	0.135±0.008	0.473±0.027
0.26	0.132±0.004	0.508±0.016
0.235	0.116±0.004	0.492±0.017
0.205	0.094±0.004	0.456±0.018
0.195	0.095±0.006	0.485±0.030
0.18	0.085±0.006	0.473±0.033
0.165	0.078±0.006	0.471±0.034
0.152	0.064±0.004	0.423±0.026
0.140	0.058±0.004	0.417±0.028
0.132	0.059±0.006	0.452±0.042
0.128	0.058±0.004	0.456±0.029
0.12	0.053±0.004	0.441±0.029
0.114	0.051±0.004	0.450±0.033
0.11	0.055±0.006	0.500±0.050

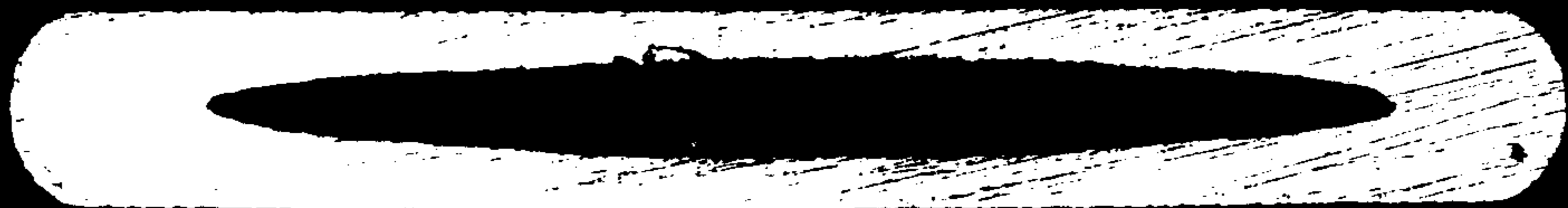
$\varphi = 1.97$



$t = 0.46$



$t = 0.405$



$t = 0.36$



그림 2-11 15%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 다음, 10%의 두께감소율로 두께 0.205 mm로 압연한 후, 다시 두께 0.11 mm까지 5%의 두께감소율을 사용하여 압연하였을 때, 두께에 따른 테이프의 횡단면의 변화.

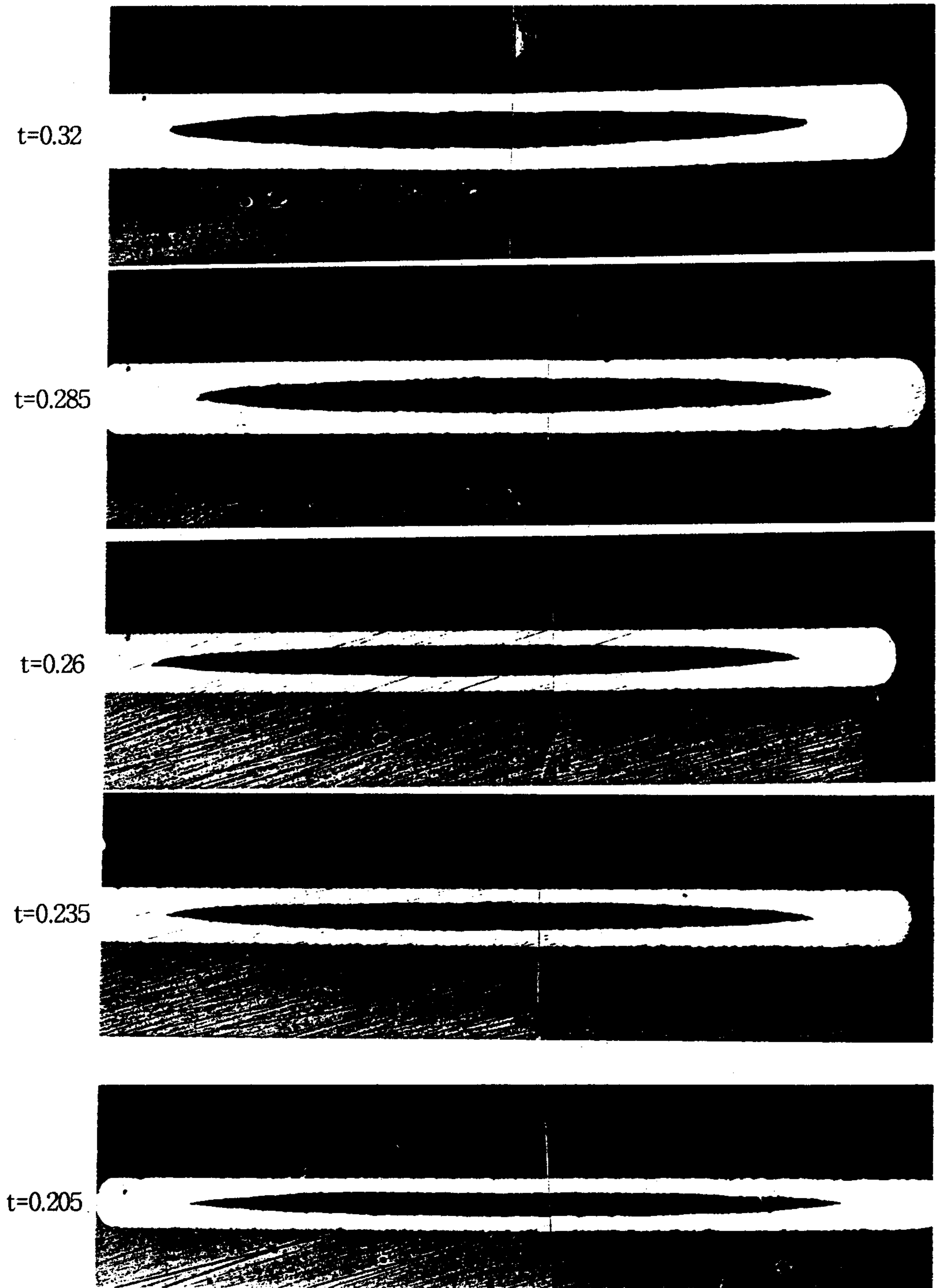


그림 2-11 계속.

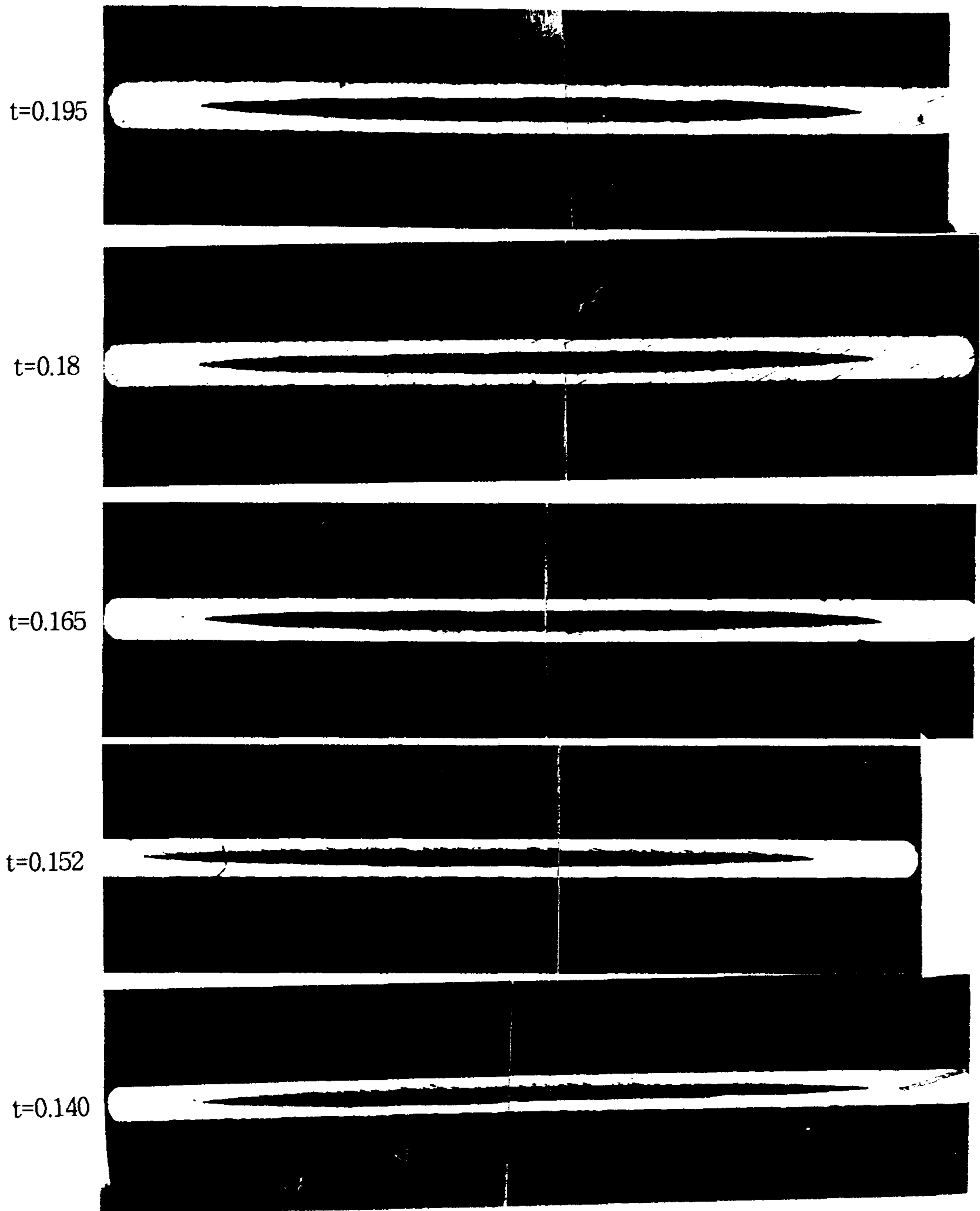


그림 2-11 계속

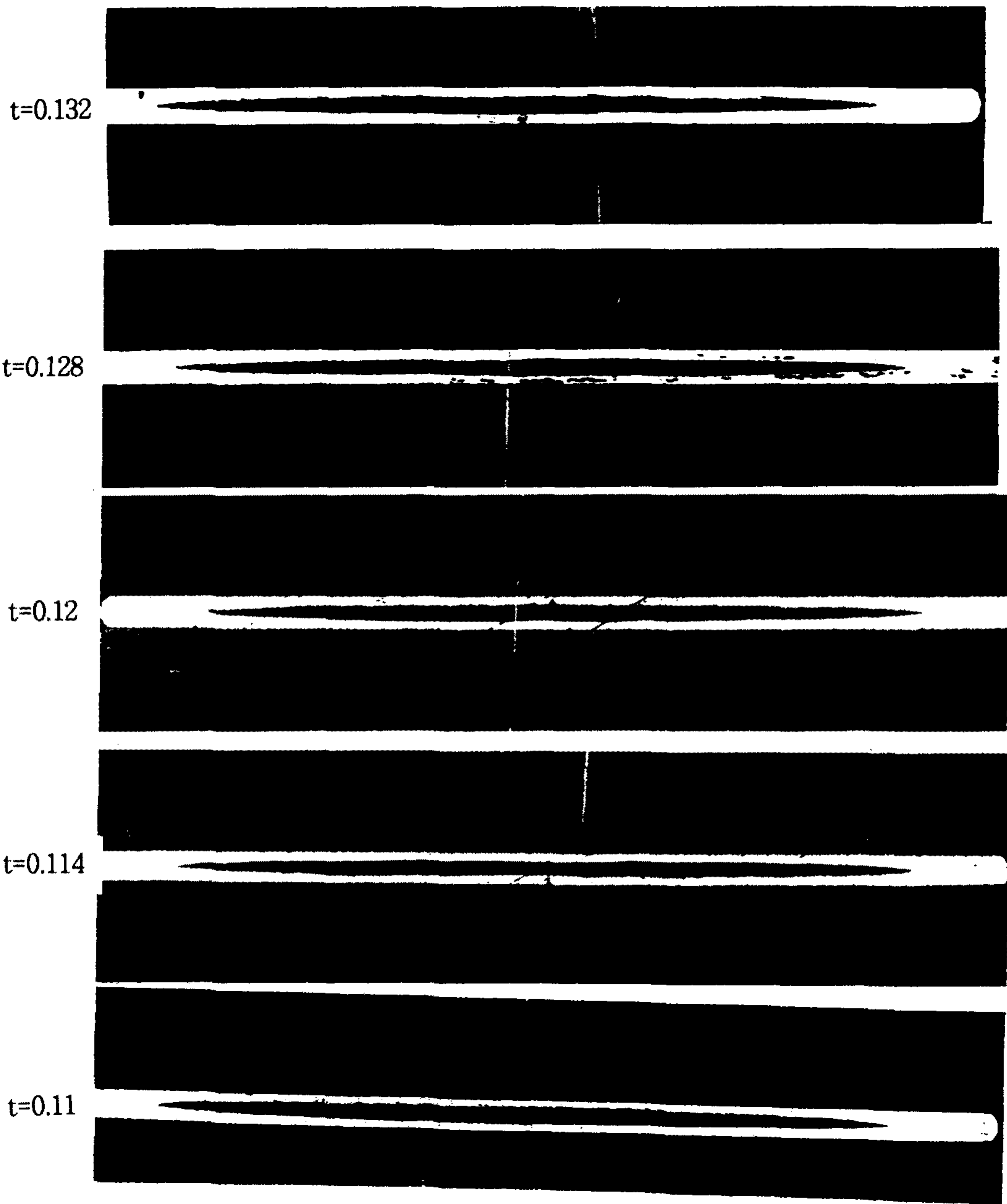


그림 2-11 계속

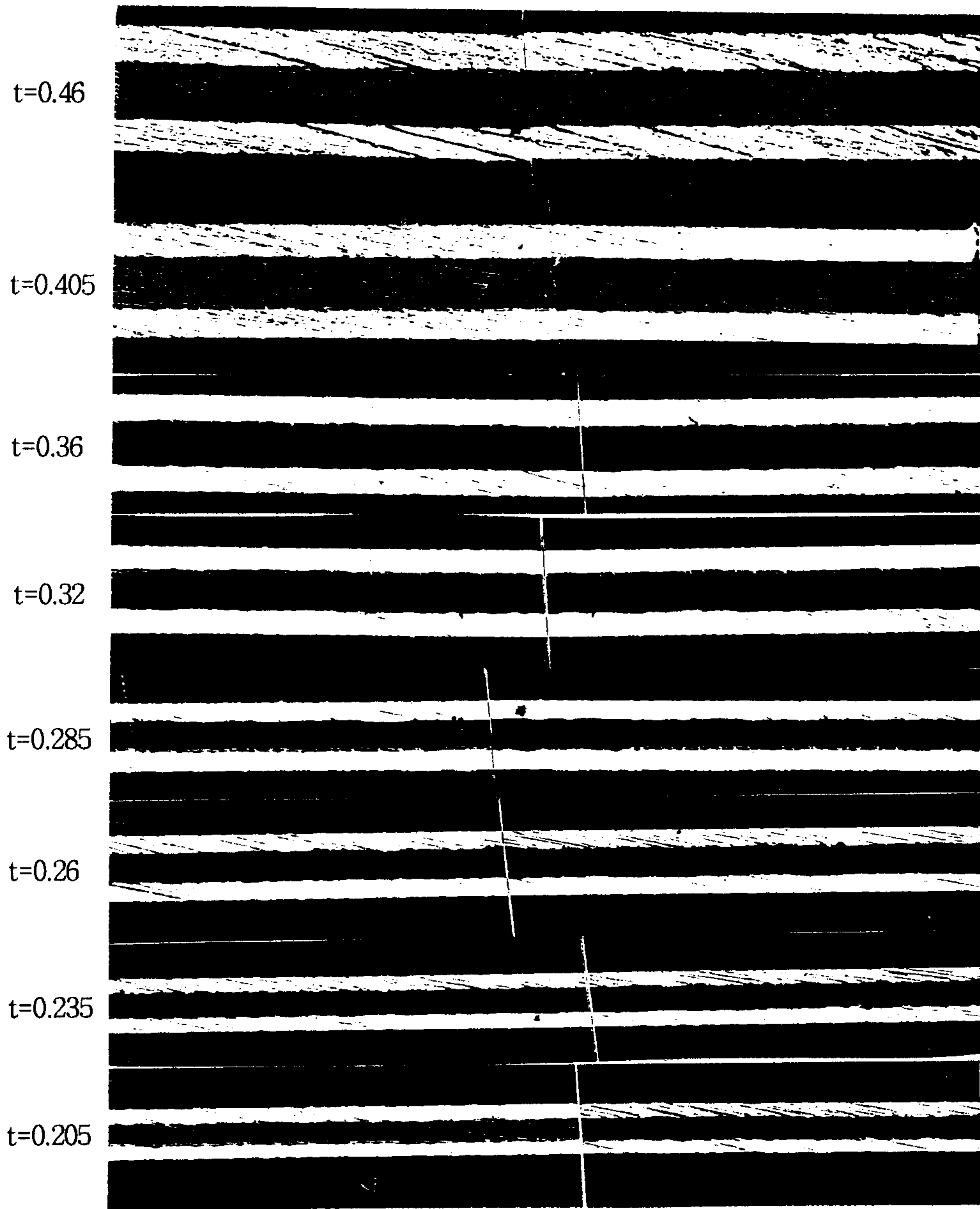


그림 2-12 15%의 지름감소율을 사용하여 지름 1.97 mm까지 인발한 다음, 10%의 두께감소율로 두께 0.205 mm로 압연한 후, 다시 두께 0.11 mm까지 5%의 두께감소율을 사용하여 압연하였을 때, 두께에 따른 테이프의 횡단면의 변화.

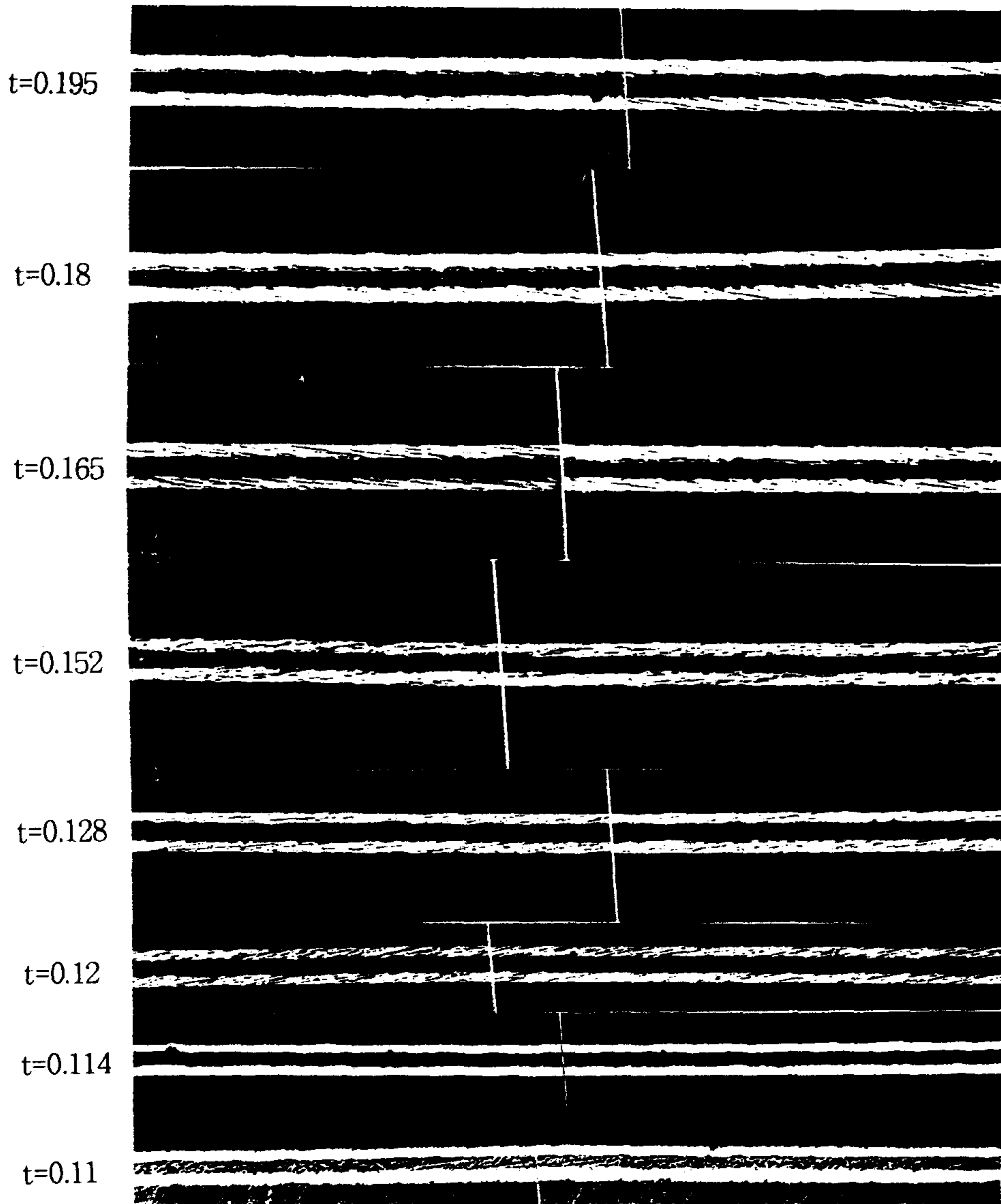


그림 2-12 계속

참 고 문 헌

- [1] Q. Li, K. Broderson, H. A. Hjuler, and T. Freltoft, "Critical Current Enhancement in Ag-Sheathed Bi-2223 Superconducting Tapes", (Accepted for publication in *Physica C, Superconductivity*).
- [2] A. Otto et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 3, 915 (1993).
- [3] K. Ohkura, H. Mukai, T. hikata, M. Ueyama, T. Kato, J. Fujikami, and K. Sato, *Proc. 6th Int'l Sym. Supercond.*, (Oct. 26-29, 1993, Hiroshima, Japan).
- [4] R. Flukiger, B. Hensel, A. Jeremie, A. Perin, and L. C. Grivel, *Appl. Supercond.* 1, 709 (1993).
- [5] J. P. Singh, J. Joo, N. Vasanthamohan, and R. B. Poeppel, (Submitted for publication in *J. Mater. Res.*, 1993).
- [6] J. Tenbrink and H. Kauth, (Vacuumschmelze GmbH, Private communication, 1993).
- [7] I. L. McDougall and P. E. Hanley, *Appl. Supercond.* 1, 1841 (1993).
- [8] C. H. Rosner, M. S. Walker, P. Haldar, and L. R. Motowidlo, *Cryogenics* 32, 940 (1992).
- [9] Y. Yamada, B. Oberst, and R. Flukiger, *Supercond. Sci. Technol.* 4, 165 (1991).
- [10] S. X. Dou et al., "Enhancement of Critical Current Density in Magnetic Field in Ag-Clad Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Wire", *Supercond. Sci. Technol.* 5, S471-474 (1992).

- [11] Z. Han and T. Freltoft, "The Mechanical Deformation Process for Preparing Ag-Sheathed BiSrCaCuO Superconducting Tapes", (Submitted for publication in Applied Superconductivity, special issue entitled "Processing and Application of Bi-Sr-Ca-Cu-O High Temperature Superconductors").
- [12] G. Reinacher, Metall. 8, 603 (1954).
- [13] L. J. Martin, K. C. Goretta, J. Joo, J. P. Sing, S. R. Olson, S. Wasylenko, R. B. Poeppel, and N. Chen, Mater. Lett. 17, 232 (1993).
- [14] N. McN. Alford, T. W. Button, and J. D. Birchall, Supercond. Sci. Technol. 3, 1 (1991).
- [15] M. J. Donachie, Jr. and M. F. Burr, "Effects of Pressing on Metal Powders," J. Metals , 849 (1963).

제 3 장 Tl-1223상 precursor 분말 제조 연구

제 3-1 절 서 론

1986년 Bednorz와 Muller^[1]가 전이온도(T_c) 40 K 이상을 갖는 perovskite 구조의 La-Ba-Ca-O계 산화물초전도체를 발견하면서 많은 연구자들이 고온초전도메카니즘의 이해와 보다 높은 T_c 를 갖는 새로운 물질을 찾기 위해 노력하기 시작하였다. 이어서 Wu 등^[2]이 액체질소온도인 77 K 이상의 T_c 를 갖는 Y-Ba-Cu-O계(91K)를 발견하면서 실용화에 대한 전망이 매우 밝아지게 되었고, 뒤이어 Michie 등^[3]은 Bi-Sr-Cu-O계에서 20 K 근처의 초전도체를 발견하였다. Maeda 등^[4]은 이 계에 Ca를 첨가하여 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에서 80 K와 110 K의 초전도상을 발견하였다. 그리고, Sheng과 Hermann^[5]에 의해 Tl-Ba-Ca-Cu-O계에서 125K 초전도체의 발견이 뒤따랐으며, Cava 등^[6]은 Pb-Sr-Ca-Y-Cu-O계에서 70 K 근처의 초전도체를 발견하였다. 그리고 최근에 Putilin 등^[7]은 Hg-Ba-Cu-O계에서 $T_c = 94$ K의 초전도체를 발견하였으며, 이어서 Schilling 등^[8]은 Hg-Ba-Ca-Cu-O계에서 $T_c = 133$ K의 초전도체를 발견하였다.

이러한 고온초전도체는 고자장하에서도 10^{5-6} A/cm²의 대전류통전능력을 가지면서 기계적인 유연성과 우수한 강도를 갖는 선재로 제조될 경우 송전선과 고자장발생 자석, MRI, 자기부상열차, 핵융합, MHD발전, SMES, 입자가속기, 초전도발전기, 변압기 등 여러가지 대규모 고에너지 전력기기에 응용가능하여 소형화, 경량화, 저손실화, 안정화, 고밀도 에너지화를 통하여 경제성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

그러나 수 많은 연구자들의 노력에도 불구하고 이와 같은 고온초전도 선재의 개발이 지연되고 있는데, 이는 근본적으로 고온초전도체가 산화물이기 때문에

취성 (brittleness)을 가지고, 고온초전도입자들 사이에 약결합 (weak-link)이 존재하며, 또한 고온초전도체의 층상결정구조에 기인한 큰 이방성으로부터 비롯된다고 여겨지는 고온초전도체 고유의 매우 낮은 고정에너지 (pinning energy) 등의 이유 때문이다. 이러한 결점들을 극복하기 위한 방법으로 기계적 특성이 우수한 금속피복을 사용하는 분말충진법 (powder-in-tube method)이 가장 많이 연구되고 있으며, 또한 이 선재를 다심화합으로써 기계적 특성을 향상시키기 위해 노력하고 있으나 아직 만족할 만한 정도는 못되며, 현재 고온초전도선재로 제조되고 있는 대부분의 선재는 낮은 고정에너지와 큰 flux creep으로 인한 비가역선 (irreversible line)의 존재로 인하여 77 K에서 7만 A/cm²의 임계전류밀도 (J_c)를 갖는 선재까지 실험실에서 만들어지고 있으나, 고자장하에서는 사용될 수가 없고 단지 20 - 30K 에서만 고자장하에서의 사용이 가능하다.

현재의 높은 J_c를 갖는 고온초전도선재의 제조에는 소성변형유도배열법을 사용하는 Tl-1223상과 Bi-2223상, 비교적 낮은 온도에서의 용융성장법을 사용하는 Bi-2212상에서만 행해지는데, Tl-1223상은 비가역선의 위치가 Y-123상을 제외하고는 가장 높고, 또한 결정구조는 초전도성을 일으키는 것으로 알려진 Cu-O층 사이에 단지 하나의 Tl-O 절연층이 존재하여 Cu-O층간의 거리가 짧아 초전도 특성의 이방성이 적고 내재적 고정에너지도 다른 상들에 비하여 크므로 고온초전도선재로서 가장 적합하다. 그러나 Tl-1223상은 Tl의 강한 휘발성으로 인하여 안정한 상을 얻기가 어려우며, 또한 강한 독성으로 인하여 실험시 주의하여야 한다. 한편 Tl 자리에 Bi를 첨가하고 Ba 자리에 Sr을 치환한 경우 상의 안정화와 더불어 T_c와 J_c를 향상시켰다는 보고^[9]가 있었기 때문에, 본 실험에서는 이러한 조성에 있어서 각기 다른 route를 통하여 Tl-계 고온초전도체를 합성하고 그 상의 안정성을 조사하고자 하였다.

Tl-1223상의 화학적 합성법에는 oxalate법, 침전법, sol-gel법, spray-drying법, nitrate법 등이 있는데, 이러한 합성법들은 낮은 합성온도와 균질

한 상을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 oxalate법은 탄화물이 잔존할 가능성이 있으며, 침전법은 잔류물의 제거가 어렵고, sol-gel법은 비용이 많이 드는 단점이 있다. 그리고 nitrate법은 Tl의 강한 휘발성 때문에 정확한 조성을 얻기가 어렵다. 본 실험에서는 분말충진법으로 고온초전도선재를 제조하는데 있어서 우수한 특성을 갖는 Tl-1223상을 저온에서 합성하기 위하여 Tl의 휘발조건을 조절할 수 있는 nitrate법과 oxalate법을 사용하였는데, 이 방법은 산화물을 출발물질로 사용하는 기존의 방법에 비하여 상 분포가 균질하고 상 안정성이 양호하며 보다 미세한 입자를 합성함으로써 그 반응성을 향상시킬 수 있다. 또 입자의 모양을 구형화함으로 분말충진법에서 입자의 유동성과 connectivity를 향상시켜, 결과적으로 약결합을 제거할 수 있어 적당한 방법이라 여겨진다. nitrate법은 NO₃기를 제거하고 필요한 상을 얻기 위해 하소를 해야 하는데, 본 실험에서는 하소온도에 따른 Tl의 휘발량이 다르기 때문에 출발조성으로 Tl이 과량인 조성(Tl-2223)으로 선택하였으며, oxalate법에서는 공침된 것을 걸러내고 열처리한 후, 명목조성 Tl_{1.78}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca₂Cu₃O_x로 혼합한 다음 하소온도와 시간에 따른 상의 생성을 관찰하였다.

제 3-2 절 실험

본 실험에서는 출발물질을 다르게하여 다음과 같이 세가지 방법으로 합성하였다. 첫번째 방법으로는 모든 원료를 nitrate로 합성하여 열처리한 후 소결하였으며, 두번째는 nitrate를 합성하여 열처리한 후 Tl₂O₃와 Bi₂O₃를 혼합하여 다시 열처리 하였다. 그리고 마지막으로는 nitrate를 H₂C₂O₄ · 2H₂O 로 공침시킨 후 Tl₂O₃와 Bi₂O₃를 혼합한 다음 소결하여 상 생성을 관찰하였다. 각각의 제조공정도를 그림 3-1과 3-2, 3-3에 나타내었다.

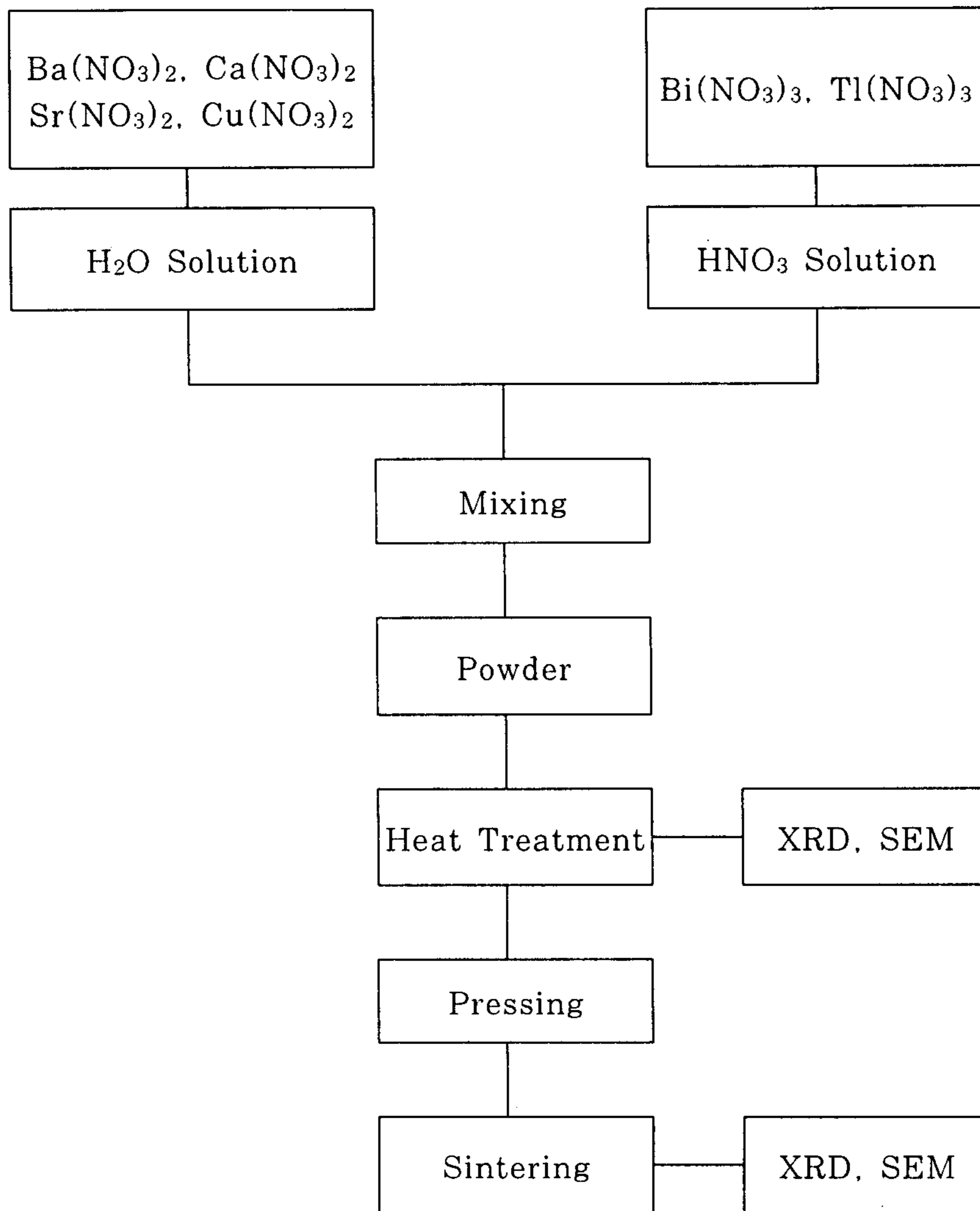


그림 3-1 Nitrate 공정의 공정도표

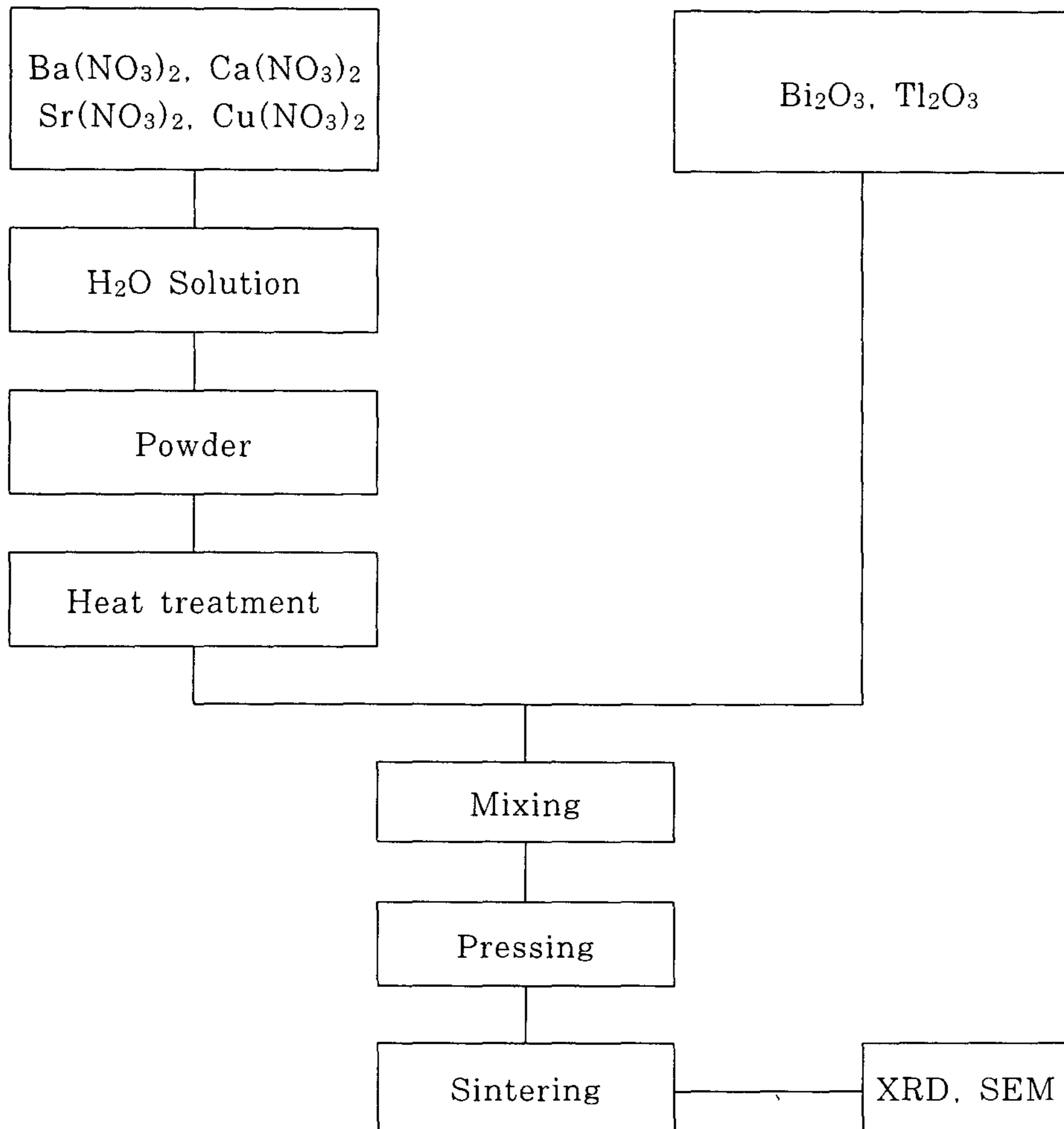


그림 3-2 Nitrate/oxide 공정의 공정도표

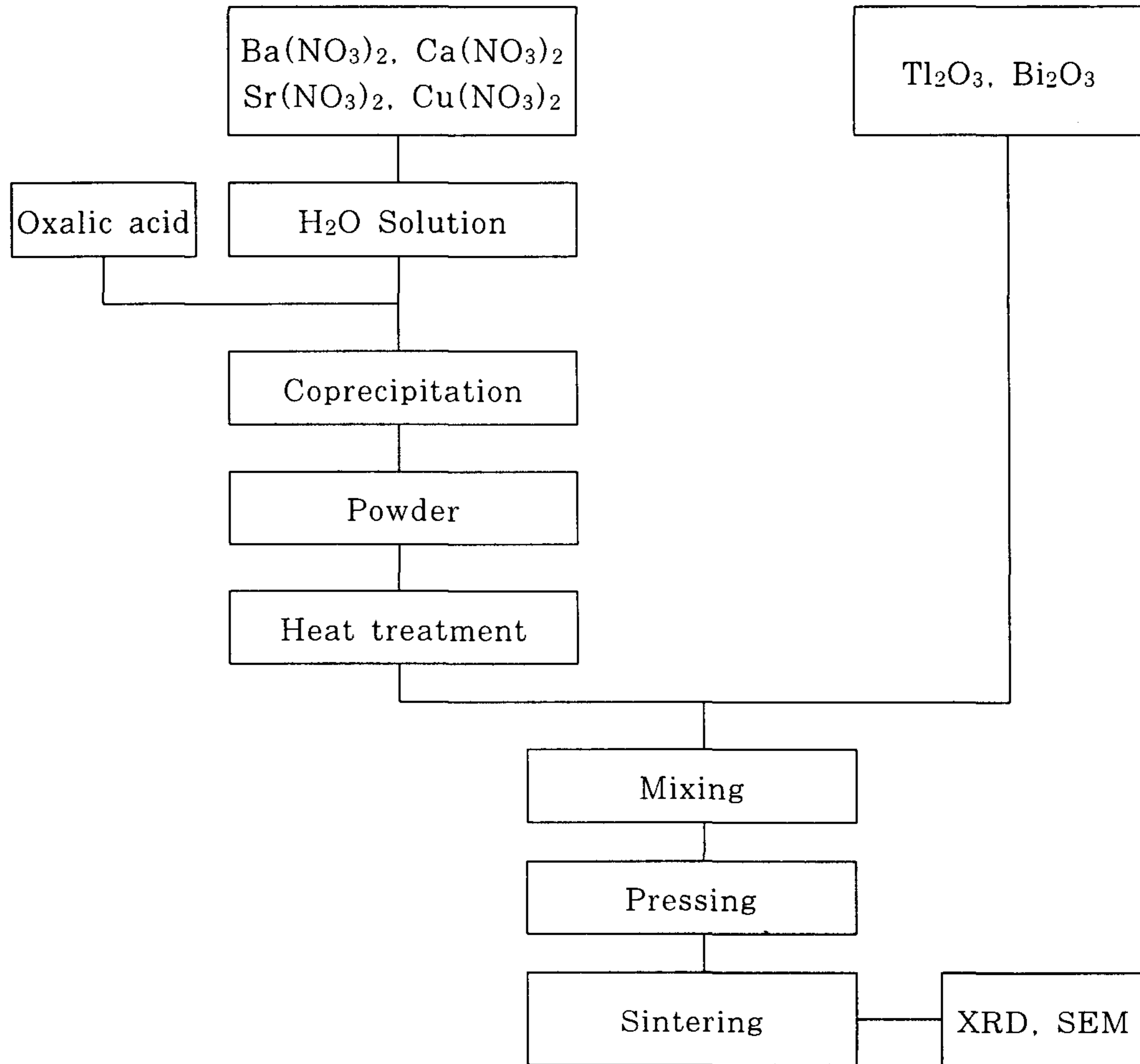


그림 3-3 Oxalate/oxide 공정의 공정도표

3-2-1. Nitrate법

일반적으로 nitrate를 이용한 액상법에서 NO₃기의 분해는 800 °C 이상에서의 충분한 열처리시간을 필요로 한다. 이러한 분해에 의해 산화물이 형성되고 원하는 화합물을 형성하게 된다. 그러나 800 °C 이상의 고온이 장시간 지속되면 Tl의 휘발이 과도하게 되어 원하는 조성의 화합물을 얻기가 어렵다. 그러므로 되도록이면 낮은 온도와 짧은 시간안에 NO₃기를 분해시키고 원하는 상을 생성시키는 것이 본 실험의 주요 목적중의 하나이다. 이를 위해 본 실험에서는 하소시 산소 기체를 흘려줌으로써 NO₃기의 신속한 분해와 함께 Tl의 휘발을 제어하여 상대적으로 낮은 온도와 짧은 시간에 원하는 상을 생성시키고자 하였다. 표 3-1에 열처리 온도와 시간을 나타내었다. 또한 소결중에 Tl의 휘발을 막기위하여 특수하게 제작된 그림 3-4의 용기를 사용하여 Tl의 휘발을 최대한 억제하였다. 시작조성을 Tl_{1.78}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca₂-Cu₃O_x (Tl-2223)로 정하고 이에 따라 Sr(NO₃)₂ (98%, Junsei Chemical Co., Ltd.)와 Ba(NO₃)₂ (99.98%, Aldrich Company Inc.), Ca(NO₃)₂·4H₂O(98%, Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd.), Cu(NO₃)₂·3H₂O(99%, Junsei Chemical Co., Ltd.) 등을 조성비에 맞추어 칭량하고 증류수에 녹여 1/100 mol 농도로 만들고, Tl(NO₃)₃·3H₂O(98%, Aldrich Company Inc.)와 Bi(NO₃)₃·5H₂O(98%, Aldrich Company. Inc.)를 칭량하여 희석된 HNO₃(61%, Matsunoen Chemicals Ltd.)에 녹였다. 두 용액을 섞은 후 교반기에서 충분히 교반시켰다. Mixing된 용액을 hot plate에서 가열하여 수분을 증발시켜 green powder를 얻었다. 이 분말을 400 ~ 800 °C의 산소flow분위기(1 l/min)에서 1 ~ 8시간 동안 열처리하여 상 생성을 XRD로 고찰하고 분말의 형상과 크기를 SEM으로 관찰하였다. 열처리한 분말을 1.5 ton/cm²의 압력으로 press하여 $\phi \approx 12$ mm, $t \approx 1.6$ mm의 pellet으로 만들고 승온속도 5 °C/min, 850 °C에서 2시간 공기중 소결하였다. 이 소결체를 XRD, SEM 분석하였다.

표 3-1 각 시편들의 열처리 조건

온도 \ 시간	0 hr	1hr	2hr	4hr
400 °C	A0	A1	A2	A4
500 °C	B0	B1	B2	B4
600 °C	C0	C1	C2	C4
700 °C	D0	D1	D2	D4
800 °C	E0	E1	E2	E4

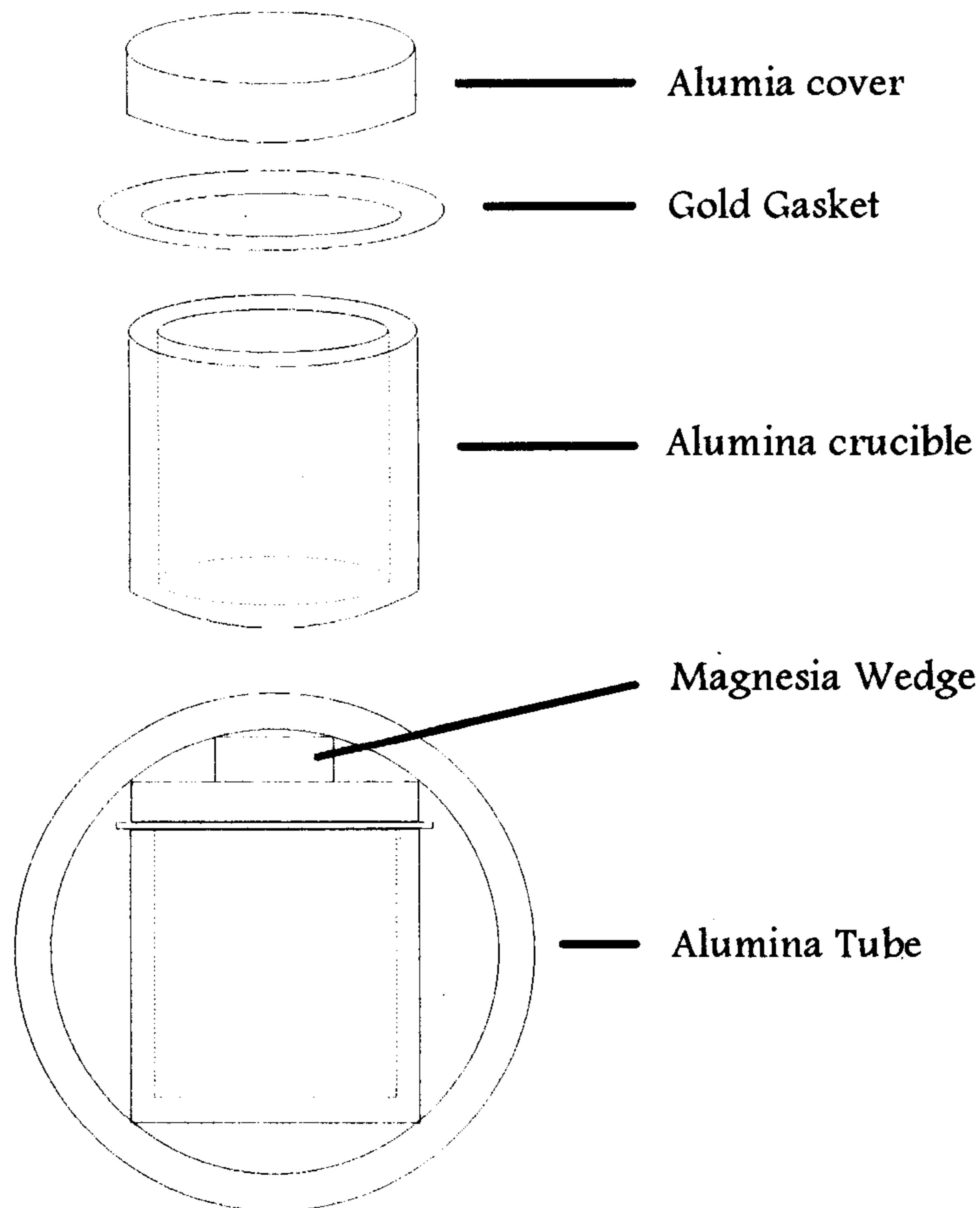


그림 3-4 Gold-seal로 밀봉한 crucible의 간략도

3-2-2. Nitrate/Oxide법

이 방법에서는 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (위와 동일한 시료)를 $\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 조성비에 맞추어 칭량하고 1/100 mol 농도로 증류수에 녹인 후 hot plate에서 수분을 증발시켰다. 이 건조분말을 알루미나 유발에서 잘 분쇄한 뒤에 800 °C, 산소분위기에서 1시간 동안 열처리한 다음 다시 분쇄한 후 Tl_2O_3 와 Bi_2O_3 를 $\text{Tl}_{1.78}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Tl-2223)의 비로 혼합한 후 partially stabilized zirconia ball로 ball-milling하였다. 그리고, 1.5 ton/cm²의 압력으로 press하여 $\phi \approx 12$ mm, $t \approx 1.6$ mm의 pellet으로 만들고 승온속도 5 °C/min로 800 ~ 850 °C에서 산소분위기에서 열처리한 후 XRD분석을 통하여 상 생성을 조사하였다.

3-2-3. Oxalate/Oxide법

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (위와 동일한 시료)를 1/100 mol 농도로 증류수에 녹인 뒤 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, YAKURI PURE CHEMICALS CO., Ltd)를 각 금속이온 1 g당량에 2 g당량씩 첨가하여 공침시킨 후 건조시켰다. 이 건조시킨 분말을 알루미나 유발에서 잘 분쇄한 뒤에 800 °C의 산소분위기에서 1시간 동안 열처리한 다음 두번째 방법과 동일한 방법으로 혼합한 후 ball-milling하였다. 그리고 이 분말을 1.5 ton/cm²의 압력으로 press하여 $\phi \approx 12$ mm, $t \approx 1.6$ mm의 pellet으로 만들고 승온속도를 5 °C/min로 하여 800 °C~850 °C의 산소분위기에서 열처리한 후 XRD로 상의 생성을 조사하였다.

제 3-3 절 결과 및 고찰

3-3-1. XRD 분석

(1) Nitrate법

산화물 nitrate의 열분해 온도가 700 ~ 800 °C 정도의 고온이기 때문에 Tl을 과량으로 넣은 $Tl_2Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_x$ 즉 Tl-2223를 출발조성으로 하였다. 각 금속 nitrate의 수용액은 푸른색을 띠었는데 이는 $Cu(NO_3)_2$ 의 색깔로 인한 것이며 증발·농축됨에 따라 짙은 푸른색을 띠었고 최종 분말은 푸른색과 부분적으로 산화된 검은색을 띠었다.

각 온도에서 0시간 동안 하소한 분말의 XRD결과를 그림 3-5에 나타내었다. 400°C 및 500°C의 경우는 전조분말 제조과정에서 생성된 nitrate ($Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ 등이 다량 존재하고, 600 °C의 경우는 nitrate의 분해가 시작되어 각 원소의 산화물의 생성이 나타남을 알 수 있었다. 그리고 온도가 700 °C로 올라감에 따라 Tl-1201 그리고 Tl-1223상이 성장하였다. 800 °C에서는 700 °C에서 생성된 상과 미반응 CuO, Tl-1212상이 나타났다. 이것으로 보아 800 °C 열처리의 경우에도 각 원소의 산화물이 미반응 상태로 존재함을 알 수 있었다.

그림 3-6은 600 °C에서 시간별로 하소한 분말의 XRD 결과이다. 여기서 1시간 및 2시간은 앞의 0시간에서의 하소 결과와 비슷하게 nitrate가 다량 존재하였으나 4시간의 경우에는 nitrate가 완전히 분해되어 Tl-1201 및 Tl-1223상이 성장함을 알 수 있었다. 그러나 여기서도 미반응된 산화물로 CuO, CaSrO 등이 존재하였다. 그리고 800 °C에서 각 시간 별로 하소한 분말의 XRD 결과를 그림 3-7에 나타내었다. 800 °C에서 열처리 하였을 경우 시간이 경과함에 따라 미반응된 산화물은 줄어들고 Tl-1201상과 미반응 산화물이 반응하여 Tl-1212상과 Tl-1223상이 동시에 성장하였다.

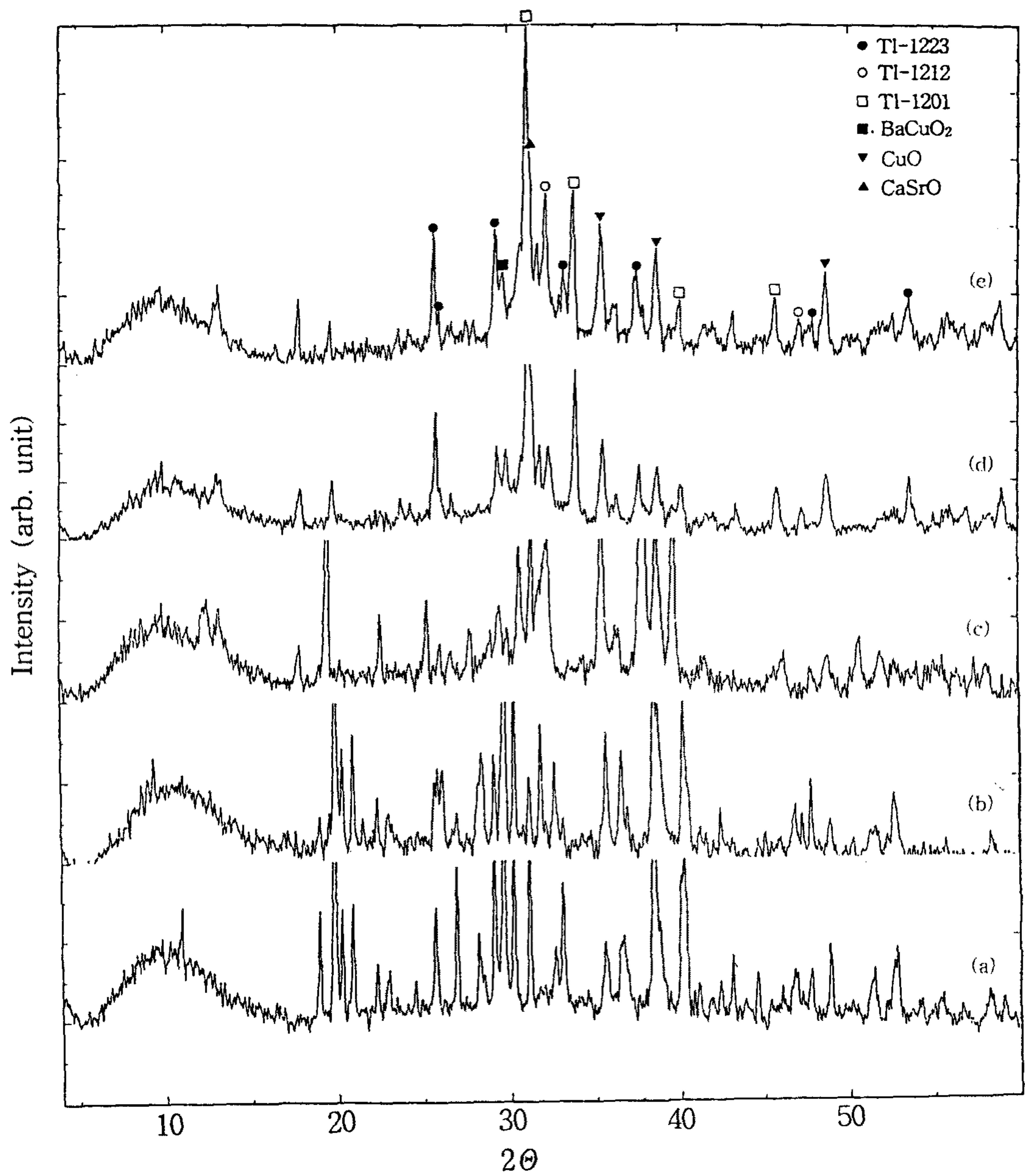


그림 3-5 Nitrate 공정 후 하소하여 얻은 분말의 하소온도에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 400, (b) 500, (c) 600, (d) 700, (e) 800°C

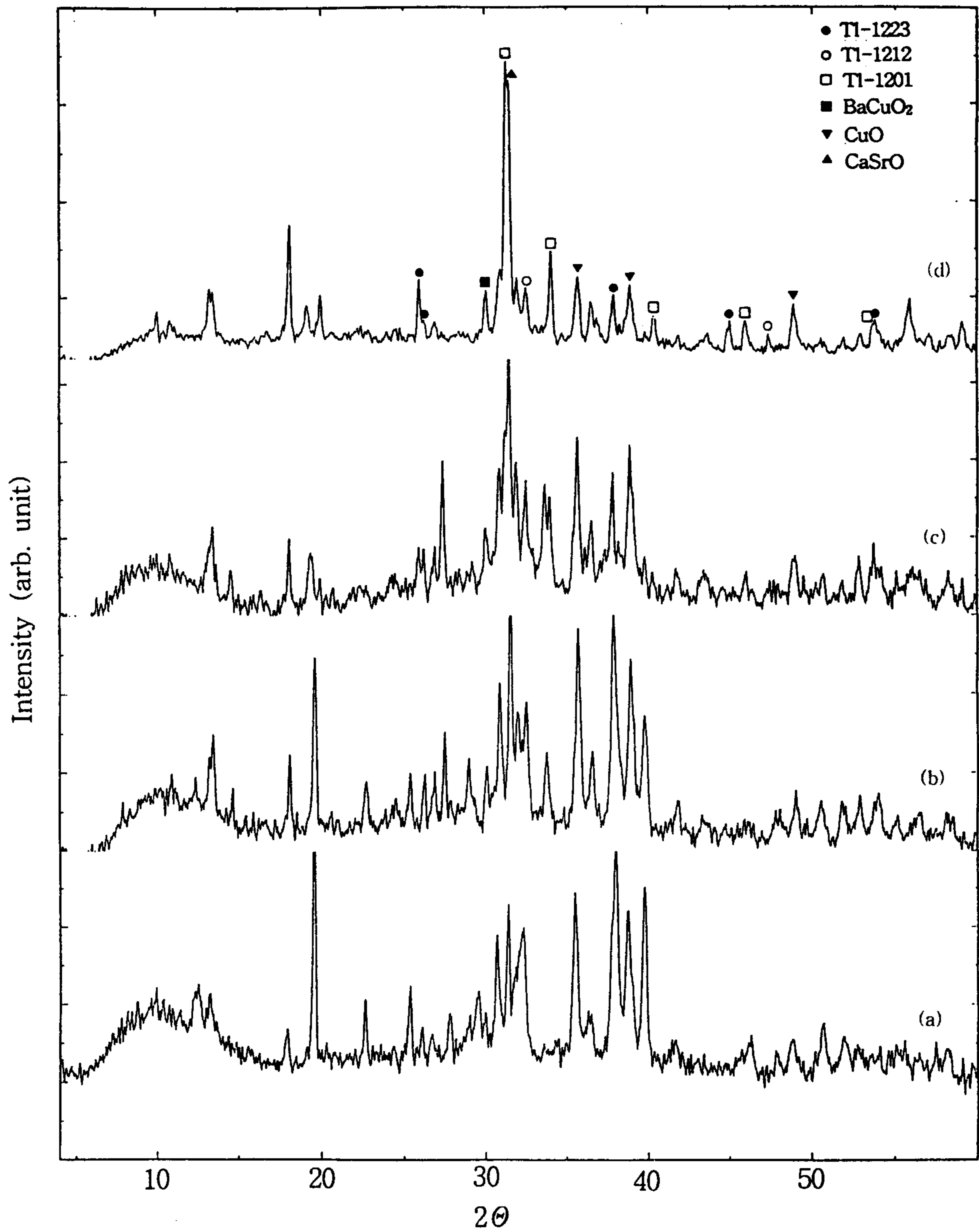


그림 3-6 Nitrate 공정 후 600 °C에서 하소하여 얻은 분말의 하소시간에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 0시간, (b) 1시간, (c) 2시간, (d) 4시간

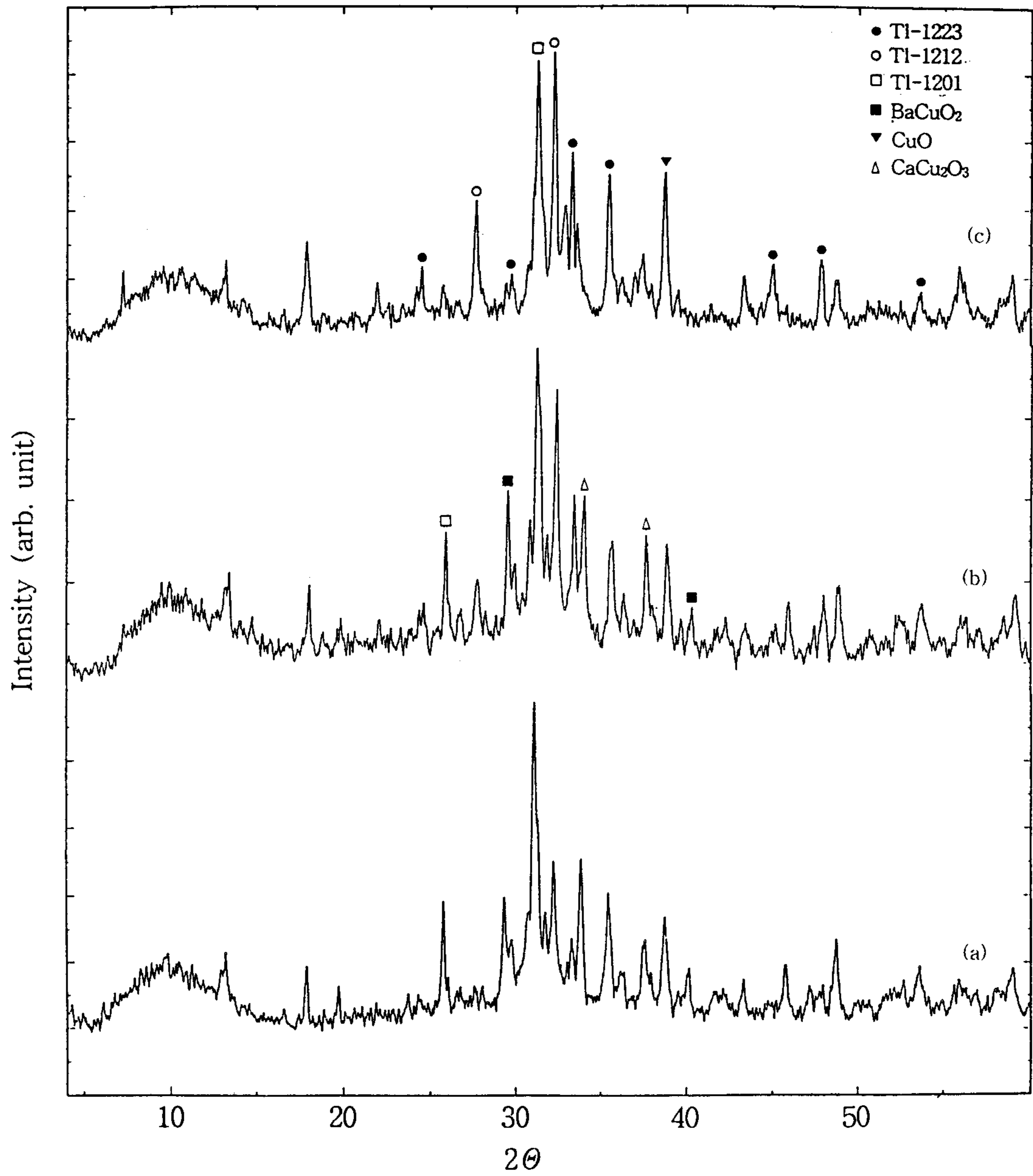


그림 3-7 Nitrate 공정 후 800 °C에서 하소하여 얻은 분말의 하소시간에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 0시간, (b) 1시간, (c) 2시간

600 °C와 800 °C의 온도에서 각 시간 별로 하소한 분말을 소결하였을 때 반응성과 상 변화를 알아보기 위해 600 °C에서 0, 1, 2시간 하소한 분말과 800 °C에서 0, 1, 2시간 하소한 분말을 각각 pellet으로 만들어 850 °C에서 2시간 동안 소결하였다. 그 시편들에서의 XRD 분석결과를 그림 3-8과 그림 3-9에 나타내었다.

600 °C에서 각 시간별로 하소한 분말로 소결한 시편들의 XRD 분석결과를 보면, 0시간 하소한 분말로 소결한 경우 소결 후에도 미반응 BaCuO₂와 CaCu₂O₃ 등이 다량 존재하고 있으며, 하소시간이 증가함에 따라 Tl-1223 상과 Tl-1212상이 증가하고 미반응 산화물이 대부분 소멸되지만 2시간 하소한 분말을 소결한 경우에도 미확인된 peak가 존재하였는데, Tl-1223상의 분율은 그리 크지 않았다.

800 °C에서 각 시간별로 하소한 분말로 소결한 시편들의 XRD 분석결과를 보면, 각 하소시간별로 특별한 상의 성장이나 감소가 보이지 않고 있으며, 미반응 산화물도 거의 존재하지 않았고 Tl-1223상, Tl-1212상, Tl-1201상 등이 혼재하였다. 하지만 Tl-1223상의 분율은 600 °C의 경우보다 큼을 알 수 있다.

(2) Nitrate/Oxide법

Tl과 Bi를 제외한 나머지 금속들을 nitrate 수용액으로부터 분말로 제조한 후 Tl₂O₃와 Bi₂O₃를 첨가하여 최종 분말을 만들었다. 이러한 방법의 장점은 Tl과 Bi를 모두 첨가하여 nitrate수용액으로 부터 분말을 제조하였을 때 하소 등과 같은 고온에서의 잦은 열처리로 인한 Tl의 휘발로 조성의 제어가 곤란한 점을 보완할 수 있으며 제조한 precursor 분말이 미세하고 구형에 가까워 반응성이 좋아진다는 점이다.

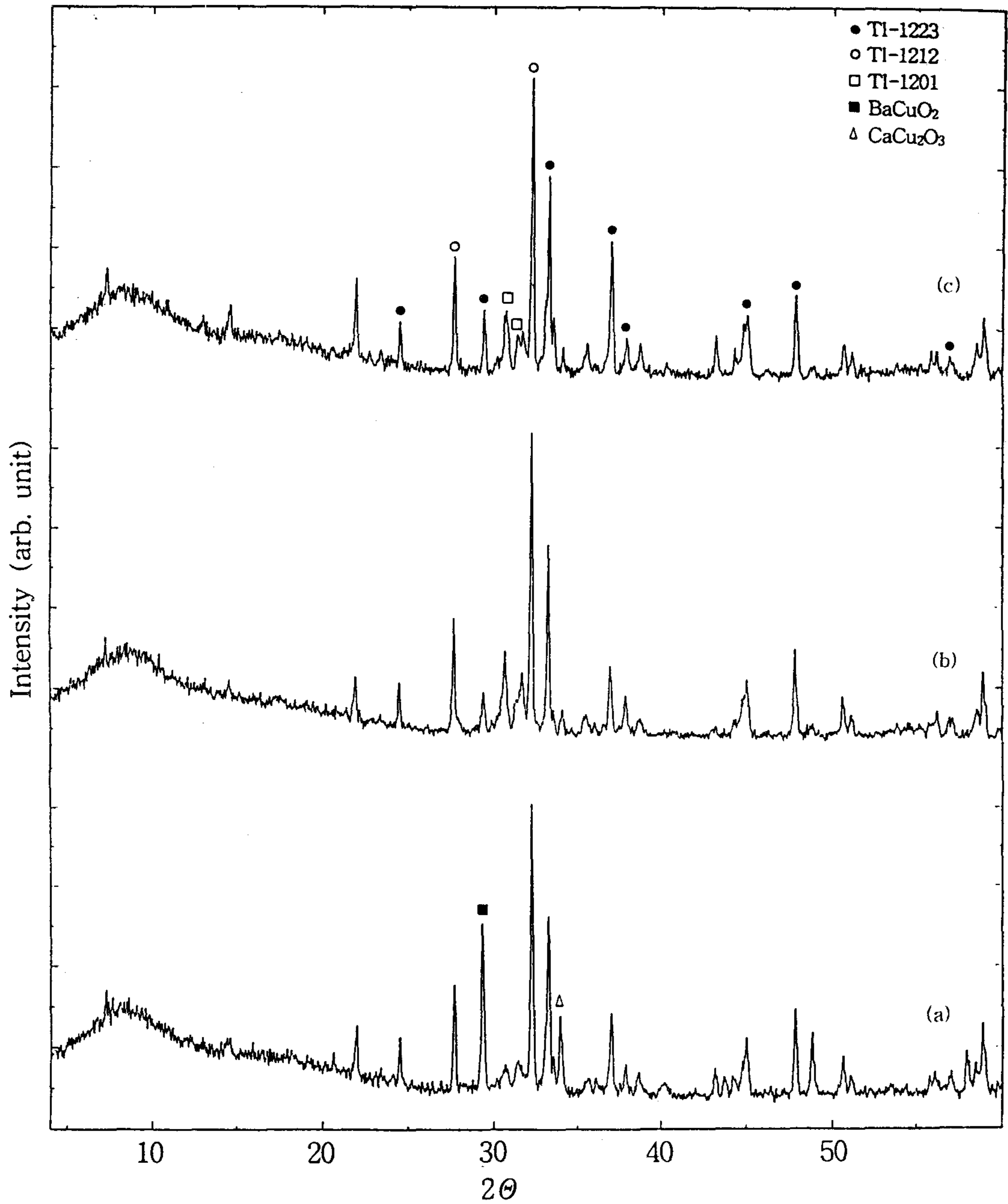


그림 3-8 Nitrate 공정 후 600 °C에서 하소한 후 850 °C에서 2시간 소결하여 얻은 pellet의 600 °C에서의 하소시간에 따른 XRD pattern의 변화.
 (a) 0시간, (b) 1시간, (c) 2시간

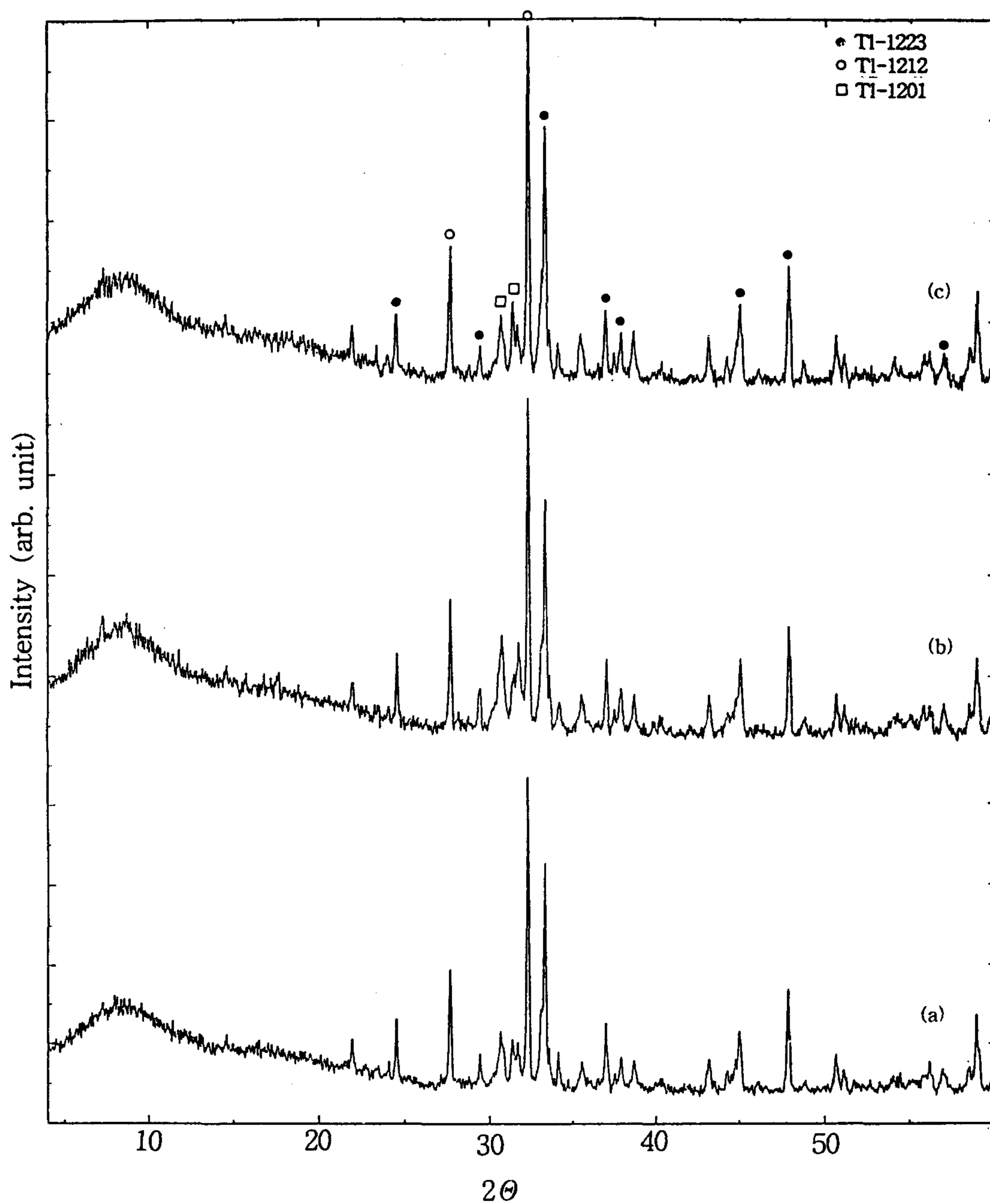


그림 3-9 Nitrate 공정 후 800 °C에서 하소한 후 850 °C에서 2시간 소결하여 얻은 pellet의 800 °C에서의 하소시간에 따른 XRD pattern의 변화.
 (a) 0시간, (b) 1시간, (c) 2시간.

Tl과 Bi를 제외한 Sr, Ba, Ca, Cu nitrate를 1.6 : 0.4 : 2 : 3의 조성으로 수용액을 제조한 후 증발·농축시켜 분말을 얻었다. 용액의 색깔은 역시 푸른색이었으며, 분말의 색깔은 검은색을 띤 푸른색이었다. 이 분말을 800 °C에서 하소하고 여기에 Tl_2O_3 Bi_2O_3 를 첨가하여 $Tl_1Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_x$ 즉 Tl-1223를 출발조성으로 하는 최종 분말을 제조하였다. 그리고 그 최종 분말을 pellet으로 성형하여 800, 825, 850 °C에서 소결한 소결체의 XRD 분석결과를 그림 3-10에 나타내었다.

800 °C의 경우 Tl-1223, Tl-1212, Tl-1201 등의 상이 혼재하고 있었는데, Tl-1223상의 분율은 별로 크지 않았으며, Tl-1212, Tl-1201상 등이 주를 이루고 있었다. 그러나 소결온도가 증가함에 따라 1223상은 증가하고 1212상과 1201상은 감소하는 추세를 보였다. 이러한 결과를 토대로 850 °C에서 1, 2, 4 시간 소결하여 얻은 pellet에서의 XRD 분석결과를 그림 3-11에 나타내었다.

850 °C에서의 소결시간이 증가함에 따라 1223상은 점점 증가하였고 1212상과 1201상은 감소하였다. 850 °C에서 4시간 소결하였을 때 1223상의 분율이 가장 높았으며 잔상으로는 1201상이 남아있었다.

(3) Oxalate/Oxide법

Tl과 Bi를 제외한 나머지 금속들을 nitrate수용액으로 제조하고 oxalic acid로 공침시켜 분말을 얻고 Tl_2O_3 와 Bi_2O_3 를 첨가하여 최종 분말을 만들었다. 이러한 방법의 이점은 공침된 입자가 상당히 미세하고 구형이어서 반응성이 높고 oxalate의 분해온도가 nitrate의 분해온도보다 저온이어서 하소후에도 잔상이 거의 없다는 점이다.

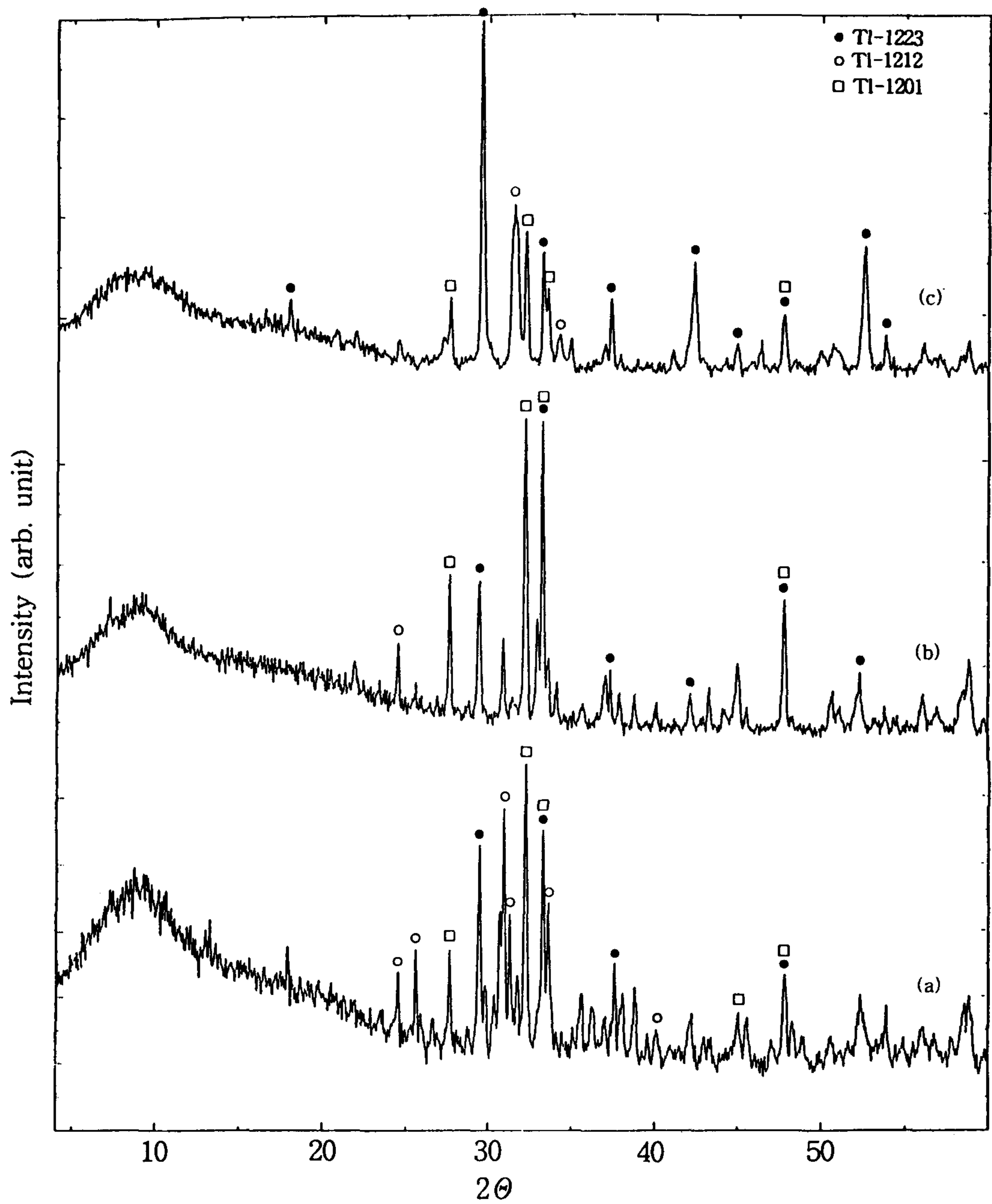


그림 3-10 Nitrate/oxide 공정 후 소결하여 얻은 pellet의 소결온도에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 800, (b) 825, (c) 850°C

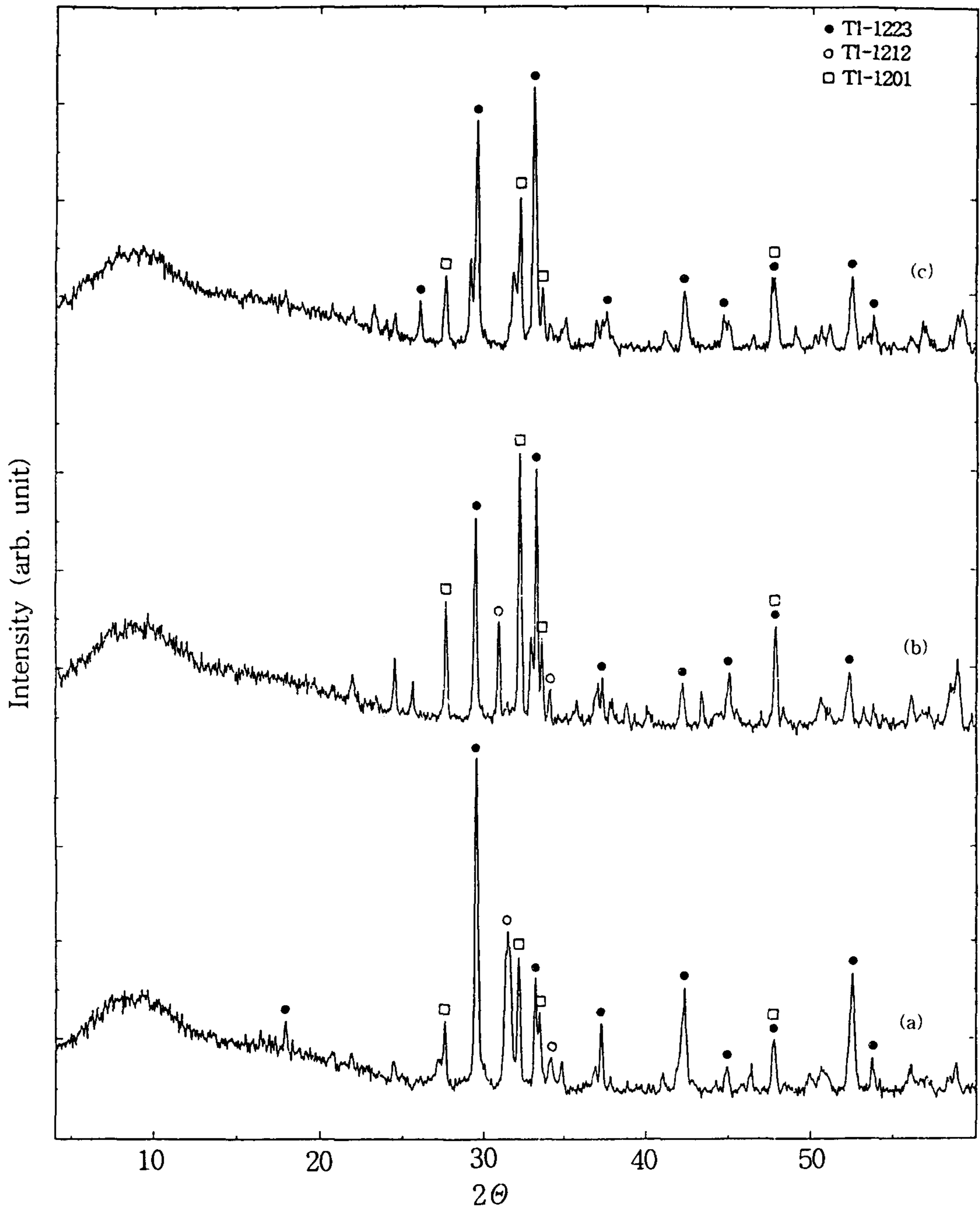


그림 3-11 Nitrate/oxide 공정 후 850 °C에서 소결하여 얻은 pellet의 소결시간에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 1시간, (b) 2시간, (c) 4시간

Tl과 Bi를 제외한 Sr, Ba, Ca, Cu nitrate를 1.6 : 0.4 : 2 : 3의 조성으로 수용액으로 제조하고 oxalic acid로 공침시켜 분말을 얻었다. 분말의 색깔은 푸른색이었다. 이 분말을 800 °C에서 하소하고 여기에 Tl₂O₃ Bi₂O₃를 첨가하여 Tl₁Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca₂Cu₃O_x 즉 Tl-1223를 출발조성으로 하는 최종 분말을 제조하였다. 최종 분말로 성형후 800, 825, 850 °C로 소결한 시편의 XRD 분석결과를 그림 3-12에 나타내었다. 온도가 높아짐에 따라 Tl-1223상과 Tl-1201상의 분율은 성장하였지만, Tl-1212상의 분율은 성장하다 감소하였다. Tl-1223상의 분율은 850 °C에서 소결하였을 때가 가장 컸다. 하지만 각 온도에서 미반응 산화물로 CuO가 존재하고 여타의 미확인 peak가 존재하였다. 850 °C에서 1, 2, 4시간별로 소결한 시편에서의 XRD 분석결과를 그림 3-13에 나타내었다. 시간이 증가함에 따라 Tl-1223상이 증가하였지만 미확인 상도 같이 증가하였다. 또한 850 °C에서 4시간 소결한 시편의 경우는 시편에서 partial melting이 일어나고 Tl의 대부분이 휘발하여 초전도상의 존재가 확인되지 않았다. 이상과 같은 결과의 원인은 공침시킨 여액의 EDS분석결과, 이온화 경향이 큰 Ba, Sr, Ca 등의 금속이 완전히 공침되지 않고 용액상태로 잔존하여 조성이 제어되지 않았기 때문으로 확인되었다.

3-3-2. SEM 분석

각 공정을 통하여 제조한 green 분말을 800 °C에서 하소하여 얻은 분말의 SEM 사진을 그림 4-14에 나타내었다. nitrate 공정 이후 800 °C에서 2시간 하소한 분말의 경우 전체적으로 미세한 입자들이 응집체를 이루고 있고, Nitrate/Oxide법에 의해 제조된 precursor 분말의 경우 앞의 경우보다 응집 정도는 덜 하지만 어느 정도 응집된 모습을 보여준다. Oxalate/Oxide법에 의해 제조된 precursor 분말은 전체적으로 미세하며 그다지 응집되어 있지 않음을 보여준다.

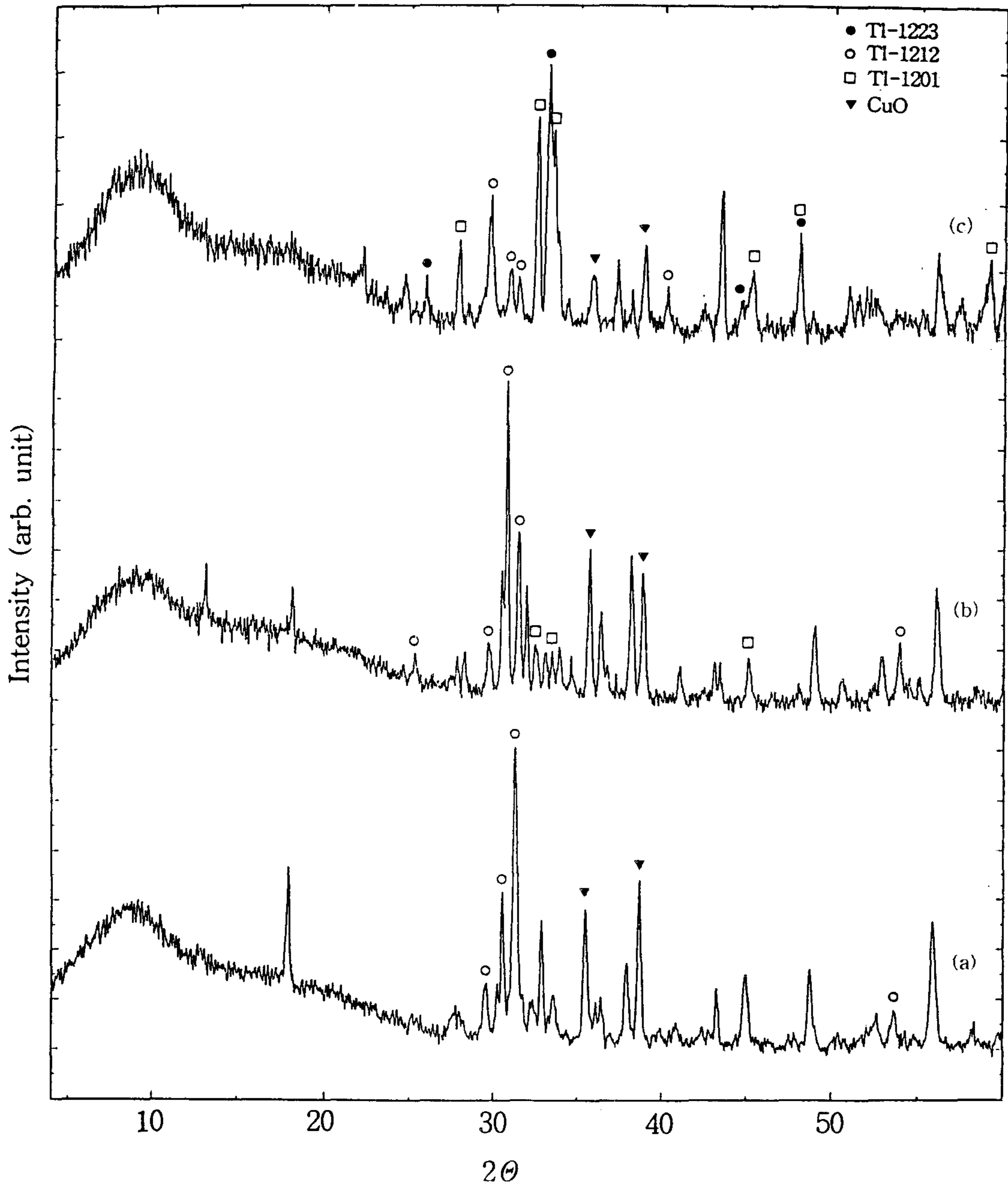


그림 3-12 Oxalate/oxide 공정 후 소결하여 얻은 pellet의 소결온도에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 800, (b) 825, (c) 850°C

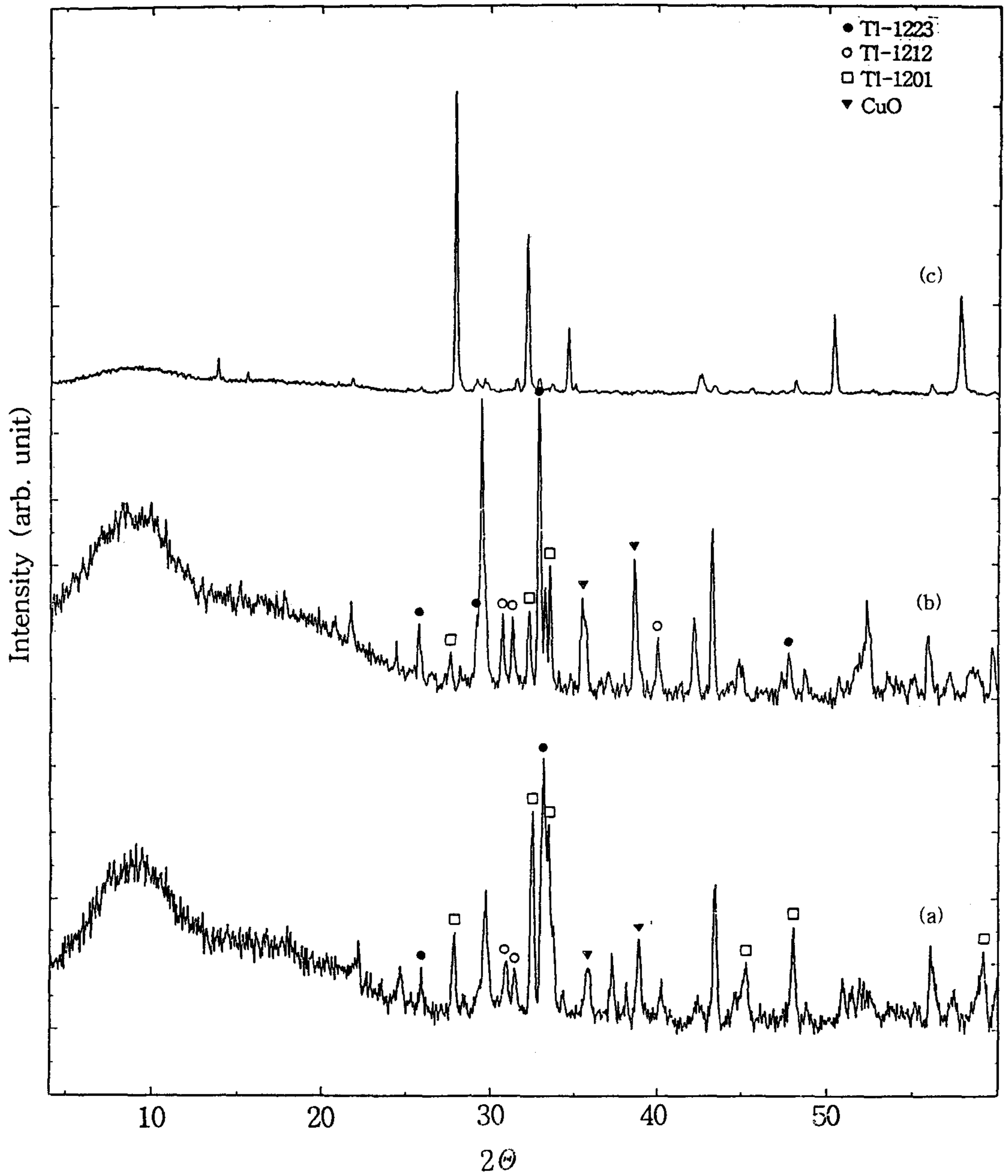


그림 3-13 Oxalate/oxide 공정 후 850 °C에서 소결하여 얻은 pellet의 소결시간에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 1시간, (b) 2시간, (c) 4시간

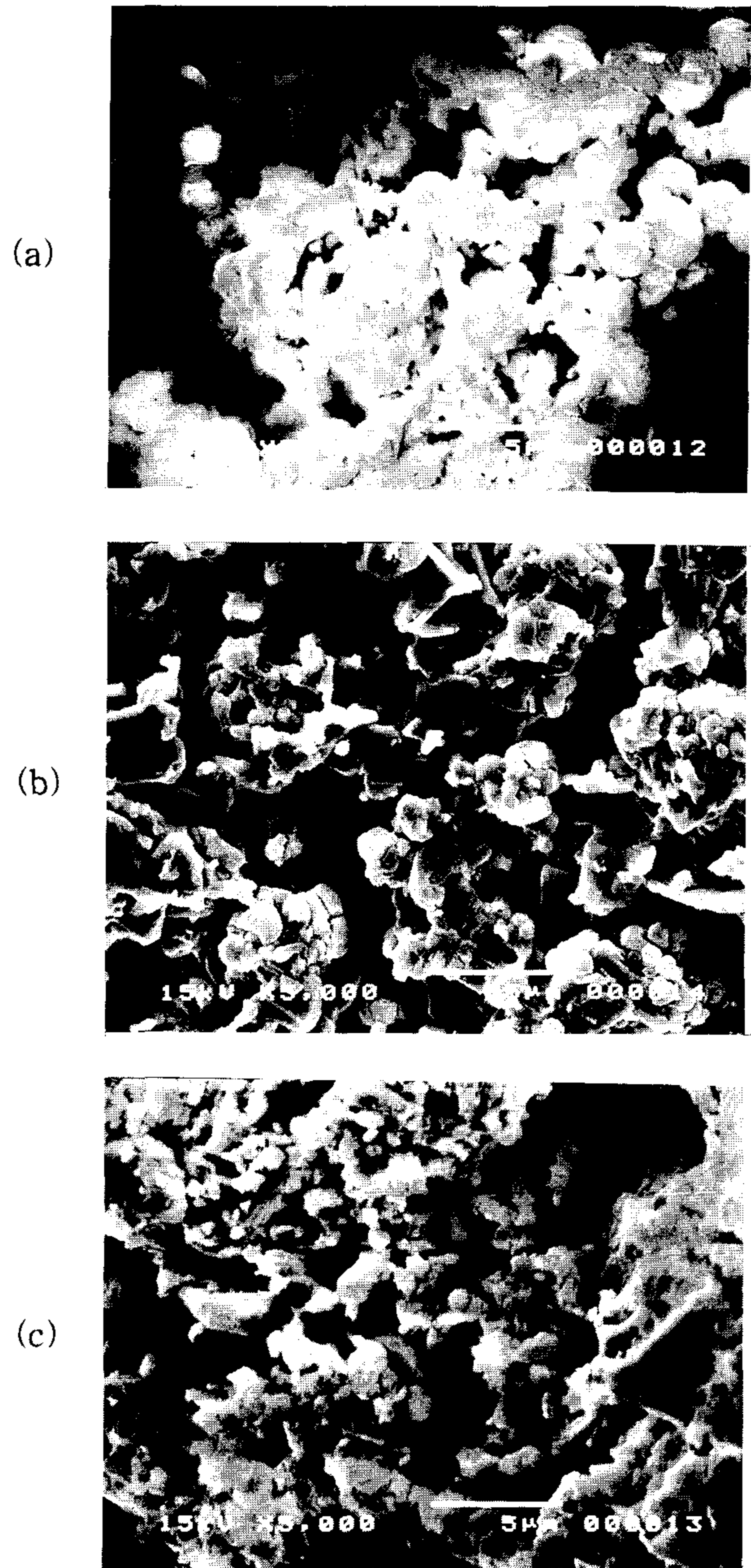


그림 3-14 각 분말들의 SEM 사진. (a) Nitrate 공정 후 800 °C에서 2시간 하소하여 얻은 분말, (b) Nitrate/oxide 공정 후 800 °C에서 1시간 하소하여 얻은 분말, (c) Oxalate/oxide 공정 후 800 °C에서 1시간 하소하여 얻은 분말.

Nitrate/Oxid법과 Oxalate/Oxide법으로 제조하여 소결한 시편의 SEM 사진을 그림 3-15 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. (a)의 사진은 Nitrate/Oxide 법 후 850 °C 4시간 소결한 것으로 입자간 연결성이 어느 정도 양호하지만 기공이 많이 존재하며 입자의 크기가 균일하지 않다. (b)의 경우는 Oxalate/Oxide법 후 850 °C 2시간 소결한 것으로 입자간 결합이 양호하며 입자의 크기가 균일한 편이며 기공도 별로 존재하지 않는다.

제 3-4 절 결 론

본 연구에서는 기존의 Oxide법 보다 낮은 온도에서의 합성 그리고, 반응성을 향상시키기 위해 Nitrate법, Nitrate/Oxide법, 그리고 Oxalate/Oxide법으로 Tl-1223계 고온초전도 전조분말을 합성한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 초전도 Tl-1223상은 각 공정 모두에서 합성할 수 있었으며 Nitrate/Oxide법으로 850 °C 2시간 소결하였을 때 가장 높은 분율을 보였다.
- 2) Nitrate법의 경우 800 °C에서 하소한 경우에도 미반응 산화물이 존재하였고 Tl-1223상의 분율은 그리 크지 않았다. 그리고 850 °C 2시간 소결한 소결체의 경우, 600 °C에서 하소한 분말로 소결한 경우보다 800 °C에서 하소한 분말로 소결한 경우에 Tl-1223상의 분율이 컸으며, 전체적으로 하소를 고온에서 장시간 하였을 때 좋은 결과를 나타내었다. 이로 미루어 보아 각 금속의 nitrate의 분해와 미반응 산화물이 초전도상으로 합성되기 위해서는 고온에서의 장시간 열처리를 필요로 한다는 것을 알 수 있다. 하지만 이러한 고온에서의 잦은 열처리는 Tl의 휘발을 제어하기가 어려워 초전도상의 높은 분율은 기대하기가 어렵다.

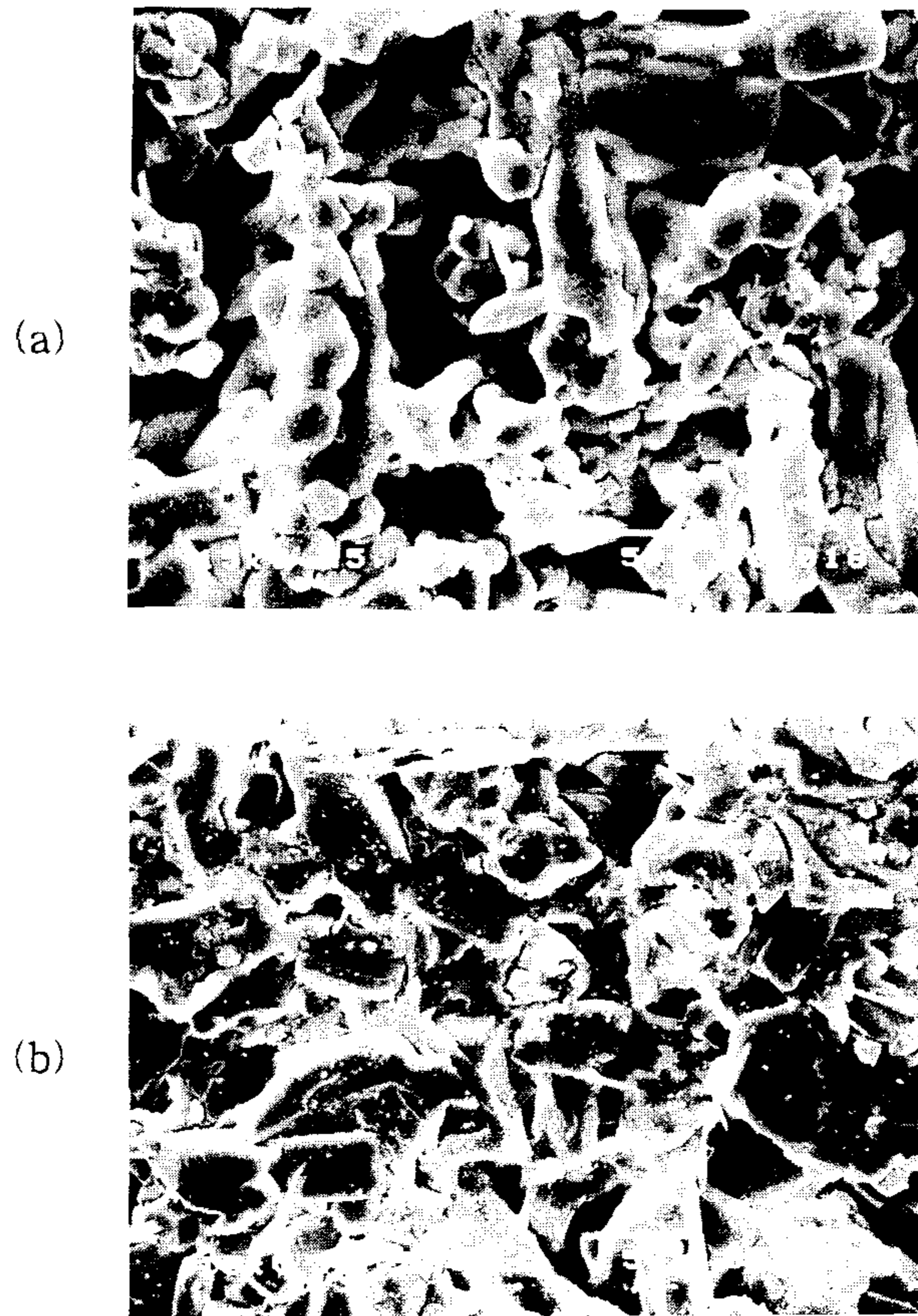


그림 3-15 각 분말들의 SEM 사진. (a) Nitrate/oxide 공정 후 850 °C에서 4시간 소결한 시편, (b) Oxalate/oxide 공정 후 850 °C에서 2시간 소결한 시편

3) Nitrate/Oxide법에서는 800 °C에서 1시간 소결한 경우에도 미반응 산화물상이 거의 나타나지 않았으며, 800, 825, 850 °C의 모든 온도에서 초전도 Tl-1223상이 잘 나타났으며, 850 °C에서 2시간 소결하였을 때 Tl-1223상의 분율이 가장 컸다.

4) Oxalate/Oxide법의 경우는 초전도상이 잘 생성되기는 하였지만 공침이 완전히 일어나지 않은 금속 nitrate로 인한 조성의 변화 때문에 미확인상들이 전 하소온도 및 시간에 걸쳐 모두 나타났다. 하지만 oxalate로 공침된 분말의 미세하고 구형인 특성으로 인해 소결수축이 가장 컸으며, 입자간의 연결성이 가장 좋았음이 SEM사진의 결과로 나타났다.

이상의 결과에서 Nitrate/Oxide법이 Tl-1223전조분말의 제조에 가장 바람직한 방법으로 밝혀졌으며, precursor 분말의 하소시간과 온도 그리고 Tl의 조성을 제어함으로써 Tl-1223 단일상의 제조 가능성을 확인할 수 있었다. 그리고 Oxalate /Oxide법도 높은 소결수축과 입자간 연결으로 미루어, pH의 조절 등을 통하여 각 금속 nitrate를 완전히 공침시킨다면 Tl-1223상의 단일상의 제조와 입자간의 약결합을 개선시킬 수 있는 해결책이 될 것으로 믿어진다.

참 고 문 헌

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gas, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).

- [3] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borie, A. Grandin, F. Deslandes J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys. B* 68, 421 (1987).
- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fuksutumi and T. Asano, *Jpn. J Appl. Phys.* 27 (1988).
- [5] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* 332, 55 (1988); *ibid.* 332, 138 (1988).
- [6] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F Peck, Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J H. Marshall, R. C Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor, *Nature* 336 211 (1988).
- [7] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio *Nature* 362, 226 (1993).
- [8] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gud and H. R. Ott, *Nature* 363 56 (1993).
- [9] Z. Ren and J. H. Wang, *Physica C* 216, 199 (1993).

제 4 장 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 에서의 TI-1223/Ag 복합선재 제조 연구

제 4-1 절 서 론

제 1 장에서 언급한 바와 같이 TI-1223상 선재에서는 TI-1223상 입자간의 연결성이 우수하고 이 입자들이 일방향으로 배열되는 경향을 가짐으로써 Bi-계 고온초전도 선재의 J_c 를 증가하는 J_c 를 낳는 화학조성이나 선재 제조방법이 발견되지 않은 관계로, 현재까지 보다 높은 J_c 를 얻기 위하여 여러 가지 조성이 시도되어 왔다. 본 연구에서는 SUNY (Buffalo)의 Ren 등이 열·기계적 처리 공정에서 기계적 가공공정으로 압연만을 사용하여 제조한 선재에서는 77K와 0T에서 $1.33 \times 10^4 A/cm^2$ 의 J_c [1]를, 압연과 프레싱을 혼용했을 때는 $2.1 \times 10^4 A/cm^2$ 의 J_c [2]를 얻은 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3 -O_{9+\delta}$ 의 화학조성을 사용하여, 선재 제조를 위한 열·기계적 처리공정 중 열처리 온도와 시간 그리고 선재의 두께에 따른 상관관계와 미세조직, J_c 등의 변화를 고찰하였으며, 일본 과학기술청 무기재료연구소의 고분해능 투과전자현미경을 사용하여 비교적 높은 J_c 를 갖는 선재의 미세구조를 조사하였다.

제 4-2 절 실 험

TI-계 초전도체는 Tl_2O_3 의 휘발에 의한 Tl_2O 의 독성으로 인해 일반적으로 두 단계를 거쳐 합성을 한다. 첫 단계는 prepowder의 합성이고 다음은 이 prepowder를 Tl_2O_3 와 Bi_2O_3 와 섞은 혼합체의 열처리이다. 먼저 prepowder

는 SrO, BaO₂, CaO와 CuO를 몰비 1.6 : 0.4 : 2 : 3로 칭량한 다음 plastic jar 내에서 24시간 ball milling으로 혼합한 다음, 알루미나 도가니에 넣어서 910 °C에서 20시간, 920°C에서 20시간 열처리를 행하여 얻었다. 여기서 매 10시간 마다 시료를 재분쇄하였으며, 최종 분쇄 후에 표준망채 500 mesh (26 μm 이하)로 걸렀다. 이 precursor 분말 Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca₂Cu₃O₇을 명목조성 Tl_{0.93}Bi_{0.22}-Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca₂Cu₃O_{9-δ}에 맞추어 Tl₂O₃, Bi₂O₃와 섞어 24시간 ball milling으로 혼합한 다음 외경 8.0 mm, 내경 5.6 mm의 은튜브에 충전하였다. 분쇄과정과 열처리과정에서의 Tl손실을 고려하여 Tl₂O₃를 0.15/2 mol 과량으로 넣었다. precursor 분말이 충전된 은튜브는 21개의 die들을 통하여 속도 약 2.7 cm/sec로 외경 1.11 φ까지 인발한 다음 다시 두께감소를 약 10%, 속도 1.2 cm/sec로 0.5 mm의 두께까지 rolling하였다. 이것을 길이가 5 cm되도록 짧게 잘라서 840 °C에서 25분 열처리한 다음 공기중에 꺼집어 내었다. 이렇게 준비한 시편들을 각 두께별로 세종류의 시편들을 준비하였다. 첫번째는 두께감소율이 약 5%로 두께 0.3~0.09 mm 되도록 rolling한 다음 840 °C에서 7시간 30분간 열처리후 공기중에 노출시켜 냉각 시켰다 (Series-I). 두번째는 각 두께별로 rolling한 시편을 압력 45 ton으로 pressing한 후에 같은 온도, 같은 시간으로 열처리하였다 (Series-II). 그리고 끝으로 두께별로 rolling한 것을 같은 온도에서 2시간 30분 열처리한 후 압력 45ton으로 pressing하고 같은 온도에서 4시간 더 열처리 하였다 (Series-III). 또한 짧은 열처리후 두께 0.12 mm로 rolling 가공한 선재들을 840°C에서 2시간 30분간 열처리를 행한 후에 pressing과 같은 온도에서 4시간의 열처리를 몇차례 반복하는 실험을 행하였으며, 짧은 열처리후 두께 0.11mm로 rolling 가공한 선재들을 840°C에서 2시간 30분간 열처리를 행한 후에 840°C에서 열처리 시간에 따른 실험도 하였다. 열처리 온도 840°C는 전년도 연구결과로부터 얻은 최적의 열처리 조건이다. 이렇게 제조한 Tl-1223상 고온초전도선재를 1개는 4단자법으로 저항과 임계전류 (I_c) 측정을 하였으며, 필요에 따라 XRD 분석

과 SEM분석을 하였다. X-선 회절 실험은 선재의 가장자리를 잘라낸 후에 한쪽 면의 Ag피복재를 제거하여 행하였으며, SEM분석도 피복재를 제거한 표면을 조사하였다. 또한 위 선재시편들 중에서 비교적 높은 J_c 를 가진 선재들의 미세 구조를 일본 과학기술청 무기재료연구소의 고분해능 TEM (Hitachi H-1500) 을 사용하여 조사하였다.

제 4-3 절 결과 및 논의

먼저 tape의 두께에 따른 초전도특성을 조사 하였는데, 그림 4-1에 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 두께가 다른 Tl-1223상 고온초전도 tape 들의 온도-저항곡선과 전류밀도-전압곡선을 나타내었다. 임계온도 (T_c)와 임계 전류 밀도 (J_c)의 결과로 판단할 때, 두께가 0.102mm일때에 가장 높은 임계전류 밀도를 얻었으며, 이것은 임계온도에서도 마찬가지이다. 온도에 따른 저항 측정에서 시험전류 (test currents)는 30mA를 사용하였는데, 이것은 초전도 선재의 피복재인 은의 저항이 매우 작기때문에 nanovoltmeter의 분해능을 고려하여 본연구소에서 계속하여 측정에 사용한 임의의 값이다. 그림 4-2에 두께에 따른 시편들의 XRD 결과를 나타내었다. XRD 실험에서 두께가 두꺼운 시편은 폭이 너무 좁아서 정확한 측정이 어려웠으며, 특히 두께 0.5mm인 경우에는 분말을 채취하여 실험을 하였다. 840°C에서 25분의 짧은 열처리만으로 제조한 두께 0.5mm인 시편에서는 Tl-1223상 이외의 상들도 존재 하였으나, 이것을 제외하고는 총 열처리 시간이 모두 7시간 55분으로 같아서 거의 유사하게 단일한 Tl-1223상의 XRD pattern을 나타내었다. 그러나 임계온도에서는 큰 차이를 보였는데, 이것은 시험전류가 30 mA로 박막이나 벌크에서 사용하는 시험전류 0.5 ~ 1.0 mA보다 매우 커서 입자들 사이의 약결합에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 두께감소시 겪는 가공횟수는 선재내부의 기공의 감소를 가져

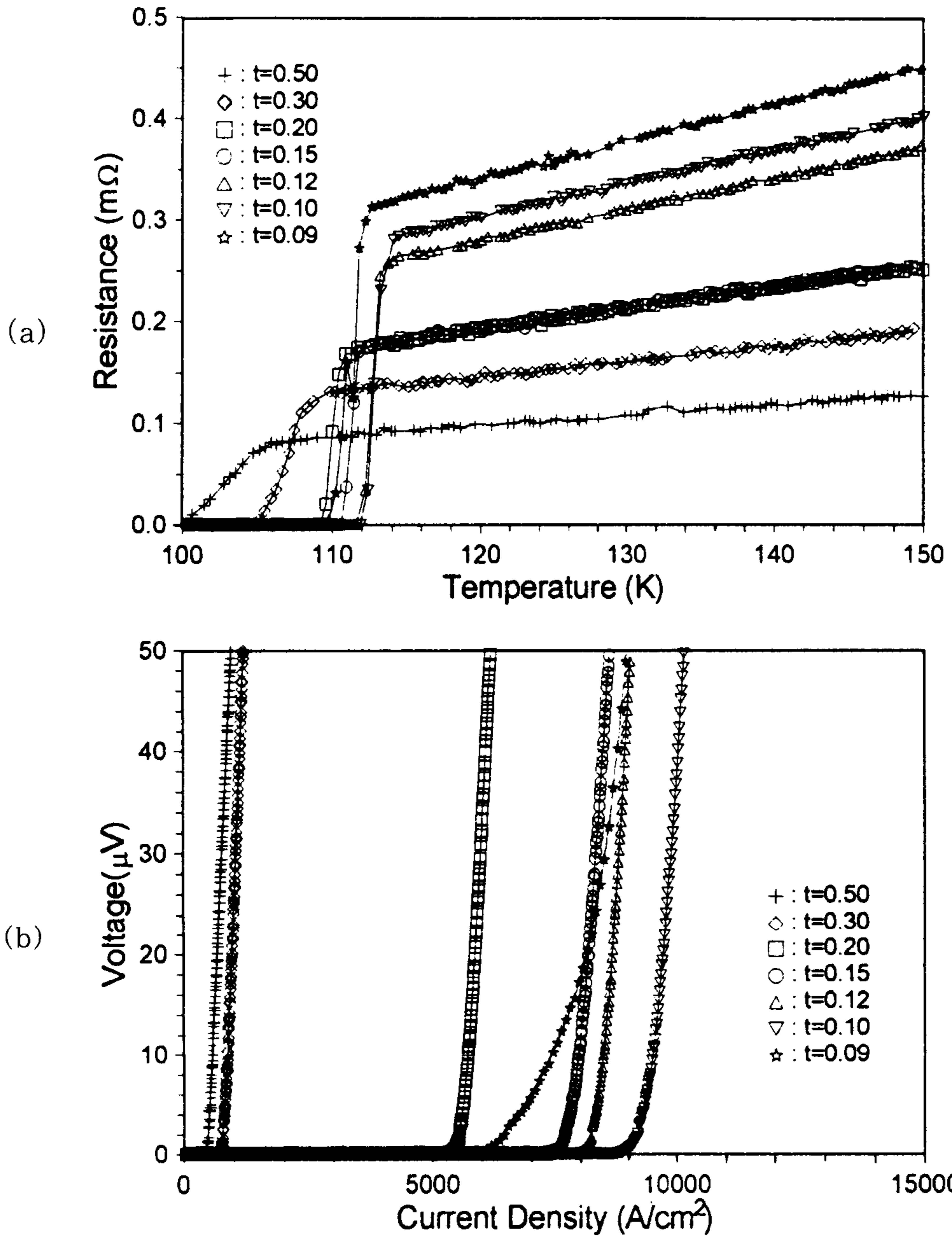


그림 4-1 840°C에서 짧은 열처리 후에 rolling을 하고 같은 온도에서 7시간 30분 열처리한 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 두께가 다른 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 (a) 온도-저항곡선과 (b) 전류밀도-전압 곡선

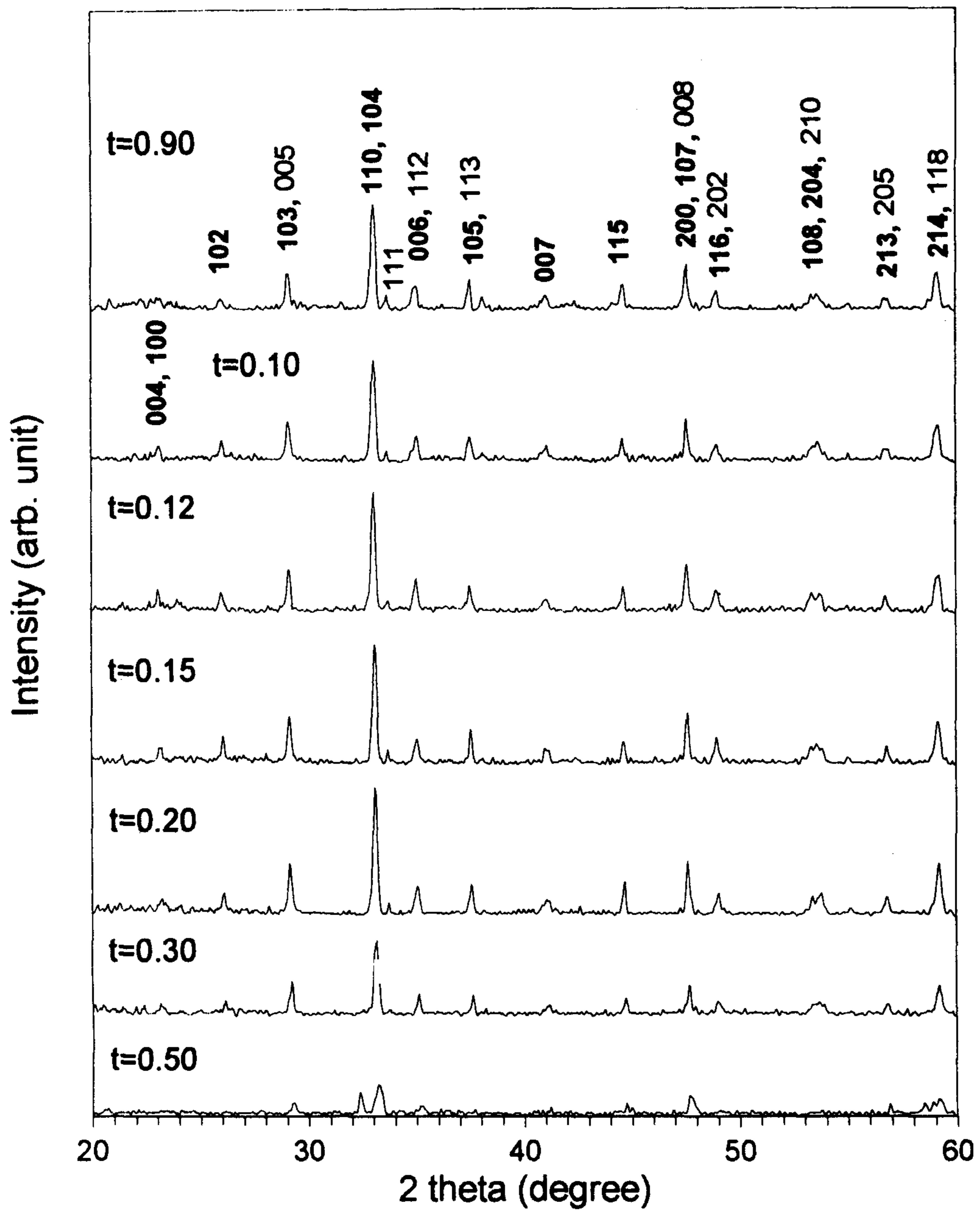


그림 4-2 840°C에서 짧은 열처리 후에 rolling을 하고 같은 온도에서 7시간 30분 열처리한 명목조성 $Ti_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 두께가 다른 Ti-1223상 고온초전도 테이프들의 XRD 패턴

와 두께가 얇은 시편에서 가장 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있었고, 특이할 점은 25분의 짧은 열처리에서도 임계전류밀도 488 A/cm^2 의 값을 가질 정도로 TI-1223상이 빠르게 생성된다는 점이다.

그림 4-3에 열처리 전에 pressing을 한 두께가 서로 다른 시편들의 전류밀도-전압곡선을 나타내었다. Pressing 가공 후에 두께가 $0.11 \sim 0.087 \text{ mm}$ 인 시편들은 열처리 후에 피복재가 부풀어서 임계전류밀도를 측정 할 수 없었다. 그렇지만 두께가 $0.2, 0.159, 0.139 \text{ mm}$ 인 세 시편에서만 보더라도 pressing이 게재되지 않은 시편들보다 상대적으로 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있었는데, 이는 각 두께별로 rolling가공된 시편들을 pressing가공을 더 하여 시편 내부의 공극을 더 줄일 수 있었기 때문이라 생각된다. 이 세 시편들의 XRD pattern을 그림 4-4에 나타내었는데, pressing이 전혀 게재되지 않은 시편들보다는 (006) 피크가 (105) 피크보다 상대적으로 크게 나타났으나, Bi-계 선재들에서처럼 입자들의 방향적 배열에 크게 영향을 미친다고 볼 수는 없지만 어느정도는 영향을 미친다고 생각된다.

그림 4-5에는 짧은 열처리 후에 두께별로 rolling한 것을 같은 온도에서 2시간 30분 열처리한 후 압력 45 ton 으로 pressing하고 같은 온도에서 4시간 더 열처리한 시편들의 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다. Pressing 후 시편의 두께는 $0.198 \sim 0.085 \text{ mm}$ 이었으며, $0.106 \sim 0.085 \text{ mm}$ 에서 약 $12,000 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 임계전류밀도를 얻었다. 이는 각 두께별로 rolling가공된 시편들을 pressing 가공함으로써 시편 내부의 공극감소의 효과를 얻었기 때문이며, 그림 4-6에 나타낸 XRD pattern을 보면 (006) 피크와 (105) 피크의 상대적 비교로부터 입자들의 방향적 배열도 미약하지만 기여하였다고 생각된다.

그림 4-7에 pressing과 $840 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4시간의 열처리가 반복적으로 게재된 시편들의 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다. 첫번째의 pressing에서는 가이드가 되어 있는 mold를 사용하였기 때문에 압력전달이 약하여 앞의 실험에서보다 두께변화가 적었으며, 이는 1, 2차 열처리 후의 시편들은 대체로 $8,000 \text{ A/cm}^2$ 정

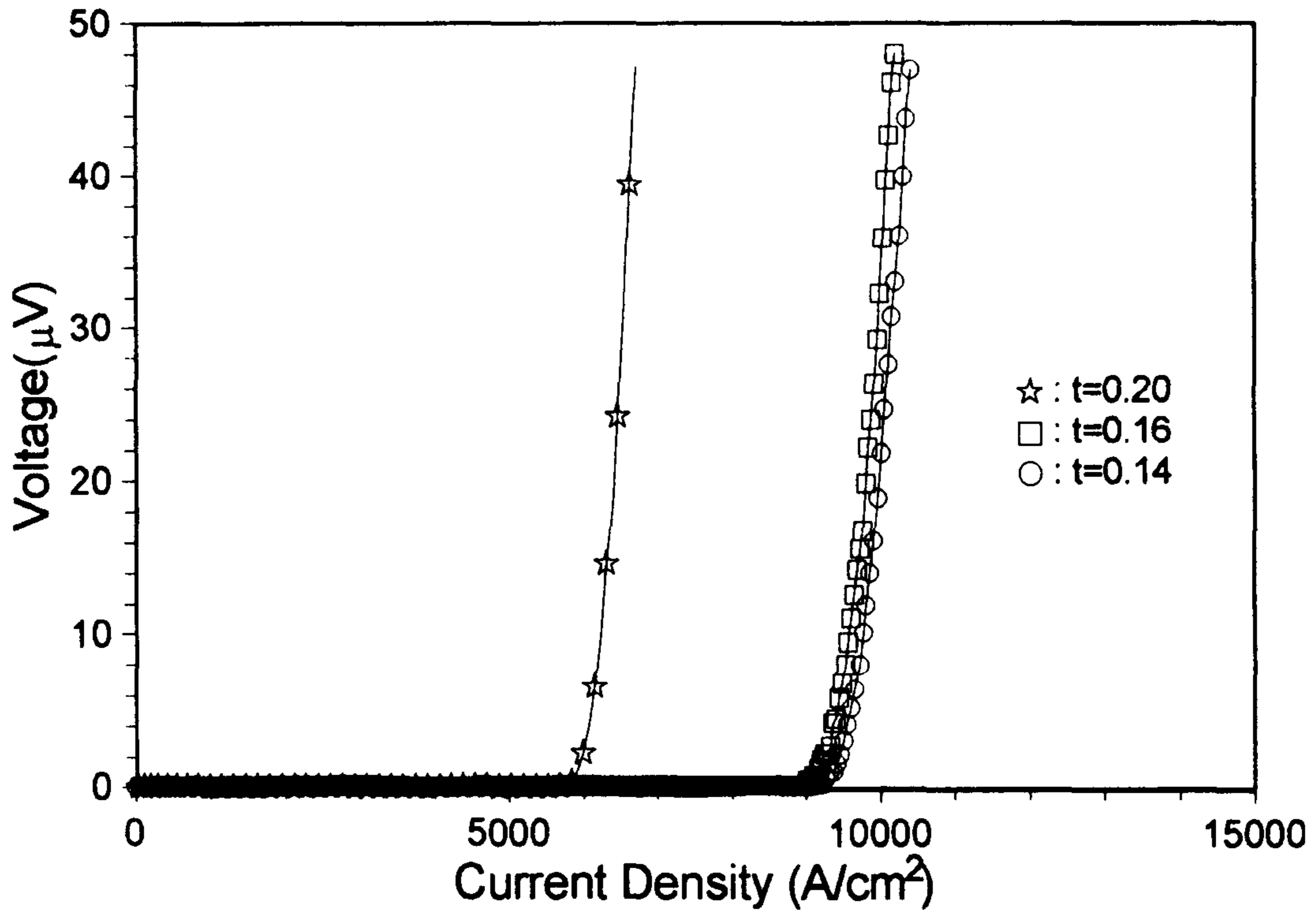


그림 4-3 840°C에서 짧은 열처리 후에 두께가 다르게 rolling을 하고 다시 pressing을 한 다음 같은 온도에서 7시간 30분 열처리한 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}-Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 Tl-1223상 고온초전도tape들의 전류밀도-전압 곡선

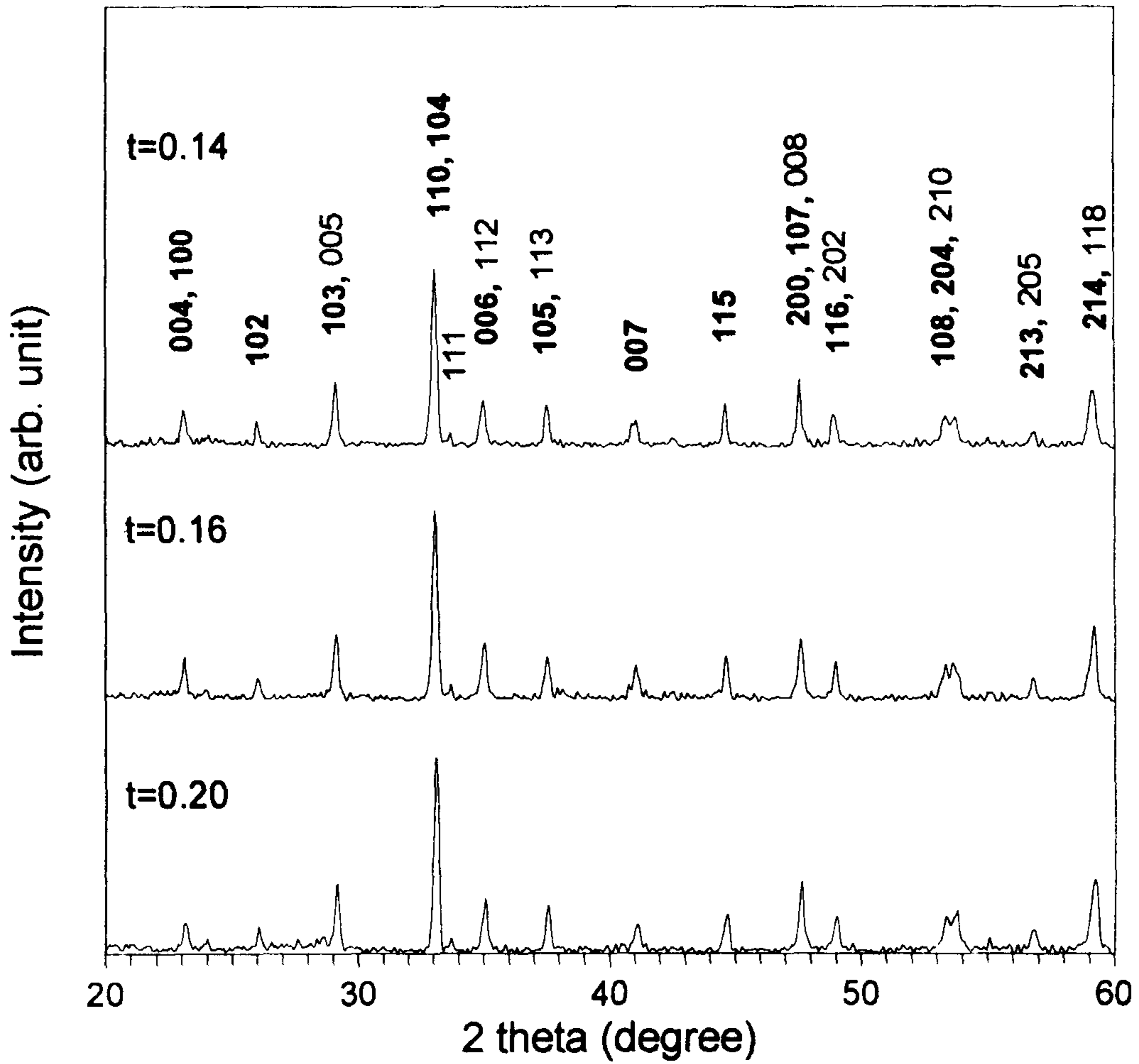


그림 4-4 840°C에서 짧은 열처리 후에 두께가 다르게 rolling을 하고 다시 pressing을 한 다음 같은 온도에서 7시간 30분 열처리한 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}-Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 TI-1223상 고온초전도 tape들의 XRD pattern

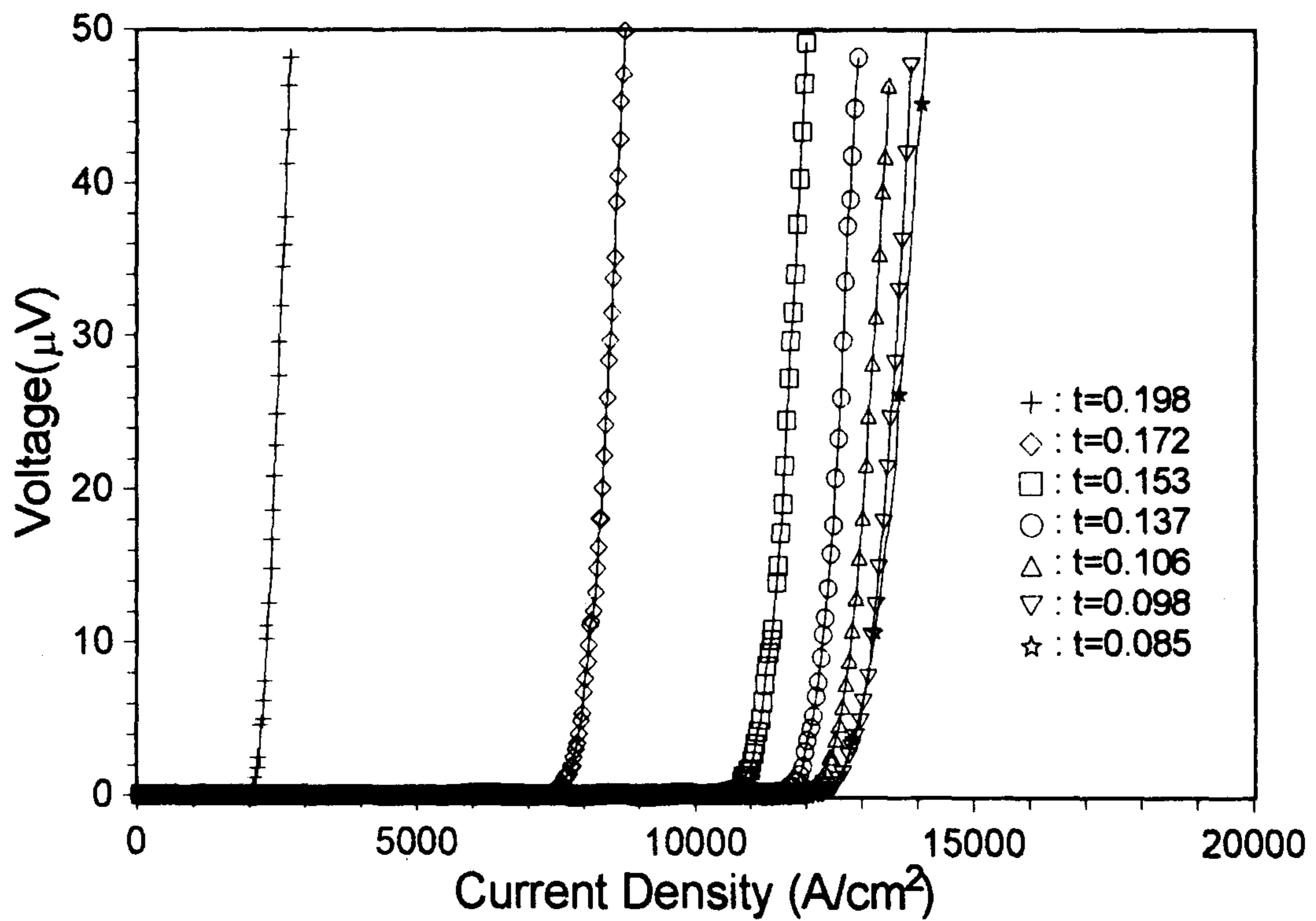


그림 4-5 짧은 열처리 후에 두께별로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30분간 열처리 후 pressing을 하고 같은 온도에서 4시간 열처리한 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 TI-1223상 고온초전도 tape들의 전류밀도-전압 곡선

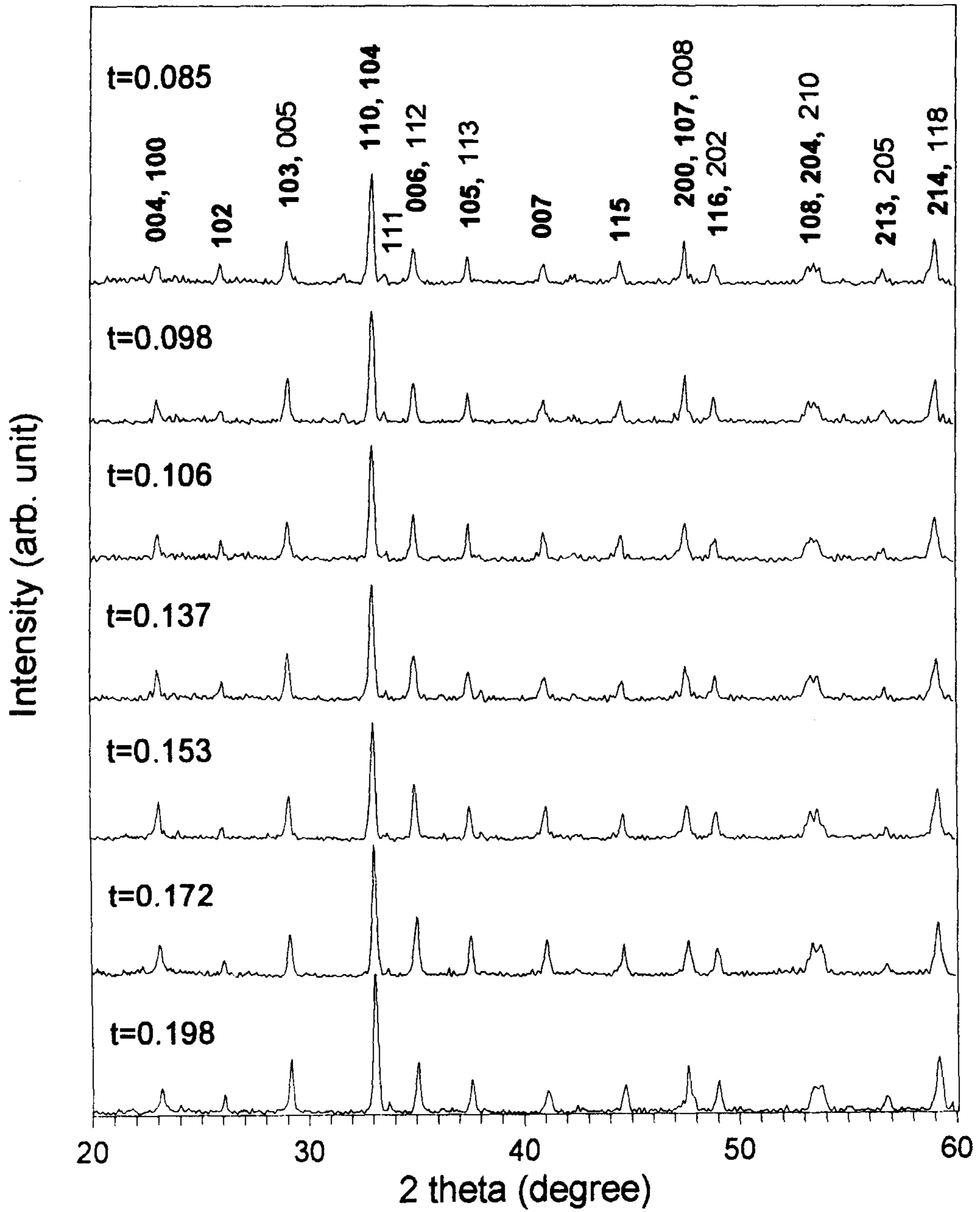


그림 4-6 짧은 열처리 후에 두께별로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30분 열처리 후 pressing을 하고 같은 온도에서 4시간 열처리한 명목조성 $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 인 Tl-1223상 고온초전도 tape들의 XRD pattern

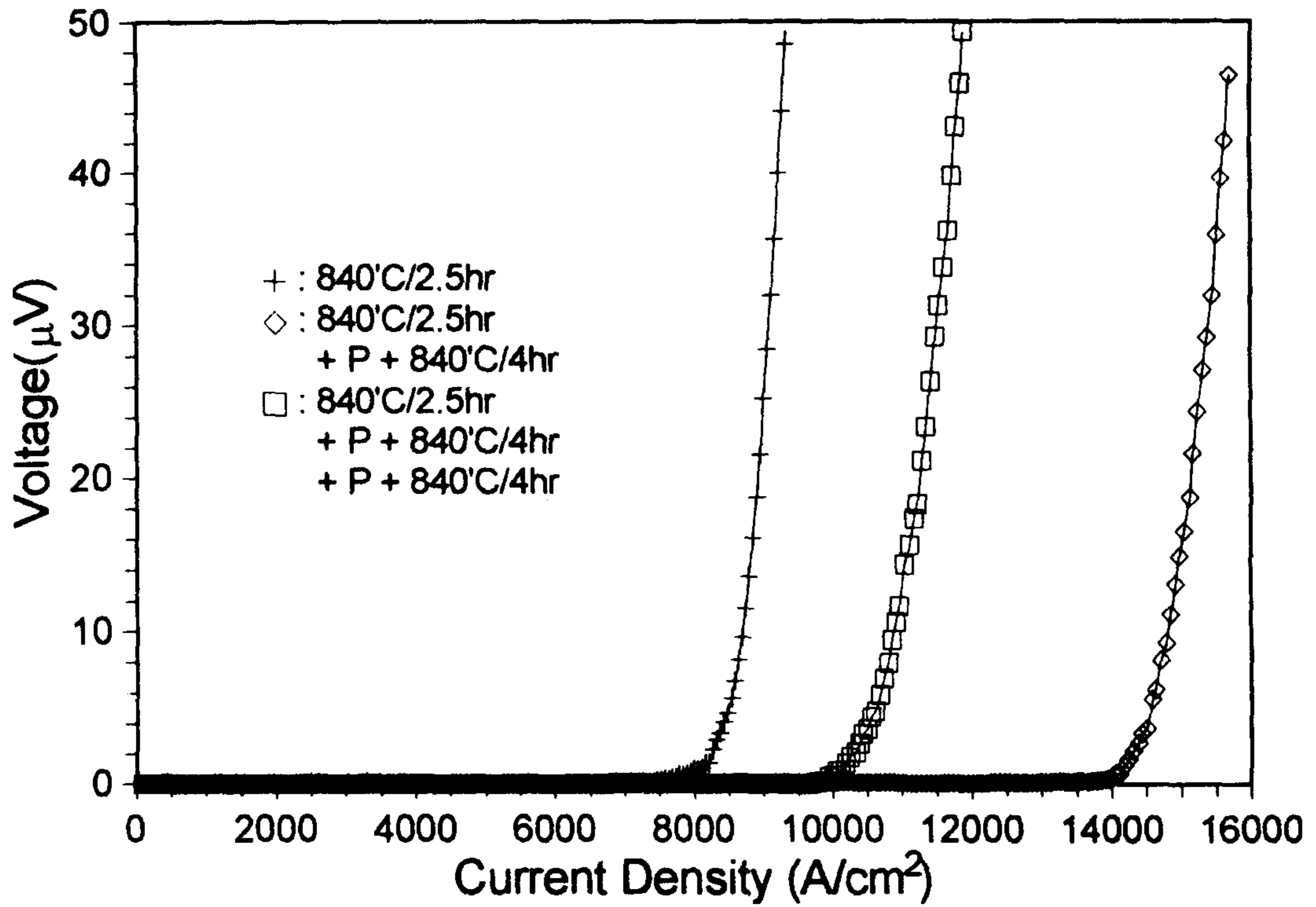


그림 4-7 짧은 열처리 후에 0.12mm로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30분 열처리한 것과 그 다음 pressing을 하고 같은 온도에서 4시간의 열처리가 반복적으로 기재된 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 Tl-1223상 고온초전도 tape들의 전류밀도-전압 곡선

도의 낮은 임계전류밀도로 결과가 나타났다. 총열처리시간이 10시간 30분이 되는 3차 열처리 후의 임계전류밀도는 최고 14,200 A/cm²를 나타내었으나, 4차의 4시간 추가된 열처리에서는 10,000 A/cm² 정도로 다시 떨어졌다. 이 원인은 두가지로 생각해 볼 수 있는데, 하나는 계속된 가공으로 인한 내부균열등이 4시간의 열처리로써는 치유가 부족하다는 것이고, 둘째는 계속된 TI의 휴발로 인하여 초전도체 내부에 다른 상이 생성 되었을 가능성을 들 수 있다. 그리고, XRD pattern은 모두가 비슷한 모양을 나타내었다.

그림 4-8에 840 °C에서 2.5시간 열처리한 후 pressing 가공 대신에 rolling 가공이 게재된 경우의 시편들의 열처리 시간에 따른 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다. 이 시편들의 임계전류밀도값들은 3,000~6,000 A/cm²로 rolling 이전의 2.5시간 열처리에서 얻은 결과보다도 대체적으로 낮았는데, 이것은 rolling 가공이 pressing 가공보다 낮은 core밀도를 낳아 비교적 큰 pore들이 존재할 뿐만 아니라 (그림 4-9), TI-1223상의 yield strength가 비교적 높아 열처리 이후의 rolling 공정시의 복잡한 stress 분포에 의하여 core에 균열을 훨씬 더 많이 발생시켜 뒤의 열처리 시간동안에 완전한 치유가 불가능하였기 때문으로 생각된다. 그리고 2차 열처리시간에 따른 임계전류밀도가 일관성이 없는 것은 짧은 시편으로 2차 가공하면서 받은 시편상태의 차이로 보여진다.

일본 무기재료연구소의 고분해능 TEM을 사용하여 미세구조를 연구한 결과 압연만을 사용하여 제조한 선재에 존재하는 2차상은 amorphous인 반면, pressing을 사용하여 제조한 선재에서는 crystalline으로 존재함을 확인 할 수 있었다. 선재의 J_c가 높을수록 low angle boundaries의 밀도가 증가하였는데, 이 boundaries는 tilt형 뿐만아니라 twist형도 혼재하였다. 그리고 low angle boundaries를 따라 매우 작은 크기의 hole들이 생성되어 있었는데 (그림 4-10), 그 크기는 제조공정에 따라 달랐으나 그 크기가 수~수십nm 정도로 상술한 low angle boundaries 와 함께 flux pinning center로 사용될 수 있을 것으로 예상되었다. J_c가 높은 선재에서도 큰 밀도의 large angle boundary가

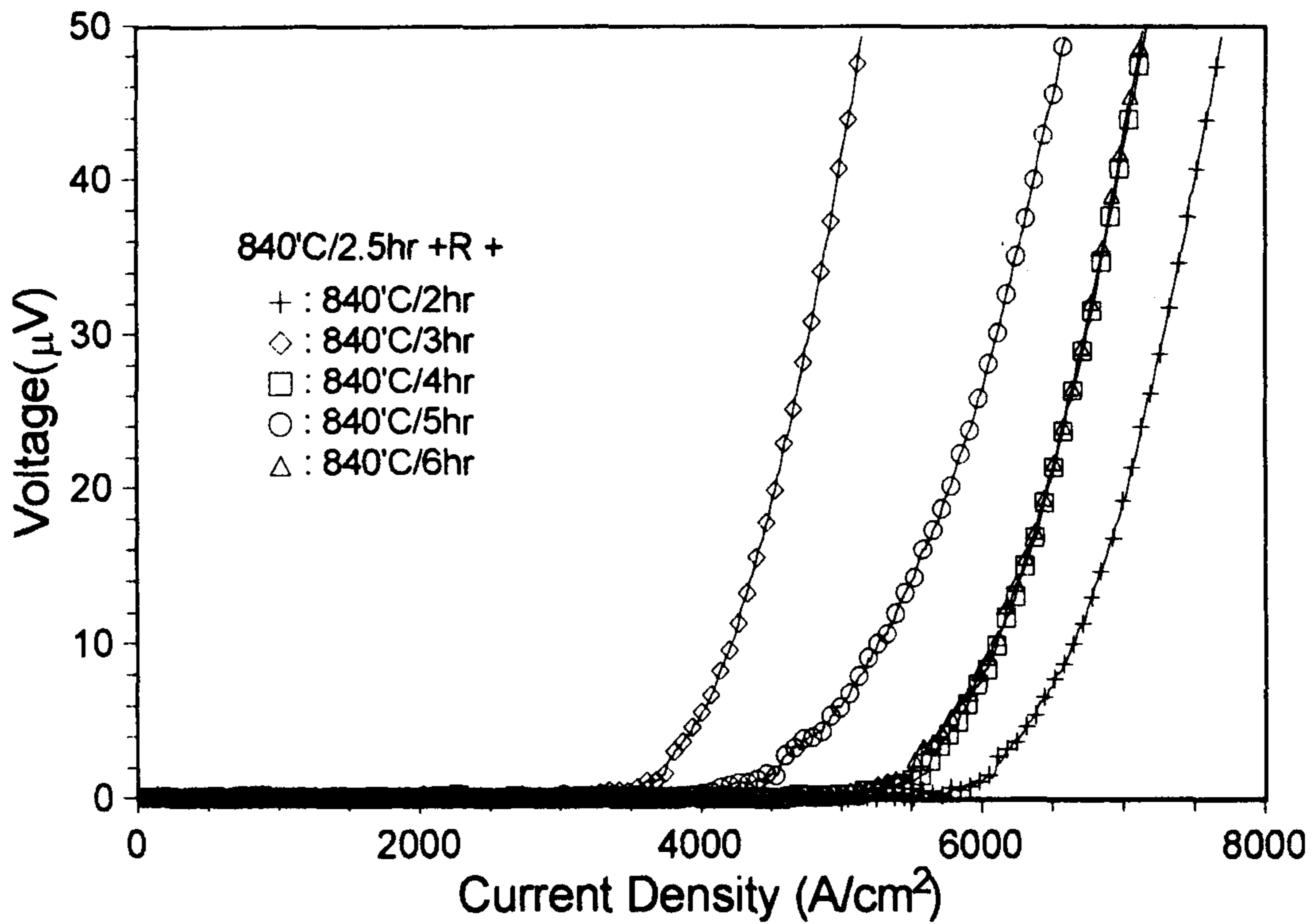


그림 4-8 짧은 열처리 후에 0.12mm로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30분 열처리한 후에 다시 rolling을 하고 같은 온도에서 열처리 시간에 따른 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 Tl-1223상 고온초전도 tape 들의 전류밀도-전압 곡선

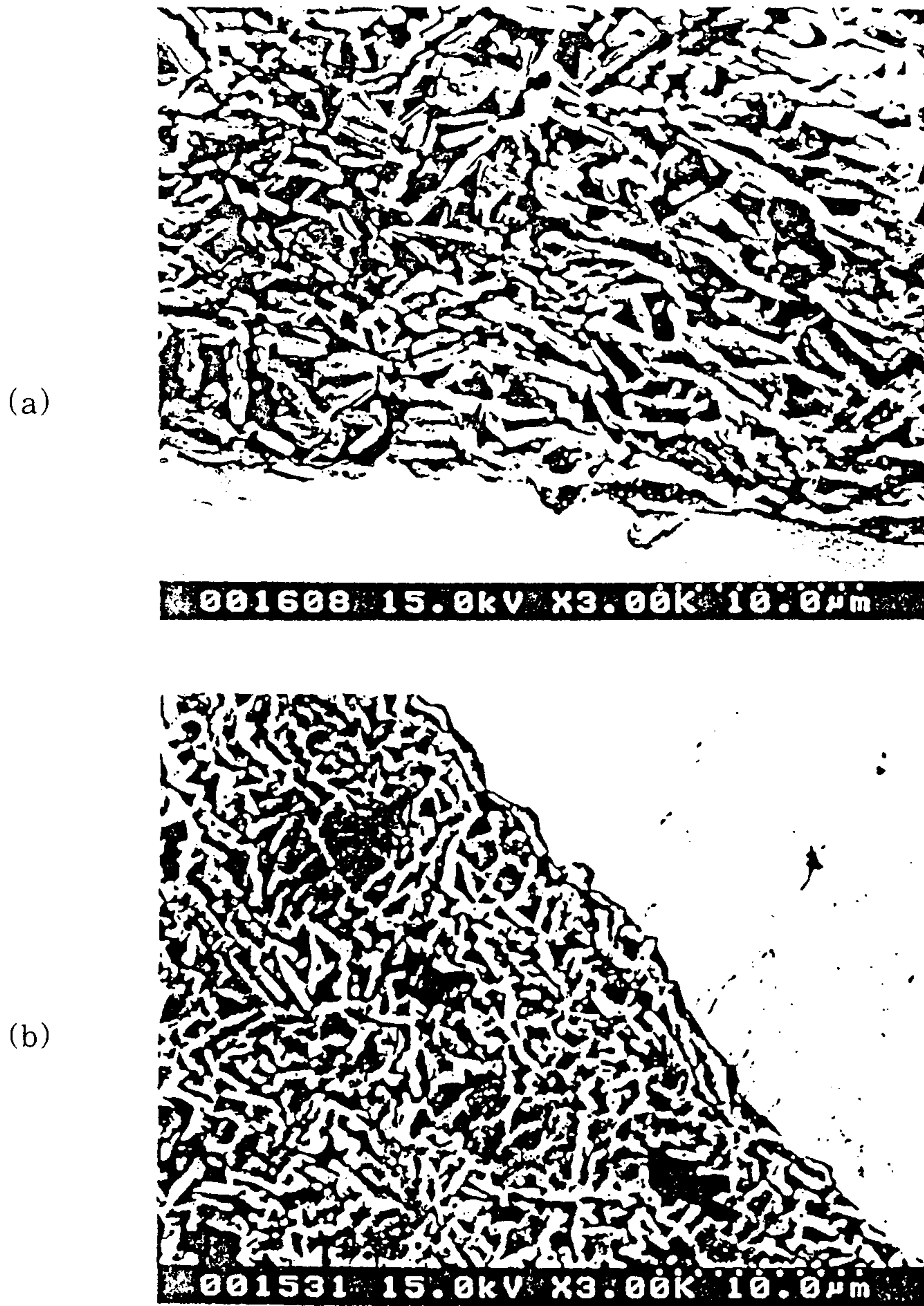


그림 4-9 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 명목조성에서 (a) rolling과 (b) pressing을 각각 사용하여 제조한 선재의 미세조직을 비교하여 보여주는 SEM back-scattered electron image. 압연을 사용했을 경우 국소적으로 texturing의 경향은 다소 우수하나 비교적 큰 기공들이 입자 사이에 항상 존재해 있음

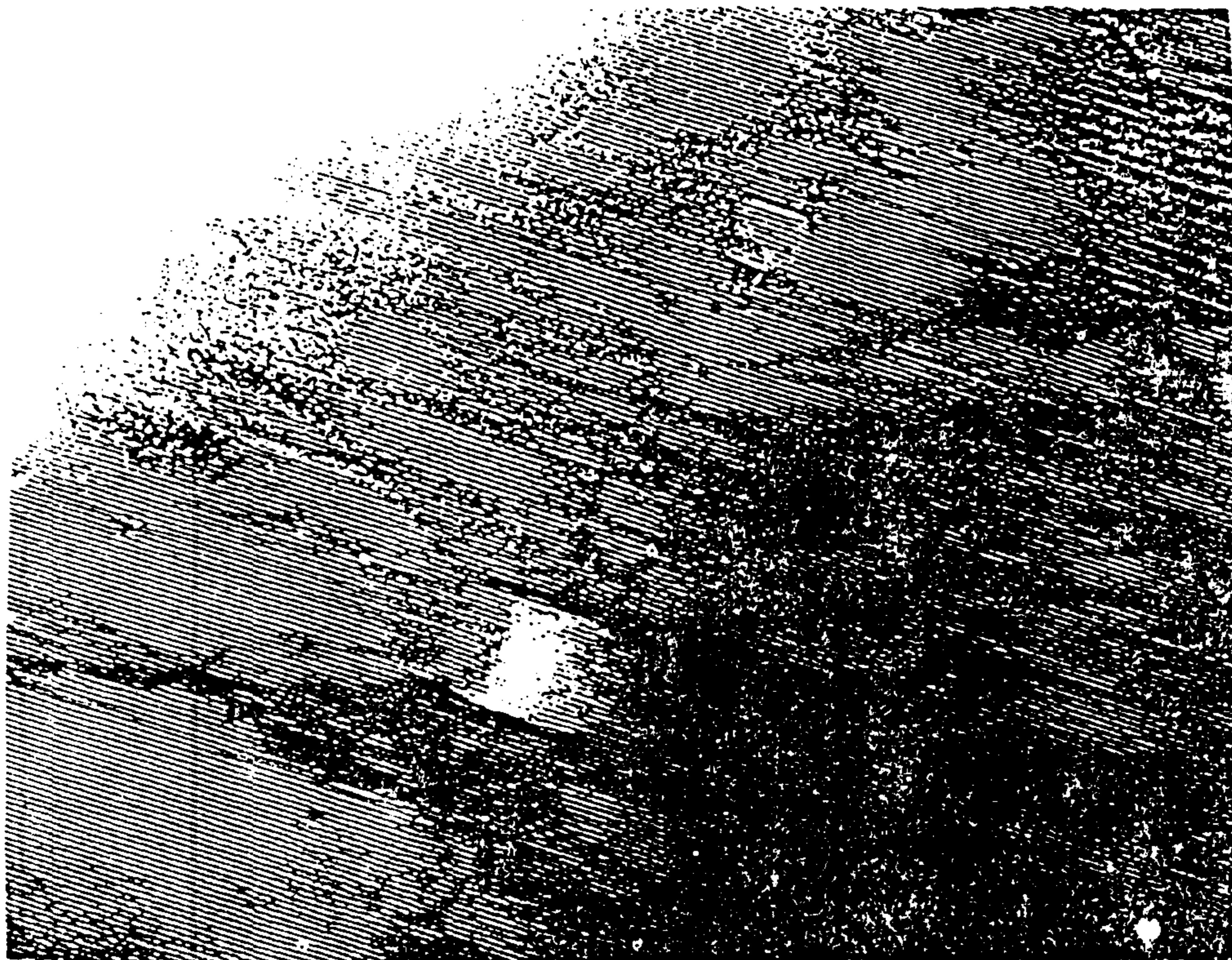


그림 4-10 $14,000\text{A}/\text{cm}^2$ 의 J_c 를 가진 테이프에서의 low angle boundary를 따라 생성된 hole을 보여주는 고배율 TEM image. Hole안에 아무런 물질도 들어있지 않음을 명확히 보여주고 있음

관찰되었는데, 이 boundary를 통하여서도 Cu-O층의 연결이 가능한 것으로 짐작되고 (그림 4-11), 이것이 이 선재에서의 매우 낮은 texturing 정도에도 불구하고 비교적 높은 J_c 를 낳은 주된 이유로 생각되었다.

제 4-4 절 결 론

명목조성이 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ 인 고온초전도선재 제조연구를 통하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) Tl-1223상 생성의 최적 열처리온도는 835~845 °C로 넓은 영역이었으며, 소결법으로 제조한 precursor 분말을 사용하여 선재를 제조, 840 °C에서 7.5시간 열처리한 경우 두께는 약 0.102 mm에서 가장 좋은 결과인 $T_c (R = 0) = 111.9$ K와 $J_c \sim 9,300$ A/cm² ($I_c = 5.68$ A)를 77 K와 0 T에서 얻었다.
- 2) Pressing 가공이 게재된 경우의 시편들에서 J_c 값들이 높았으며, 840 °C에서 2.5시간 열처리 후 압력 90 ton으로 pressing하고 다시 840 °C에서 4시간 열처리하고 또 같은 압력으로 pressing하고 최종적으로 840 °C에서 4시간 열처리한 경우에서 가장 높은 결과인 $J_c \sim 14,000$ A/cm² ($I_c = 10.23$ A)를 77 K와 0 T에서 얻었다.
- 3) 840 °C에서 2.5시간 열처리한 후 pressing 가공 대신에 rolling 가공이 게재된 경우의 시편들에서 J_c 값들은 3,000~6,000 A/cm²로 대체적으로 낮았는데, 이것은 rolling 가공이 pressing 가공보다 낮은 core밀도를 낳아 비교적 큰 pore들이 존재할 뿐만 아니라 Tl-1223상의 yield strength가 비교적 높아 열처리 이후의 rolling 공정시 rolling시의 복잡



그림 4-11 $14,000\text{A}/\text{cm}^2$ 의 J_c 를 가진 테이프에서의 large angle boundary에서도 Cu-O층의 연결이 가능하다는 것을 보여주는 고배율 TEM image.

한 stress 분포에 의하여 core에 균열을 훨씬 더 많이 발생시켜 뒤의 열처리 시간동안에 완전한 치유가 불가능하였기 때문으로 생각 된다.

- 4) 고분해능 TEM을 사용하여 미세구조를 연구한 결과 압연만을 사용하여 제조한 선재에 존재하는 2차상은 amorphous인 반면, pressing을 사용하여 제조한 선재에서는 crystalline으로 존재함을 확인 하였다.
- 5) 선재의 J_c 가 높을수록 low angle boundaries의 밀도가 증가하였는데, 이 boundaries는 tilt형 뿐만아니라 twist형도 존재함을 확인하였다.
- 6) Low angle boundaries를 따라 매우 작은 크기의 holes이 생성되어 있었는데, 그 크기는 제조공정에 따라 달랐으나 그 크기가 수~수십 nm 정도로 상술한 low angle boundaries 와 함께 flux pinning center로 사용될 수 있을 것으로 예상되었다.
- 7) J_c 가 높은 선재에서도 큰 밀도의 large angle boundary가 관찰되었는데, 이 boundary를 통하여서도 Cu-O층의 연결이 가능한 것으로 짐작되었는데, 이것이 이 선재에서의 매우 낮은 texturing 정도에도 불구하고 비교적 높은 J_c 를 낳은 주된 이유로 생각되었다.

참 고 문 헌

- [1] Z. F. Ren, C. A. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta, Physica C 229, 137 (1994).
- [2] Z. F. Ren, C. A. Wang, J. H. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta, Physica C 247, 163 (1995).

제 5 장 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 에서의 TI-1223/Ag 복합선재 제조 연구

제 5-1 절 서 론

제 1 장에서 언급한 바와 같이 TI-1223상 선재에서는 TI-1223상 입자간의 연결성이 우수하고 이 입자들이 일방향으로 배열되는 경향을 가짐으로써 Bi-계 고온초전도 선재의 J_c 를 증가하는 J_c 를 낳는 화학조성이나 선재 제조방법이 발견되지 않은 관계로, 현재까지 보다 높은 J_c 를 얻기 위하여 여러 가지 조성이 시도되어 왔다. 본 연구에서는 일본 Hitachi사의 Saido 등 [1]이 특수한 제조 공정 [2] 을 통하여 제조한 선재에서 77 K와 0 T에서 $30,000 A/cm^2$ 의 J_c [1]를 얻었다고 보고한 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 화학조성을 사용하여, 선재 제조를 위한 열·기계적 처리공정 중 열처리 온도에 따른 상관계와 미세조직, J_c 등의 변화를 고찰하였다.

제 5-2 절 실 험

제 4 장의 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ 인 선재와 마찬가지로 방법으로 SrO, BaO₂, CaO와 CuO를 몰비 1.6 : 0.4 : 2 : 3로 칭량한 다음 910 ~ 920 °C에서 40시간 열처리한 후 분쇄하여 얻은 26 μm 이하의 Sr-Ba-Ca-Cu-O분말을 명목조성 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{10}$ 에 맞추어 Tl₂O₃, PbO 분말과 혼합한 후 Ag-tube에 넣은 후 기계적 가공공정을 이용하여 복합선재를 제조한 후 830 °C 온도에서 25분의 짧은 열처리를 행한 다음

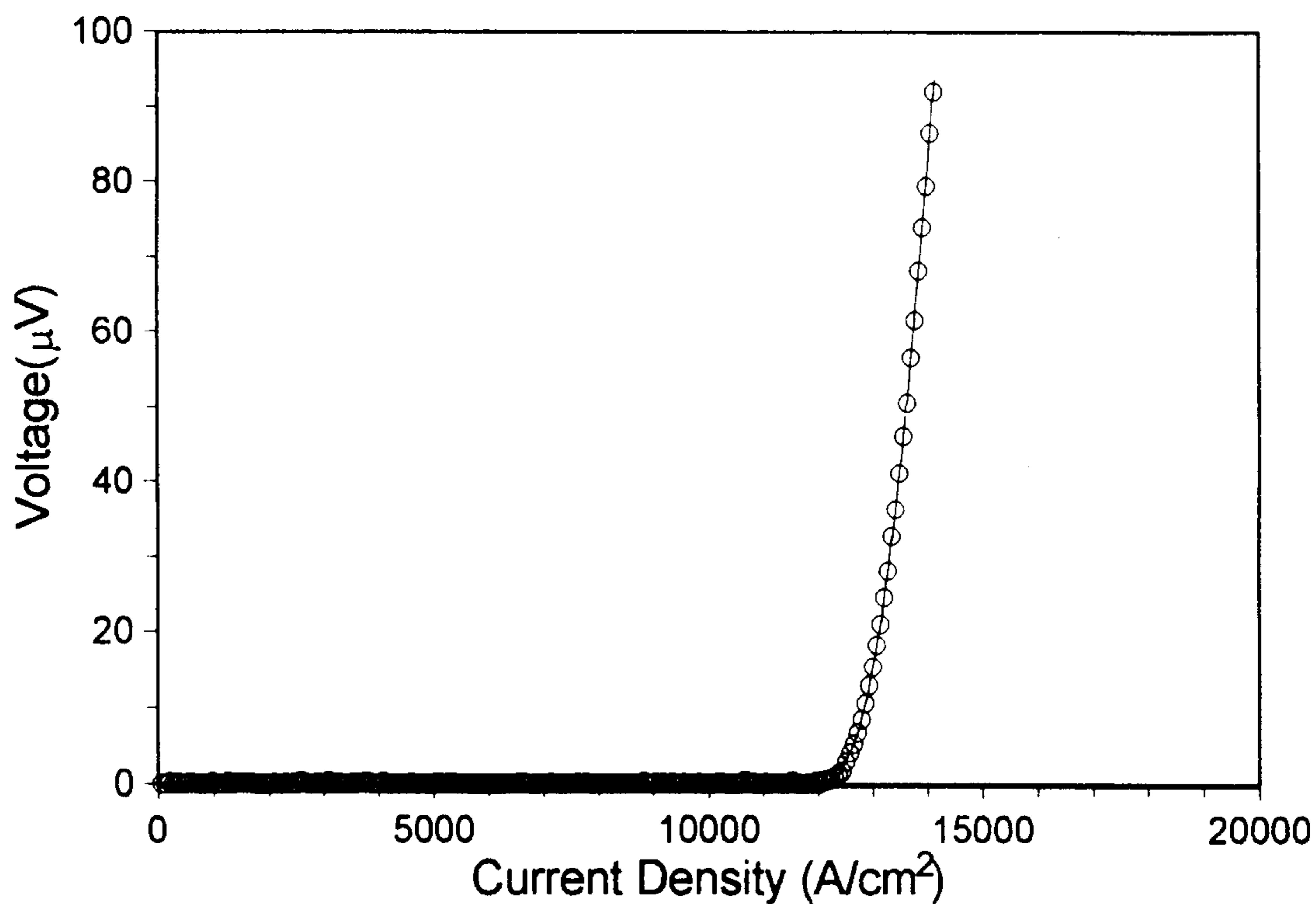


그림 5-1 0.5mm두께의 명목조성 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 테이프를 830°C에서 25분간 열처리한 다음 rolling하여 840°C에서 2시간 30분간 열처리한 다음, 90ton의 압력으로 pressing한 후 최종적으로 같은 온도에서 10시간 더 열처리하여 제조한 테이프에서 얻은 전류밀도-전압곡선 (77 K, 0 T)

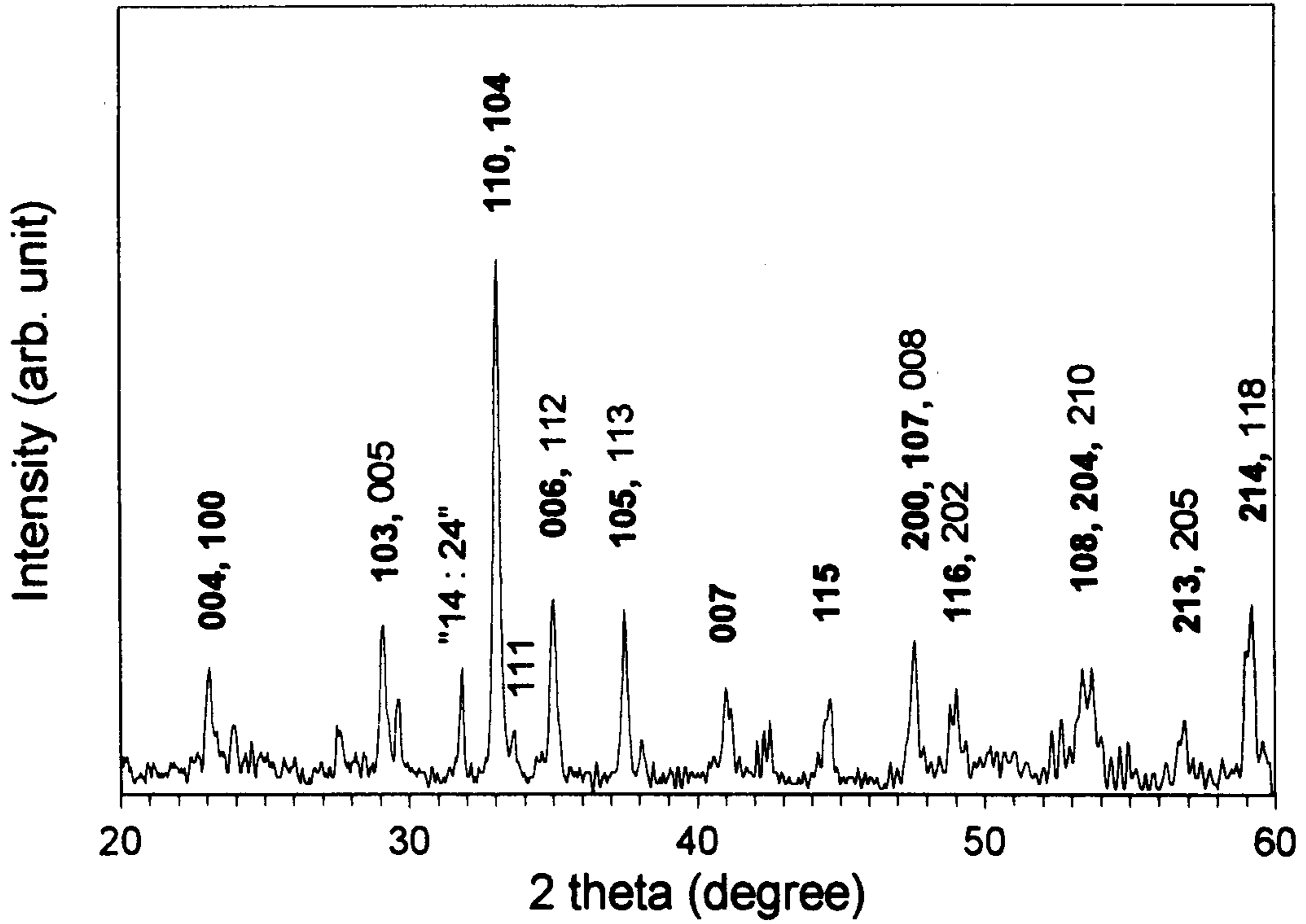


그림 5-2 0.5 mm두께의 명목조성 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 tape를 830°C에서 25분간 열처리한 다음 rolling하여 840°C에서 2시간 30분간 열처리한 후, 90 ton의 압력으로 pressing한 후 최종적으로 같은 온도에서 10시간 더 열처리하여 제조한 테이프의 XRD pattern

820 ~ 850 °C에서 2.5시간 열처리한 시편과 pressing 혹은 rolling을 행한 후 같은 온도에서 10시간 열처리하여 얻은 시편들을 J_c 와 XRD 분석을 하였다.

제 5-3 절 결과 및 논의

Bi를 치환했던 조성과 마찬가지로 Tl-1223상 생성의 최적 열처리온도는 840 °C 이었으며, 840 °C에서 2.5시간 열처리한 다음 pressing을 하고 10시간 더 열처리한 경우 두께 0.101 mm, 폭 2.8 mm인 선재에서 가장 좋은 결과인 $J_c \sim 12,300 \text{ A/cm}^2$ ($I_c = 8.71 \text{ A}$)를 77 K와 0 T에서 얻었는데, 그림 5-1에 나타내었다. 그림 5-2는 이 테이프의 XRD 패턴을 보여주는데, Bi가 첨가된 경우의 결과와 아주 비슷하다.

Pressing 가공대신에 rolling을 한 경우는 2.5시간만 열처리한 시편들의 결과에 비해 아주 낮은 I_c 특성을 보였으며, 이것은 rolling 가공시에 발생한 초전도체의 내부균열이 10시간의 열처리에서 치유되기 어려웠기 때문으로 생각되었다.

850°C에서 2.5시간 열처리한 시편의 경우 I_c 값을 측정할 수 없을 정도로 작았으며, 이것은 열처리온도가 적절치 못하다는 것으로 생각된다.

제 5-4 절 결 론

제 4 장에서 설명한 Bi를 치환 했던 조성과 마찬가지로 Tl-1223상 생성의 최적 열처리온도는 840 °C 근처였으며, 임계전류밀도 특성도 비슷한 결과를 나타낼 것으로 예상됨으로 좀 더 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] M. Seido, J. Sato, T. Sasaoka, A. Nomoto, T. Umezawa, M. Okada, K. Aihara and S. Matsuda, Appl. Supercond. 1 (1992).

제 6 장 $Tl_{0.6+x}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($x=0$ 또는 0.2) 조성에서의 Tl-1223/ Ag 복합선재 제조연구

제 6-1 절 서 론

본 연구는 실용화 측면에서 매우 중요한 의미를 갖고 있는 높은 J_c 를 갖는 Tl-1223상 선재를 분말충진법(powder-in-tube method)으로 제조하기 위한 연구로서, Richardson 등의 선재 제조 연구의 단점을 보완하여 보다 높은 J_c 를 갖는 Tl-1223상 선재를 제조할 목적으로 수행하였다. Richardson 등 [1]은 화학양론비에 따라 혼합한 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물과 Tl_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO 혼합분말을 920 °C의 산소가 흐르는 분위기에서 6시간 열처리한 후 850 °C의 산소가 흐르는 분위기에서 1시간 열처리하여 얻은 분말을 precursor 분말로 사용하여 PIT방법으로 선재를 만든 다음 열처리하여 5,600 A/cm²의 J_c 를 얻었다. Richardson 등의 연구에서 괄목한 점은 비록 그들이 기존에 알려진 조성보다에서 보다는 더 큰 grain-texturing의 경향을 가진 조성을 사용하였지만, 선재 제조공정에서는 크게 두가지의 점이 보완되어야 할 것으로 사료된다. 첫째, 그들은 거의 Tl-1223상으로만 구성된 분말을 precursor 분말로 사용하여, 기계적 가공으로 인하여 부서진 Tl-1223상 입자들을 결합(연결)시키기 위한 기계적 가공후의 열처리공정에서 이 Tl-1223상 입자간의 결합에 참여할 Tl-1212상과 Ca,Cu-rich 액상이 결핍된 상태에서 열처리하였기 때문에 초전도상 입자간의 결합이 강하지 않을 것으로 판단된다. 둘째, precursor 분말과 선재의 제조공정을 통하여 Tl 등의 휘발성이 강한 원소가 휘발되어 최종적으로 제조된 선재에서의 화학양론비가 Tl-1223의 비에서 벗어나 있을 것이라는 점이다.

그러므로 본 연구는 Richardson 등의 연구의 결점을 보완하고, 또한 아직 Tl-1223상의 생성·성장기구는 명확히 밝혀지지 않았지만, 일반적으로 받아들이고 있는(Tl-1212 + Ca,Cu-rich 액상 → Tl-1223)의 Tl-1223상의 생성·성장반응을 가정할 때 확산속도가 느린 Ca를 다소 과량으로 함유할 경우 Tl-1223상의 생성·성장반응이 촉진될 것이라는 예상하에 Ca가 과량으로 첨가된 $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 의 조성을 사용하여 Tl-1223상 선재를 제조할 경우의 특성을 Ca를 과량으로 첨가하지 않았을 경우와 비교하고자 다음과 같은 두가지의 연구를 수행하였다. 첫번째 연구에서는 Richardson 등의 연구의 결점을 충분히 보완하기 전에, 제 3 장의 다결정 bulk 제조 연구로부터 얻은 결과를 바탕으로 하여, 상술한 $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_x$ ($y=0$ 또는 0.2) 명목조성에서 Richardson 등이 사용한 열처리 시간 보다 짧은 시간 동안 열처리하여 얻은 Tl-1223상이 어느 정도 발달된 precursor 분말을 사용하여 PIT방법으로 선재를 제조한 다음 thermo-mechanical treatment의 반복에 따른 미세조직과 초전도특성의 변화를 고찰하였다. 두번째 연구는 첫번째 연구의 단점을 보완하여 Tl을 화학양론비보다 과량으로 첨가한 열처리를 전혀 하지 않은 precursor 분말을 사용하여 PIT방법으로 선재를 제조한 다음 thermo-mechanical treatment의 반복에 따른 미세조직과 초전도특성의 변화 연구하였는데, PIT방법의 기계적 가공의 중간단계에서 비교적 짧은 시간 동안의 열처리를 통하여 Tl-1223상과 Tl-1212상을 생성시켜 Tl의 증발에 따른 tape선재의 bloating 효과를 제거함과 동시에 이때 생성된 입자를 이후 기계적 가공공정을 통하여 재배열 시킴으로써 일차적인 grain texturing 효과를 얻고자 하였다.

제 6-2 절 Tl-1223상으로 구성된 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

6-2-1. 실험

첫번째로 Ag-tube에 충전한 precursor 분말은 $y=0$ 인 명목조성 즉 $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 으로 다음과 같이 제조하였다. 화학양론비의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물 분말과 Tl_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO 분말들을 plastic jar에 zirconia ball과 함께 넣어 24시간 동안 혼합한 다음 그림 4-4의 alumina can과 Au seal을 사용하여 앞의 다결정 bulk 제조연구를 통하여 얻은 Tl-1223상의 생성·성장을 위한 최적 열처리온도인 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하였다. 이 다결정bulk를 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 의 진공상태 ($\sim 1 \times 10^{-4}$ Tor)에서 3시간 동안 열처리한 다음, 다시 재분쇄한 후 500 mesh의 sieve를 사용하여 $26\text{ }\mu\text{m}$ 보다 작은 입도의 분말로 만들었다. 이 분말을 외경 8 mm, 내경 5.4 mm, 길이 250 mm의 Ag-tube에 충전한 다음 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 의 진공상태 ($\sim 1 \times 10^{-4}$ Tor)에서 2시간 동안 열처리한 다음 10%의 지름감소율을 사용하여 인발하여 외경 1.96 mm의 긴 선재로 가공하였다. 이 선재를 mullite-tube에 감아 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 의 공기분위기에서 2시간 동안 열처리한 다음 10%의 두께감소율로 압연하여 0.253 mm 두께의 tape로 가공한 다음 다시 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 의 공기분위기에서 2시간 동안 열처리한 후 5%의 두께감소율로 압연하여 0.120 mm 두께의 tape로 가공한 다음 또다시 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 의 공기 분위기에서 1시간 동안 열처리 하였다. 이후 이 선재를 길이 5 cm씩 잘라 thermo-mechanical treatment에 따른 미세조직 및 J_c 특성을 조사하였다. thermo-mechanical treatment는 두가지로 행하였는데, 하나는 $800 \sim 840\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}$ 간격)의 온도구간에서 1시간의 비교적 짧은 시간 동안 1차 열처리한 후 압연한 다음 같은 온도에서 5시간의 비교적 긴 시간 동안 2차 열처리한 것이고, 다른

하나는 820℃에서 10시간 동안 1차 열처리한 후 압연한 다음 같은 온도에서 10시간 동안 열처리한 것이다.

$y=0.2$ 명목조성, 즉 $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 를 사용한 선재의 제조를 위한 precursor 분말의 제조공정은 다결정 bulk 제조시의 열처리를 905 ℃에서 30분간 수행한 것 외는 $y=0$ 명목조성을 위하여 수행한 것과 동일하다. 이 조성의 분말을 상술한 Ag-tube에 충전한 다음 600 ℃의 진공상태 ($\sim 1 \times 10^{-4}$ Tor)에서 3시간 동안 열처리한 다음 10%의 지름감소율을 사용하여 인발하여 외경 1.96 mm의 긴 선재로 가공하였다. 진공열처리 시간을 $y=0$ 명목조성의 경우보다 한 시간 더 연장한 이유는 $y=0$ 인 명목조성의 선재 열처리 시 가끔 bloating현상이 발견되었기 때문이다. 이 선재를 mullite-tube에 감아 550 ℃의 공기분위기에서 3시간 동안 열처리한 다음 10%의 두께감소율로 압연하여 0.210 mm 두께의 tape로 가공한 다음 다시 550 ℃의 공기분위기에서 2시간 동안 열처리한 후 5%의 두께감소율로 압연하여 0.120 mm 두께의 tape로 가공한 다음 또다시 500 ℃의 공기 분위기에서 1시간 동안 열처리 하였다. 이 선재를 길이 5 cm씩 잘라 800 ~ 840 ℃ (10 ℃ 간격)의 온도구간에서 1시간 동안 1차 열처리한 후 압연한 다음 같은 온도에서 5시간 열처리하여 미세조직과 J_c 특성을 조사하였다. J_c 는 dc 4단자법으로 측정하였는데, 전류원으로는 Keithley 228 voltage/current source를 사용하였으며, 선재시편 양단의 전압강하는 Keithley 182 sensitive digital voltmeter를 사용하여 측정하였다. J_c 를 위한 기준으로 통상의 기준인 1 $\mu V/cm$ 를 사용하였다.

6-2-2. 결과 및 논의

precursor분말 제조시 진공열처리를 했음에도 불구하고 시편 몇 개가 bloating 현상을 보여주었다.

표 6-1은 $y=0$ 명목조성의 선재를 810~840℃ (10℃ 간격)의 온도 구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때 열처리 온도에 따른 I_c 의 변화를 보여준다. 이러한 thermo-mechanical treatment를 사용했을 때의 I_c 는 본 연구에서의 열처리 온도 구간인 810~840℃에서는 열처리온도에 관계없이 0.1 ~ 0.4 A였다.

표 6-1. $y=0$ 명목조성의 선재를 810~840℃ (10℃ 간격)의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 열처리 온도에 따른 I_c 의 변화.

열처리 온도	810℃	820℃	830℃	840℃
1차 열처리 후의 I_c	0.40A	0.10A	0.15A	0.15A
2차 열처리 후의 I_c	0.40A	0.25A	0.20A	0.15A

그림 6-1은 이들 선재를 구성하고 있는 상들을 보여주는데, 열처리 온도에 관계없이 주상인 Tl-1223상이 소량의 Tl-1212상과 공존하고 있는데, 열처리 온도에 따른 XRD pattern에서의 어떤 뚜렷한 변화도 관측되지 않았다. 그림 6-2는 $y=0$ 명목조성의 선재를 810과 820, 830, 840 ℃에서 1시간 열처리하여 얻은 선재의 SEM 사진을, 그림 6-3은 1시간 열처리한 이 선재들 같은 온도에서 5시간 더 열처리하여 얻은 선재들의 SEM 사진을 각각 보여준다. 다른 온도들에 비교하여 810 ℃에서 1시간 열처리하였을 때 그 미세조직이 약간 더 치밀하고 Tl-1223상 입자도 더 크게 나타나, 다른 온도에서보다 이 온도에서의 열처리지 비교적 높은 I_c 를 얻은 사실을 뒷받침한다. 그러나 5시간 더 열처리하였을 때는 열처리온도가 클수록 초전도상 입자가 약간씩 더 크진 것 같았다.

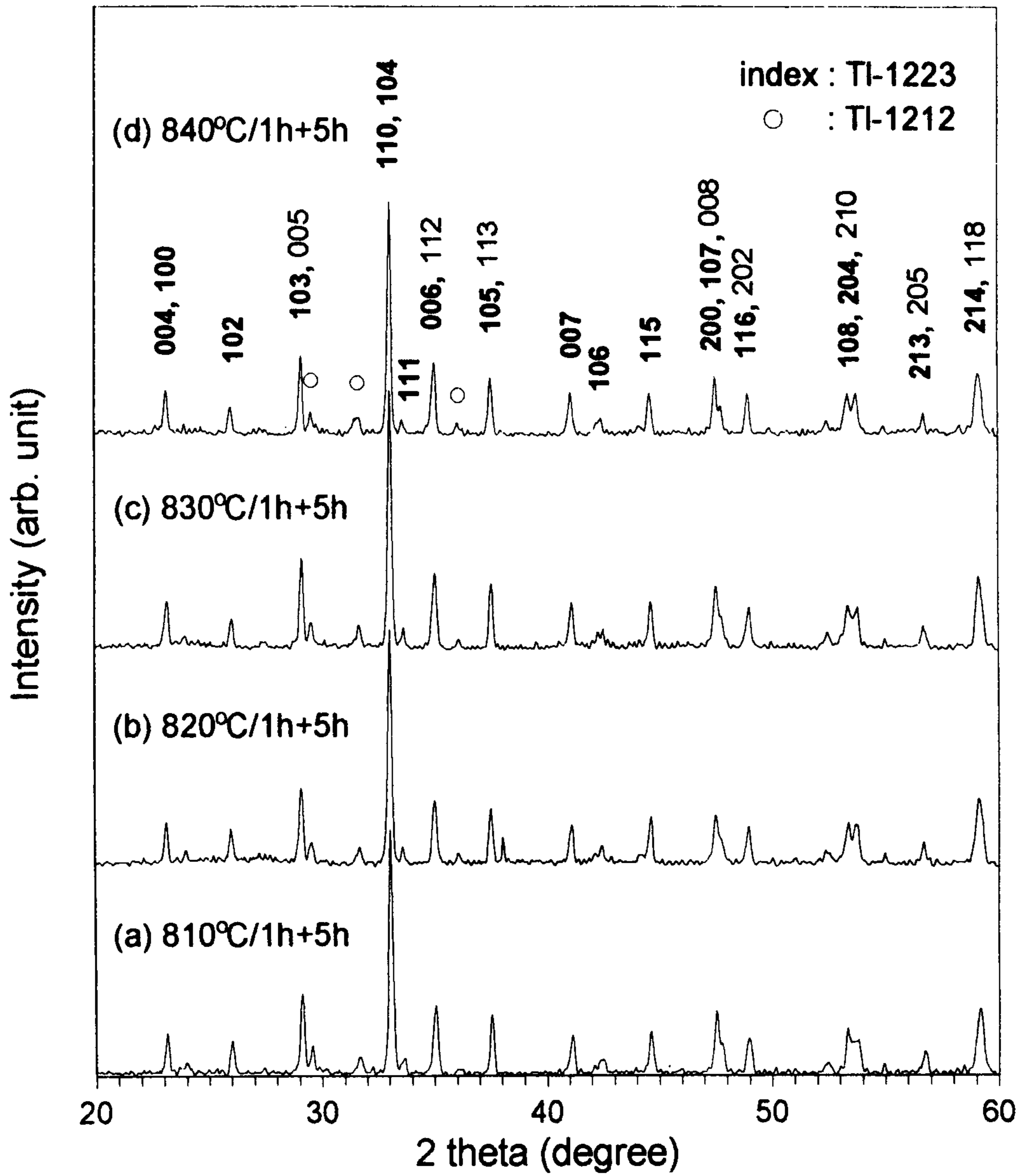


그림 6-1. $y=0$ 명목조성의 선재를 810~840°C (10°C 간격)의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화.

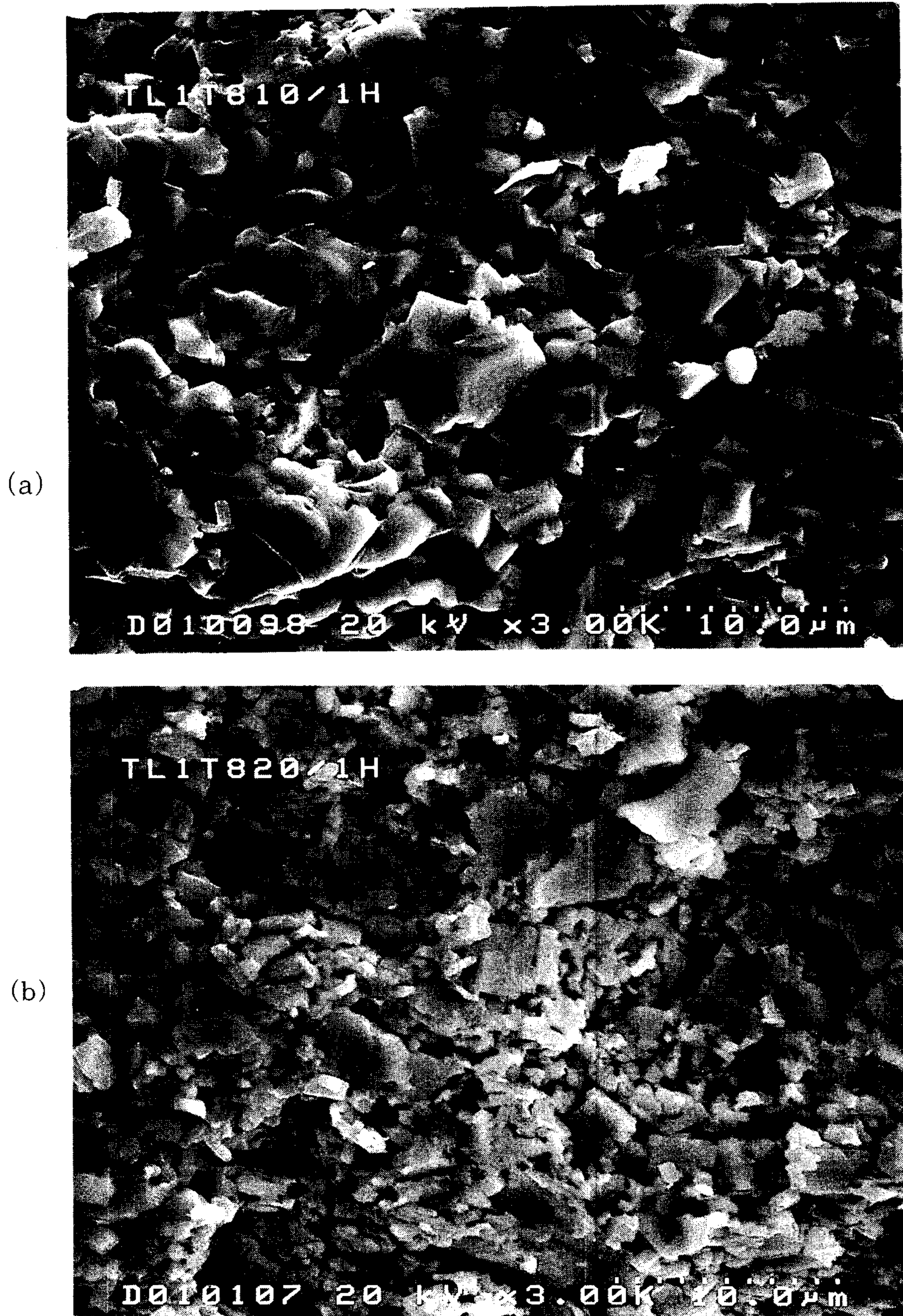
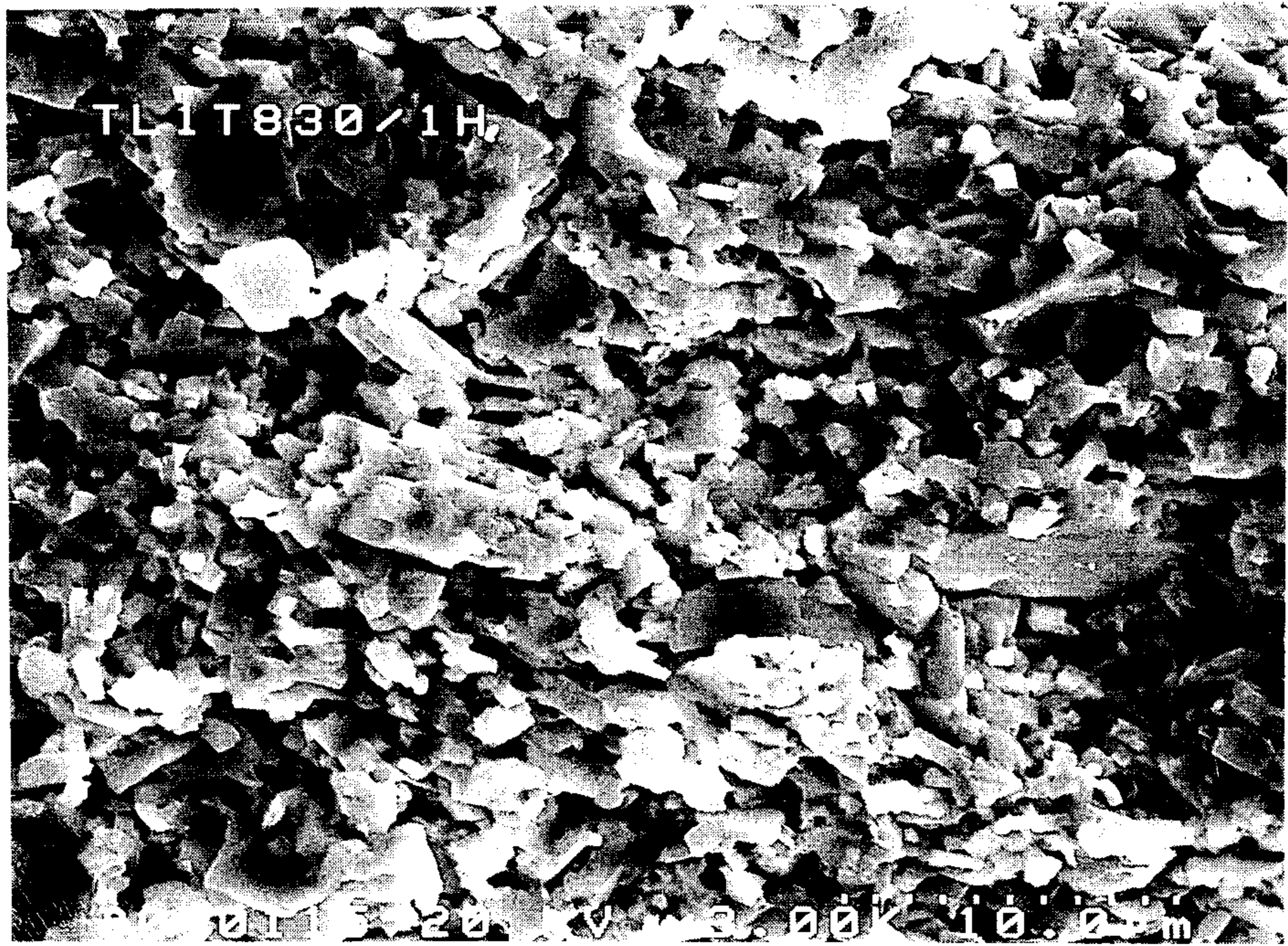


그림 6-2. $y=0$ 명목조성의 선재를 (a) 810과 (b) 820, (c) 830, (d) 840 °C에서 각각 1시간 열처리하여 제조한 선재의 코어 표면 SEM 사진.

(c)



(d)

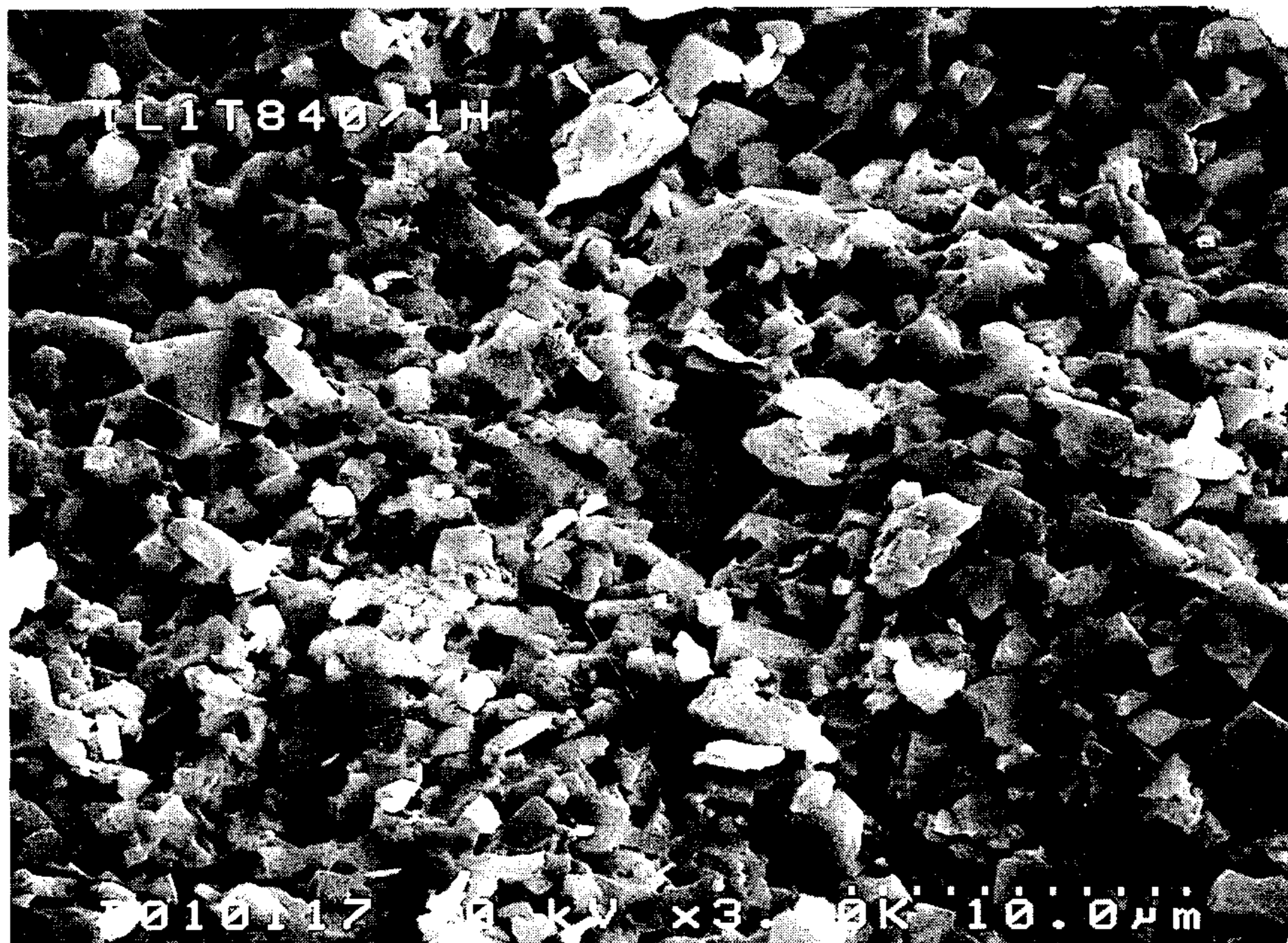


그림 6-2. 계속.

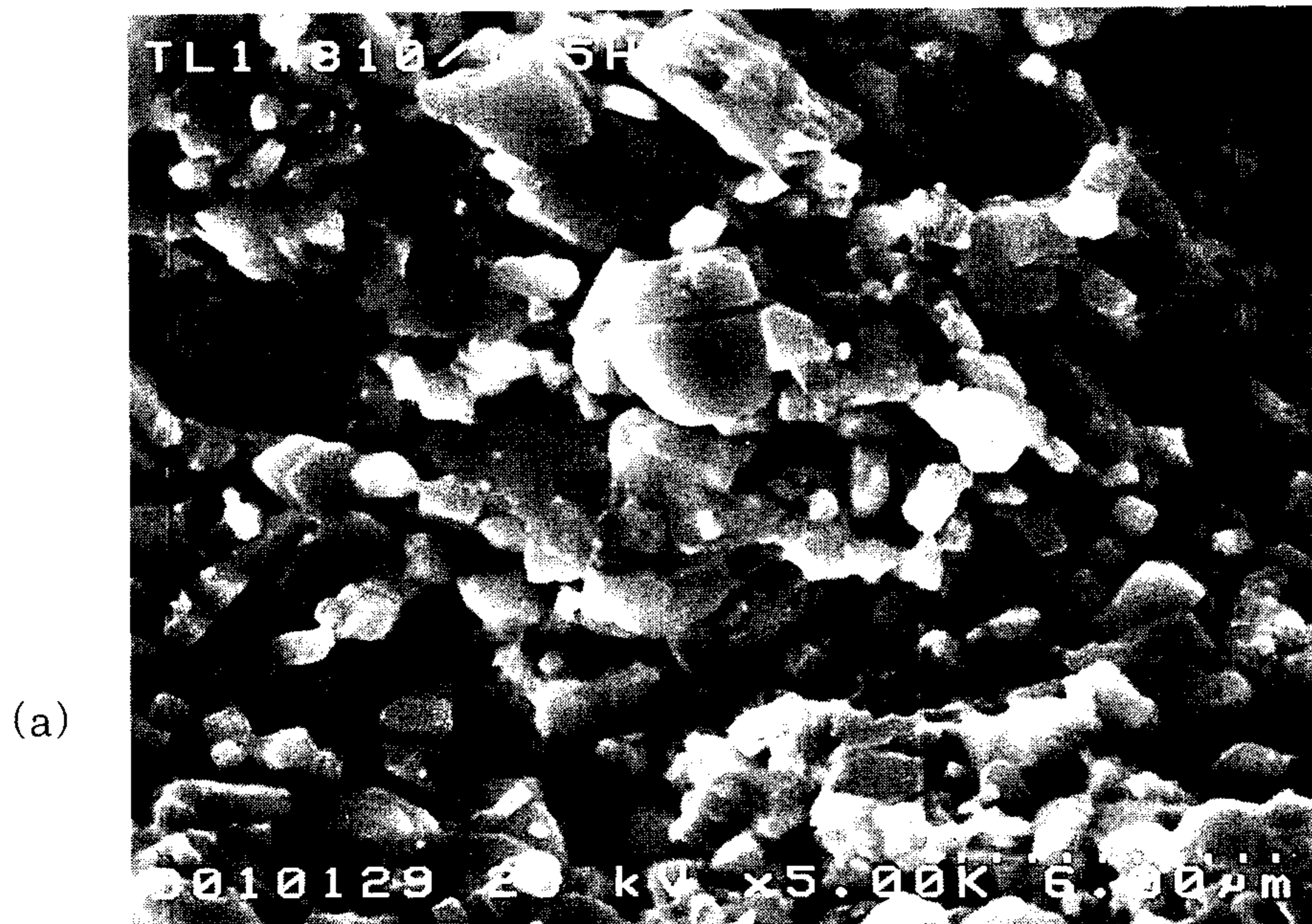
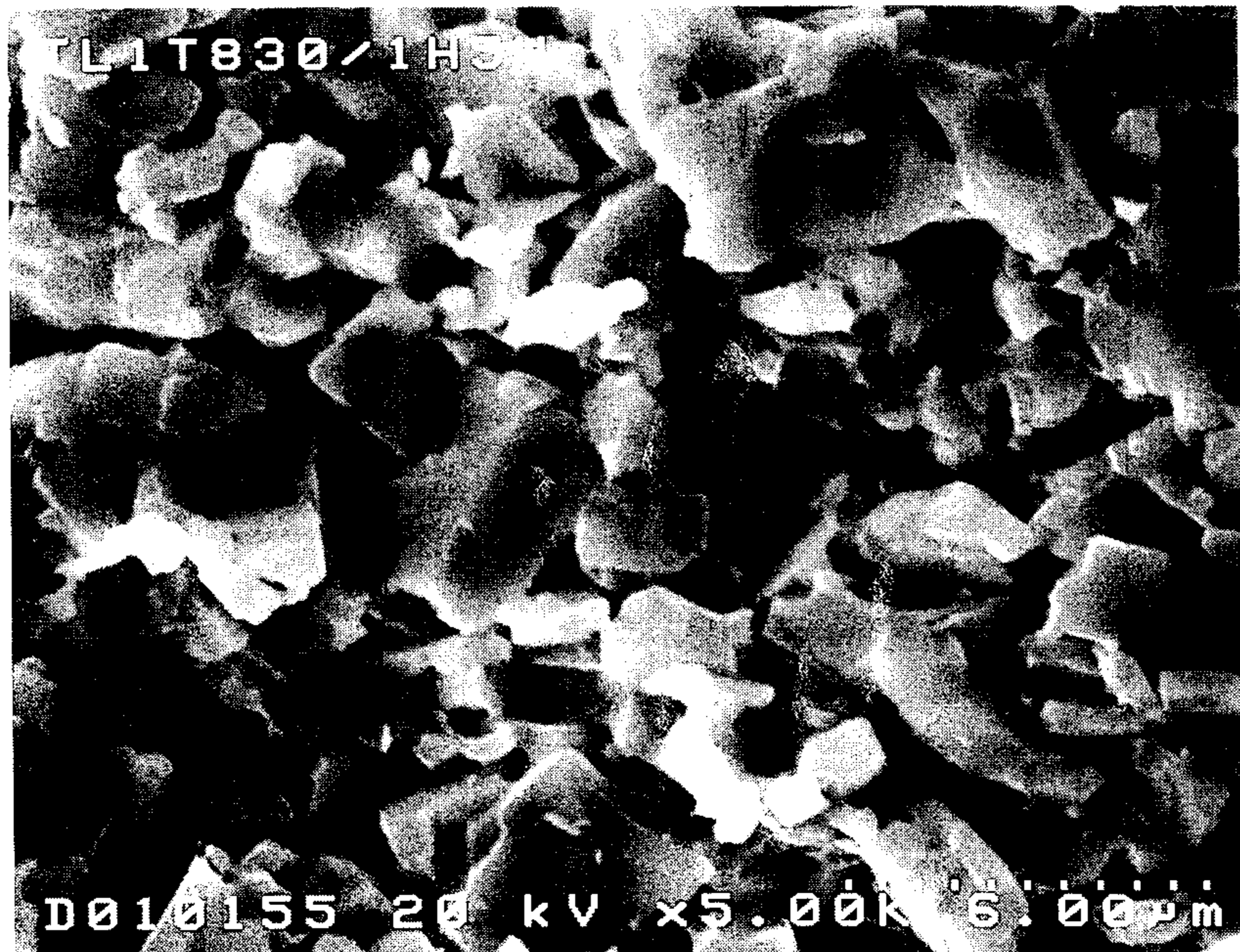


그림 6-3. $y=0$ 명목조성의 선재를 (a) 810과 (b) 820, (c) 830, (d) 840°C에서 각각 1시간 열처리한 다음 압연하여 같은 온도에서 다시 5시간 열처리하여 제조한 선재의 코어 표면 SEM 사진.

(c)



(d)

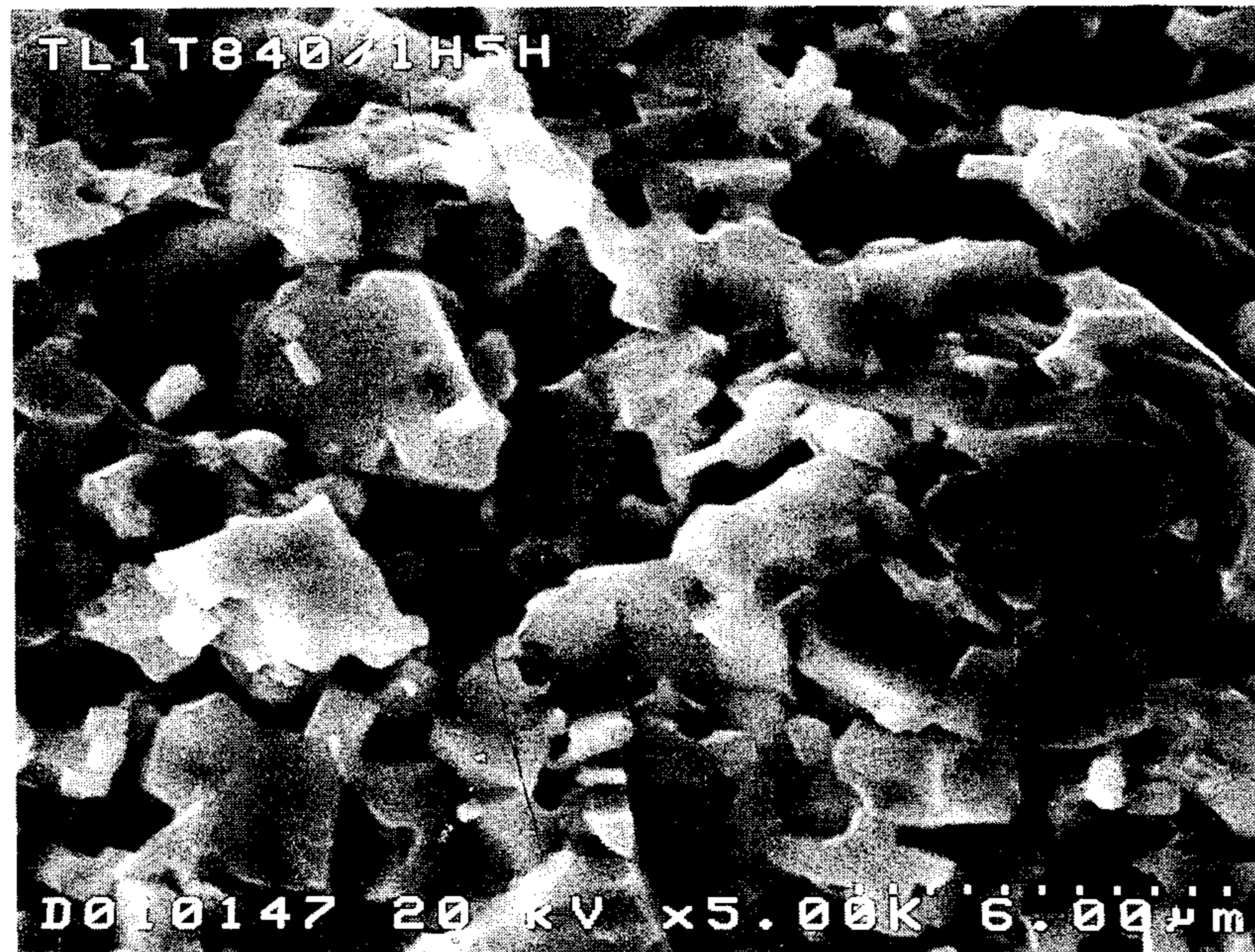


그림 6-3. 계속

830과 840 °C의 경우에는 2차 열처리 후 입자가 약간 크진 것 같았으나, 810과 820 °C의 경우에는 입자가 더 작아진 것 같아 1차 열처리 후의 압연공정을 통하여 잘게 부스진 입자들이 810과 820 °C에서의 2차 열처리동안에는 재결합을 통하여 성장하지 못하였음을 나타낸다.

표 6-1에서의 낮은 I_c 가 비교적 짧은 열처리 시간으로 부터 비롯될 수 있다는 추측하에 열처리 시간을 증가시켜 실험을 하였는데, 820 °C에서의 1시간 열처리 후 2차 열처리로서 열처리 시간을 20시간까지 연장한 결과 그 I_c 는 0.4 A로 약간 증가하였다. 또 다른 시도로 1차 열처리를 820 °C에서 10시간 행한 결과 2.25 A의 I_c 를 얻었으나 다시 2차 열처리로서 820 °C에서 10시간 더 열처리하였을 때는 그 I_c 가 오히려 0.1 A로 감소하였다. 그림 6-4는 이들 선재를 구성하고 있는 상들을 보여주는 XRD pattern인데, 그림 6-4 (a)는 $y=0$ 조성의 선재를 820 °C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 XRD pattern을, 그림 6-4 (b)는 820 °C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 20시간 열처리하였을 때의 XRD pattern을, 그림 6-4 (c)는 820 °C에서 10시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 10시간 열처리하였을 때의 XRD pattern을 각각 보여준다. 820 °C에서 한번 10시간 열처리한 후의 XRD pattern은 그림 6-4 (c)와 거의 같았다. 열처리온도와 횟수에 관계없이 주된 Tl-1223상이 약간의 Tl-1212상과 공존하고 있었는데, 열처리 후 압연하여 다시 열처리하여도 주목할 만한 변화가 관찰되지 않았다.

$y=0$ 조성의 선재에서의 열처리조건에 관계없이 나타난 매우 낮은 I_c 가 선재 제조공정의 열처리에 따른 고온에서의 휘발성이 강한 원소들의 휘발에 기인한 것이 아닌가 하여 ICP분석을 행한 결과, 900 °C에서의 열처리 전 각 원소의 화학양론비는 가장 휘발성이 낮은 Ba를 기준으로 할 경우 Tl : Pb : Bi : Sr : Ca : Cu = 0.5906 : 0.1961 : 0.1957 : 1.7598 : 0.2000 : 1.9300 : 2.9476 였으나 진공열처리 후에는 0.4627 : 0.1904 : 0.1978 : 1.7481 : 0.2000 : 2.9423 으로 변화하였으며, 820 °C에서의 10시간 동안의 열처리

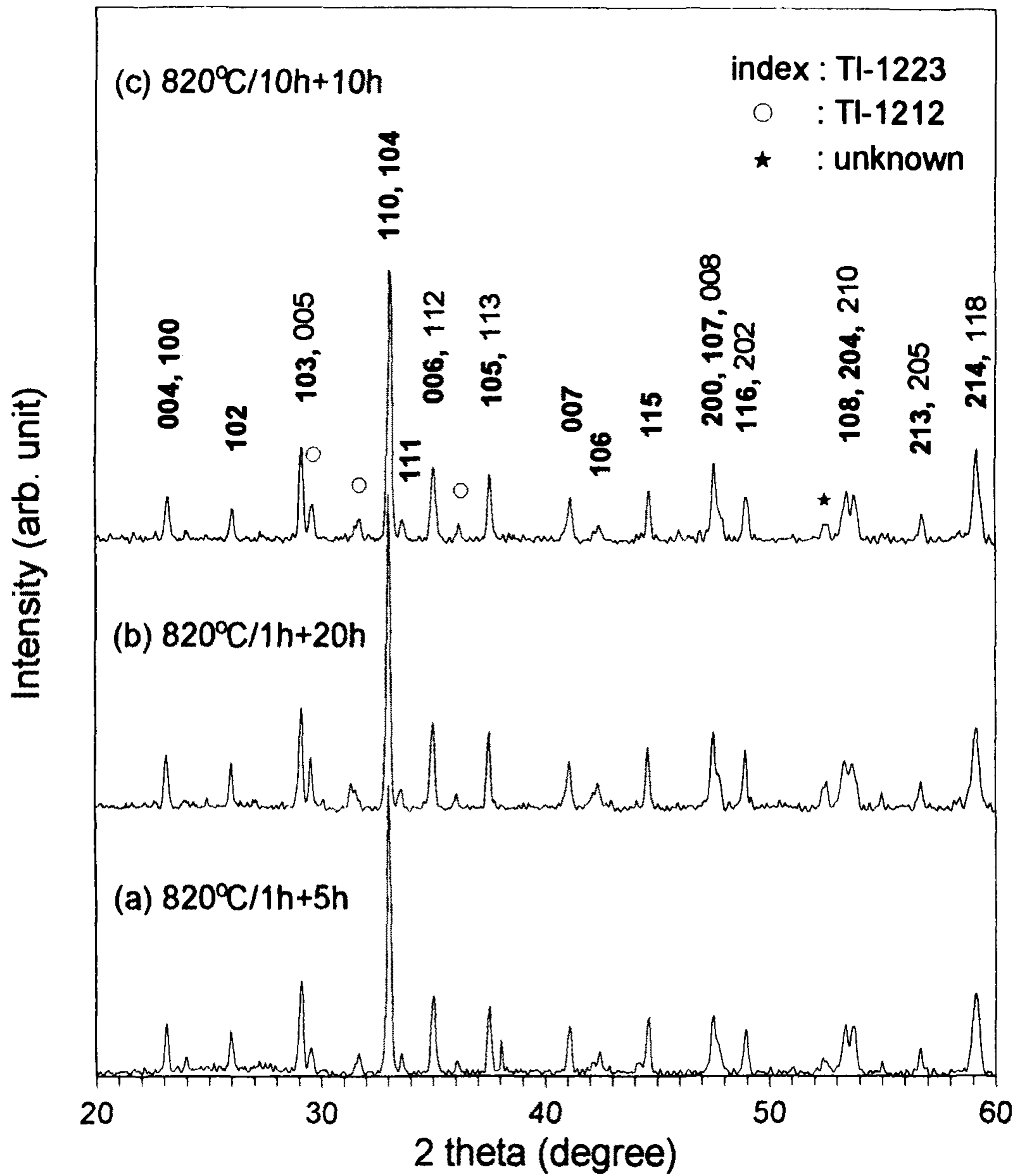


그림 6-4. 열처리 시간에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 820 °C에서 1시간 열처리 후 압연하여 같은 온도에서 5시간 열처리한 선재. (b) 820 °C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 20시간 열처리한 선재. (c) 820 °C에서 10시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 10시간 열처리한 선재

후에는 0.3250 : 0.1663 : 0.1620 : 1.8049 : 0.2000 : 3.1058 로 변한 것으로 나타나 상술한 선재의 제조공정을 통하여 상당히 많은 양의 TI을 과량으로 첨가하여야 할 것으로 사료되었다.

표 6-2는 $y=0.2$ 조성의 선재를 800~840 °C (10 °C 간격)의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연한 다음, 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때 각 열처리 후의 J_c 를 보여준다. 각 온도에서 1시간 열처리 하였을 때의 I_c 는 $y=0$ 조성의 선재에서의 I_c 보다 낮게 나타났지만 5시간의 2차 열처리 후의 I_c 는 더 높게 나타났다. 그림 6-5는 가장 높은 I_c 를 나타낸 840 °C에서의 1시간 열처리 후 압연한 다음 같은 온도에서 5시간 열처리한 시편의 SEM 사진인데, $y=0$ 조성의



그림 6-5. 가장 높은 I_c 를 나타낸, 840 °C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하여 제조한 선재시편 코어단면의 SEM 사진.

선재에서의 Tl-1223상 입자의 크기보다는 작은 입자들로 구성되어 있지만 입자간의 연결성은 더 나은 것으로 나타나 본 연구에서의 I_c 는 초전도상 입자의 크기보다는 입자간의 연결성에 더욱 의존하는 것 같다. 즉 precursor 분말 제조 시 $y=0.2$ 조성의 선재를 위해서는 고온에서 30분간 열처리한 것에 비교하여 $y=0$ 조성의 경우에는 1시간 열처리하여, 후자의 경우 더욱 많은 액상을 소비하여 선재 제조를 위한 열처리시 입자간 결합을 위한 액상을 더 작게 공급하였기 때문으로 생각된다.

본 연구에서 얻은 비교적 낮은 J_c 는 다음과 같은 이유에 기인하는 것으로 생각된다. 첫째, Ag-tube에 충전하기 전 2차에 걸친 열처리로 인하여 Tl_2O 의 증발이 과도하게 일어나 선재 core의 화학조성이 Tl-1223의 양론비에 크게 벗어났기 때문으로 사료되고, 둘째 Richardson 등이 사용한 열처리 시간보다 훨씬 짧은 열처리 시간을 사용했지만, 본 연구에서도 Ag-tube에 충전하기 전의 2차에 걸친 열처리 공정 동안 Tl-1223상의 성장을 위하여 많은 Ca,Cu-rich 액상을 소비해 버림에 따라, 기계적 가공 후 기계적 가공공정으로 인하여 잘게 부서진 Tl-1223상 입자간의 결합을 위하여 참여할 액상을 충분히 공급하지 못하였을 것으로 사료된다. 셋째, 산화물 core의 기계적 변형은 피복물질의 강도에

표 6-2. $y=0.2$ 조성의 선재를 800 ~ 840 °C의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 열처리 온도에 따른 I_c 의 변화.

열처리 온도	800 °C	810 °C	820 °C	830 °C	840 °C
1차 열처리 후의 I_c	0.00 A	0.10 A	0.05 A	0.10 A	0.15 A
2차 열처리 후의 I_c	0.32 A	0.50 A	0.70 A	0.81 A	2.00 A

의존하는데, 강도가 높으면 core가 보다 균일하게 변형되지만 강도가 매우 낮을 때는 피복물질의 변형이 커져 전체적으로 선재가 불균일하게 가공되는 특성을 가지는데, 본 실험에서는 압연공정 중간에 가공경화를 풀어주기 위하여 500 ~ 600 °C에서 일정시간 열처리한 것이 Ag의 강도를 심각히 저하시켜 결과적으로 산화물 core에서의 심각한 sausaging 효과를 낳아 선재의 단면이 매우 불균일해져 I_c 측정시의 유효 통전단면이 많이 감소하였기 때문으로 사료된다.

제 6-3 절 In-situ 반응법을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

6-3-1. 서 론

본 연구에서는 제 6-2 절의 일정시간 열처리하여 많은 양의 Tl-1223상을 함유한 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구의 단점들 - Tl의 휘발에 의한 조성의 화학양론비로 부터의 벗어남과, 기계적 가공공정으로 인하여 잘게 부스러진 Tl-1223상 입자간의 결합을 위하여 소모될 액상을 충분히 공급하지 못할 정도로 반응시킨 precursor 분말, 기계적 가공시의 중간 열처리 사용에 따른 초전도 core 단면의 불균일성 - 의 결점을 보완하여 보다 높은 J_c 를 갖는 선재를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 첫째 제조 공정 중의 Tl 휘발을 보상하기 위하여 ICP 연구결과를 바탕으로 0.1 mol의 Tl_2O_3 를 과량으로 첨가한 명목조성을 사용하고, 둘째 전혀 Tl-1223상이 존재하지 않는 precursor 분말을 사용하고, 셋째 기계적 가공 중에 가공경화를 풀어주기 위한 열처리를 하지 않았으며 단지 선재가 0.45 ~ 0.5 mm의 두께로 압연되었을때 선재의 열처리시 Tl_2O 의 고온에서의 비교적 높은 기상압력

(vapor pressure)에 의한 Ag피복의 bloating 현상을 막기 위하여 800 ~ 840 °C에서 20 ~ 30분간 열처리 하였다. 또한 상술한 보완책과 아울러 탄소의 오염을 줄임으로써 J_c 향상을 도모할 목적으로 휘발성이 강한 원소들과 같이 섞어서 열처리한 후 행하였으나 그 귀추를 알 수 없었던 고온에서의 진공 열처리의 효과를 알기 위하여, Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물의 제조시에만 탄산물을 사용하였으므로 휘발성이 강한 원소들과 섞기 전에 각 명목조성의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물 분말의 일부를 진공열처리하여 진공열처리하지 않은 분말과 비교하고자 하였다.

상술한 바에 따라 4종류 (조성 2종류, 진공열처리 유무)의 tape 선재로 가공한 열·기계적 처리공정을 사용하여 선재를 제조한 후 명목조성과 열처리 공정에 따른 상관계 및 미세조직과 J_c 의 변화를 연구하여 비교하고자 하였다.

6-3-2. 실험

본 연구를 위하여 사용한 명목조성은 앞 연구에서의 명목조성보다 0.1 mol의 Tl_2O_3 가 과량으로 첨가된 조성인 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 였다. 먼저 휘발성이 높은 원소를 제외한 원소들의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 제조하기 위하여 $SrCO_3$ (Aldrich, 99.9%)와 $BaCO_3$ (Aldrich, 99.9%), $CaCO_3$ (Aldrich, 99.9%), CuO (Aldrich, 99.9%) 분말들을 $Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_x$ 의 화학양론비에 따라 칭량하여 plastic jar에 ziconia ball 과 함께 넣어 24시간 동안 혼합한 다음 920 °C의 공기 분위기에서 24시간 열처리한 다음 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후 같은 온도에서 24시간 더 열처리 한 다음 재분쇄하여 미분말의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 얻었다. 이 화합물 bulk를 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후 일부는 800 °C의 진공상태 ($1 \sim 1.5 \times 10^{-4}$ Tor)에서 3시간 동안 열처리하고, 일부는 진공열처리

하지 않았다. 이 진공 열처리하거나 하지 않은 분말들을 분쇄한 후 500 mesh의 sieve를 사용하여 26 μm 보다 작은 입도의 분말로 만들었다. 이 분말들을 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2)의 화학양론비에 맞추어 Tl_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 와 혼합하여, 외경 8 mm, 내경 5.4 mm, 길이 250 mm의 Ag-tube에 충전한 다음 10%의 지름감소율을 사용하여 인발하여 외경 1.31 mm의 선재로 가공한 후 다시 10%의 두께감소율을 사용하여 압연하여 0.450 ~ 0.500 mm 두께의 긴 tape로 가공하였다. 이때의 인발시 각 인발 후에 인발의 방향을 바꾸어 인발하여 선재 내부의 밀도가 다른 선재에 비하여 상당히 적음 것으로 사료되었다. 이 tape를 1 m씩 잘라 각각 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분, 또는 820 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분, 840 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 유지한 후 공기중에서 급냉시켰다. 각 온도에서 급냉된 tape를 5%의 두께감소율로 압연하여 0.120 mm 근방의 두께로 가공한 다음 이 tape들의 열·기계적 처리공정에 따른 특성 변화를 연구하기 위하여 길이 5 ~ 6 cm의 조각들로 자랐다. 이 tape 조각들을 810와 820, 830, 840 $^{\circ}\text{C}$ 의 공기분위기에서 7시간 동안 열처리한 후 두께 0.105 ~ 0.1 mm 이하로 압연하여 다시 같은 온도에서 7시간 동안 열처리 하였다. 또한 위 tape들을 820와 830 $^{\circ}\text{C}$ 의 공기분위기에서 1시간, 3시간, 5시간씩 각각 열처리한 후 두께 0.105 ~ 0.1 mm 이하로 압연하여 다시 820~840 $^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 동안 열처리 하였다.

진공열처리에 의한 화학조성비의 변화를 알기 위하여 진공열처리 전후의 시료에서 ICP 분석을 하였으며, 상술한 열·기계적 처리공정을 사용하여 제조한 tape 선재의 상관계 및 J_c , 미세조직을 조사하기 위하여 XRD 분석 및 dc 4전자 측정, SEM 분석을 각각 행하였다.

6-3-3. 결과 및 논의

precursor분말 제조시 진공열처리를 했음에도 불구하고 몇몇 시편에서 bloating 현상이 나타났다.

표 6-3은 $y=0$ 성의 선재를 800 °C에서 30분간 또는 820 혹은 840 °C에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 810 ~ 840 °C (10 °C 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때 열처리 온도에 따른 I_c 의 변화를 보여주고, 표 6-4는 $y=0.2$ 조성의 선재를 800 °C에서 30분간 또는 820 혹은 840 °C에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 820 ~ 850 °C (10 °C 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리하였을 때, 열처리 온도에 따른 I_c 의 변화를 보여준다. 전체적으로 I_c 가 높게 나타나지는 않았지만, 대체로 $y=0.2$ 의 조성에서 보다 높은 I_c 를 얻을 수 있었다.

표 6-3. $y=0$ 조성의 선재를 800 °C에서 30분간 또는 820 °C 혹은 840 °C에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 810 ~ 840 °C의 온도구간에서 7시간 열처리하였을 때의 열처리 온도에 따른 I_c 의 변화.

열처리 온도	810 °C	820 °C	830 °C	840 °C
800 °C/30분	0.00 A	1.30 A	1.10 A	0.97 A
820 °C/20분	0.00 A	1.82 A	0.99 A	1.05 A
840 °C/20분	0.09 A	2.41 A	0.97 A	1.00 A

표 6-4. $y=0.2$ 조성의 선재를 800 °C에서 30분간 또는 820 혹은 840 °C에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 820 ~ 850 °C의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때 열처리 온도에 따른 I_c 의 변화.

열처리 온도	820 °C	830 °C	840 °C	850 °C
800 °C/30분	1.20 A	2.25 A	1.46 A	1.13 A
820 °C/20분	1.90 A	1.56 A	1.40 A	1.04 A
840 °C/20분	1.00 A	1.96 A	1.38 A	1.10 A

그림 6-6은 $y=0$ 조성의 선재를 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $810\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때, 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화를 보여주고, 그림 6-7은 $y=0.2$ 조성의 선재를 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $820\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때, 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화를 보여준다. 제 6-2 절에서는 Tl-1223상을 많이 함유한 precursor 분말을 사용한 관계로 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화가 거의 관측되지 않았으나, 이단계 반응법을 사용한 본 실험에서는 열처리 온도에 따른 존재상의 변화가 뚜렷이 나타났다. $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 열처리 온도를 사용하였을 때는 Tl-1212상이 주상으로 나타났지만, $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 Tl-1223상이 주된 상으로 나타났다.

그림 6-8은 $y=0$ 조성의 선재를 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $820\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여주고, 그림 6-9는 $y=0$ 조성의 선재를 $830\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $830\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재 시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여준다. 또한 그림 6-10은 $y=0.2$ 조성의 선재를 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $820\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따라 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여주고, 그림 6-11은 $y=0.2$ 조성의 선재를 $830\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $830\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여준다. Ca의 조성과 관계없이 판상 모양의 Tl-1223상 입자가 뚜렷이 나타났고, 열처리 온도가 증가함에 따라

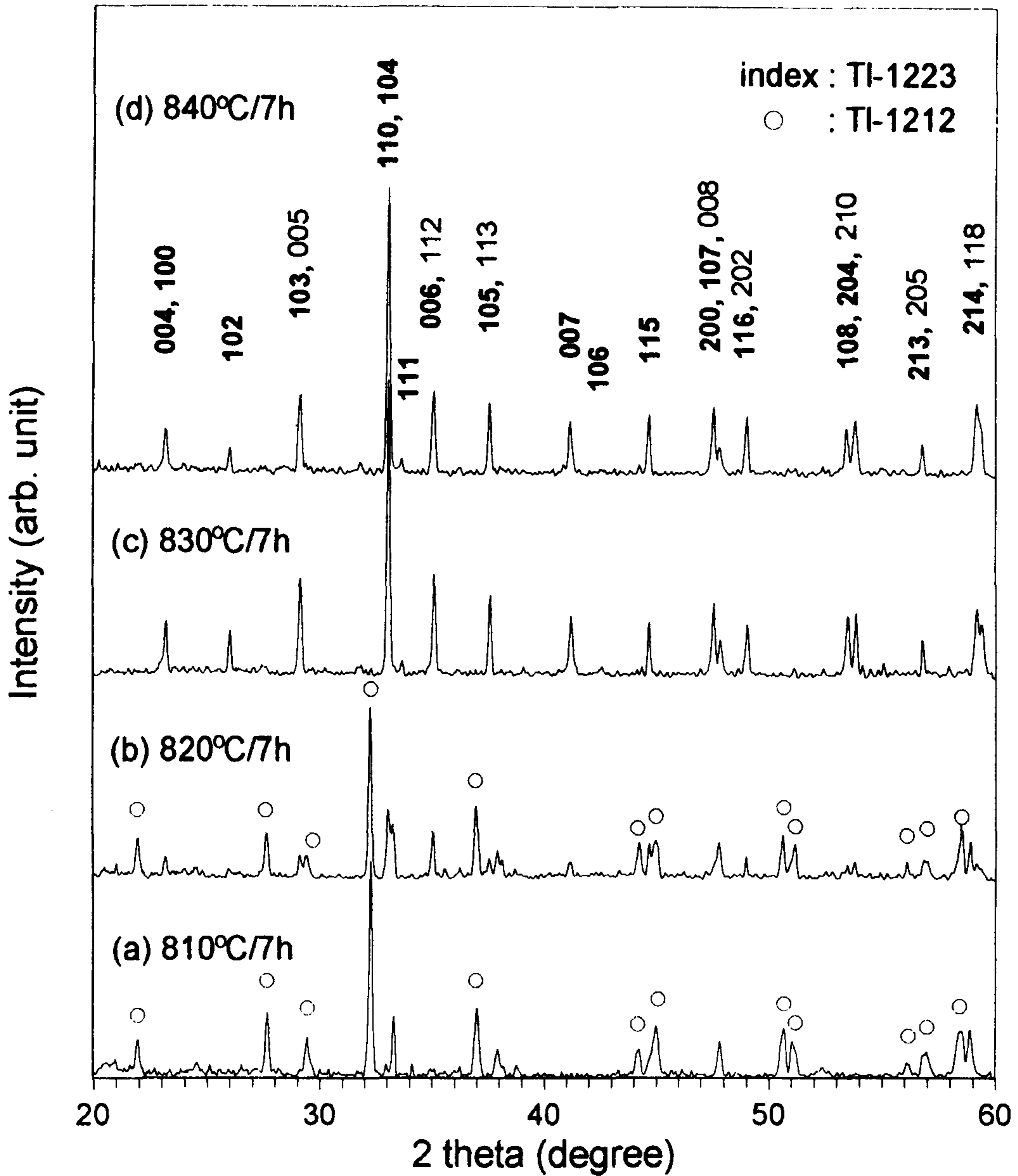


그림 6-6. $y=0$ 조성의 선재를 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 810 ~ 840 °C (10 °C 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리하였을 때, 열처리온도에 따른 XRD pattern의 변화.

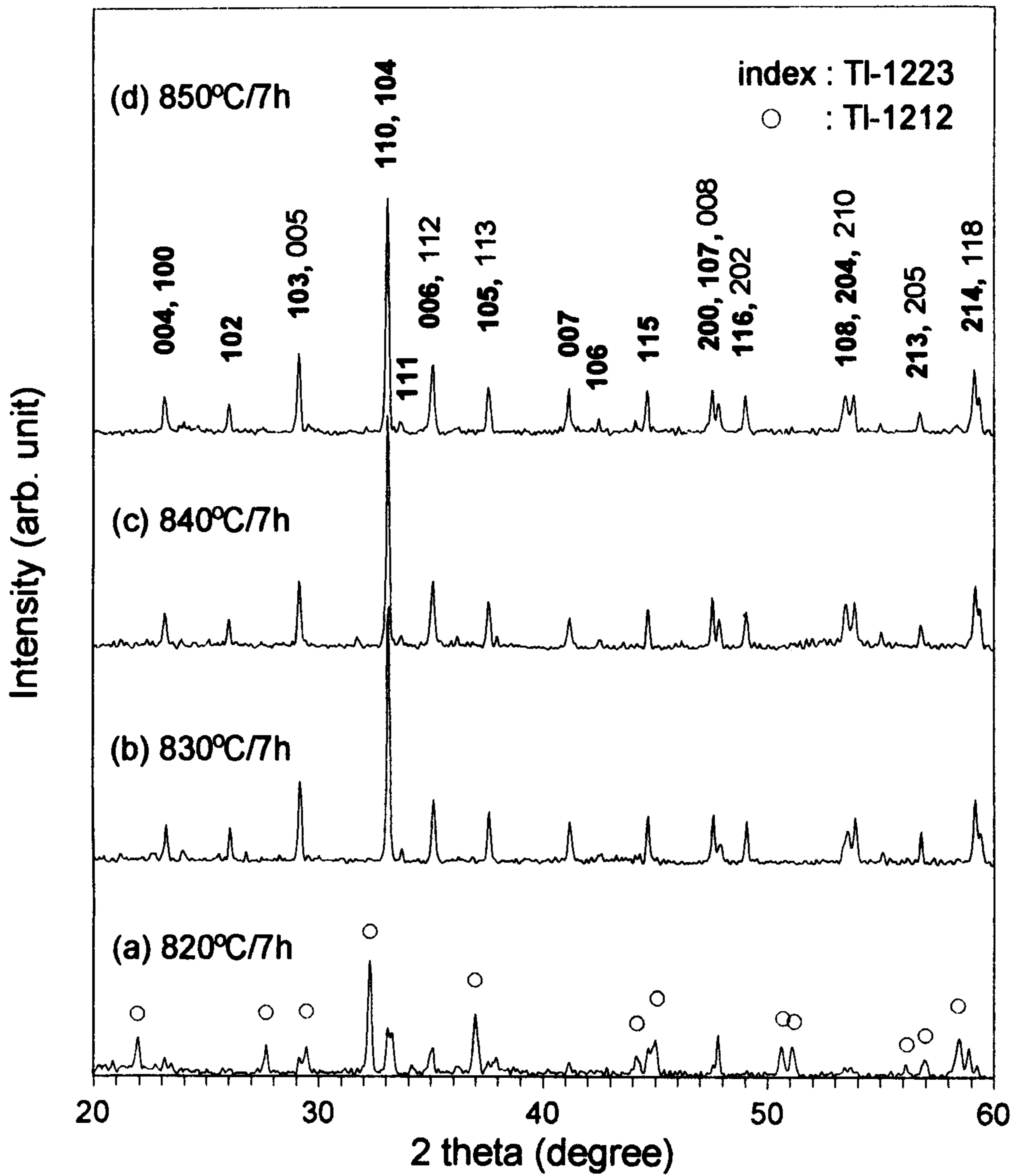
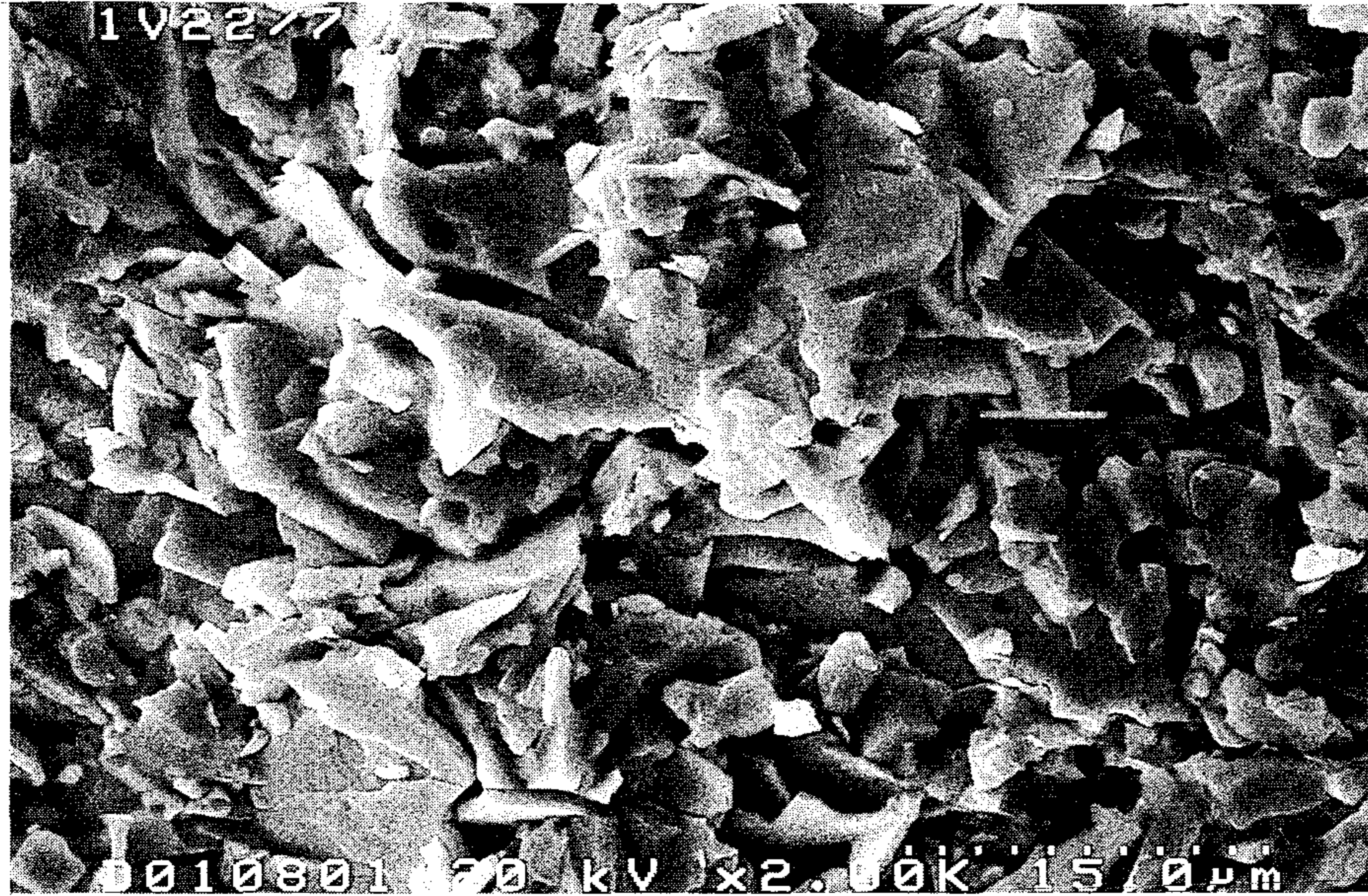


그림 6-7. $y=0.2$ 조성의 선재를 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820 ~ 850 °C (10 °C 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때, 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화.



(a) 820 °C/20min + 820 °C/7h



(b) 820 °C/20min + 830 °C/7h

그림 6-8. $y=0$ 조성의 선재를 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820 ~ 840 °C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어 표면의 SEM 사진



그림 6-8. 계속 (c) 820 °C/20 min + 840 °C/7 h

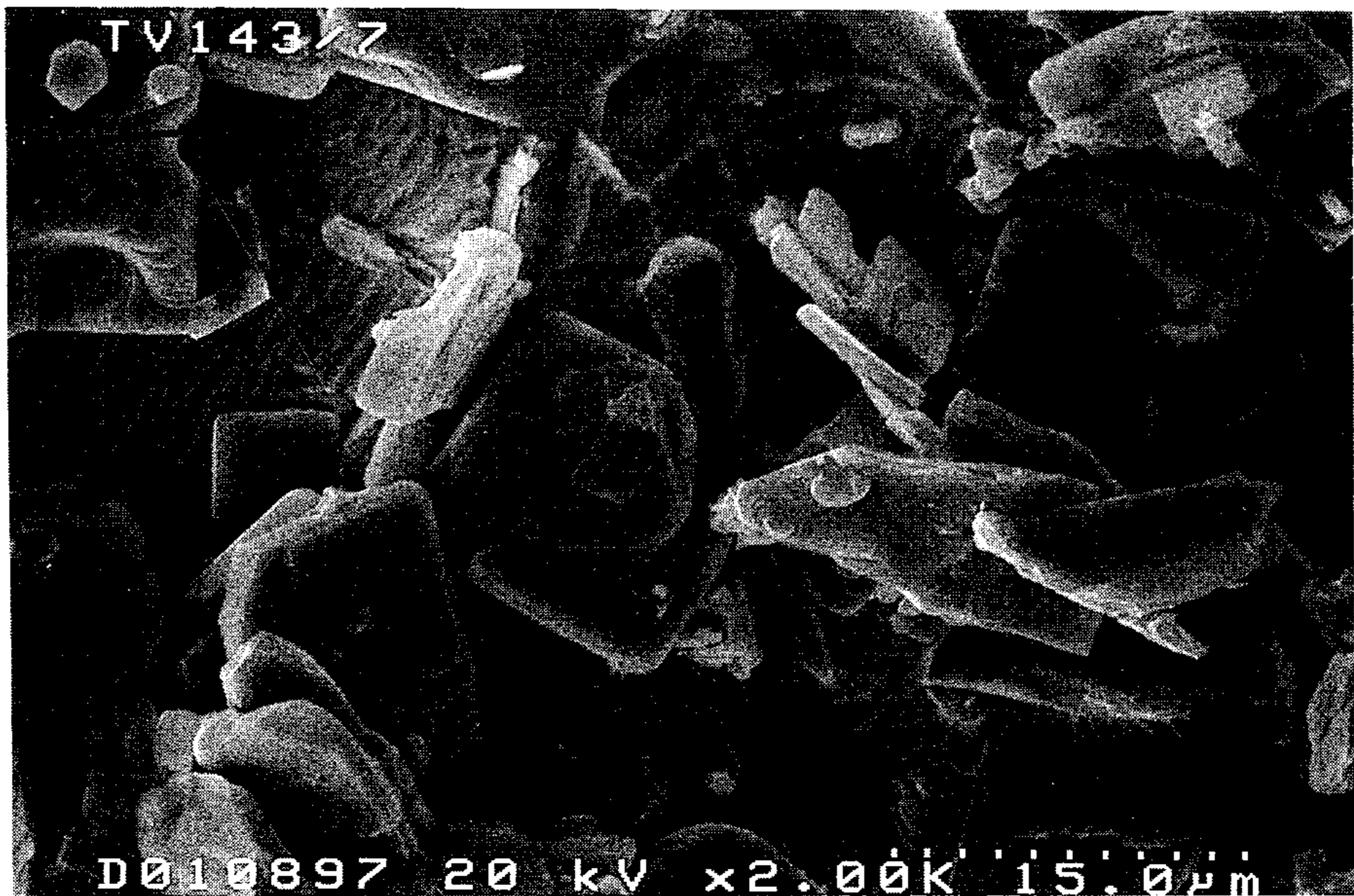


(a) 830 °C/20 min + 830 °C/7 h

그림 6-9. $y=0$ 조성의 선재를 830 ~ 840 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830 ~ 840 °C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재코어 표면의 SEM 사진



(b) 830 °C/20 min + 840 °C/7 h

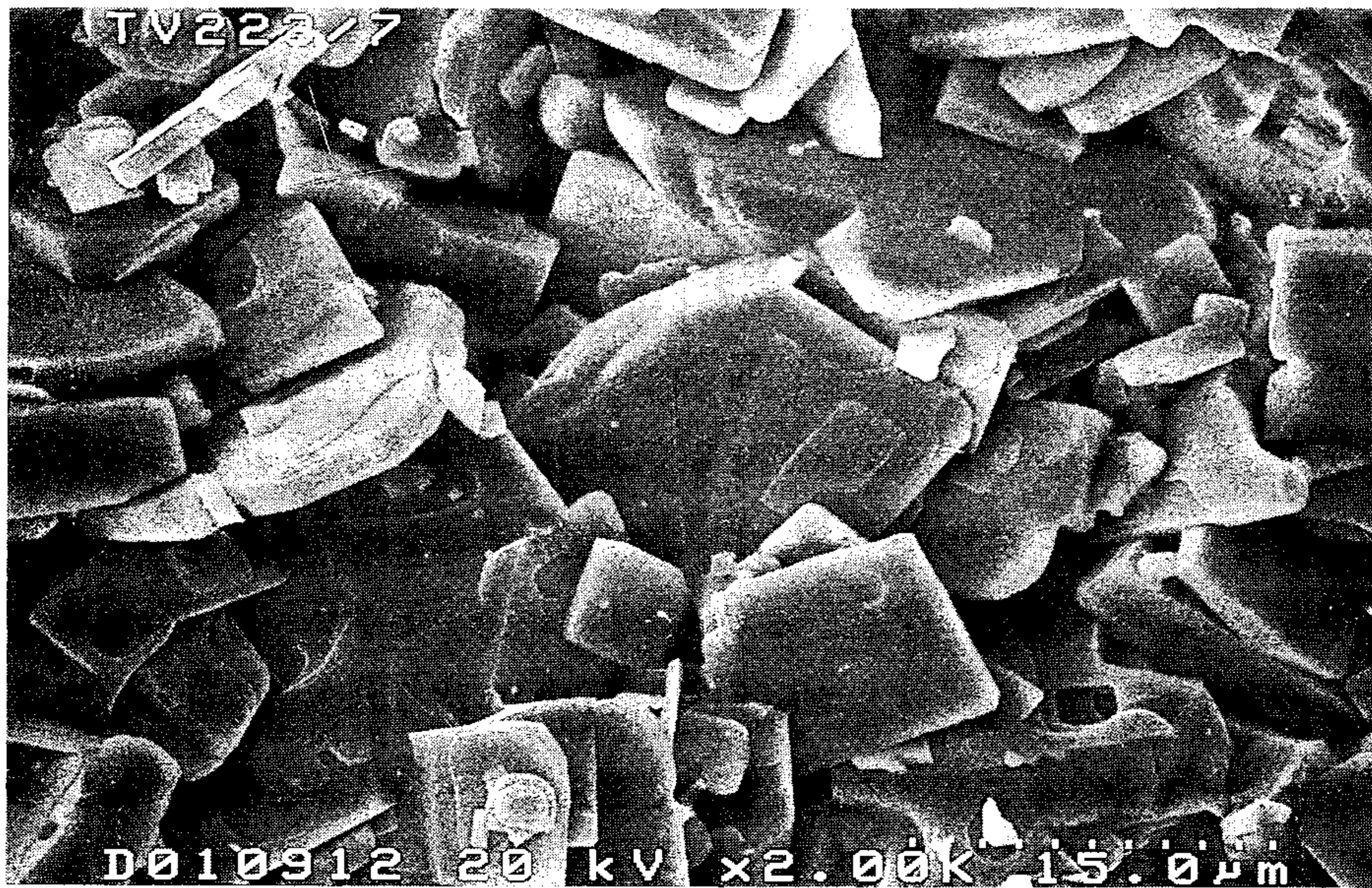


(c) 840°C /20 min + 830 °C/7 h

그림 6-9. 계속

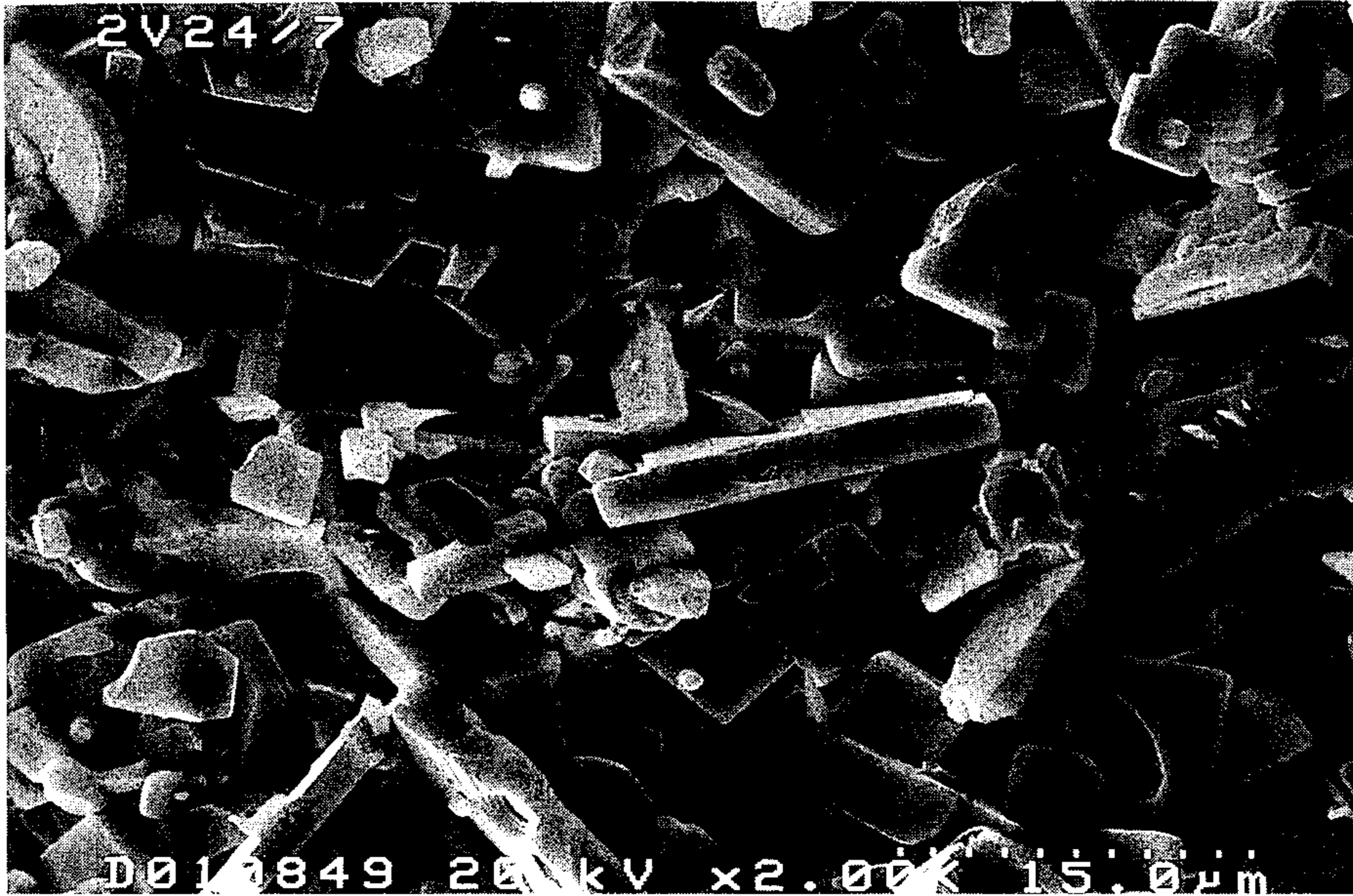


(a) 820 °C/20 min + 820 °C/7 h



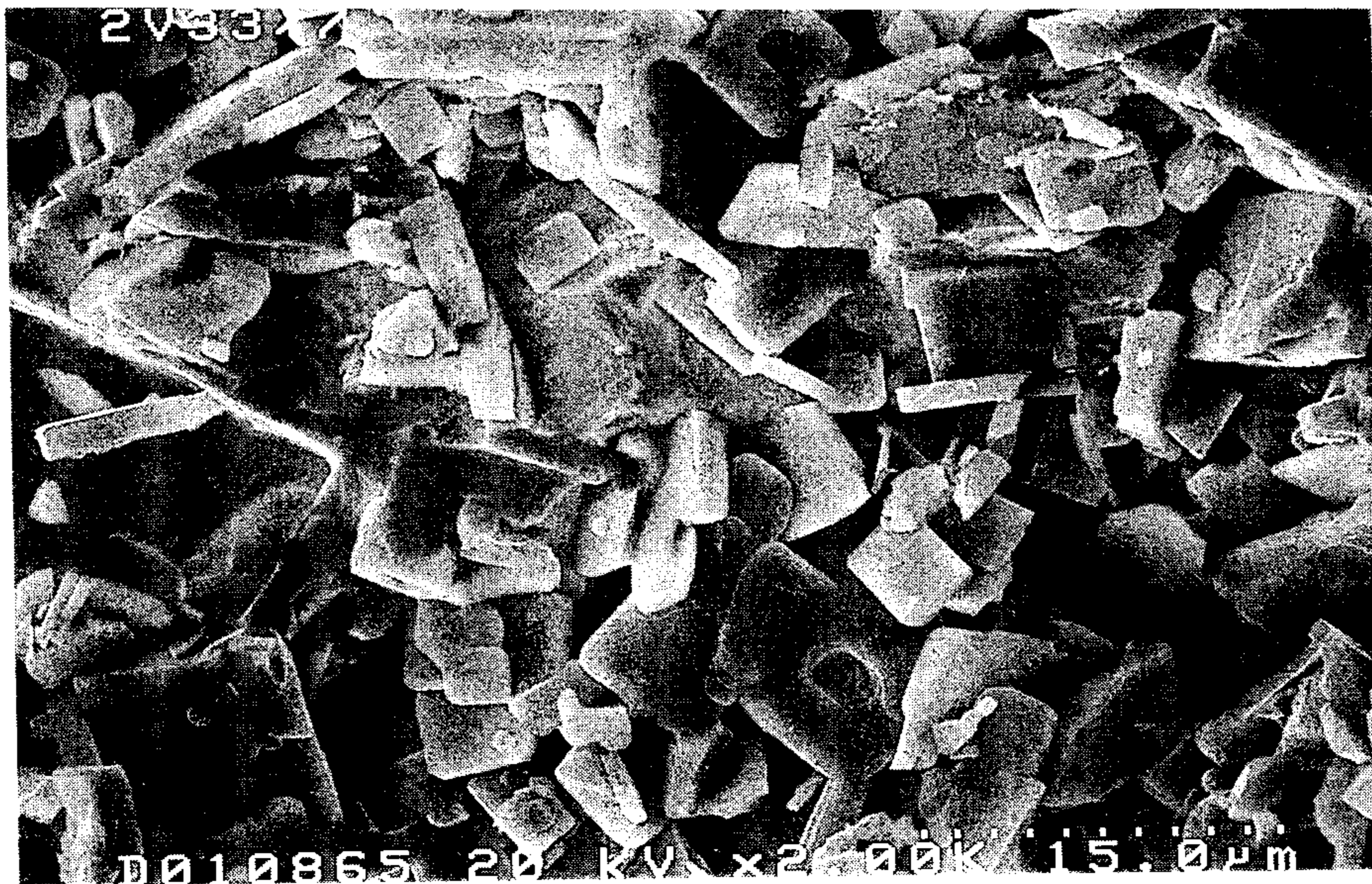
(b) 820 °C/20 min + 830 °C/7 h

그림 6-10. $y=0.2$ 조성의 선재를 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820 ~ 840 °C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어 표면의 SEM 사진.



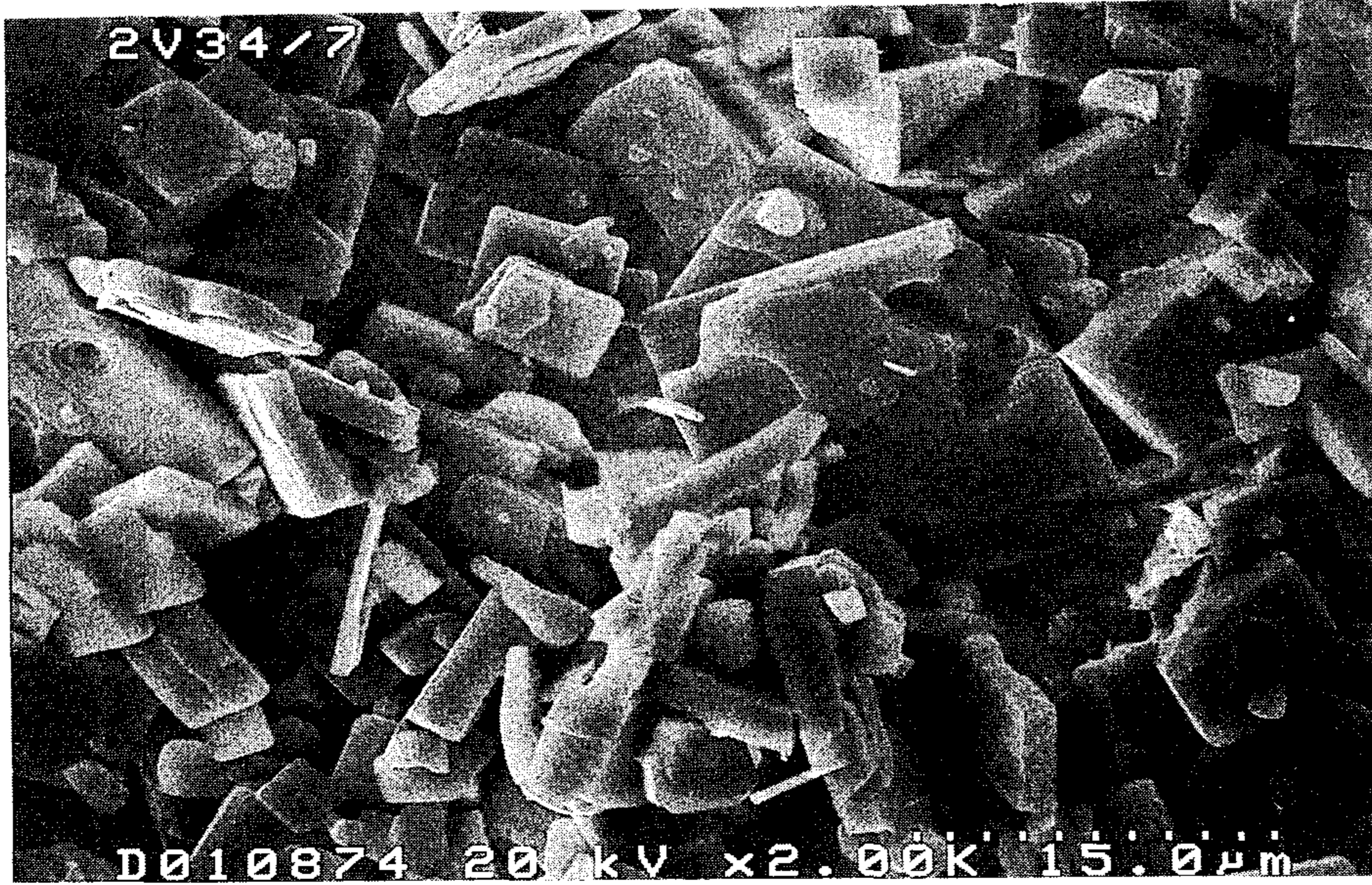
(c) 820 °C/20 min + 840 °C/7 h

그림 6-10. 계속



(a) 830 °C/20 min + 830 °C/7 h

그림 6-11. $y=0.2$ 조성의 선재를 830 ~ 840 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830 ~ 840 °C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어 표면의 SEM 사진.



(b) 830 °C/20 min + 840 °C/7 h



(c) 840 °C/20 min + 830 °C/7 h

그림 6-11. 계속

입자가 더욱 커졌으며, 이 입자의 크기는 이 온도구간에서는 2차 열처리 온도보다는 1차 열처리 온도에 더욱 민감한 것 같았다.

표 6-5와 6-6은 $y=0$ 와 $y=0.2$ 조성의 선재들을 각각 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820 ~ 840 °C에서 7시간 열처리한 다음 다시 압연하고 830 ~ 840 °C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열·기계적 처리공정이 진행됨에 따른 I_c 의 변화를 보여준다. 전체적으로 $y=0$ 조성의 선재들에서 보다 $y=0.2$ 조성의 선재들에서 더 높은 I_c 가 얻어졌다.

표 6-5. $y=0$ 조성의 선재들을 각각 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820 ~ 840 °C에서 7시간 열처리한 다음 다시 압연하여 830 ~ 840 °C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편들의 열·기계적처리공정의 조건에 따른 I_c 의 변화.

열 처리 조건	77 K와 0 T에서의 I_c (A)
820°C /7 h + R + 830 °C/7 h	3.30
820 °C/7 h + R + 840 °C/7 h	3.19
830 °C/7 h + R + 830 °C/7 h	3.40
840 °C/7 h + R + 840 °C/7 h	3.50

그림 6-12는 $y=0.2$ 조성의 선재를 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830과 840 °C에서 7시간 열처리한 다음 압연하고 다시 같은 온도에서 7시간 열처리 하였을때의 열·기계적 처리공정이 진행됨에 따른 XRD pattern의 변화를 보여준다. 1차 열처리 후에 비하여 2차 열처리 후에는 (001) peak 특히 (006) peak가 현저히 발달하였음을 보여주어, 현저하지는 않지만 열·기계적 처리공정을 한번 반복함으로써 Tl-1223상 입자들이 약간 더 방향적으로 배열되었음을 알 수 있었다.

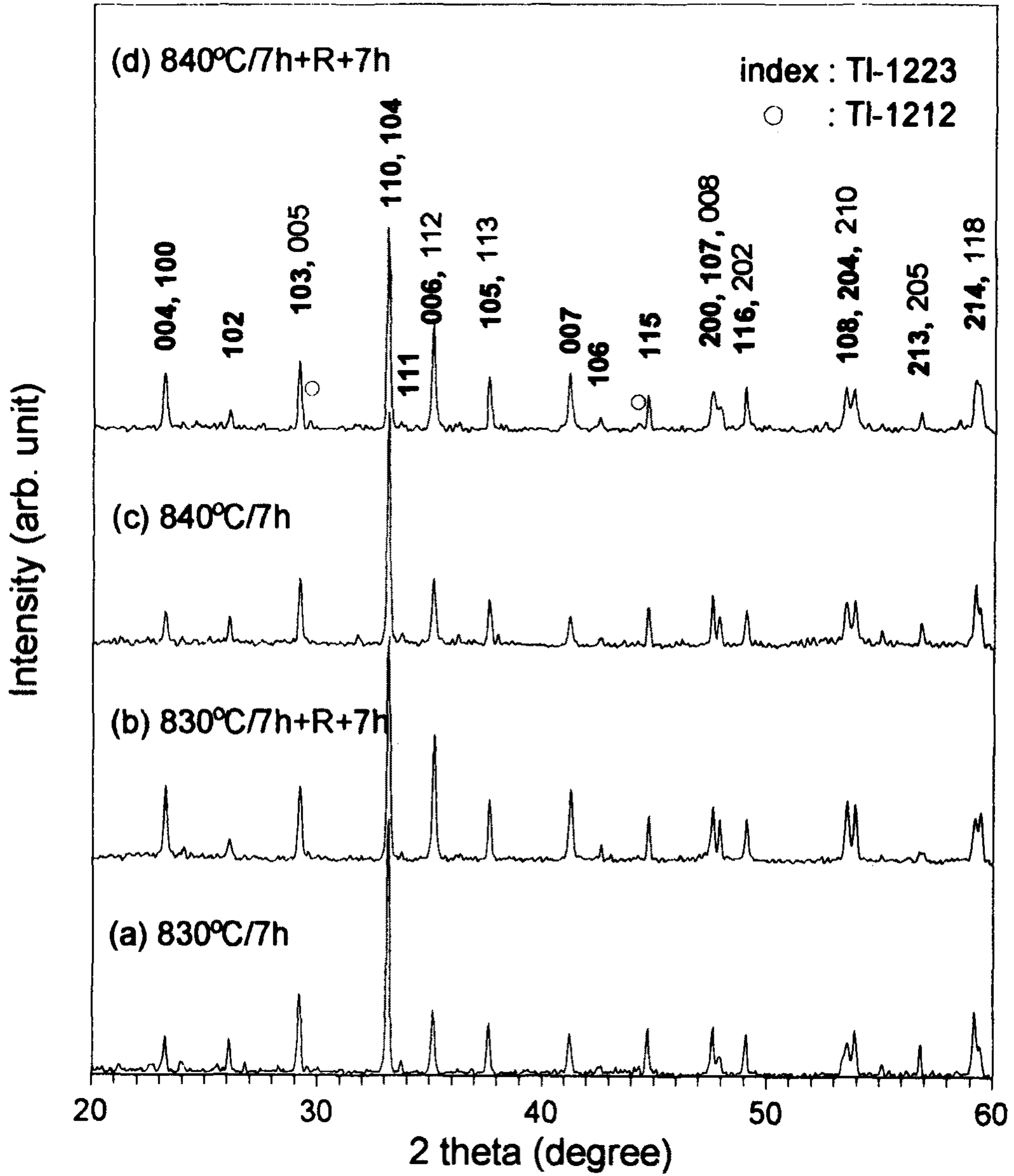


그림 6-12. $y=0.2$ 조성의 선재를 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830 과 840 °C에서 7시간 열처리한 다음 압연하여 다시 같은 온도에서 7시간 열처리하였을 때, 열·기계적 처리공정이 진행됨에 따른 XRD pattern의 변화.

표 6-6. $y=0.2$ 조성의 선재들을 각각 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리한 다음 다시 압연하고 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편들의 열·기계적처리공정의 조건에 따른 I_c 의 변화.

열 처리 조건	77 K와 0 T에서의 I_c (A)
$820\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h} + \text{R} + 830\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h}$	3.81
$820\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h} + \text{R} + 840\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h}$	4.52
$830\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h} + \text{R} + 830\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h}$	4.19
$840\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h} + \text{R} + 840\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ h}$	3.57

표 6-7과 표 6-8은 $y=0$ 와 $y=0.2$ 조성의 선재들을 각각 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 또는 30분간 열처리한 후 압연하여 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 일정시간 열처리한 다음 다시 압연하고 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 다시 일정시간 열처리하여 제조한 선재시편들의 열처리 온도 및 시간에 따른 I_c 의 변화를 보여준다. 대체로 $y=0.2$ 조성을 사용한 선재에서 보다 높은 I_c 가 관측되었는데, 이는 Ca가 과량 첨가됨으로써 Ca의 운반이 보다 용이해짐으로써 초전도상의 분율이 증가되었기 때문으로 사료된다. 그리고 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 열처리한 시편에서의 매우 낮은 I_c 는 아직 Tl-1223상이 충분히 성장하지 않은 관계로 사료된다. 본 장의 연구에서 얻은 최고의 I_c 는 77 K와 0 T에서 5.28 A 였다.

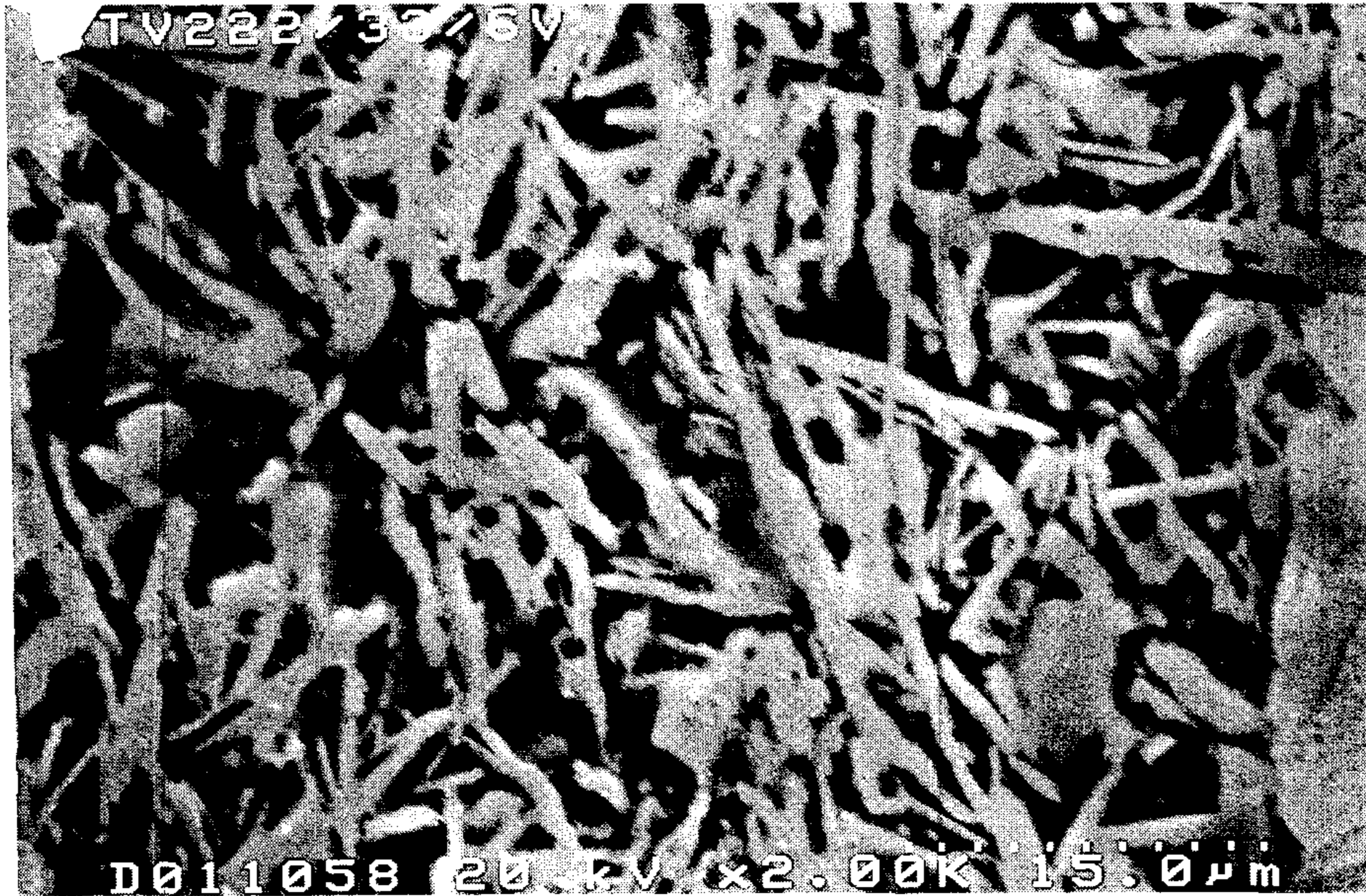
그림 6-13은 선재의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는데, 짧은 시간 동안의 1차 열처리의 온도에 관계없이 2차 열처리 온도가 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하 일 경우에는 그림 6-13 (a)와 (b), (c)에서 보여주는 바와 같이 침상으로 보이는 조직이 발달하는 반면, $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 그림 6-13 (d)와 (e), (f)에서 보여주는 바와 같이 모자이크 조직을 나타내었다. 이는 전술한 XRD data에서

표 6-7. $y=0$ 조성 선재들의 1차 및 2차, 3차 열처리 온도와 시간에 따른 I_c 의 변화.

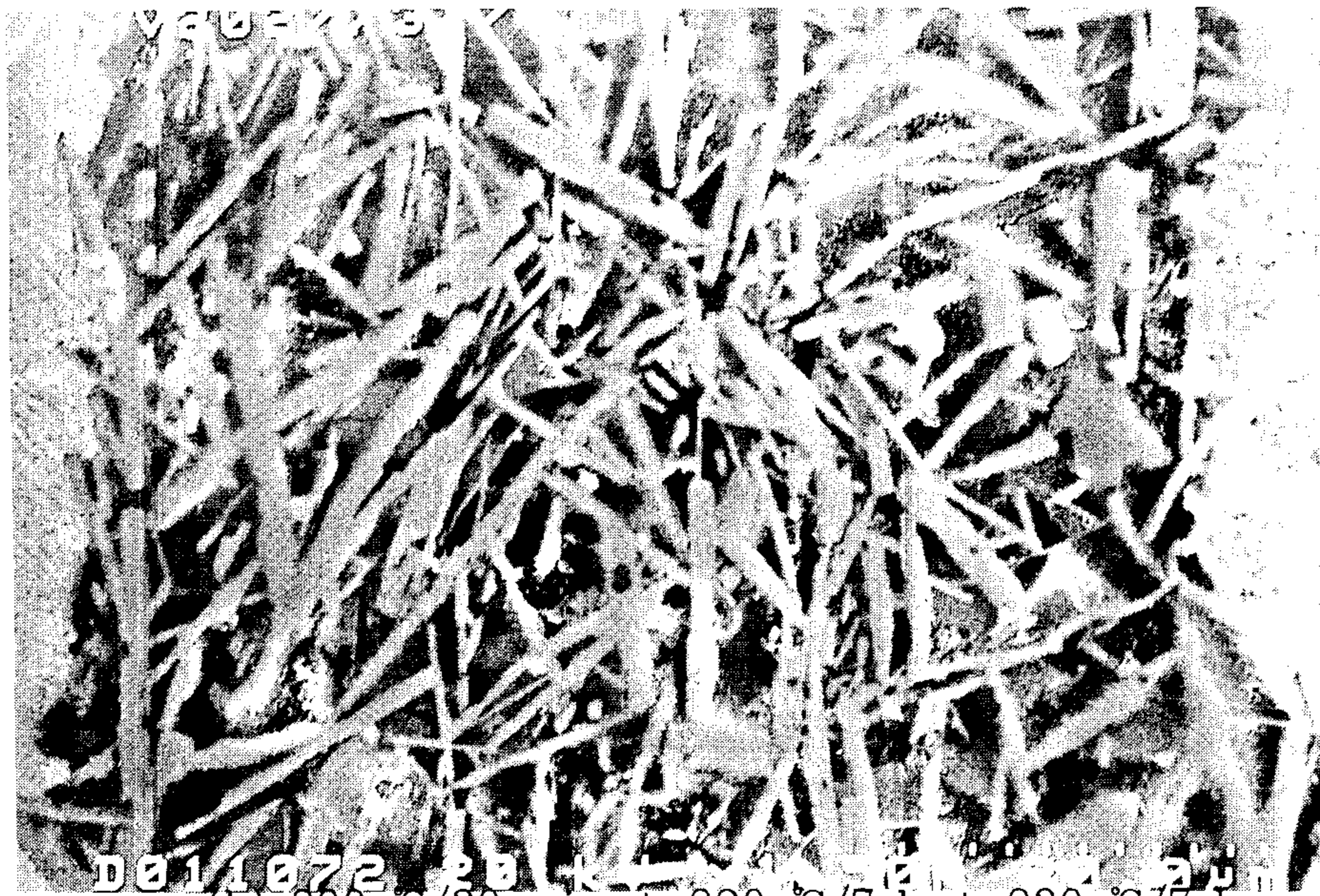
조성	1차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	2차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	3차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	77 K와 0 T에서의 I_c (A)
$y=0$	800/30	820/2	830/7	0.81
		830/1	830/7	0.84
	820/20	820/2	830/7	0.78
		820/5	830/7	2.45
			830/10	2.90
			840/7	3.30
		820/7	830/7	3.30
			840/7	3.19
		830/1	830/7	0.92
		830/3	830/7	3.40
		830/7	830/10	4.30
			830/15	2.05 (?)
		840/7	840/7	3.69
		830/20	820/7	830/10
	830/15			3.70
	830/3		830/7	3.50
			840/7	1.70
	830/5		830/15	4.13
	830/7		830/7	4.43
			830/10	1.00
			830/15	0.9 (?)
	840/7	840/7	1.9	
	840/20	820/2	830/7	0.83
		830/1	830/7	0.84

표 6-8. $y=0.2$ 조성 선재들의 1차 및 2차, 3차 열처리 온도와 시간에 따른 I_c 의 변화.

조 성	1차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	2차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	3차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	77 K와 0 T에서의 I_c (A)	
$y=0.2$	800/30	820/3	820/5	0.08	
			830/7	2.26	
		820/7	820/7	4.42	
		830/7	830/7	3.77	
	820/20	820/3	820/1	830/6	2.23
			820/3	820/5	0.06
				830/6	5.28
			830/7	2.25	
		820/5	830/7	830/7	3.71
				830/10	4.75
			840/7	4.60	
		820/7	830/7	3.10, 3.81	
				840/7	4.52
		830/3	830/7	1.67	
		830/7	830/7	4.19	
				830/10	5.15
		840/7	840/7	830/15	5.15
				3.57	
	830/20	820/7	830/10	3.20	
			830/15	3.80	
		830/3	830/7	4.38	
			840/7	3.37	
		830/5	830/15	3.85	
		830/7	830/7	1.09	
			830/10	2.55	
	830/15	4.05			
	840/7	840/7	3.3		
	840/20	820/3	820/5	0.30	
			830/7	2.00	
		820/7	830/7	3.31	
830/7		830/7	4.14		

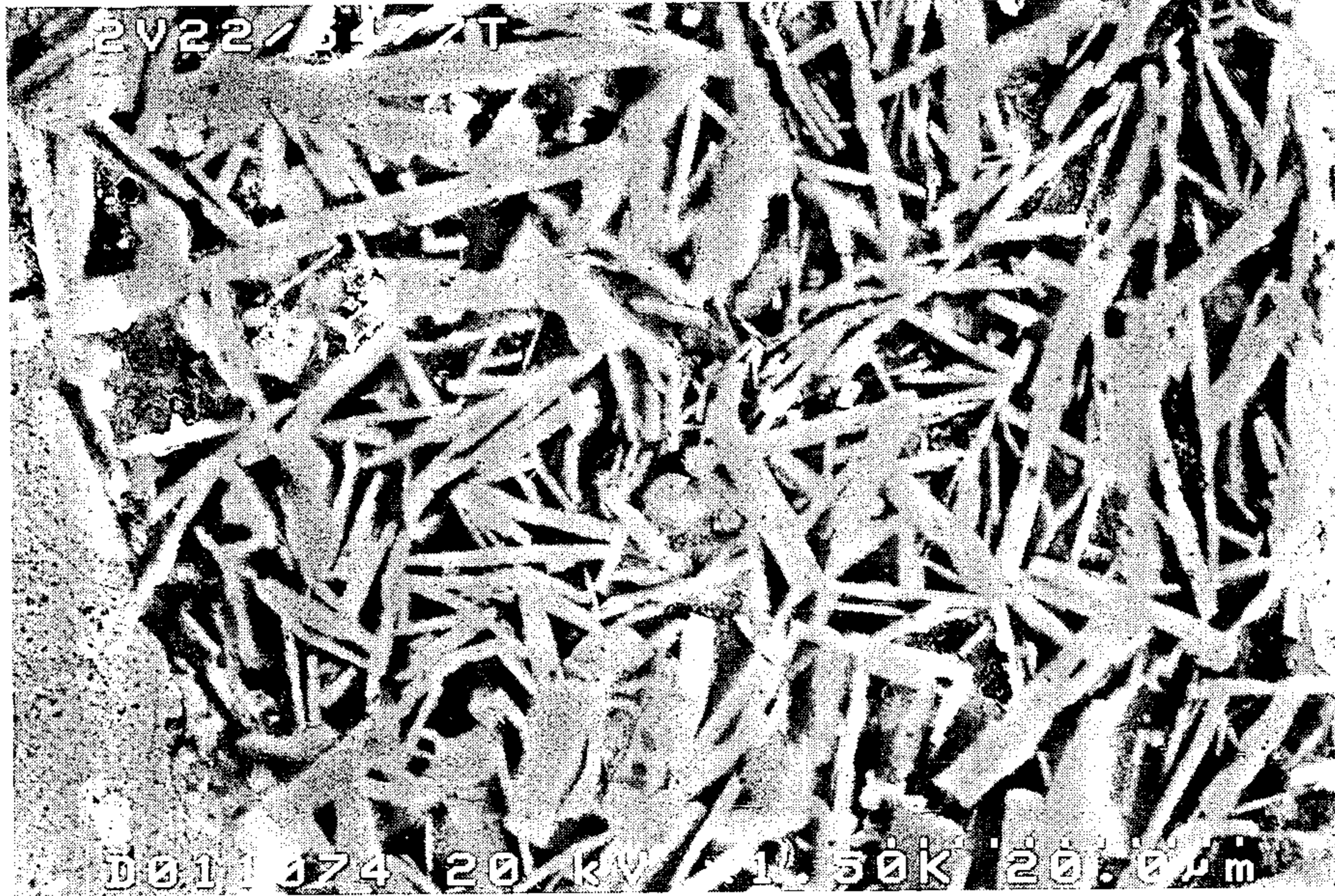


(a) 820 °C/20 min + 820 °C/3 h + 830 °C/6 h

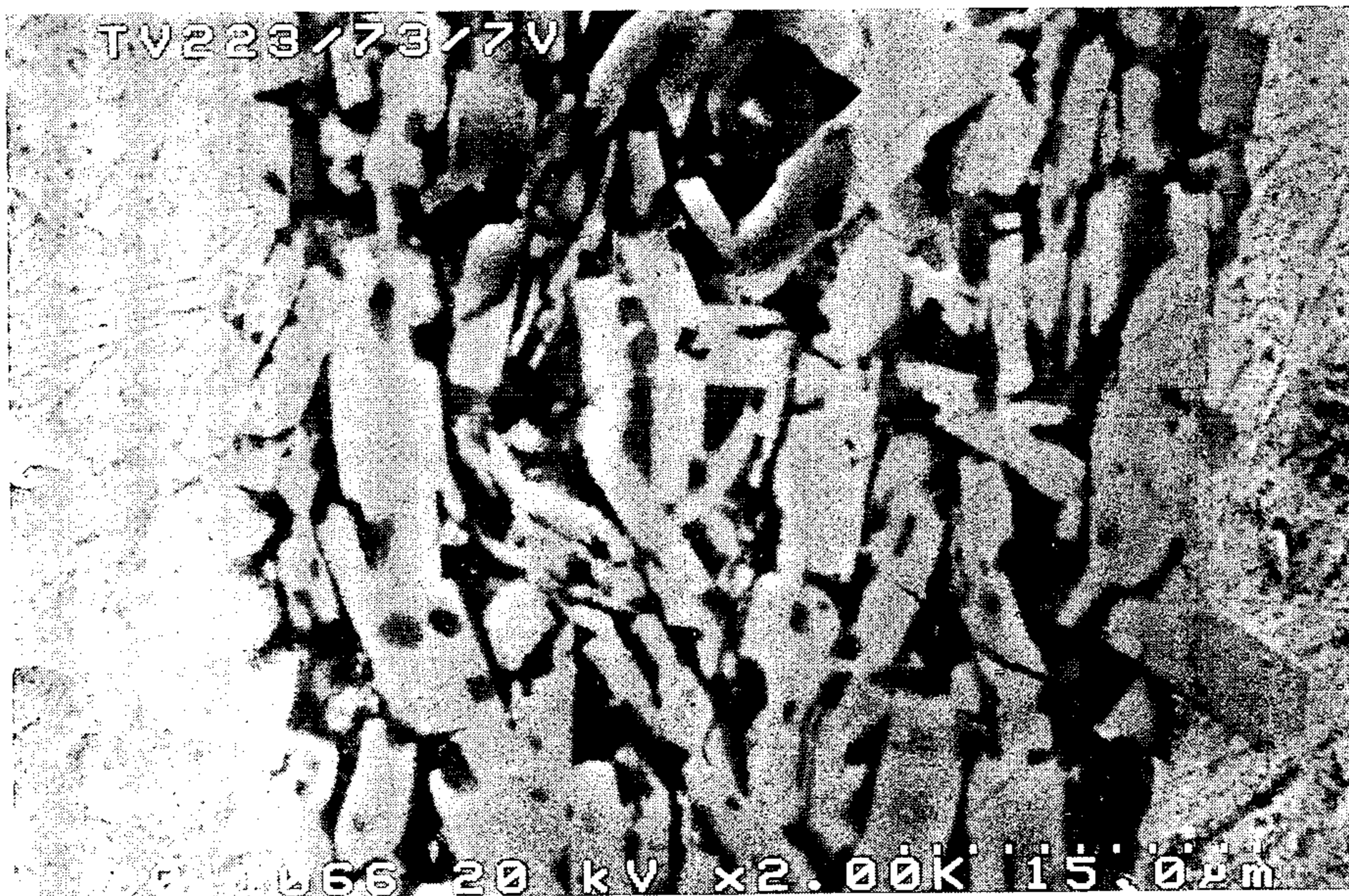


(b) 800 °C/30 min + 820 °C/7 h + 830 °C/7 h

그림 6-13. 선재의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화. (a) 820 °C/20 min + 820 °C/3 h + 830 °C/6 h. (b) 800 °C/30 min + 820 °C/7 h + 830 °C/7 h. (c) 820 °C/20 min + 820 °C/5 h + 840 °C/7 h. (d) 820 °C/20 min + 830 °C/7 h + 830 °C/7 h. (e) 830 °C/20 min + 830 °C/7 h + 830 °C/7 h. (f) 840 °C/20 min + 830 °C/7 h + 830 °C/7 h.

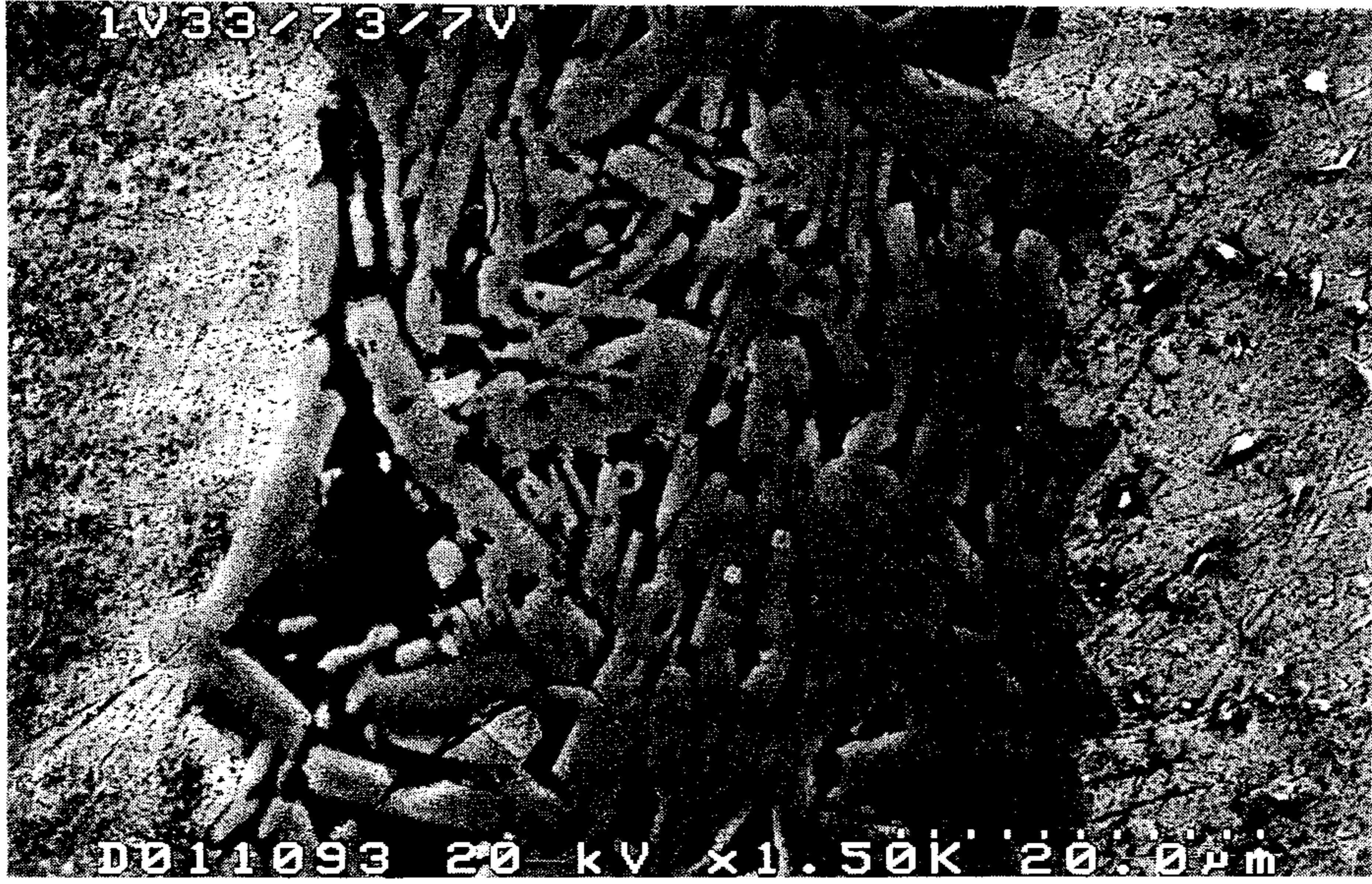


(c) 820 °C/20 min + 820 °C/5 h + 840 °C/7 h



(d) 820 °C/20 min + 830 °C/7 h + 830 °C/7 h

그림 6-13. 계속



(e) 830 °C/20 min + 830 °C/7 h + 830 °C/7 h



(f) 840 °C/20 min + 830 °C/7 h + 830 °C/7 h

그림 6-13. 계속

밝혀진 바와 같이 820 °C 이하에서는 얇은 판상의 입자로 성장하는 Tl-1212상이 주상이므로 830 °C 이상의 온도에서 열처리하는 3차 열처리 과정에서는 Tl-1223상이 성장하더라도 기존의 얇은 판상이 조금 더 두꺼워지는 형태로 미세조직이 발달하는 반면, 830 °C 이상의 온도에서 2차 열처리한 경우에는 바로 Tl-1223상이 생성·성장하여 3차 열처리 과정에서는 이 Tl-1223상 입자가 더욱 더 두꺼워져 모자이크 형태의 미세조직으로 까지 발달하게 된 것으로 사료된다. 상술한 최고의 J_c 는 그림 6-13 (a)에서 얻어졌는데, 본 연구에서 제조한 시편들은 인발과정의 부주의에 의하여 그 선재의 코어의 균일성이 의심되어, J_c 의 이러한 미세조직에의 의존성은 아직까지 확실하게 규정지을 수 없어 보다 세밀하고 재연성 있는 연구결과가 요구된다.

그림 6-14는 $y=0.2$ 조성의 선재들을 820 °C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830 °C에서 5시간 열처리한 다음 같은 roll gap에서 1~4번 압연하여 830 °C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편들에서의 압연횟수에 따른 I-V 특성곡선의 변화를 보여주고, 그림 6-15는 이 압연횟수에 따른 XRD pattern의 변화를 보여준다. 압연횟수가 증가할수록 J_c 와 (006) peak의 상대적 intensity가 다같이 증가하였다는 사실로 미루어보아, 압연횟수의 증가에 따른 J_c 의 증가는 압연횟수의 증가에 따른 선재 코어 미세조직의 치밀성 향상 뿐만 아니라 Tl-1223상 입자의 일방향 배열성의 향상에도 기인하는 것으로 사료된다.

본 장에서는 Richardson 등이 Tl-1223 선재 제조를 위하여 사용하였던 조성을 사용하여 Tl-1223 선재에서는 지금까지 전혀 관찰되지 않았던 (Richardson 등도 관측하지 못하였던) Tl-1223상 입자의 방향적 배열성을 관측하였다. 지금까지 Tl-1223상 입자의 열악한 방향적 배열성은 Tl-1223 선재에서의 낮은 J_c 를 위한 두가지 주원인 중의 하나로 작용해왔는데, 본 장의 연구를 통하여 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2)의 조성에서의 Tl-1223상 입자의 일방향 배열성은 이 문제 해결을 위한 극적인 동기를 마련하였다고 볼

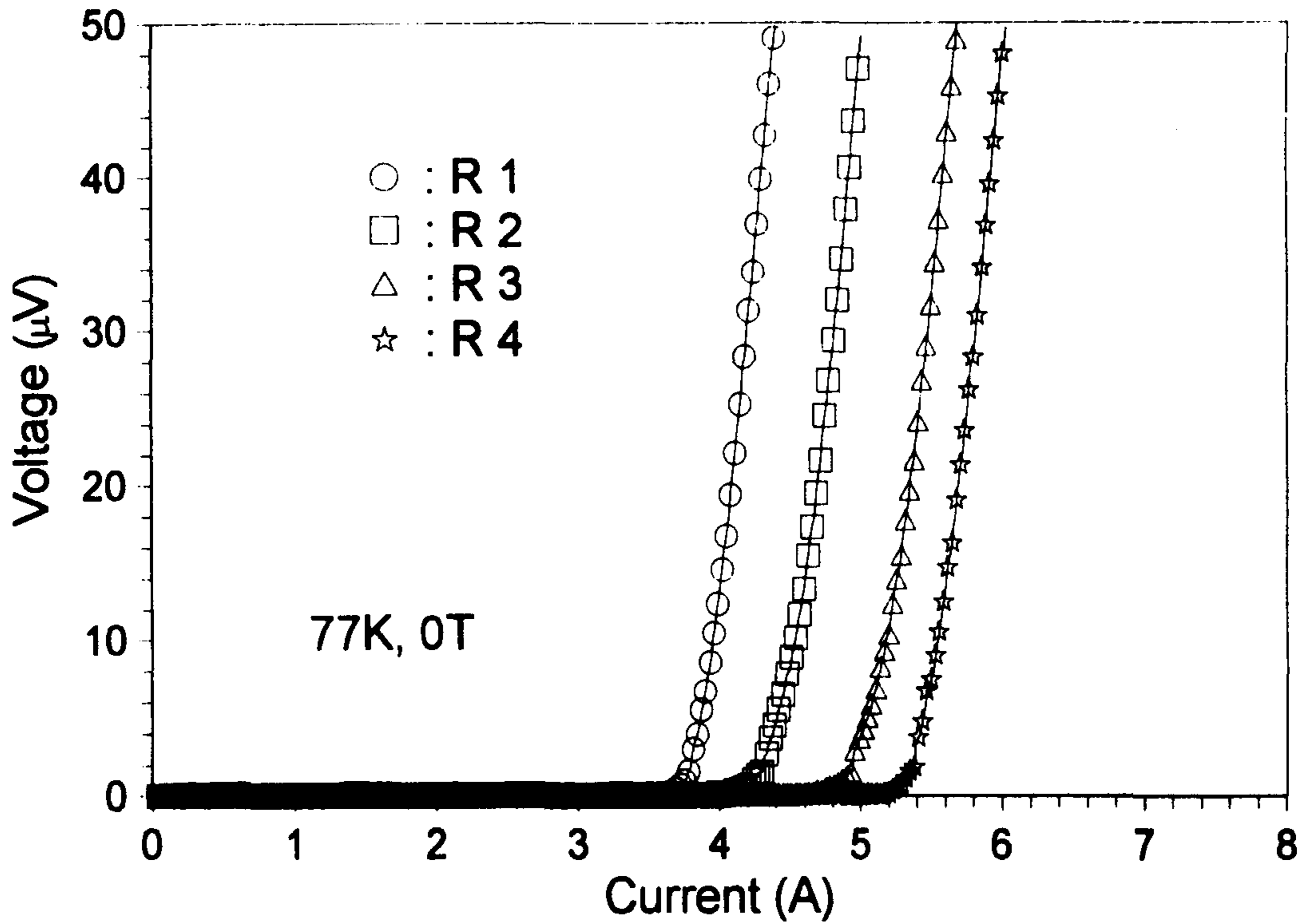


그림 6-14. 압연횟수에 따른 선재 I-V 특성곡선의 변화. 이 I-V 특성곡선들은 $y=0.2$ 조성을 사용하여 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 열처리한 다음 같은 roll gap에서 1~4번 압연하여 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재들에서 얻었다.

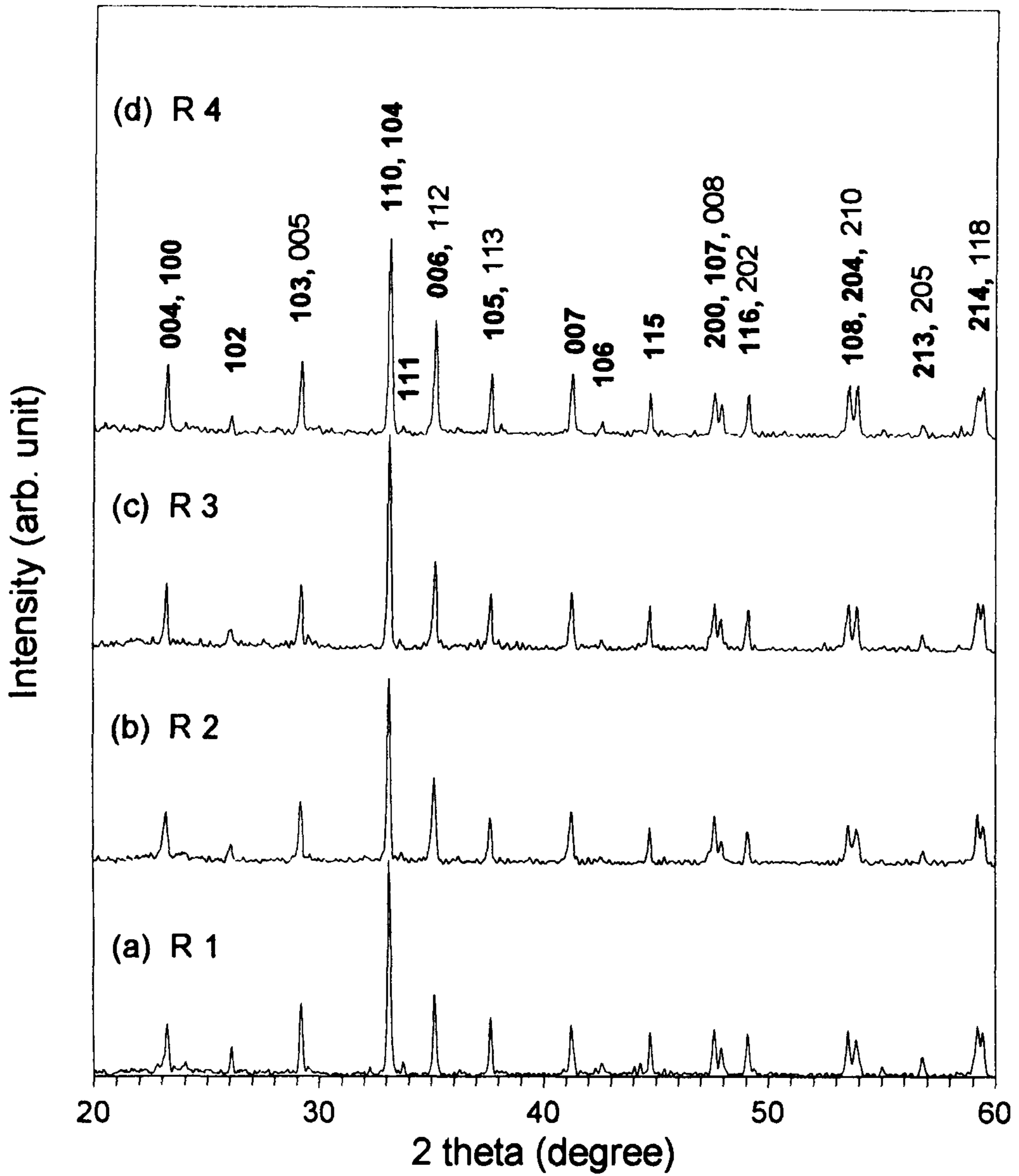


그림 6-15. 압연횟수에 따른 XRD pattern의 변화. 이 XRD pattern들은 $y=0.2$ 조성을 사용하여 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 열처리한 다음 같은 roll gap에서 1~4번 압연하여 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재들에서 얻었다.

수 있다. 현재까지는 인발가공시의 인발방향 교대 등의 원인으로 인하여 비교적 낮은 J_c 를 얻고 있지만, 제조공정의 향상 및 보다 세밀한 조성비의 조절 과 침상 조직이 더 높은 J_c 를 낳는지 모자이크조직이 더 높은 J_c 를 낳는지 등의 연구를 통하여 보다 높은 J_c 를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- [1] K. A. Richardson, S. Wu, D. Bracanovic, P. A. J. de Groot, M. Al-Mosawi, D. M. Ogborne and M. T. Weller, Supercond. Sci. Technol. 8, 238 (1995).
- [2] L. -G. Johansson, C. Strom, S. Eriksson and I. Brynste, Physica C 220, 295 (1994).
- [3] Z. F. Ren, C. A. Wang, J. H. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta, Physica C 247, 163 (1995).
- [4] Z. F. Ren, C. A. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta, Physica C 229, 137 (1994).

제 7 장 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성 에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

제 7-1 절 서 론

본 연구는 제 6 장의 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성 고온초전도 선재에서의 판상의 Tl-1223상 입자 및 이 입자들의 일방향 배열성 경향의 화학 조성 의존성을 연구하기 위하여 수행하였는데, 첫 번의 시도에서 우연히 77 K 와 0 T에서 $17,000 \text{ A/cm}^2$ 의 J_c 를 얻게되어 체계적으로 연구하게 되었다.

제 7-2 절 실 험

$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성의 Tl-1223/Ag 선재는 다음과 같이 분말충진법과 in-situ 반응법을 사용하여 제조하였다. 먼저 prepowder $Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_x$ 를 제조하기 위하여 SrO와 BaO₂, CaO, CuO를 화학양론 비에 따라 칭량한 다음 plastic jar에 넣어 ball milling으로 24시간 혼합한 다음, 알루미나 도가니에 넣어서 910 °C에서 20시간, 920°C에서 20시간 열처리를 행하였다. 이때 매 10시간 마다 시료를 재 분쇄하였으며, 최종 분쇄 후에 표준망채 500 mesh (26 μm 이하)로 걸렀다. 이 prepowder의 일부분은 700 °C의 진공 ($\sim 10^{-5}$ Torr) 속에서 3시간 동안 열처리 하였다. 진공처리한 prepowder와 진공처리 하지 않은 prepowder를 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3-O_{9-\delta}$ 의 명목조성이 되도록 Tl_2O_3 및 Bi_2O_3 와 각각 섞어 24시간 ball milling 하여 혼합한 다음 외경 8.0 mm, 내경 5.6 mm의 은튜브에 충전하였다. 분쇄

과정과 열처리과정에서의 Tl손실을 고려하여 Tl_2O_3 를 0.1 mol 과량으로 넣었다. 이 precursor 분말을 충전한 Ag-tube를 21개의 die들을 통하여 속도 약 2.7 cm/sec로 외경 1.11 ϕ 까지 인발한 후, 두께감소율 약 10%, 속도 1.2 cm/sec로 0.5 mm의 두께까지 rolling 하였다. 이 tape를 길이 1 m 정도씩 잘라 820 ~ 840 $^{\circ}C$ 에서 10 ~ 60분 열처리한 다음 공기중에 급냉하였다. 이 급냉한 tape를 다시 약 5%의 두께감소율로 두께 0.11 mm 부근까지 rolling (또는 pressing)한 다음 길이 5 ~ 6 cm의 토막으로 잘라 820 ~ 850 $^{\circ}C$ 에서 10분 ~ 10시간 동안 열처리한 후 로냉하였다. 또한 이 열처리한 tape를 6 ~ 10시간 동안 다시 열처리한 후 로냉하였다. 이렇게 제조한 고온초전도 선재들의 J_c 는 dc 4단자법으로 측정을 하였으며, XRD와 SEM을 사용하여 존재 상과 미세조직을 각각 분석하였다. XRD 분석은 선재의 가장자리를 잘라낸 후에 한쪽 면의 Ag피복재를 제거하여 행하였으며, SEM분석도 한쪽면의 피복재를 제거한 선재의 core면을 조사하였다.

제 7-3 절 결과 및 논의

표 7-1과 표 7-2는 진공 열처리 하지 않은 분말과 진공 열처리한 분말을 각각 사용하여 제조한 선재에서의 열처리 온도와 시간, 그리고 열·기계적 처리공정의 반복횟수에 따른 I_c 및 J_c 의 변화를 보여준다. 이 선재들은 기계적 가공공정으로 압연만 사용하여 제조한 것이다. 진공 열처리한 분말을 사용한 경우가 진공 열처리하지 않은 분말을 사용한 경우보다 약간 더 높은 J_c 를 나타내었는데, 이는 명백한 증거를 제시할 수는 없지만 진공 열처리하였을 경우 고온초전도 core에서의 탄소의 함량이 감소됨에 따른 이유로 사료된다. 비교적 높은 J_c 는 진공 열처리의 유무에 관계없이 830 ~ 840 $^{\circ}C$ 에서 나타났으나, 850 $^{\circ}C$ 에서

표 7-1. 진공 열처리 하지 않은 분말을 사용하여 제조한 선재에서의 열처리 온도와 시간, 그리고 열·기계적 처리공정의 반복횟수에 따른 I_c 및 J_c 의 변화.

시 편	열·기계적 처리 이력	두께 (mm)	I_c (A)	J_c (A/cm ²)
X220-20	820°C/20min + R + 820°C/7h	0.119	10.65	12,300
X220-25	820°C/20min + R + 825°C/7h	0.116	11.36	13,700
X220-30	820°C/20min + R + 830°C/7h	0.119	11.78	13,800
X220-35	820°C/20min + R + 835°C/7h	0.121	11.54	13,300
X220-40	820°C/20min + R + 840°C/7h	0.114	11.30	14,000
X220-50	820°C/20min + R + 850°C/7h	0.120	1.73	2,000
X220-20-30	820°C/20min + R + 820°C/7h + R + 830°C/7h	0.106	2.02	2,600
X220-30-30	820°C/20min + R + 830°C/7h + R + 830°C/7h	0.109	2.01	2,500
X320-20	830°C/20min + R + 820°C/7h	0.113	11.90	14,300
X320-25	830°C/20min + R + 825°C/7h	0.115	12.34	14,700
X320-30	830°C/20min + R + 830°C/7h	0.119	11.78	13,800
X320-35	830°C/20min + R + 835°C/7h	0.112	12.36	15,400
X320-40	830°C/20min + R + 840°C/7h	0.114	11.99	14,400
X320-50	830°C/20min + R + 850°C/7h	0.115	2.09	2,500
X360-30	830°C/60min + R + 830°C/7h	0.112	12.16	14,600
X320-20-30	820°C/20min + R + 820°C/7h + R + 830°C/7h	0.106	1.47	1,900
X320-30-30	830°C/20min + R + 830°C/7h + R + 830°C/7h	0.108	1.78	2,200

표 7-2. 진공 열처리한 분말을 각각 사용하여 제조한 선재에서의 열처리 온도와 시간, 그리고 열·기계적 처리공정의 반복횟수에 따른 I_c 및 J_c 의 변화.

시 편	열·기계적 처리 이력	두께 (mm)	I_c (A)	J_c (A/cm ²)
T220-20	820°C/20min + R + 820°C/7h	0.115	11.43	13,500
T220-25	820°C/20min + R + 825°C/7h	0.111	12.55	15,400
T220-30	820°C/20min + R + 830°C/7h	0.110	12.65	15,600
T220-35	820°C/20min + R + 835°C/7h	0.116	12.50	14,700
T220-40	820°C/20min + R + 840°C/7h	0.107	12.55	15,900
T220-50	820°C/20min + R + 850°C/7h	0.113	2.59	3,100
T220-20-30	820°C/20min + R + 820°C/7h + R + 830°C/7h	0.105	0.76	1,000
T220-30-30	820°C/20min + R + 830°C/7h + R + 830°C/7h	0.102	0.78	1,000
T310-20	830°C/10min + R + 820°C/7h	0.110	12.38	15,300
T320-20	830°C/20min + R + 820°C/7h	0.111	11.84	14,500
T320-25	830°C/20min + R + 825°C/7h	0.109	12.16	15,200
T320-30	830°C/20min + R + 830°C/7h	0.108	13.12	16,500
T320-35	830°C/20min + R + 835°C/7h	0.115	12.07	14,400
T320-40	830°C/20min + R + 840°C/7h	0.109	12.10	15,200
T320-50	830°C/20min + R + 850°C/7h	0.113	1.93	2,300
T320-20-30	830°C/20min + R + 820°C/7h + R + 830°C/7h	0.107	1.10	1,400
T320-30-30	830°C/20min + R + 830°C/7h + R + 830°C/7h	0.106	0.78	1,000

표 7-2. 계속

시 편	열·기계적 처리 이력	두께 (mm)	I _c (A)	J _c (A/cm ²)
N425-30-1	840°C/25min+R+830°C/7h	0.103	10.64	16,600
N425-30-2	840°C/25min+R+830°C/7h	0.101	10.77	17,100
N425-30-3	840°C/25min+R+830°C/7h	0.098	11.05	18,100
N425-35	840°C/25min+R+835°C/7h	0.101	11.04	17,600
N340-30-1	830°C/40min+R+830°C/7h	0.101	9.12	14,600
N340-30-2	830°C/40min+R+830°C/7h	0.105	8.96	13,900
N340-30-3	830°C/40min+R+830°C/7h	0.097	9.31	15,500
N340-35	830°C/40min+R+835°C/7h	0.097	9.28	15,600

열처리한 경우에는 그 J_c 가 급격히 감소하였다. 열처리 온도에 따른 J_c 차이의 원인을 조사하고자 XRD 분석한 결과 (그림 7-1), 열처리 온도에 따른 존재상들의 뚜렷한 차이를 확인할 수 없었고, 열처리 온도가 증가할수록 (hkl) peak들의 강도가 증가하였다. 표 7-1과 표 7-2는 비교적 높은 J_c 를 낳는 열·기계적 처리공정의 반복횟수가 2번이라는 것을 나타내는데, 그 반복횟수가 3번일 경우 그 J_c 는 현저히 감소하여 나타났다. 그 원인을 조사하고자 XRD 분석을 행한 결과, 반복횟수가 3번일 경우 그림 7-2에서 보여주는 바와 같이 $2\theta = 32^\circ$ 부근에 $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_x$ 상 peak가 감지할 정도로 크게 나타나, 반복횟수가 3번일 경우 10시간 이상의 장시간 열처리에 따라 Tl의 증발이 과도하여 Tl-1223상의 분해가 일어났다고 생각되었다.

그림 7-3은 이 조성을 사용하여 제조한 Tl-1223상 고온초전도 선재에서 가장 일반적으로 관찰할 수 있는 미세조직인데, 이 미세조직은 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}-Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성 선재의 미세조직과는 아주 다르고 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 와 $Tl_{0.78}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성 선재의 미세조직과 아주 유사한 미세조직인데, 입자간의 연결성이 이 두 조성의 경우보다 약간 향상된 것으로 사료된다.

표 7-3은 진공 열처리한 분말을 각각 사용하여 기계적 가공으로 압연과 pressing을 혼용하여 제조한 선재에서의 열처리 온도와 시간, 그리고 열·기계적 처리공정의 반복횟수에 따른 I_c 및 J_c 의 변화를 보여준다. 이 경우에는 기계적 가공으로 압연만 사용한 경우와는 달리 열·기계적 처리공정의 반복횟수가 3번일 경우에 더 높은 J_c 를 나타내었다. Ren 등 [1,2]은 압연과 pressing을 혼용하여 제조한 선재에서 압연만을 사용하여 제조한 선재 ($J_c = 13,300 \text{ A/cm}^2$)보다 훨씬 높은 J_c 인 $21,000 \text{ A/cm}^2$ 의 J_c 를 갖는 선재를 제조할 수 있었으나 본 연구의 경우 pressing die의 표면이 거칠고 흠이 많아 압연만을 사용하여 제조한 선재에서의 J_c 보다 낮은 J_c 만을 얻을 있었다.

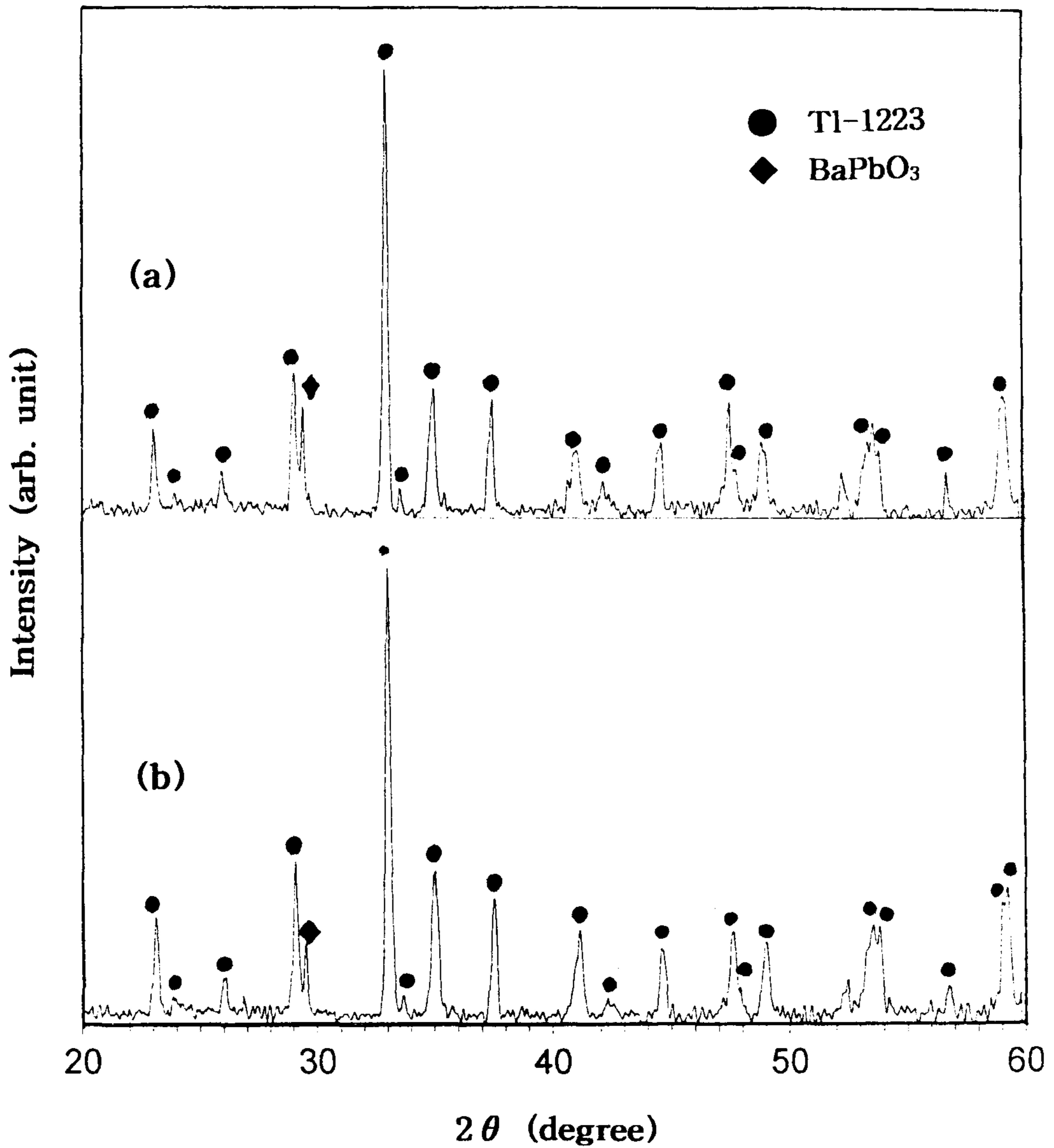


그림 7-1. 열처리 온도에 따른 XRD pattern. 위 XRD pattern는 진공 열처리한 분말을 사용하여 제조한 선재로 830 °C에서 20분간 열처리한 후 0.11 mm 부근의 두께로 압연하여 (a) 820, (b) 825, (c) 830, (d) 835, (e) 840 및 (f) 850 °C에서 7시간 동안 각각 열처리한 선재에서 얻었음.

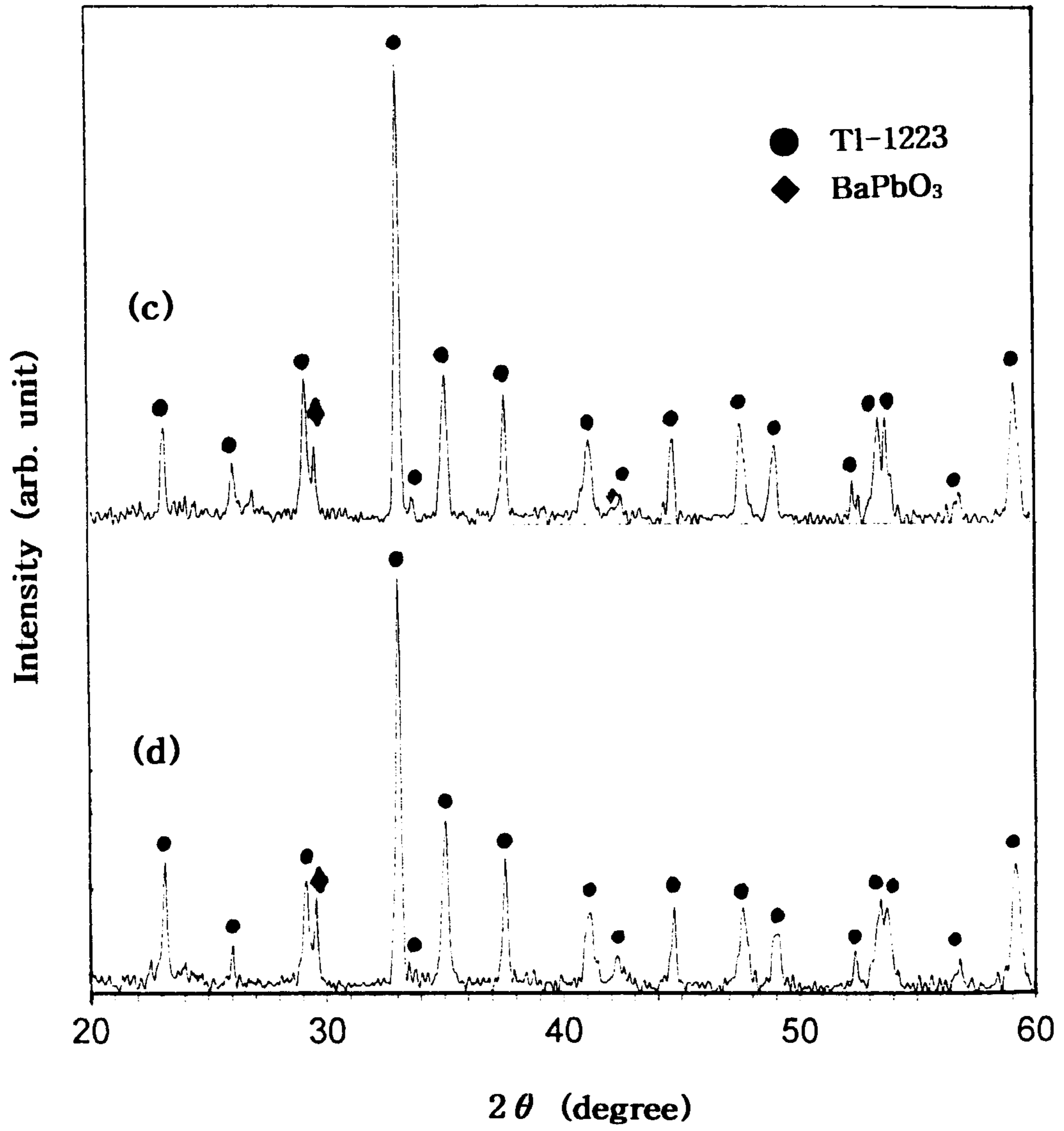


그림 7-1. 계속

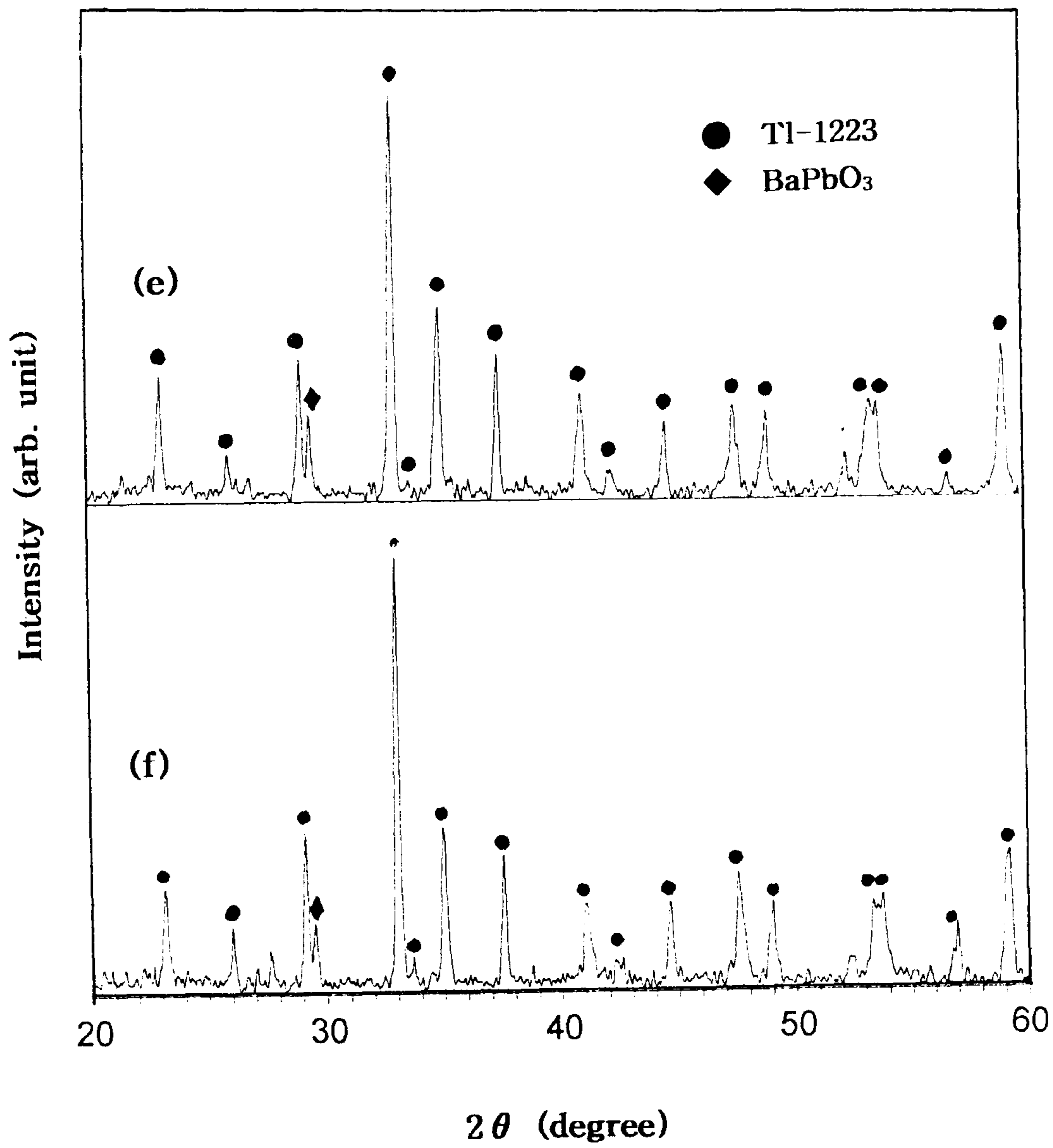


그림 7-1. 계속

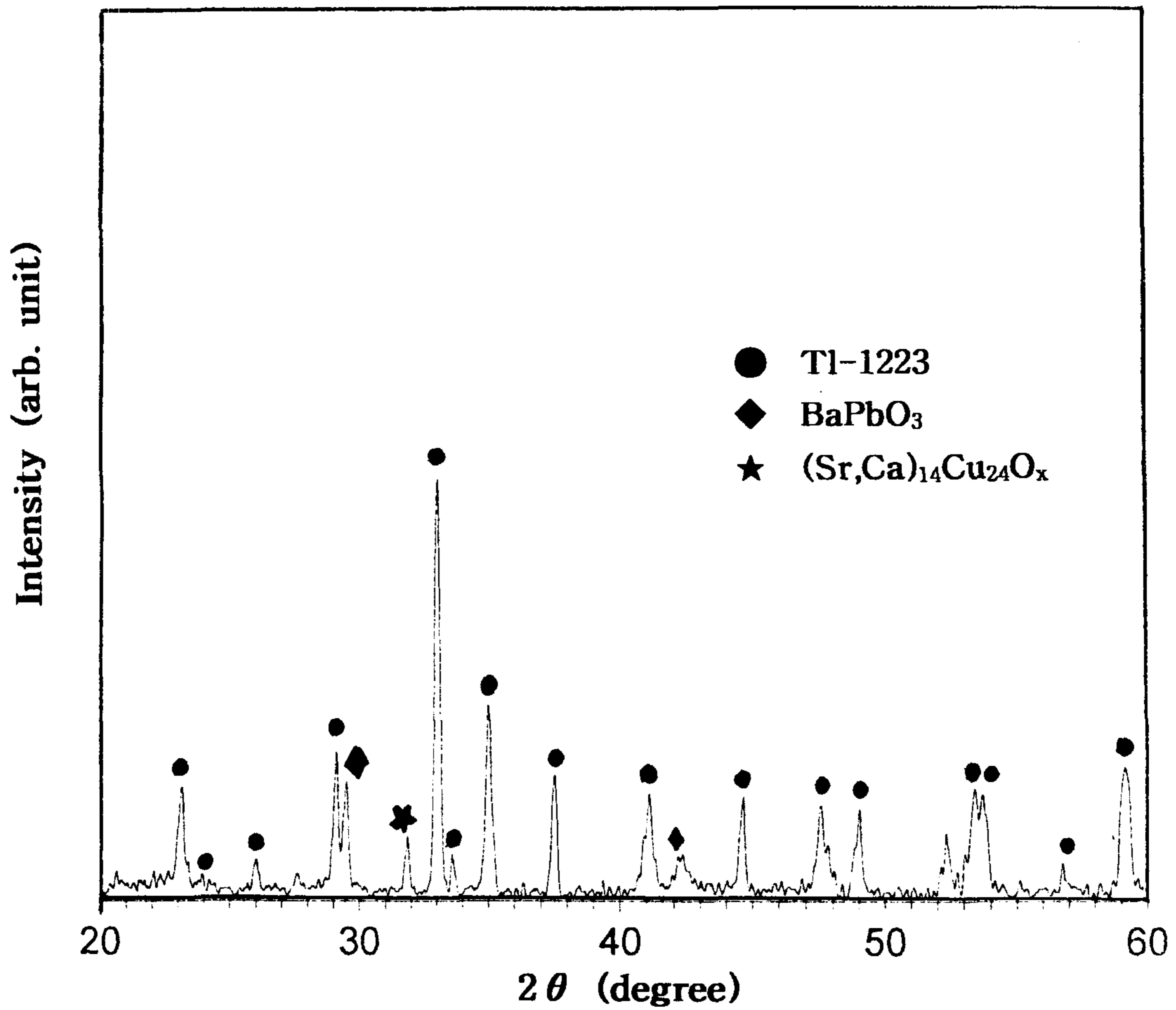


그림 7-2. 진공 열처리한 분말을 사용하여 제조한 선재로 830 °C에서 20분간 열처리한 후 0.11 mm 부근의 두께로 압연하여 830 °C에서 7시간 동안 열처리하고 다시 압연한 다음 830 °C에서 7시간 동안 다시 열처리하여 제조한 선재에서 얻은 XRD pattern.

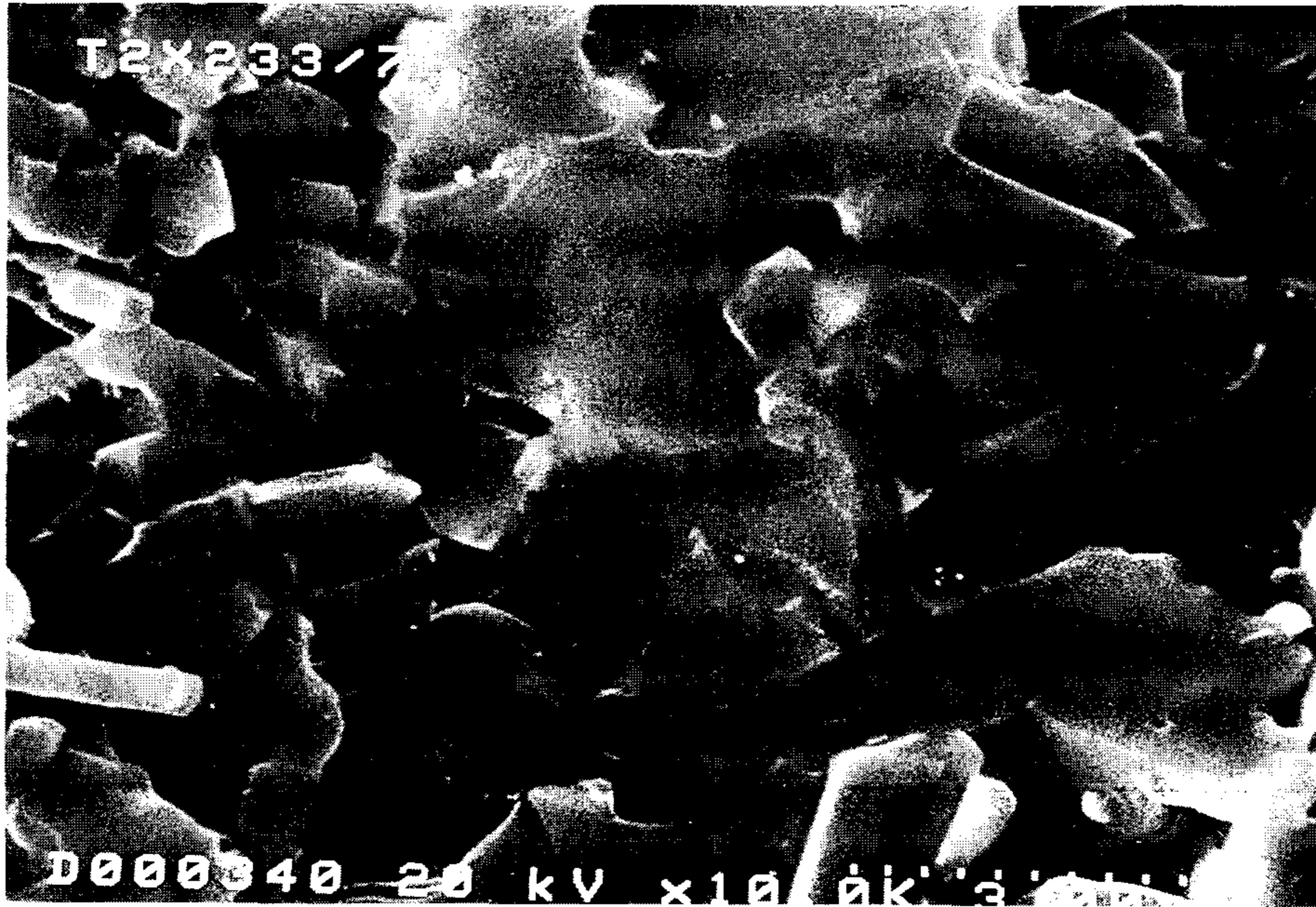


그림 7-3. $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성 선재의 전형적인 미세조직을 보여주는 SEM 사진.

표 7-3. 진공 열처리한 분말을 각각 사용하여 기계적 가공으로 압연과 pressing 을 혼용하여 제조한 선재에서의 열처리 온도와 시간, 그리고 열·기계적 처리공정의 반복횟수에 따른 I_c 및 J_c 의 변화.

시 편	열·기계적 처리 이력	두께 (mm)	I_c (A)	J_c (A/cm ²)
P31-35	830°C/10min+R+P+830°C/5h	0.128	8.00	8,200
P31-37	830°C/10min+R+P+830°C/7h	0.120	9.28	9,900
P31-38	830°C/10min+R+P+830°C/8h	0.121	9.76	10,400
P31-310	830°C/10min+R+P+830°C/10h	0.116	9.60	10,600
P31-31-36	830°C/10min+R+P+830°C/10min+P+830°C/6h	0.111	12.96	14,600
P31-32-36	830°C/10min+R+P+830°C/20min+P+830°C/6h	0.116	13.60	14,600
P31-33-36	830°C/10min+R+P+830°C/30min+P+830°C/6h	0.106	14.32	16,700
P31-31-37	830°C/10min+R+P+830°C/10min+P+830°C/7h	0.116	12.00	13,100
P31-32-37	830°C/10min+R+P+830°C/20min+P+830°C/7h	0.110	14.64	17,000
P31-33-37	830°C/10min+R+P+830°C/30min+P+830°C/7h	0.112	14.88	16,900
P31-31-38	830°C/10min+R+P+830°C/10min+P+830°C/8h	0.116	12.16	13,200
P31-32-38	830°C/10min+R+P+830°C/20min+P+830°C/8h	0.111	14.24	16,100
P31-33-38	830°C/10min+R+P+830°C/30min+P+830°C/8h	0.110	14.88	17,000

표 7-3. 계속

시 편	열·기계적 처리 이력	두께 (mm)	I_c (A)	J_c (A/cm ²)
P31-31-39	830°C/10min+R+P+830°C/10min +P+830°C/9h	0.112	12.32	13,800
P31-32-39	830°C/10min+R+P+830°C/20min +P+830°C/9h	0.109	12.48	14,500
P31-33-39	830°C/10min+R+P+830°C/30min +P+830°C/9h	0.111	14.88	17,100
P31-31-310	830°C/10min+R+P+830°C/10min +P+830°C/10h	0.113	14.40	16,100
P31-32-310	830°C/10min+R+P+830°C/20min +P+830°C/10h	0.111	13.60	15,400
P31-33-310	830°C/10min+R+P+830°C/30min +P+830°C/10h	0.115	14.56	16,000

제 7-4 절 결 론

본 연구를 통하여 기계적 가공으로 압연만을 사용하여 제조한 선재에서는 Ren 등 [1,2]이 만든 선재에서의 J_c 인 13,300 A/cm²보다 훨씬 높은, 세계에서 가장 높은 J_c 인 18,100 A/cm²의 J_c 를 갖는 선재를 제조할 수 있었는데, 현재 이 조성은 미국과 일본, 독일에 특허출원 중에 있다.

참 고 문 헌

- [1] Z. F. Ren, C. A. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta
Physica C 229, 137 (1994).
- [2] Z. F. Ren, C. A. Wang, J. H. Wang, D. H. Miller and K. C
Goretta, Physica C 247, 163 (1995).

제 8 장 Tl-1223상 입자의 모양 변화 연구

제 8-1 절 서 론

일반적으로 Tl-1223상 입자는 판상의 모양을 갖는 것으로 알려져 있어, 분말 충전법을 사용하여 제조한 선재에서는 이러한 입자의 모양 때문에 판상의 입자가 일방향으로 배열된 미세조직을 얻을 수 있을 것으로 기대되어 왔다. 그러나 지금까지의 연구를 통해서 제조된 precursor 분말 [1,2]이나 tape [3-4]에서는 제4장과 제5장, 제7장에서 관찰한 바와 같이, 사용한 화학조성에 관계없이 판상이 아닌 무정형의 덩어리 형태로 존재하는 Tl-1223상 입자가 관찰되어왔고, tape에서는 그 무정형의 bulky한 Tl-1223상 입자가 무질서하게 배열되어 있는 미세조직이 관찰되어 왔다. 단지 $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_z$ 의 조성을 사용하여 제조한 precursor 분말 [5]에서나, 이 조성을 사용하여 in-situ 반응법으로 제조한 선재에서만, 본 보고서의 제 6 장에 기록된 것처럼, 판상의 Tl-1223상 입자가 관찰되었고, 이 선재에서 이 입자들이 일방향으로 배열되려는 경향을 나타내었다. 그러므로 아래와 같은 의문사항들이 자연스럽게 제기된다. 첫째, 다결정 덩어리에서의 Tl-1223상 입자의 모양은 조성에 관계없이 판상으로 나타나는가? 둘째, 조성에 관계없이 다결정 덩어리에서의 Tl-1223상 입자가 판상이라면, 왜 precursor 분말이나 tape에서의 입자모양은 때로 무정형의 덩어리 모양으로 때로 판상으로 나타나는가? 즉 같은 조성의 tape와 다결정 덩어리에서 다른 Tl-1223상 입자의 모양을 갖도록 영향을 끼치는 인자는 무엇인가? 본 연구에서는 이 의문에의 해답을 얻기 위하여 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 과 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 의 조성을 갖는 다결정 덩어리를 제조한 후 Tl-1223상 입자의 모양

을 비교하고, 또한 이 다결정 덩어리를 미분쇄한 다음 분쇄된 분말에서의 입자 모양을 비교함과 동시에, 분쇄 전후의 입자모양의 변화를 관찰한 후, 이 모양 변화의 원인을 연구하기 위하여 fracture mechanics의 관점에서 분쇄된 입자의 모양을 세밀히 관찰하고, 위하여 다결정 덩어리에서의 Tl-1223상 입자간의 결합력 차이를 고찰하기 ac 자화율을 측정하여 비교하였다. 그런데 다결정 덩어리에서의 Tl-1223상의 생성·성장 시간이 사용한 조성에 따라 달랐으므로 열처리 시간에 따른 존재 상과 ac 자화율의 변화를 관찰하였다.

제 8-2 절 실험

$Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 과 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 의 조성을 갖는 다결정 bulk들은 Tl과 Bi, Pb의 휘발성, 특히 Tl_2O_3 의 휘발을 고려하여 다음과 같은 2단계 고상반응법을 사용하여 제조하였다.

먼저 휘발성이 높은 원소를 제외한 원소들의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 제조하기 위하여 SrO와 Ba_2O , CaO, CuO 분말 (oxide route), 또는 $SrCO_3$ 와 $BaCO_3$, $CaCO_3$, CuO 분말들을 (carbonate/oxide route) 각 조성의 화학양론비에 따라 칭량하여 plastic jar에 zirconia ball과 함께 넣어 24시간 동안 혼합한 다음 920 °C의 산소가 흐르는 분위기에서 24시간 열처리한 다음 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후 같은 온도에서 24시간 더 열처리 한 다음 재분쇄하여 미분말의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 얻었다. 이 미분말에 Tl_2O_3 와 Bi_2O_3 , PbO 분말들을 다결정 bulk들의 화학양론비에 따라 첨가한 다음 plastic jar에 zirconia ball과 함께 넣어 24시간 동안 혼합하여 소결하였

다. 소결중 Tl과 Bi, Pb와 같은 물질의 고온에서의 휘발을 막기위하여, 이 분말혼합물을 특수하게 제작된 그림 3-1의 alumina can과 Au sealing을 사용하여 먼저 900 ~ 905 °C의 온도구간에서 5 °C 간격으로 각각 1시간씩 열처리하였다. 이 다결정 bulk 시편들에서의 입자모양을 SEM을 사용하여 관찰한 후, 이 bulk 시편을 agate mortal과 pestal을 사용하여 미분쇄하여 미분말로 만든 후 이 분말들의 입자모양을 SEM을 사용하여 관찰하였다. 그리고 분쇄 전후의 시편을 XRD 분석하여 이 시편들에 존재하는 상을 조사하였다. 또한 세기 0.1 Oe와 진동수 100 kHz의 자기장을 사용하여 30 ~ 140 K의 온도구간에서의 이 다결정 bulk들의 ac 자화율을 측정하였다. 1시간 동안 열처리하여 제조한 시편들의 실수 ac 자화율에서 다른 고온초전도상의 존재가 확인되어, 열처리 시간을 5시간과 10시간으로 연장하여 열처리한 다음, 이 시편들에서의 ac 자화율을 측정하였다.

제 8-3 절 결과 및 논의

그림 8-1은 oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 과 (b) $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (c) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (d) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$, (e) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk의 미세조직을 보여주는 SEM 사진이고, 그림 8-2는 carbonate/oxide route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 와 (b) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk의 미세조직을 보여주는 SEM 사진이다. $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성의 경우 가장 열악한 판상성을 나타내지만, 위의 조성 모두에서 Tl-1223상 입자는 판상이라고 할 수 있다.

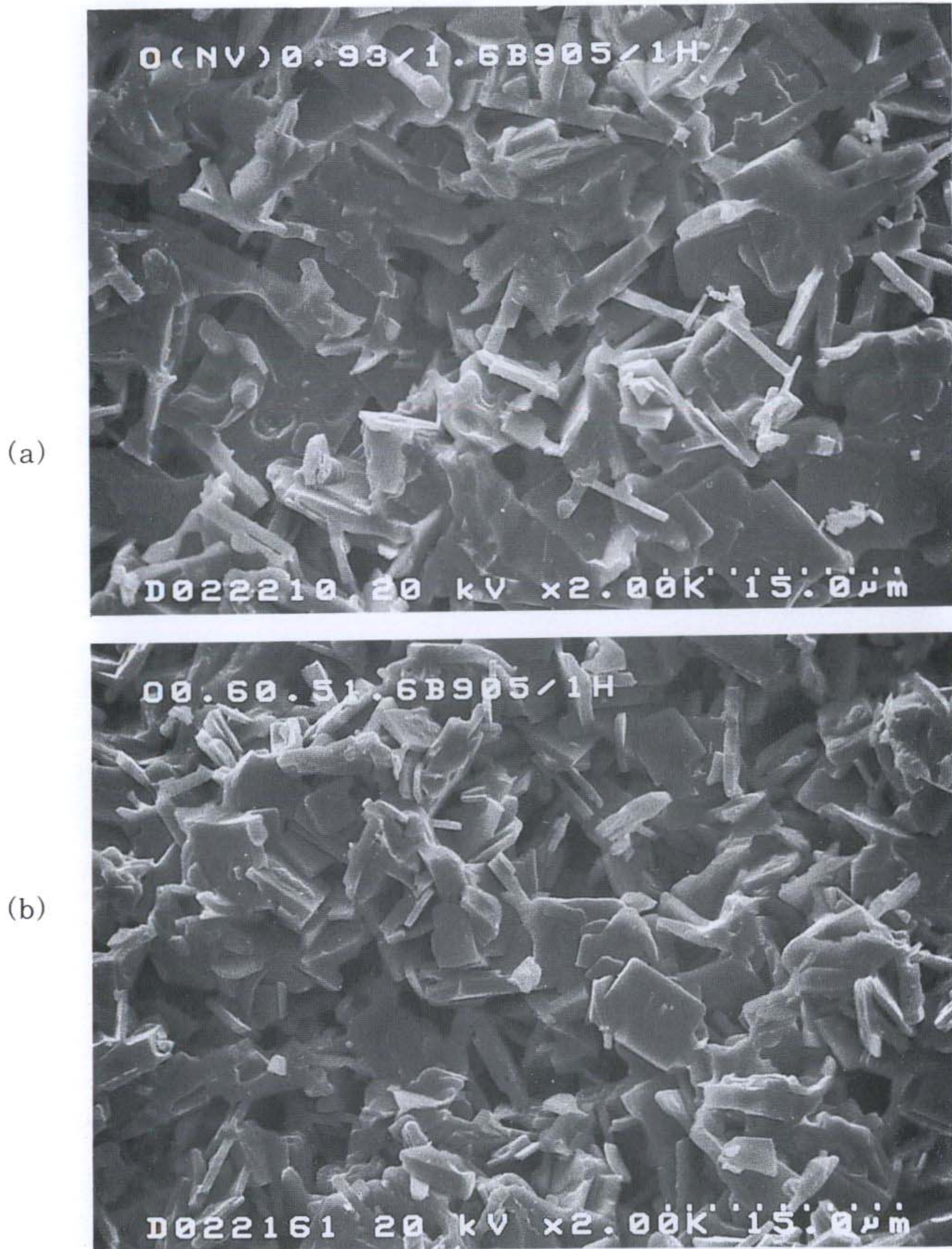


그림 8-1. oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 과 (b) $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk의 SEM 사진.

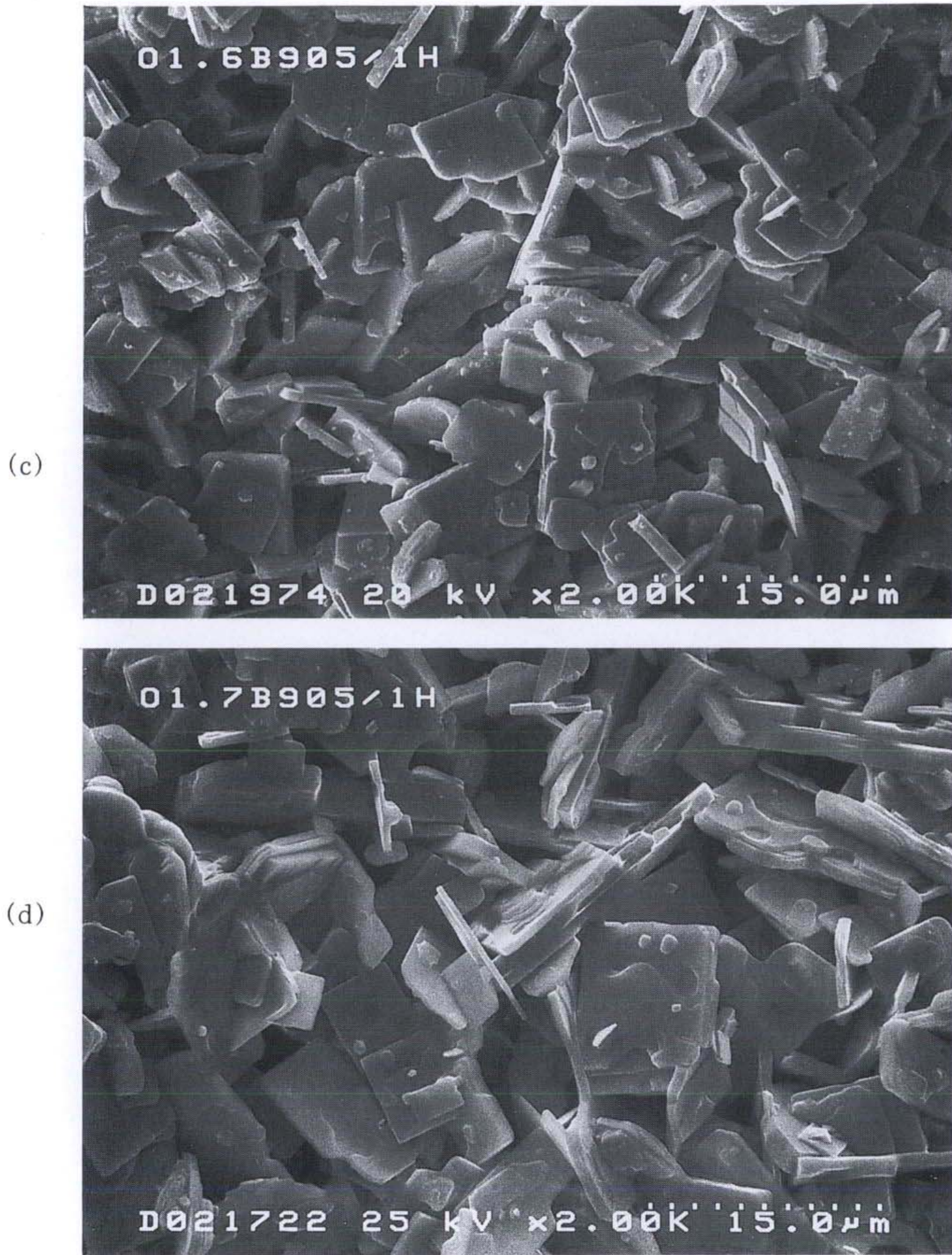


그림 8-1. oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (c) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (d) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk의 SEM 사진.

(e)

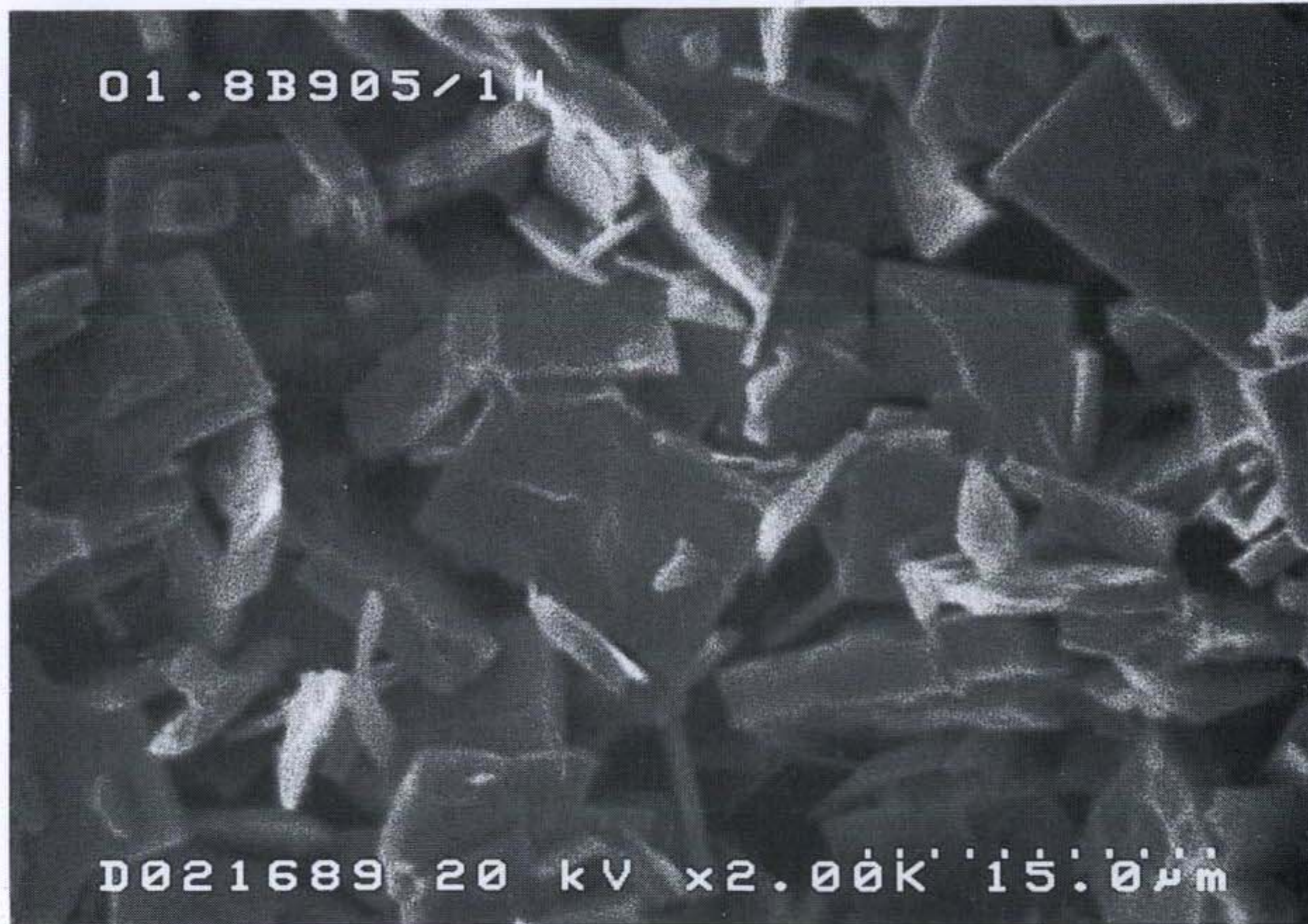


그림 8-1. oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (e) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk의 SEM 사진.

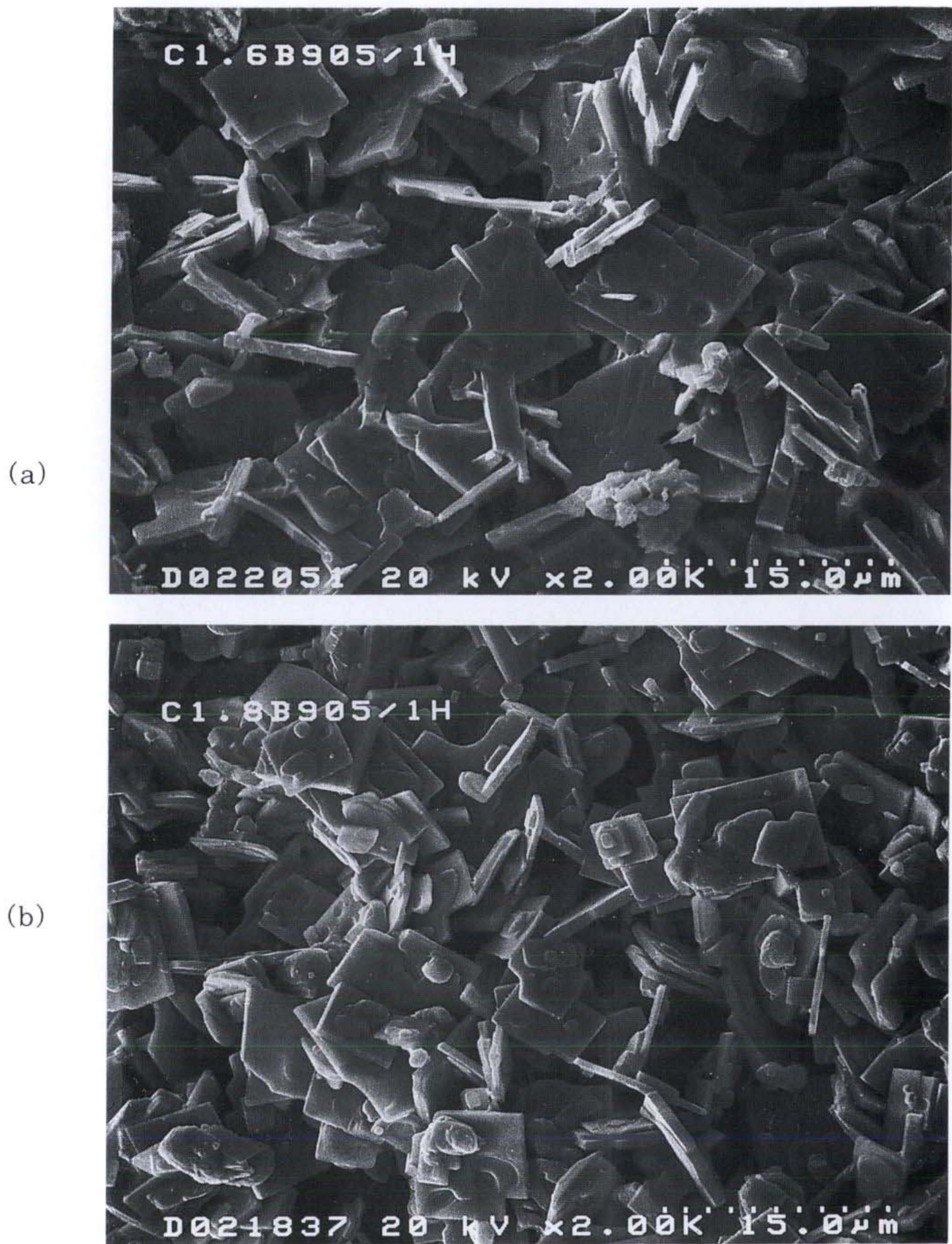


그림 8-2. carbonate/oxide route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 와 (b) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk의 SEM 사진.

그림 8-3은 oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 과 (b) $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (c) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (d) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$, (e) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성의 다결정 bulk들을 미분쇄한 분말에서 측정된 XRD pattern 이고, 그림 8-4는 carbonate/oxide route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 와 (b) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk를 미분쇄한 분말에서 측정된 XRD pattern 이다. 그림 8-3와 그림 8-4은 조성에 관계없이 이 다결정 bulk들은 주된 Tl-1223상과 약간의 Tl-1212상으로 구성되어 있다는 것을 보여준다. carbonate/oxide route를 통하여 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성의 시편이 다른 시편들보다 약간 더 많은 Tl-1212상을 함유하고 있다. 존재하는 불순물상은 조성에 따라 달랐는데, Pb가 첨가된 조성에서는 29.5° 와 52.3° 에 $BaPbO_3$ peak가 나타났으나, Pb가 첨가되지 않은 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성에서는 이 peak들이 나타나지 않았다.

그림 8-5는 oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 과 (b) $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (c) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (d) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$, (e) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성의 미분쇄한 분말의 입자모양을 보여주는 SEM 사진이고, 그림 8-6은 carbonate/oxide route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 와 (b) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성의 미분쇄한 분말의 입자모양을 보여주는 SEM 사진이다. 미분쇄 분말의 입자는 판상의 입자와 무정형의 덩어리 입자로 구성되어 있는데, 판상입자의 분율은 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2$

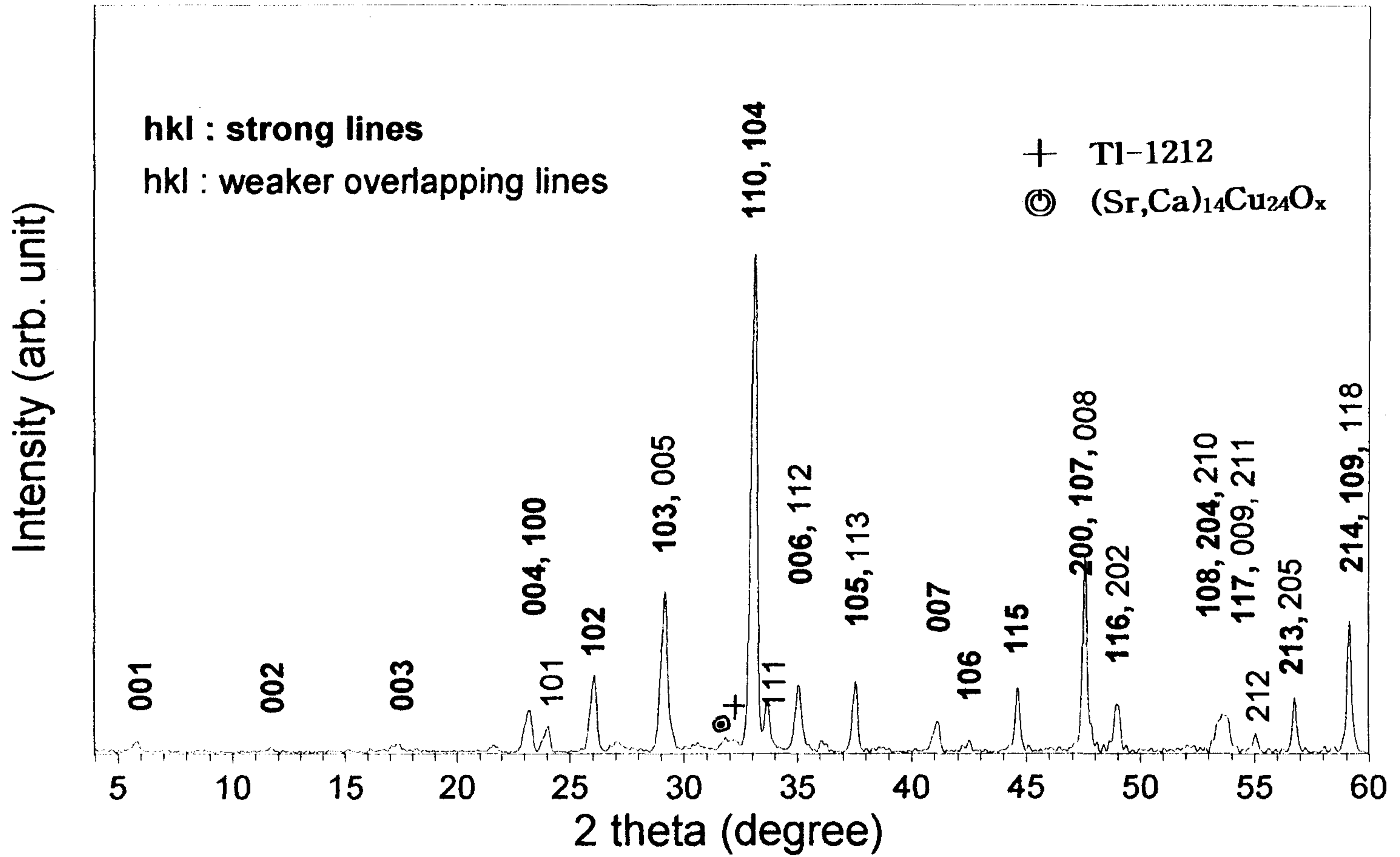


그림 8-3 (a). oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성의 분쇄분말에서 측정된 XRD pattern.

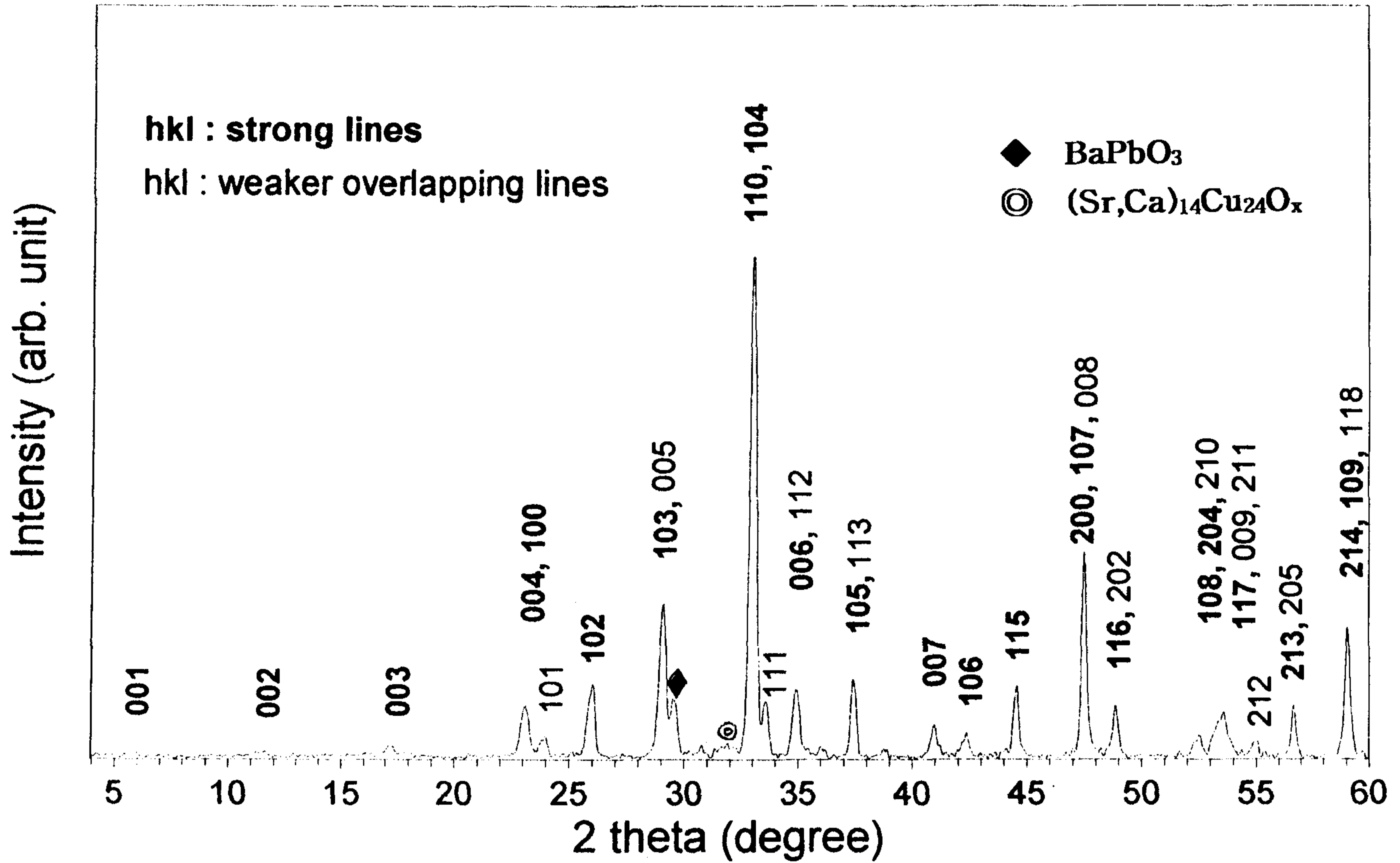


그림 8-3 (b). oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성의 분쇄분말에서 측정된 XRD pattern.

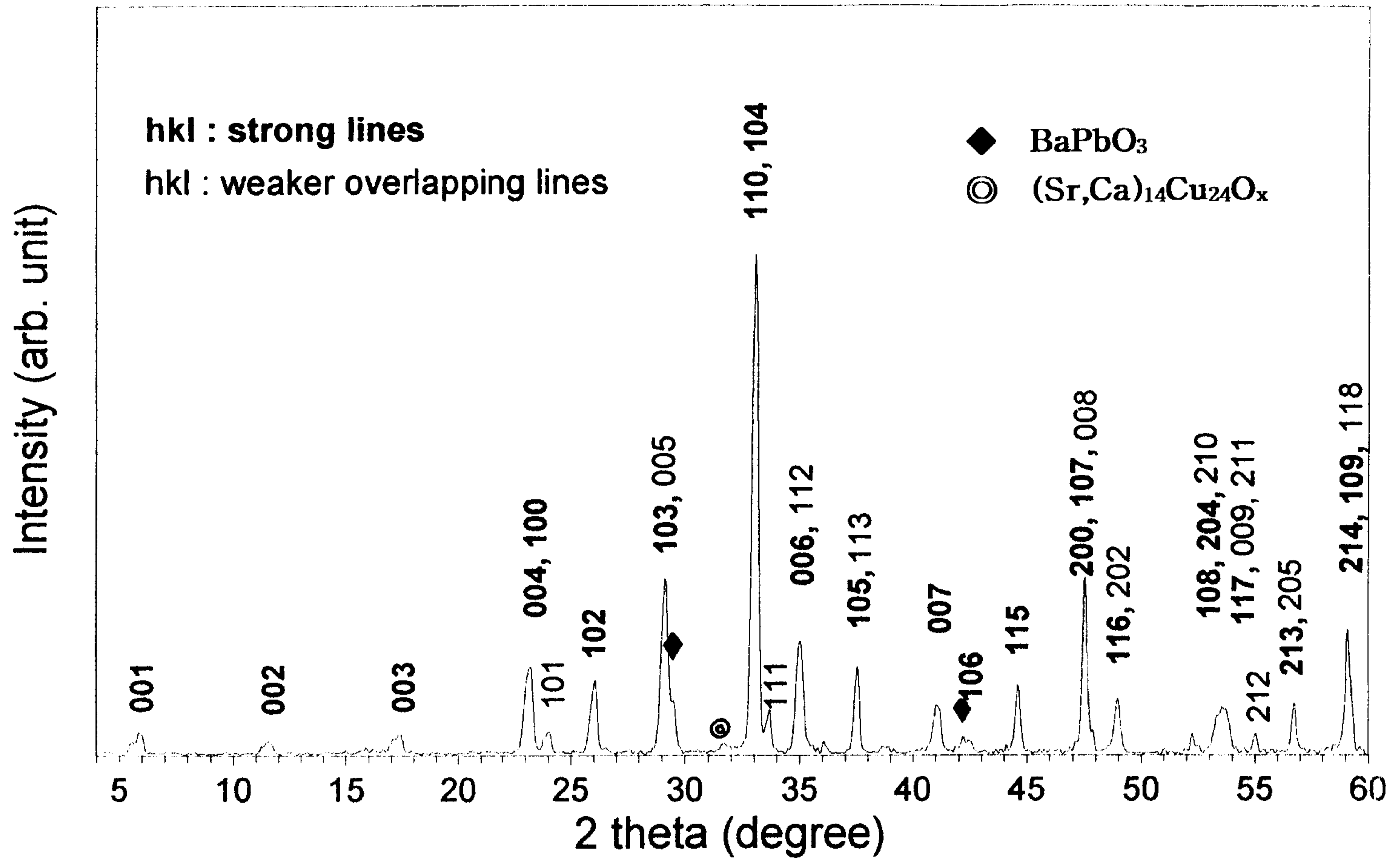


그림 8-3 (c). oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성의 분쇄분말에서 측정된 XRD pattern.

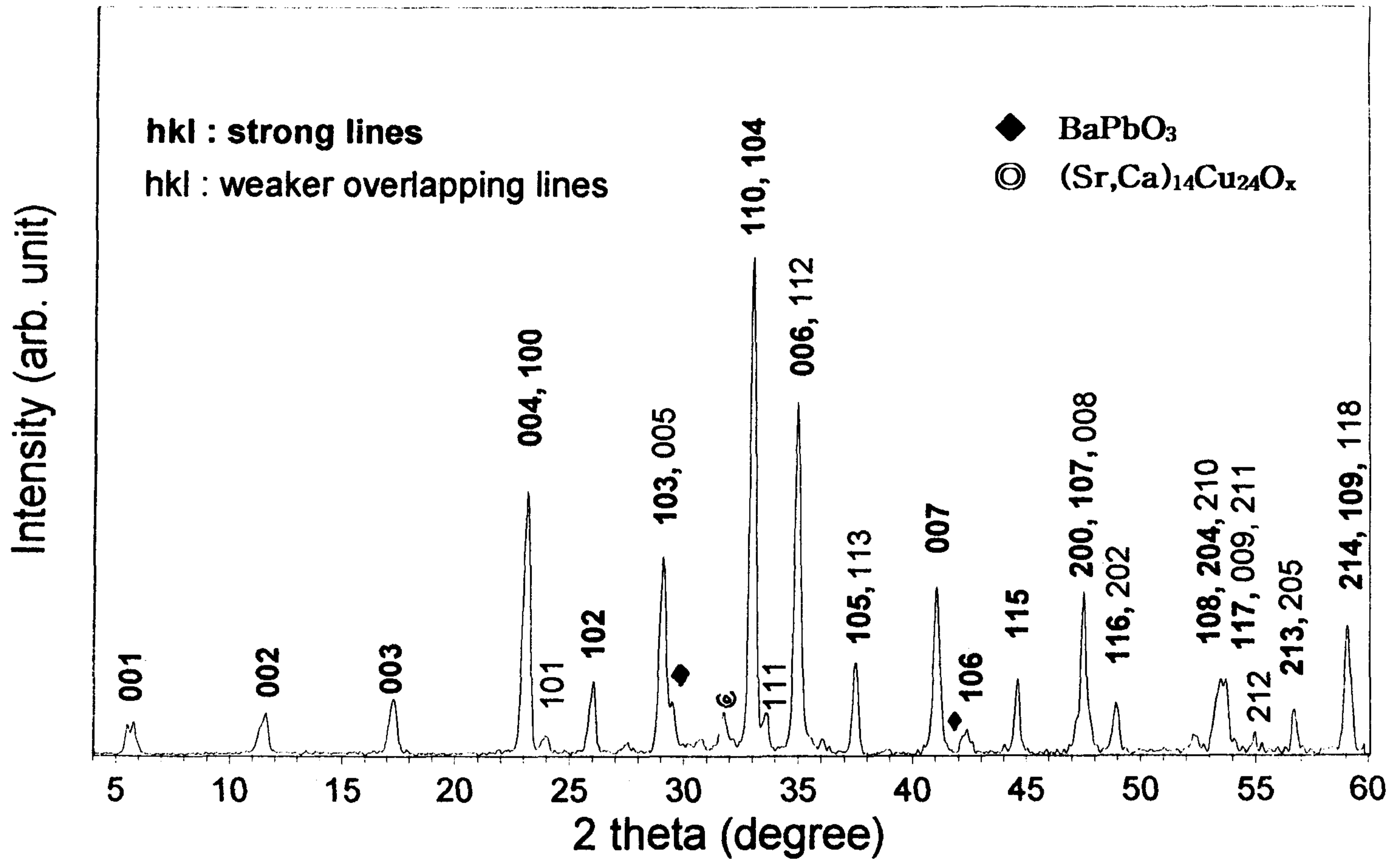


그림 8-3 (d). oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_x$ 조성의 분쇄분말에서 측정된 XRD pattern.

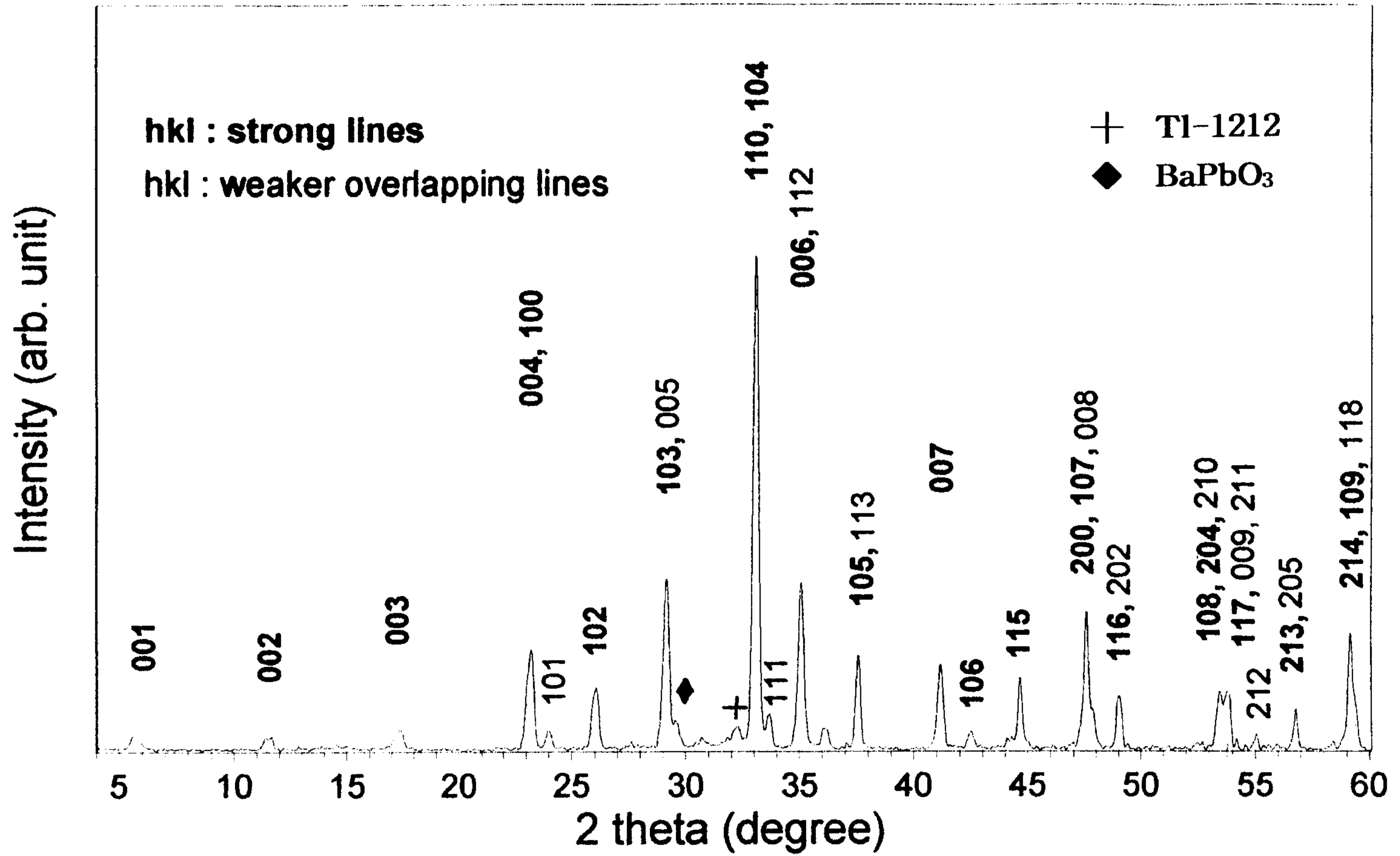


그림 8-3 (e). oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성의 분쇄분말에서 측정된 XRD pattern.

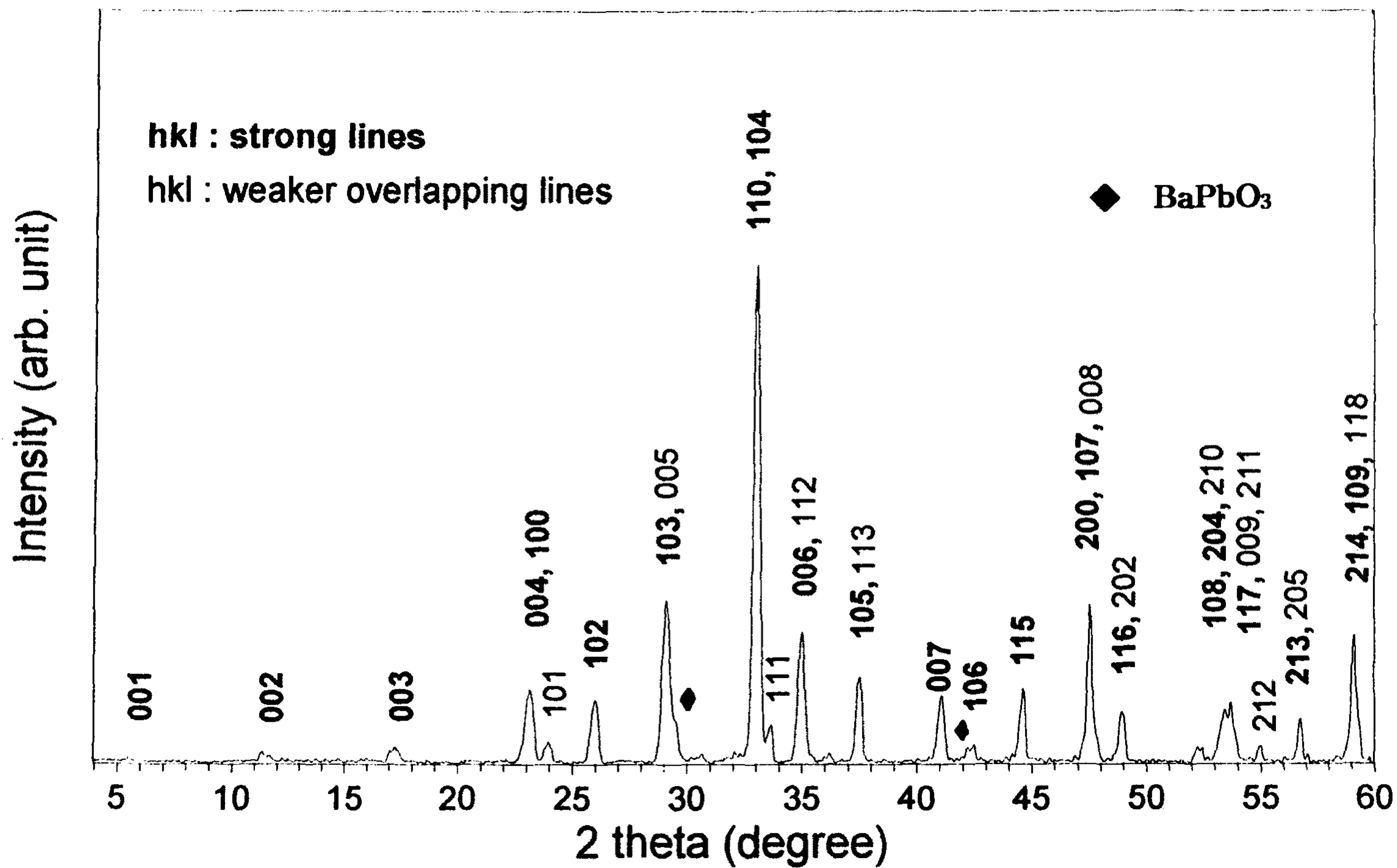


그림 8-4 (a). carbonate/oxide route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성의 분쇄분말에서 측정된 XRD pattern.

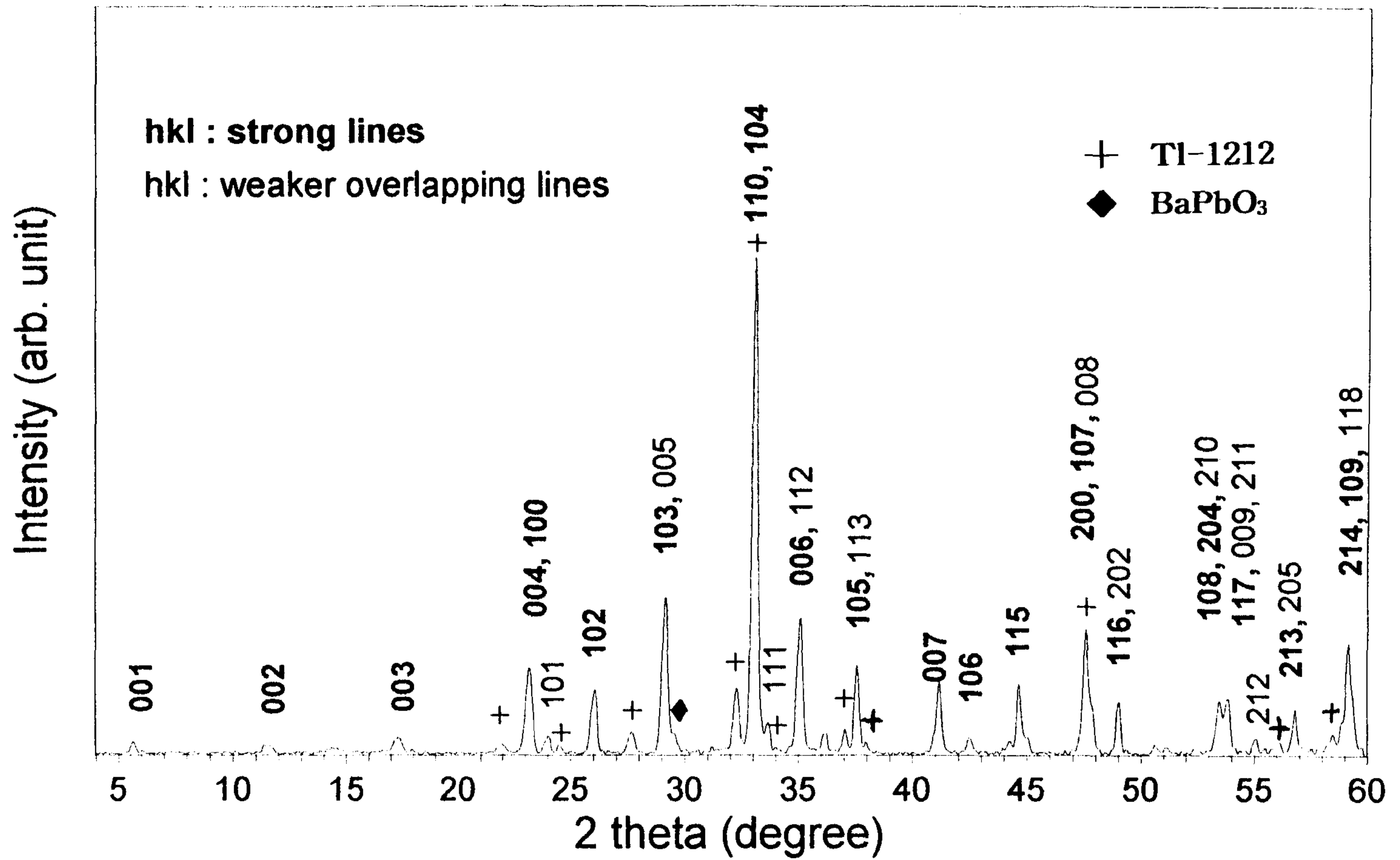


그림 8-4 (b). carbonate/oxide route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성의 분쇄분말에서 측정한 XRD pattern.

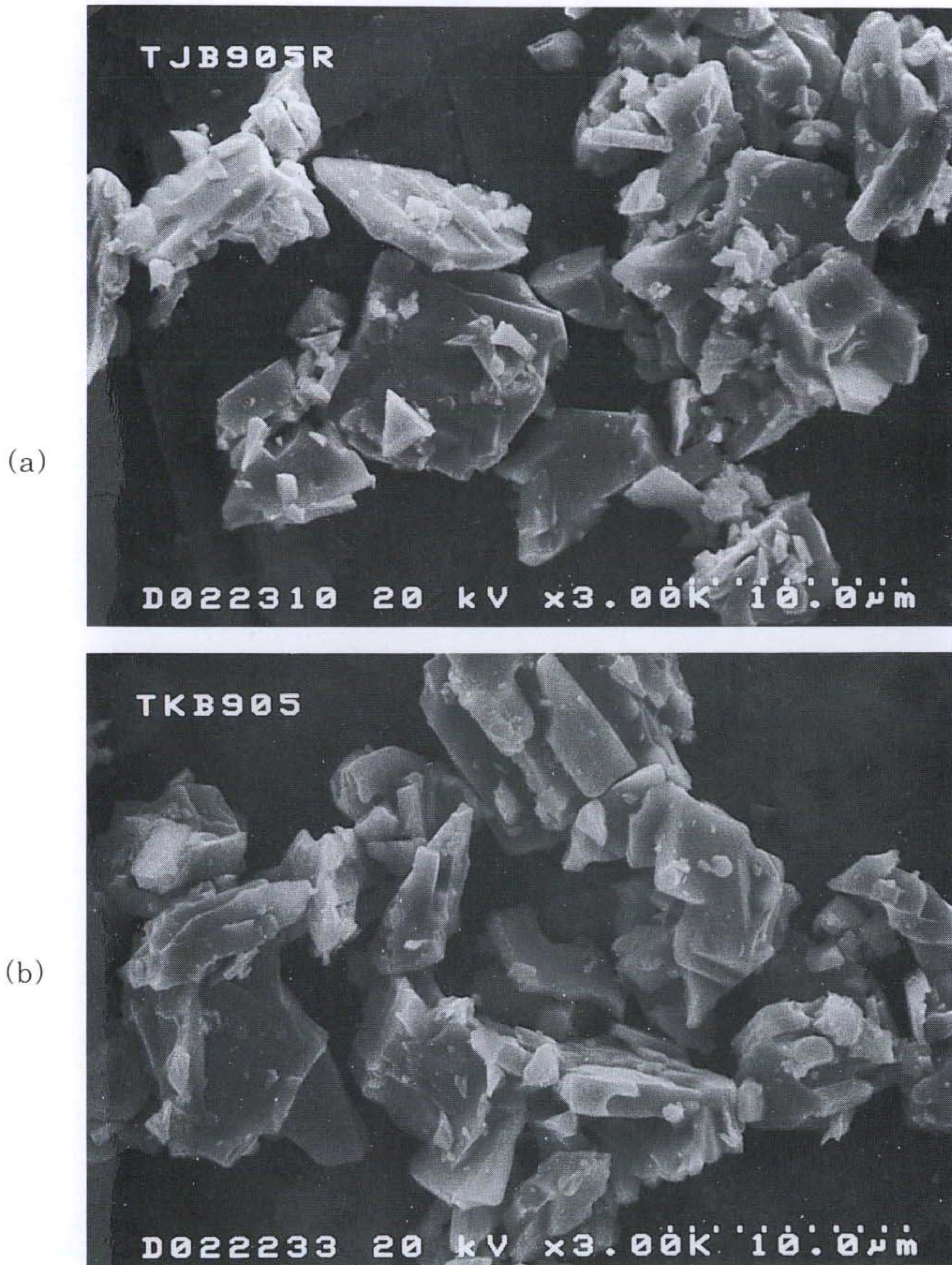


그림 8-5. oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 과 (b) $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성 분쇄 분말의 입자 모양을 보여주는 SEM 사진.

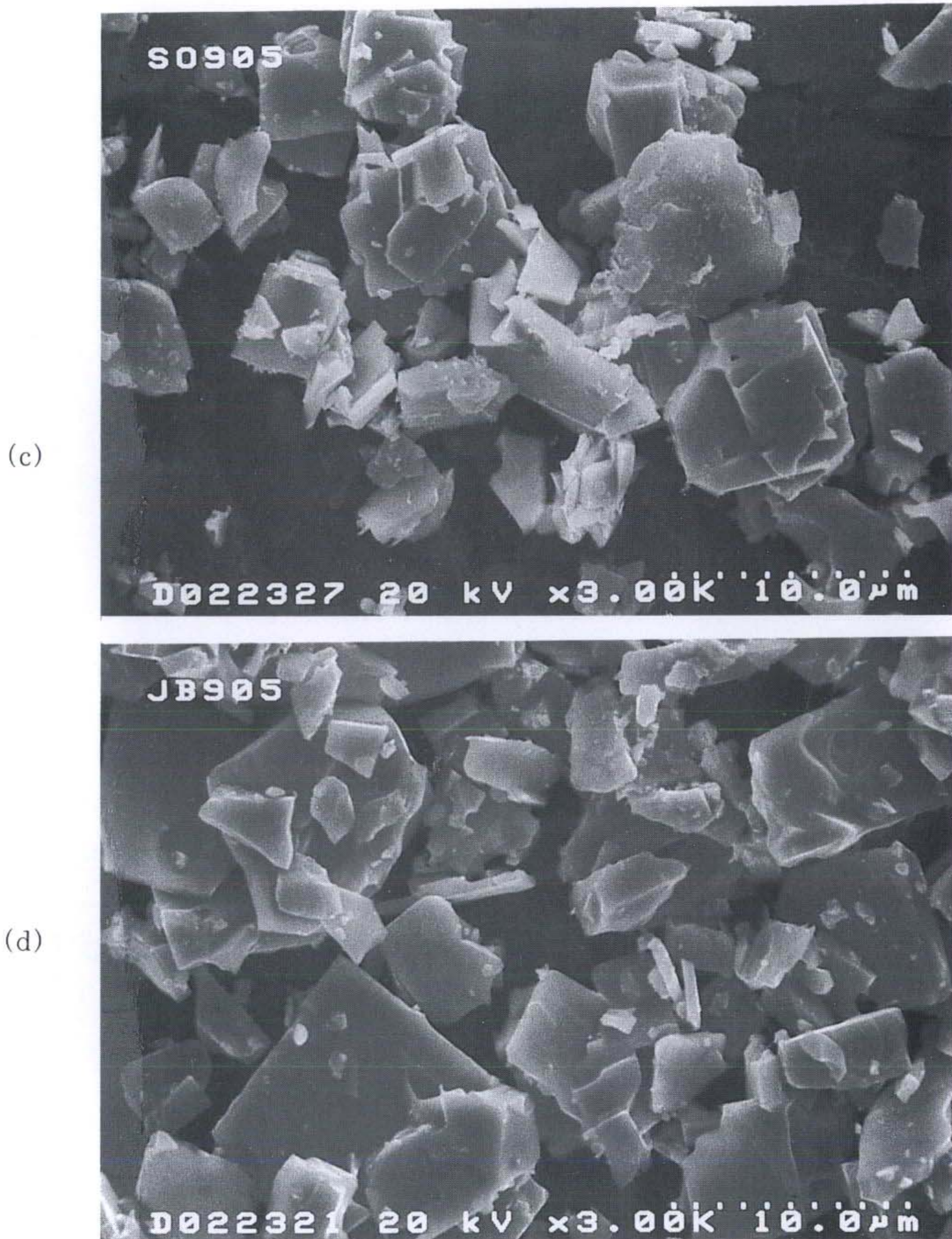


그림 8-5. oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (c) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, (d) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$ 조성 분쇄분말의 입자 모양을 보여주는 SEM 사진.

(e)

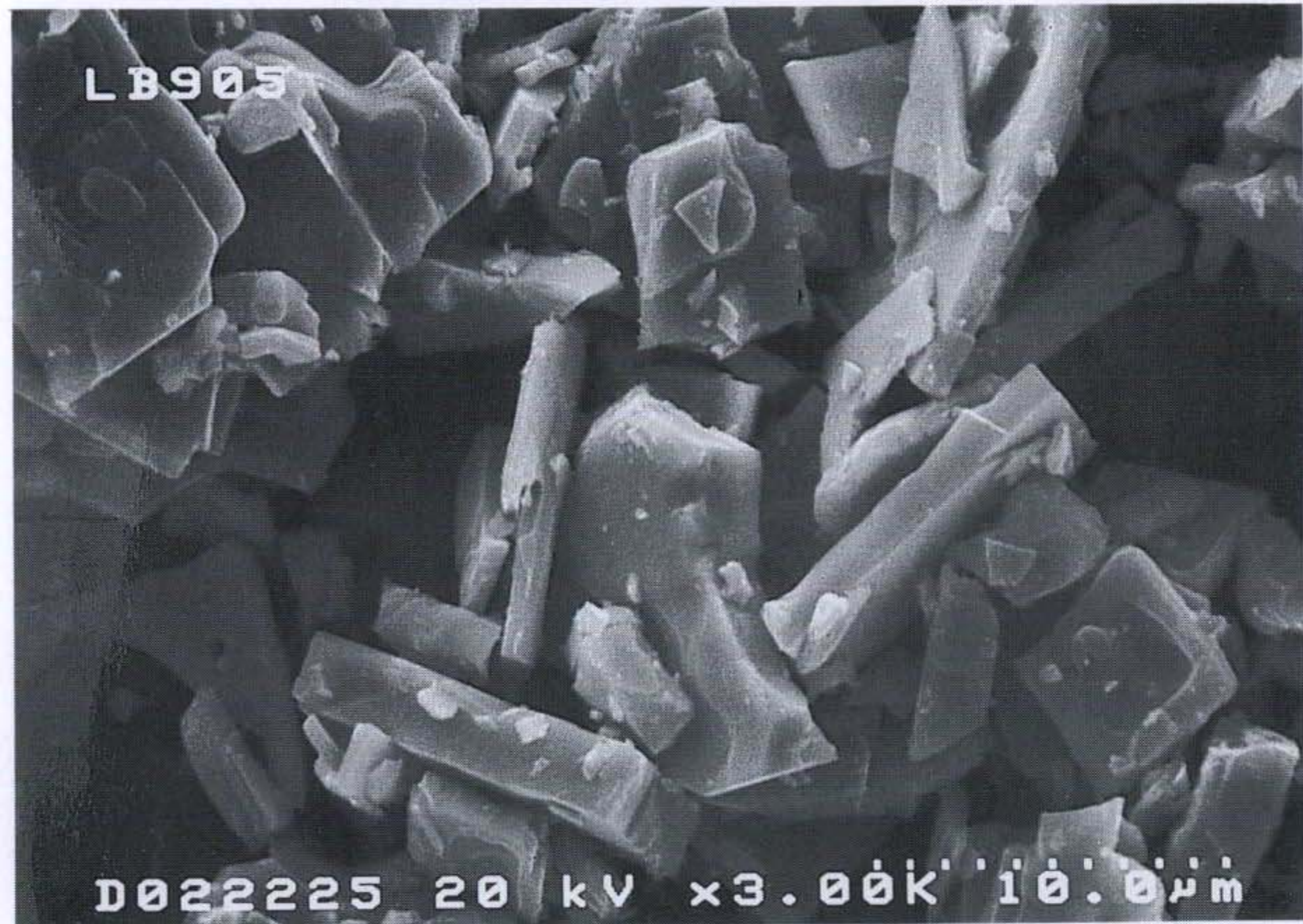


그림 8-5. oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (e) $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성 분쇄분말의 입자 모양을 보여주는 SEM 사진.

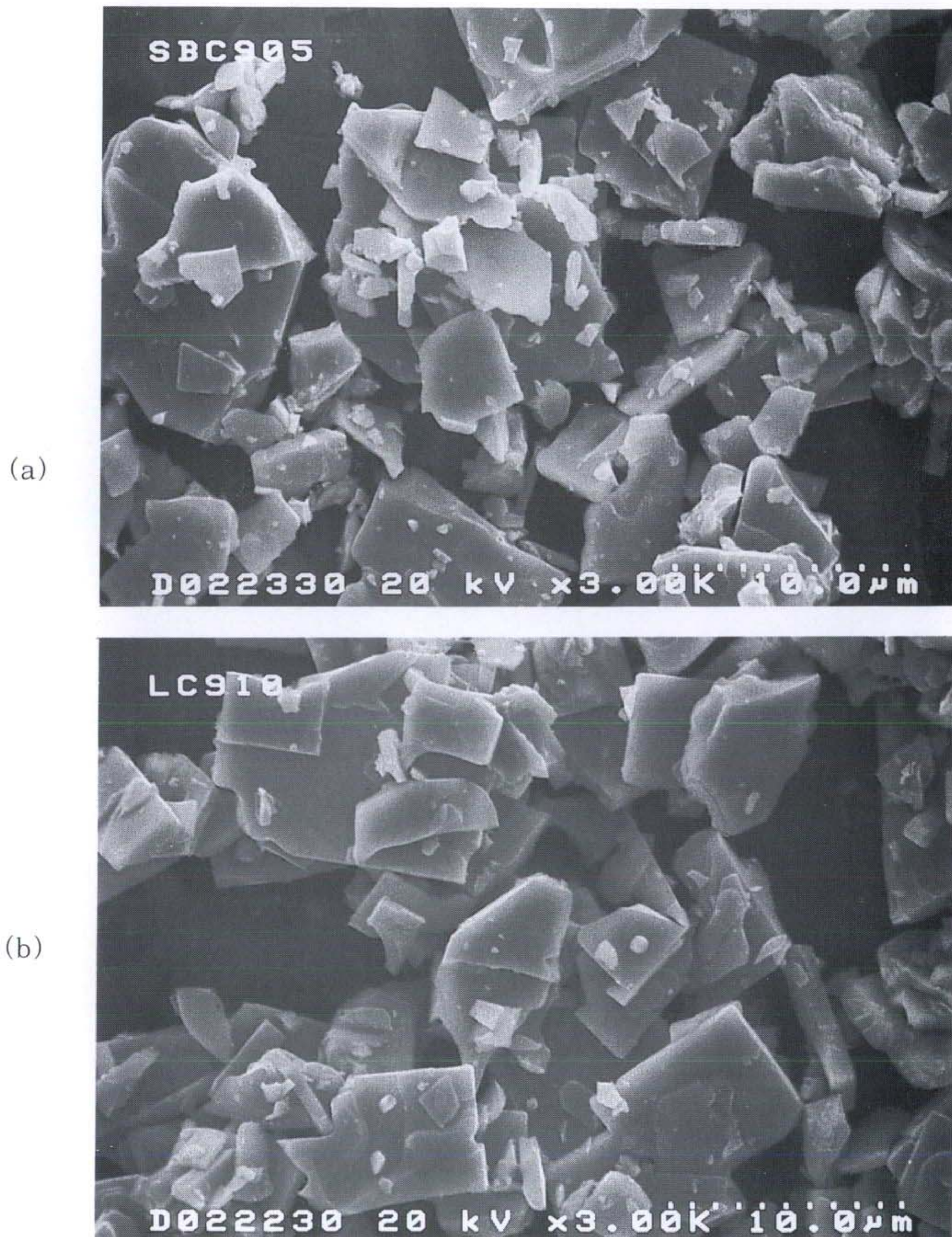


그림 8-6. carbonate/oxide route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 (a) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 와 (b) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 분쇄분말의 입자모양을 보여주는 SEM 사진.

Cu_3O_z , $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성의 순으로 증가하는 것 같다. 특히 carbonate / oxide route를 통하여 제조한 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 와 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성의 분말은 거의 판상의 입자로만 구성되어 있는 것 같다. 이러한 조성에 따른 분쇄분말에서의 입자모양의 차이는 Tl-1223상 입자의 결합력의 차이에 의존하는 것 같았는데, 그 이유는 다음과 같다.

본 연구에서의 다결정 덩어리는 미분쇄 동안 파괴를 겪게 되는데, 이때의 파괴는 입자내 파괴 (transgranular fracture)나 입자간 파괴 (intergranular fracture)에 의하여 일어난다. 일반적인 요업물질에서는 입자내 파괴강도가 입자간 파괴강도보다 커 파괴가 입자간 파괴에 의하여 주로 일어나는 것과는 달리, 본 연구에서의 다결정 덩어리는 판상의 입자로 구성되어 있어, 입자내 파괴가 쉽게 일어날 수 있다. 그림 8-7과 그림 8-8에 있는 무정형 덩어리 입자의 모양을 자세히 살펴보면, 이 입자는 원래 판상의 Tl-1223상 입자들이 임의의 방향으로 만나 강하게 결합되어 있다가 분쇄과정에서 입자간의 파괴에 의하여 파괴되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 추론에 대한 증거는 그 덩어리 입자의 외부 면들이 입자간 파괴에 의한 입자의 파단면으로 구성되어 있다는 사실이다. 그러므로 본 연구에서의 다결정 덩어리의 분쇄시 파괴는 입자간의 결합력의 대소에 의하여 주된 파괴경로가 결정되어 분쇄후의 입자모양을 결정한다. 만약 입자간의 결합이 강하여 입자내 파괴강도가 입자간 파괴강도보다 작다면, 파괴는 주로 입자내 파괴로만 일어나 분쇄 후 판상의 입자와 무정형 입자의 두가지를 생성시킨다. 그러나 입자간의 결합력이 상대적으로 약하여 입자내 파괴강도가 입자간 파괴강도와 비교할만 하다면, 파괴는 입자내 파괴와 입자간 파괴의 두가지에 의하여 일어나 판상의 입자만 생성시킨다.

그러므로 분쇄분말에서의 판상입자의 분율이 크다는 것은 그만큼 결합력이 약하다는 것을 의미한다. 이러한 추론은 위 조성들을 사용하여 제조한 선재들에서의 J_c 의 상대적 크기가 입자의 일방향 배열성보다는 입자간의 연결성에 의존한

다는 것을 의미한다. $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 선재에서의 판상의 Tl-1223상 입자가 일방향으로 배열되는 경향이 뚜렷한 미세조직에도 불구하고 이 선재에서의 낮은 J_c 는 이들 입자간의 결합력이 아주 낮다는 것을 의미하고, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성에서는 무정형의 입자가 무질서하게 배열된 조직에도 불구하고 이 선재에서의 높은 J_c 는 이들 입자간의 높은 결합성을 의미한다.

위의 파괴역학적 관점에서의 입자간 결합력의 대소를 확인하기 위하여 위 다결정 덩어리들에서 ac 자화율을 측정하였다. 그림 8-7은 oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 와 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.3}Ca_2Cu_3O_z$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성의 다결정 bulk들에서 측정한 온도에 따른 ac 자화율의 변화를, 그림 8-8은 carbonate/oxide route와 oxide-route를 통하여 905 °C에서 5시간 동안 열처리하여 각각 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성의 다결정 bulk들과 oxide route를 통하여 905 °C에서 5시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 다결정 bulk에서 측정한 온도에 따른 ac 자화율의 변화를, 그림 8-9는 oxide-route를 통하여 905 °C에서 10시간 동안 열처리하여 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 와 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_z$ 조성 다결정 bulk에서 측정한 온도에 따른 ac 자화율의 변화를 각각 보여준다. 그림 8-3이 1시간 열처리하여 제조한 이들 bulk가 주로 Tl-1223상으로 구성되어 있다는 사실을 나타내었지만, 그림 8-7은 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 를 제외한 모든 조성의 bulk가 아직 완전히 Tl-1223상으로 전환되지 않아 Tl-1223상의 분율이 아직 적고, Tl-1223상 외에 소량의 Tl-1212상을 함유하고 있어 χ' 의 값이 적고 Tl-1212상에 의한 전이영역을 뚜렷이 나타내고 있다. 그러나 χ'' 의 peak 온도가 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2$

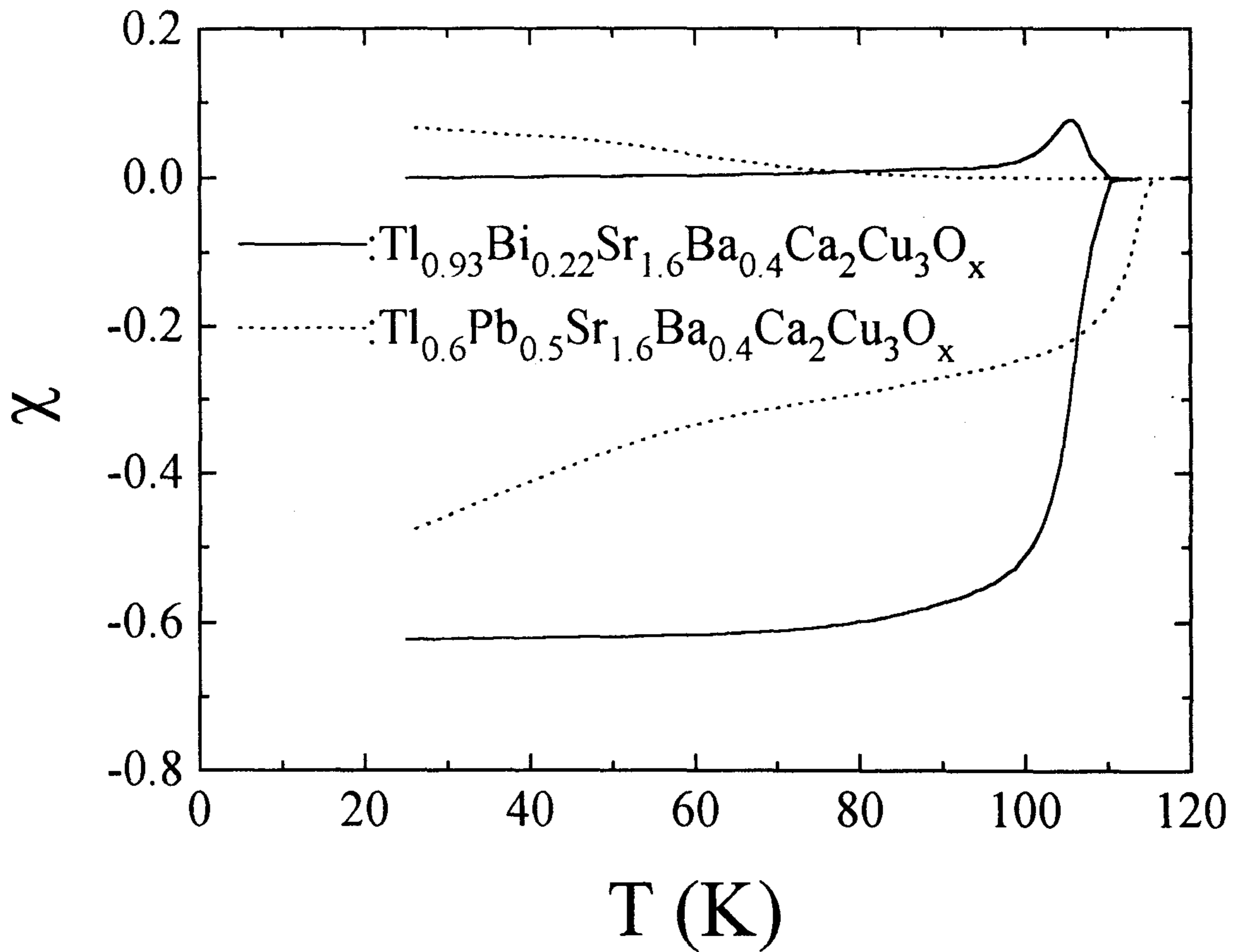


그림 8-7. oxide-route를 통하여 905 °C에서 1시간 동안 열처리하여 제조한 $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 와 $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성의 다결정 bulk들에서 측정된 온도에 따른 ac 자화율 변화.

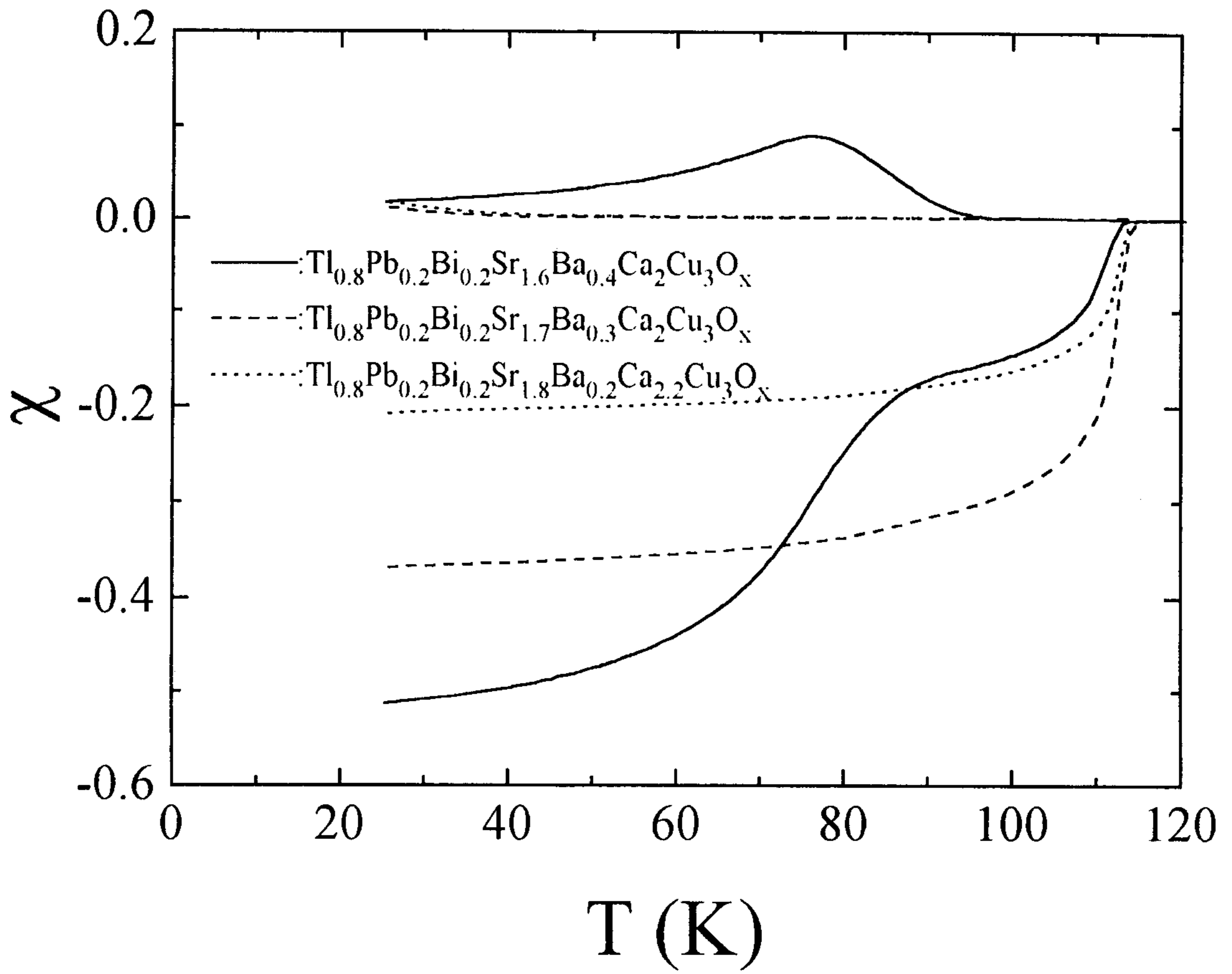


그림 8-7. 계속.

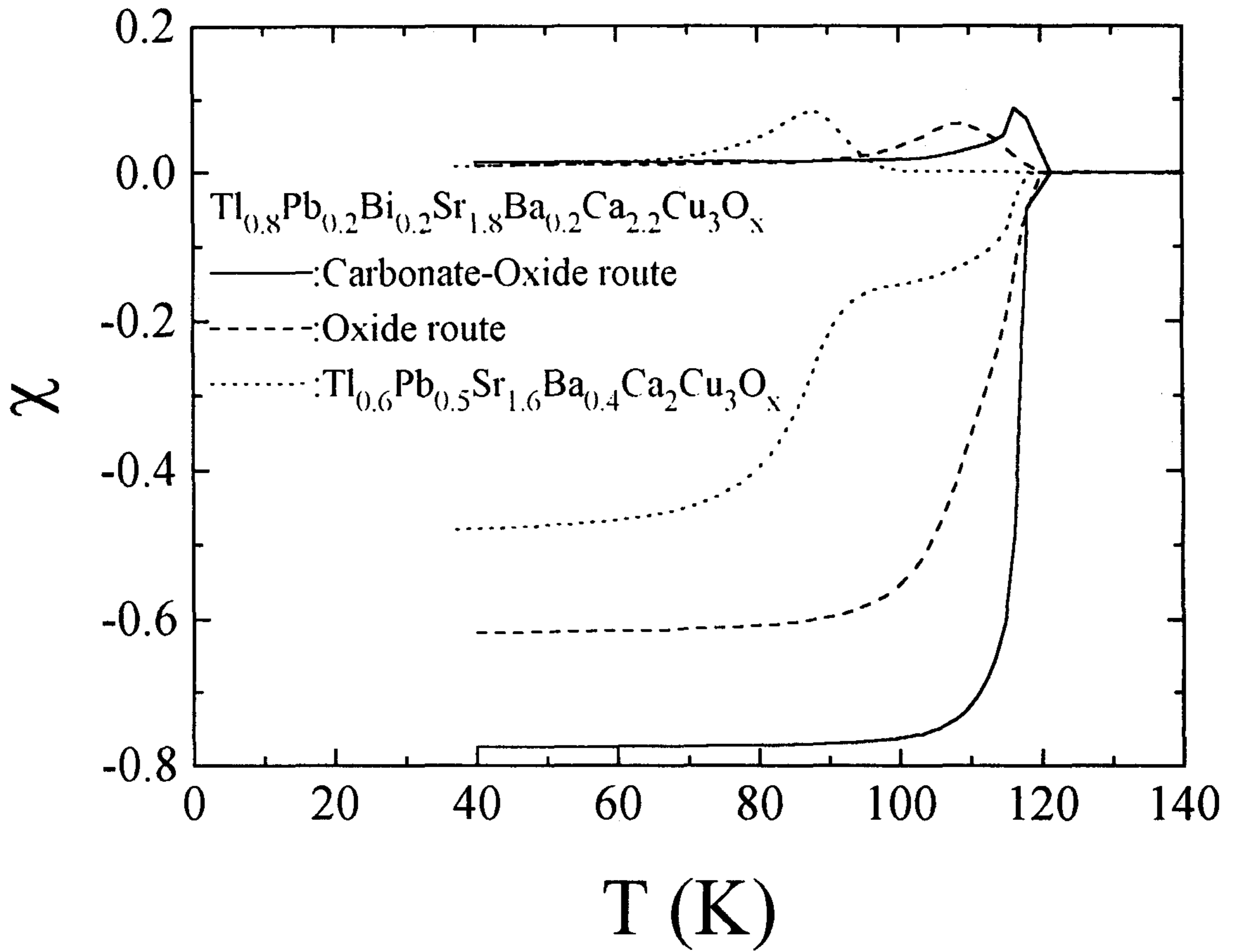


그림 8-8. carbonate/oxide route와 oxide-route를 통하여 905 °C에서 5시간 동안 열처리하여 각각 제조한 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성의 다결정 bulk들과 oxide-route를 통하여 905 °C에서 5시간 동안 열처리하여 제조한 $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 다결정 bulk에서 측정된 온도에 따른 ac 자화율 변화.

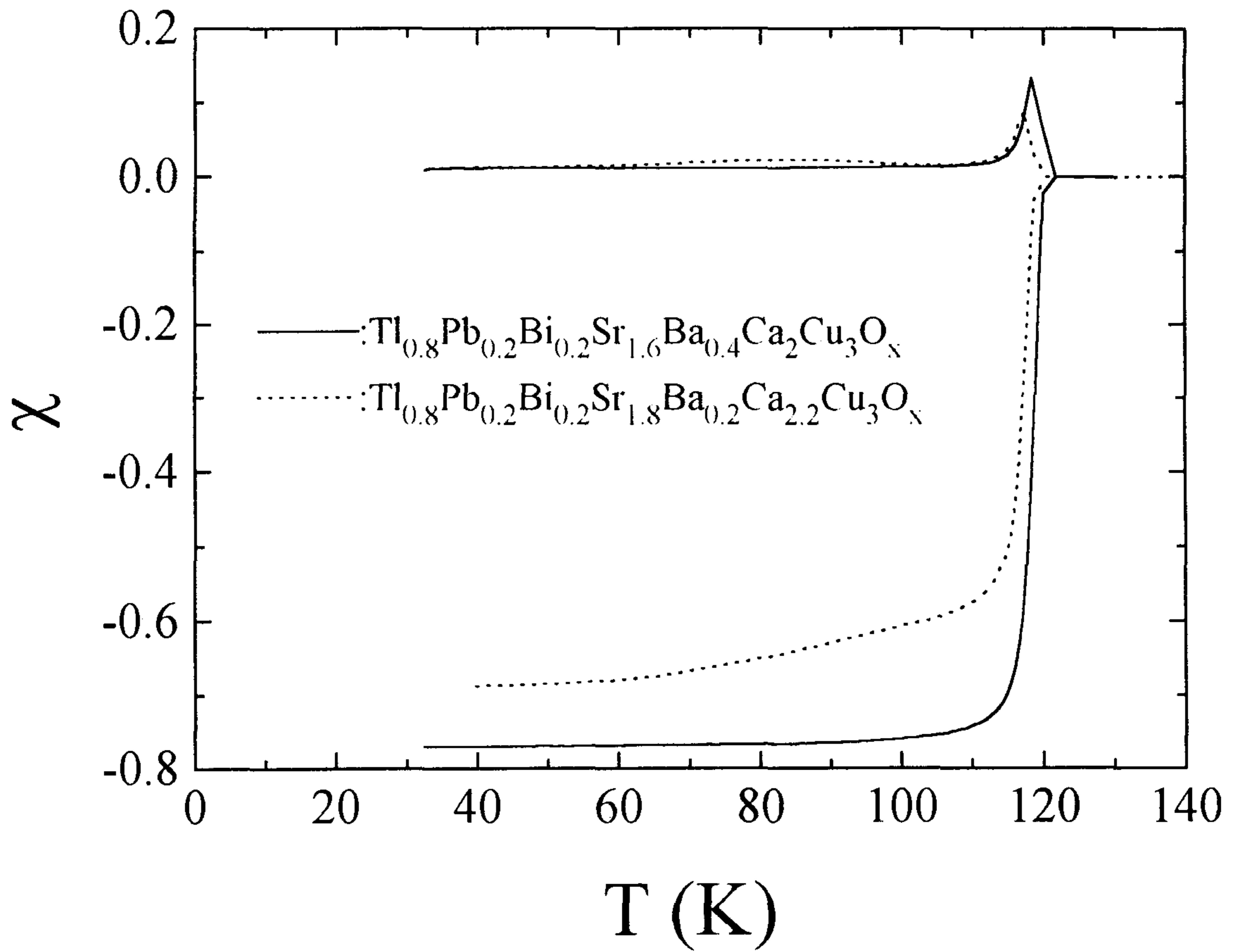


그림 8-9. oxide-route를 통하여 905 °C에서 10시간 동안 열처리하여 제조한 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 와 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성 다결정 bulk에서 측정된 온도에 따른 ac 자화율 변화.

Cu_3O_z , $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$,
 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_z$ 의 순
 으로 낮아, 전술한 분쇄분말 입자들에서의 무정형 입자의 구성분율로부터 예측
 한 이들 조성에서의 입자간 coupling strength의 상대적 크기와 거의 일치함
 을 나타낸다. 그림 8-7과 8-8, 8-9로부터 Pb의 첨가량이 증가함에 따라
 Tl-1223상의 생성·성장의 완결을 위한 열처리시간이 길어지지만, Pb가 첨가
 될 경우 그 T_c 는 120 K까지 증가함을 나타내었다. 그리고 $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}$
 $\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성은 열처리 시간이 증가하여도 Tl-1212상에 의한 전이영역
 이 뚜렷이 남아있는 반면, $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 조성에서는 10시
 간의 열처리 후 거의 Tl-1223상 단상만이 존재할 뿐만아니라 χ'' 의 peak 온
 도 또한 비교적 높게 나타나 제7장에서 관측한 이 조성 선재에서의 높은 J_c 가
 높은 Tl-1223상 분율과 Tl-1223상 입자간의 비교적 강한 결합에 기인하는 것
 으로 사료된다.

상술한 조성에 따른 Tl-1223상 입자간 결합력에 의한 분쇄분말입자의 모양
 차이는 이들 조성을 사용하여 제조한 선재에서의 입자모양과 미세조직을 다음과
 같이 설명한다. 각 조성을 사용하여 분말충진법과 in-situ 반응법을 통하여 선
 재를 제조할 경우, 1시간 이하 동안 짧게 1차 열처리된 선재는 압연을 통하여
 다시 얇은 tape로 가공된 후 다시 열처리되는데, 이 압연과정 동안 선재 내부에
 존재하는 초전도체는 미분쇄의 과정을 겪게 되는데, 이때의 입자모양은 입자간
 의 결합력에 따라 무정형 덩어리입자의 분율이 달라지게 된다. 결합력이 작을
 경우는 판상의 입자만 존재하여 압연동안 일방향으로 배열되어 2차 열처리 후
 는 그것이 연결된 그림 6-8과 그림 6-13에서 보여주는 것과 같은 미세조직을
 낳는다. 그러나 입자간의 결합력이 클 경우에는 무정형의 덩어리 입자가 많이
 존재하여 압연동안의 Tl-1223상 입자의 일방향 배열을 방해할 뿐만아니라 2차
 열처리 동안 그 입자들은 다른 facet를 통한 입자간의 연결이 매우 용이하여 무

정형의 입자가 무질서하게 배열된 미세조직을 낳는다. 그러나 J_c 에의 이러한 미세조직의 공헌은 전무하여 본 연구를 통하여 제조된 선재에서의 J_c 는 입자간의 결합력에 의하여 지배되어 나타나, 가장 높은 J_c 는 무정형의 입자가 무질서하게 배열된 미세조직을 가졌지만 입자간의 결합력이 가장 크게 나타난 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_z$ 조성 선재에서 얻었다.

제 8-4 절 결 론

화학조성에 따른 선재에서의 입자모양과 미세조직 차이에 대한 원인을 조사하고자 조성에 따른 다결정 bulk와 그 분쇄분말에서의 입자모양을 비교하고, 이 bulk에서 ac 자화율을 비교함으로써 입자간의 coupling strength를 비교한 결과, 선재에서의 입자모양과 미세조직은 입자간의 coupling strength의 상대적 크기에 따라 다르게 일어나는 압연동안의 fracture 경로에의 차이에 의한 분쇄 입자의 모양차이로부터 비롯됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] P. J. Kung, M. P. Maley, P. G. Wahlbeck and D. E. Peterson, J. Mater. Res. 8, 713 (1993).
- [2] P. J. Kung, P. G. Wahlbeck, M. E. McHenry, M. P. Maley, and D. E. Peterson, Physica C 220, 310 (1994).
- [3] D. J. Miller, J. G. Hu, Z. Ren, Q. Hong and J. H. Wang, J. Electronic Mater. 23, 1151 (1994).

- [4] D. Y. Jeong, M. H. Sohn, L. L. He, M. Cantoni and S Horiuchi, *Physica C* **269**, 279 (1996).
- [5] K. A. Richardson, S. Wu, D. Bracanovic, P. A. J. de Groot, M K. Al-Mosawi, D. M. Ogborne and M. T. Weller, *Supercond Sci. Technol.* **8**, 238 (1995).

제 9 장 TI-1223상/Ag 고온초전도 다심선재 제조 연구

제 9-1 절 서 론

초전도선재는 그 사용 목적에 따라 선재의 모양, 필라멘트의 수 등이 정해진다. 대부분의 초전도선재는 코일의 형태로 이용되는데 선재의 가공 중이나 코일의 운전 중에 기계적인 변형을 받게 된다. 이 변형에 의해 초전도선재의 전자기적 특성이 저하되며 특히 단심선재의 경우 임계전류 밀도의 저하는 심각하다. 따라서 기계적 변형에 대한 저항성이 보다 우수한 다심선재의 제조는 최근 선재 연구자들이 관심을 가지는 분야이다.

다심선재의 제조 과정은 원형 또는 6각으로 인발 제조한 선재를 다시 은 튜브에 넣어서 단심선재 제조의 반복 과정이다. 지금까지의 단심선재 제조 기술을 바탕으로 선재의 굵힘 특성이 우수하고 임계전류밀도가 향상된 선재를 제조하기 위해서 고온초전도코아의 다심화를 시도하였다. 초전도코아의 수가 증가함에 따라 은피복재와 코아사이의 불 균일성은 더욱 증대되는데 이것을 최대한 억제하여 보다 균일한 통전단면을 갖는 다심선재 제조를 위한 최적의 기계적 가공공정 조건을 연구하고 하였다. 은피복재 내의 코아 수는 19심과 361심 두 경우에 대하여 실험을 행하였다.

제 9-2 절 19심 Tl-1223상 고온초전도 선재 제조 연구

9-2-1. 실험

사용한 분말은 명목조성이 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ 이었으며, 기계적 가공 공정은 단심제조시와 유사하다. 초전도분말을 외경 8 mm, 내경 6 mm인 은튜브에 충전한다음 직경 1.78 mm까지 10%의 감소율로 인발하여 6각 다이스를 이용하여 6각선재를 만들었다. 이때 6각 다이스의 마주보는 변 사이의 거리는 1.5 mm이었다. 이것을 19개로 잘라서 외경 10 mm, 내경 8 mm의 은튜브에 다시 넣어서 직경 1.97 mm까지 10%의 감소율로 인발하여 둥근선재를 제조하고, 이 시편의 단면을 광학현미경으로 조사하였다. 테이프선재로 가공하기 위해 10%의 감소율로 약 1.0 mm정도 되도록 rolling을 한 후 840 °C에서 20분간의 짧은 열처리를 하였다. 이것을 다시 0.333 mm될 때까지 약 5%의 감소율로 rolling한 후 같은 온도에서 9시간 열처리하여 최종적으로 5 m짜리 Tl-1223상 19심 고온초전도 선재를 제조 하였다. 두께 0.848 ~ 0.333 mm사이에서는 각 두께마다 시편을 채취하여 단면을 조사하였다. 열처리시 사용한 직경 120 mm의 세라믹보빈에 감긴 상태에서 전체적인 임계 전류 밀도를 측정하였으며, 보빈의 약 한 바퀴마다 전압단자를 달아서 각 구간에서의 임계전류밀도도 측정하였다.

9-2-2. 결과 및 논의

19심의 초전도선재의 인발 후 단면을 그림 9-1에 나타내었다. 검은색의 초전도코아부분이 대칭적으로 잘 분포하고 있으나 바깥쪽 필라멘트의 단면적은 다른 부분에 비하여 상대적으로 작음을 알 수 있었다. 테이프로의 가공 중에서 두께

0.848 ~ 0.333 mm사이에서는 각 두께마다 채취한 시편들의 단면들을 그림 9-2에 나타내었다. 두께 0.979 mm에서 840 °C에서의 20분간의 짧은 열처리를 하였는데에도코아의 은피복재와 최외각의 은피복재는 서로 곳곳에서 분리되어 있음을 관찰할 수 있었다. 코아들의 배치에서도 각 단면들마다 다른 배치를 보이고 있는데 이것은 내부의 19개의 단심선재들이 가공 중에 본래의 자리를 이탈하여 곧은 배치를 하고 있지 않음을 나타내며, 초기에 19개의 6각 선재들을 은튜브에 삽입할 때에 공차가 너무 커서 움직임이 크고 특히 6각의 단심선재 자체에 뒤틀림변형을 내포하고 있었기 때문으로 생각한다. 이런 내부코아들의 뒤틀림이 압연을 통하여 테이프로 제조할 때에 코아들의 sausaging효과를 더욱 크게 한다고 생각된다. 실제 단면 사진들로부터 각 코아단면들의 상대적인 크기의 차이가 그 증거이다. 각 단면은 선재의 뒷부분에서 채취하였기 때문에 그 변

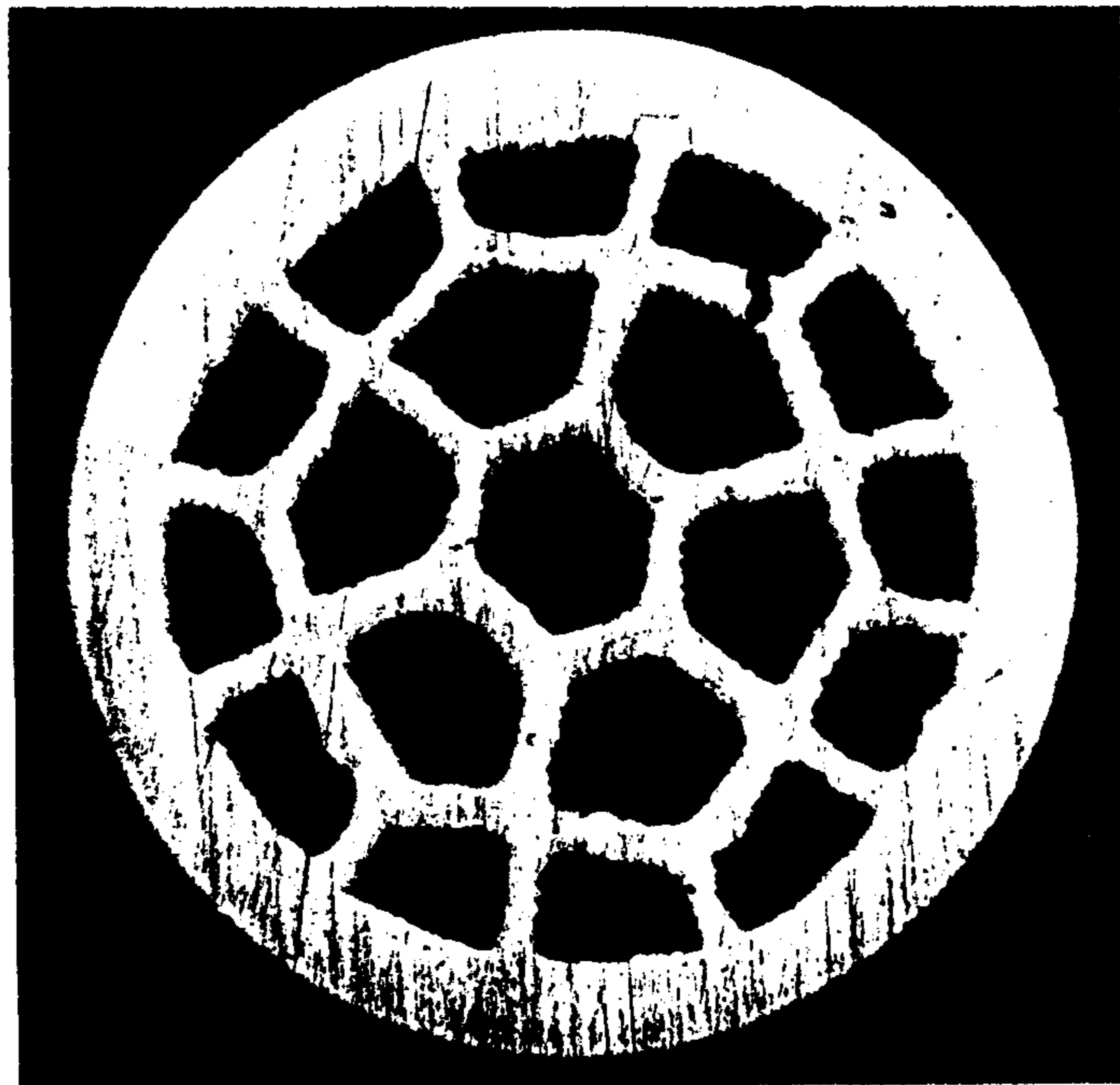


그림 9-1. 19심 고온초전도선재의 인발 후의 단면.

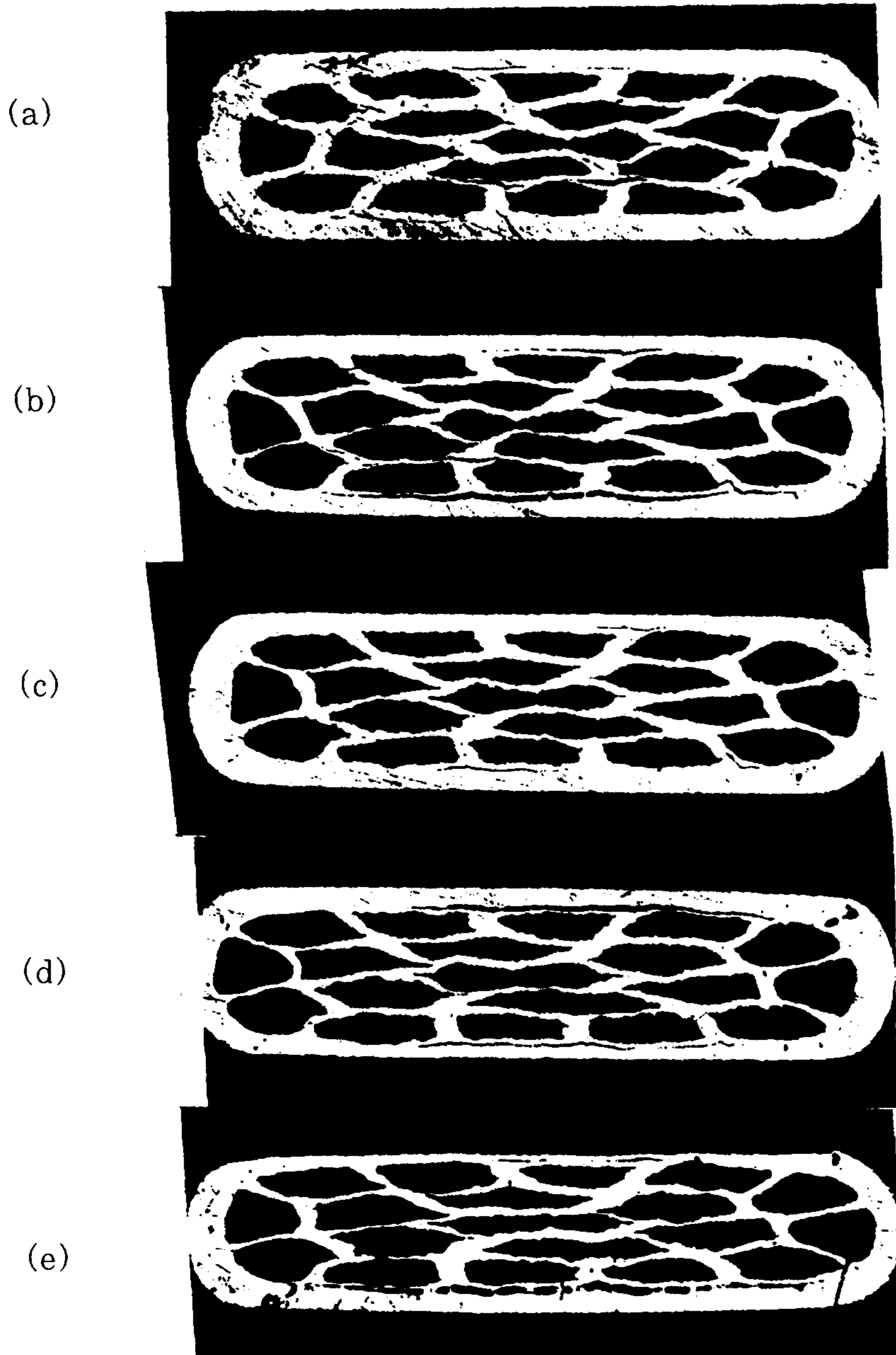


그림 9-2. 19심 고온초전도 선재의 rolling 가공단계별 단면들. (a) 0.848 mm, (b) 0.801 mm, (c) 0.792 mm, (d) 0.761 mm, (e) 0.744 mm.
(계속)

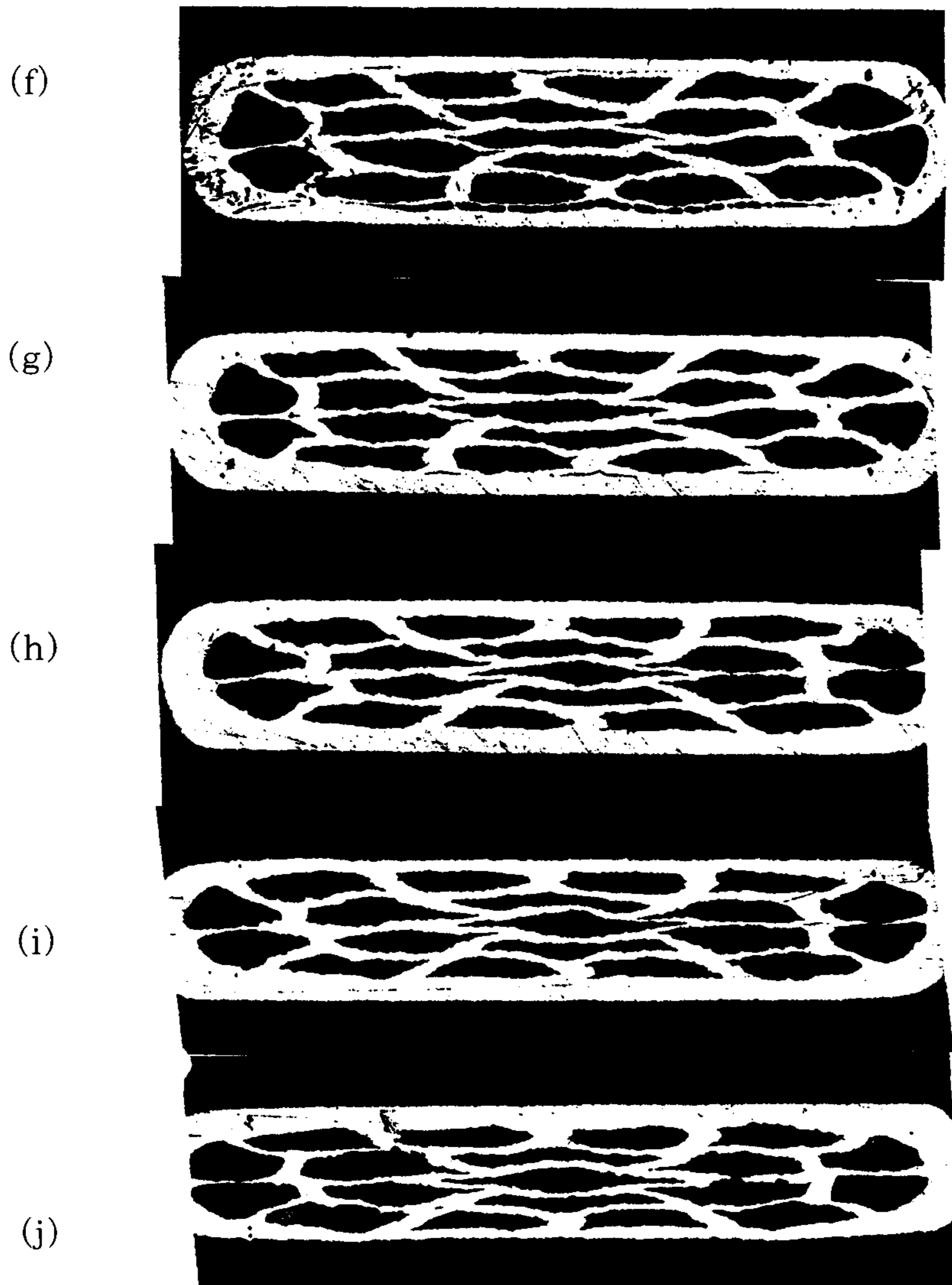


그림 9-2. (f) 0.712 mm, (g) 0.683 mm, (h) 0.642 mm, (i) 0.612 mm,
(j) 0.588 mm (계속)

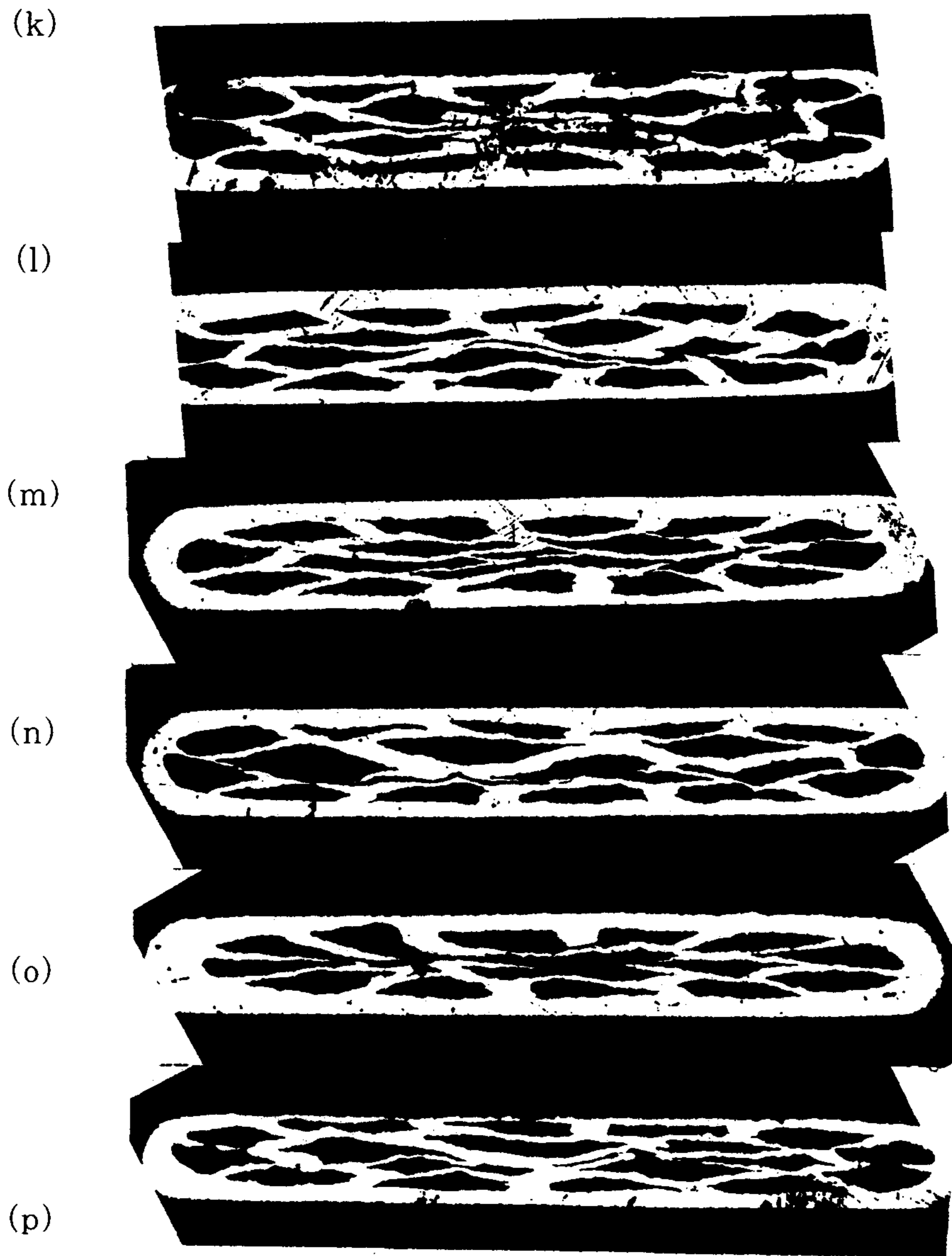


그림 9-2. (k) 0.558 mm, (l) 0.532 mm, (m) 0.500 mm, (n) 0.476 mm,
(o) 0.457 mm, (p) 0.434mm. (계속)

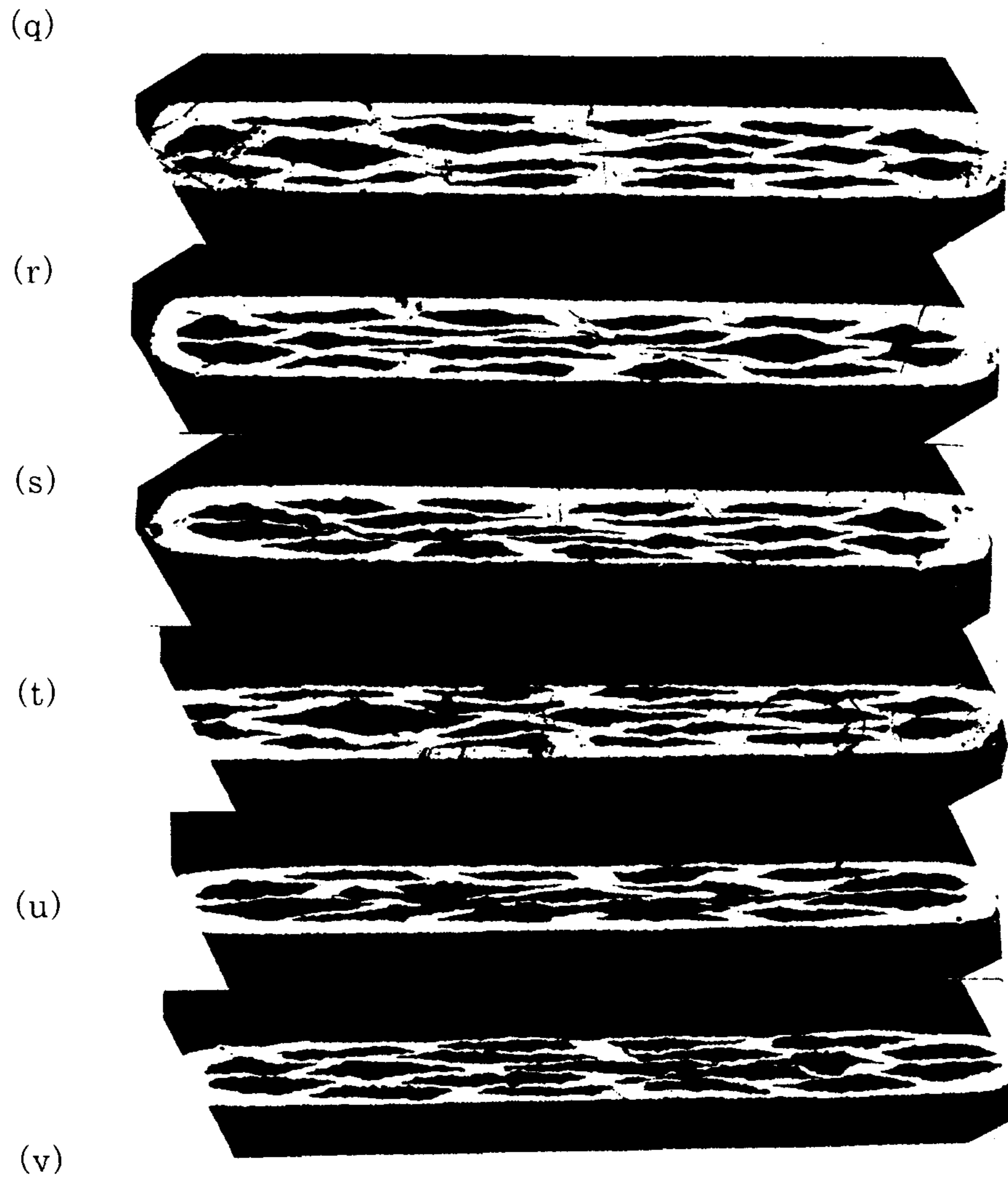


그림 9-2. (q) 0.417 mm, (r) 0.396 mm, (s) 0.382 mm, (t) 0.366 mm,
(u) 0.348 mm, (v) 0.333 mm. (계속)

형의 효과가 더욱 크게 나타났다고 생각된다. 그러므로 두께 0.5 mm 테이프의 가운데에서 채취한 단면을 그림 9-3에 나타내었는데, 대체적으로 19심이 양호하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

그림 9-4에 840 °C에서 9시간 최종 열처리한 길이 5 m 선재의 외형과 그림 9-5에 측정된 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다. 기준을 $1 \mu\text{V}/\text{cm}^2$ 로 하였을 경우 임계전류는 4.7 A (임계전류밀도 $5,000\text{A}/\text{cm}^2$) 이었으며, 전압 단자간 거리 385 mm의 각 구간별 임계전류를 그림 9-6에 나타내었다. 각 구간별 임계전류는 최저 4.13 A, 최고 5.44 A이었으나 4.13 A를 제외하면 대부분의 구간에서 4.69 A 이상이었다. 전류공급 단자와 2번 전압단자 사이의 임계전류 값이 낮았는데, 그 원인은 열처리용 세라믹보빈에 감을 때 이 부분이 상대적으로 심한 변형을 받았기 때문으로 사료되었다.

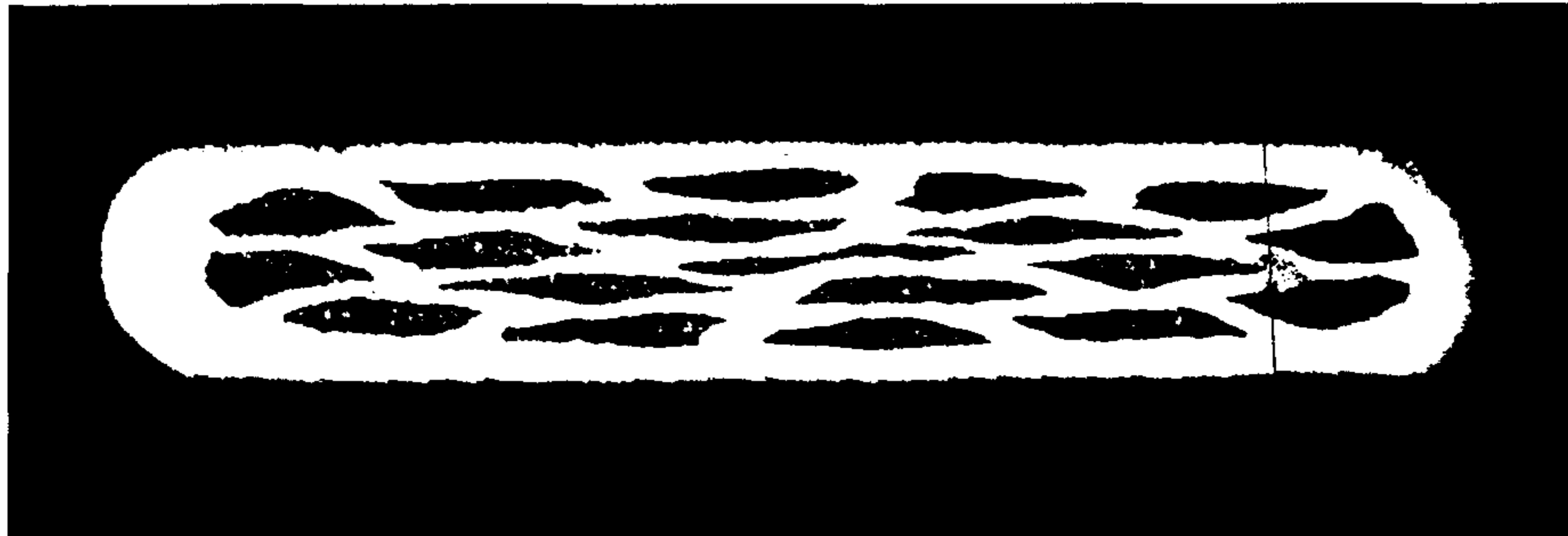


그림 9-3. 19심 고온초전도테이프의 가운데 부분의 단면. 두께 0.5 mm.

제 9-3 절 361심 Tl-1223상 고온초전도 선재 제조 연구

9-3-1. 실험

사용한 분말은 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ 로 19심과 같으며, 기계적 가공공정도 19심 제조 공정의 유사한 반복이다. 직경 1.78 mm까지 10%의 감소율로 인발하여 제조한 19심 선재를 6각 다이스를 이용하여 6각선재로 만들었다. 이것을 길이 120 mm로 19개를 만들어 가공시 끊어지는 것을 방지하기 위해 500 °C에서 30분간 열처리하였다. 이것을 외경 10mm, 내경 8 mm의 은튜브에 다시 넣어서 직경 1.97mm까지 10%의 감소율로 인발하여 둥근선재를 제조하고, 이 시편을 10%의 감소율로 약 1.0 mm정도 되도록 rolling을 한 후 840 °C에서 25분간의 짧은 열처리를 하고, 이것을 다시 0.692 mm될 때까지 약 5%의 감소율로 rolling한 후 같은 온도에서 7시간 30분간 열처리하여 최종적으로 1.2 m짜리 Tl-1223상 361심 고온초전도 선재를 제조하였다. 두께 0.692 mm 시편을 채취하여 단면을 조사하였다. 열처리시 사용한 직경 120 mm의 세라믹보빈에 감긴 상태에서 전체적인 임계전류밀도와 함께, 보빈의 한 바퀴마다의 각 구간에서의 임계전류밀도를 측정하였다.

9-3-2. 결과 및 논의

그림 9-7에 361심의 둥근선재와 tape 선재를 나타내었다. 361심의 경우는 19심 core들의 가공 중에 받는 압력이 중심부분과 바깥부분에서 크게 달라서 심하게 변형하였고 이것으로 제조한 테이프는 더욱 심하게 변형되어 중심부에서는 19심을 확인할 수 없었다. 이러한 단면 상태의 불량은 다음과 같은 세 가지 효과가 복합적으로 작용한 것으로 생각된다. 첫째는 19심 선재가 다시 19심으로 적층 되어 가공될 때 원래의 19심 선재에 미비하게 잔재한 core 분포의 불

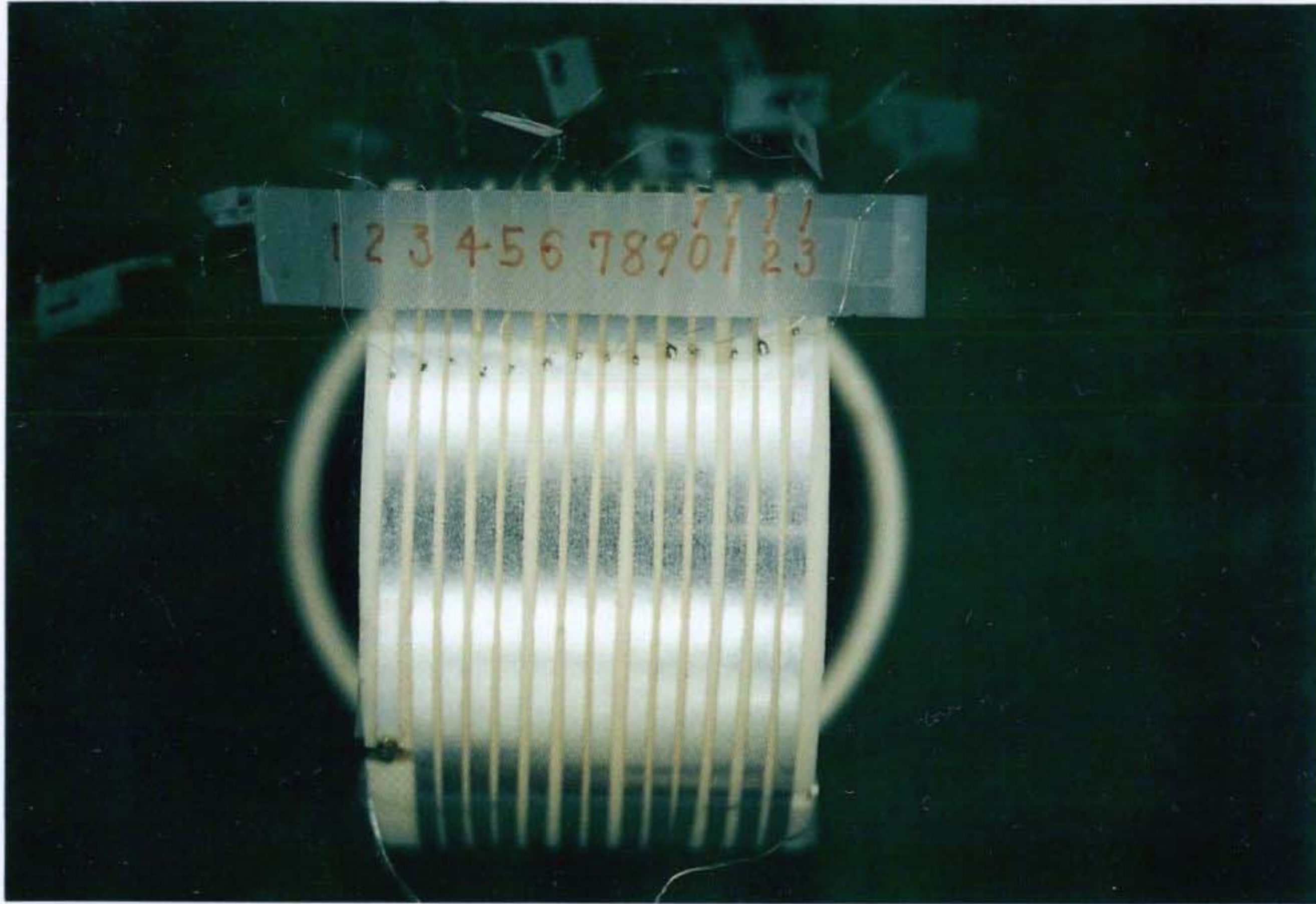


그림 9-4. 840 °C에서 9시간 최종 열처리한 길이 5 m 19심 고온초전도 tape의 외형.

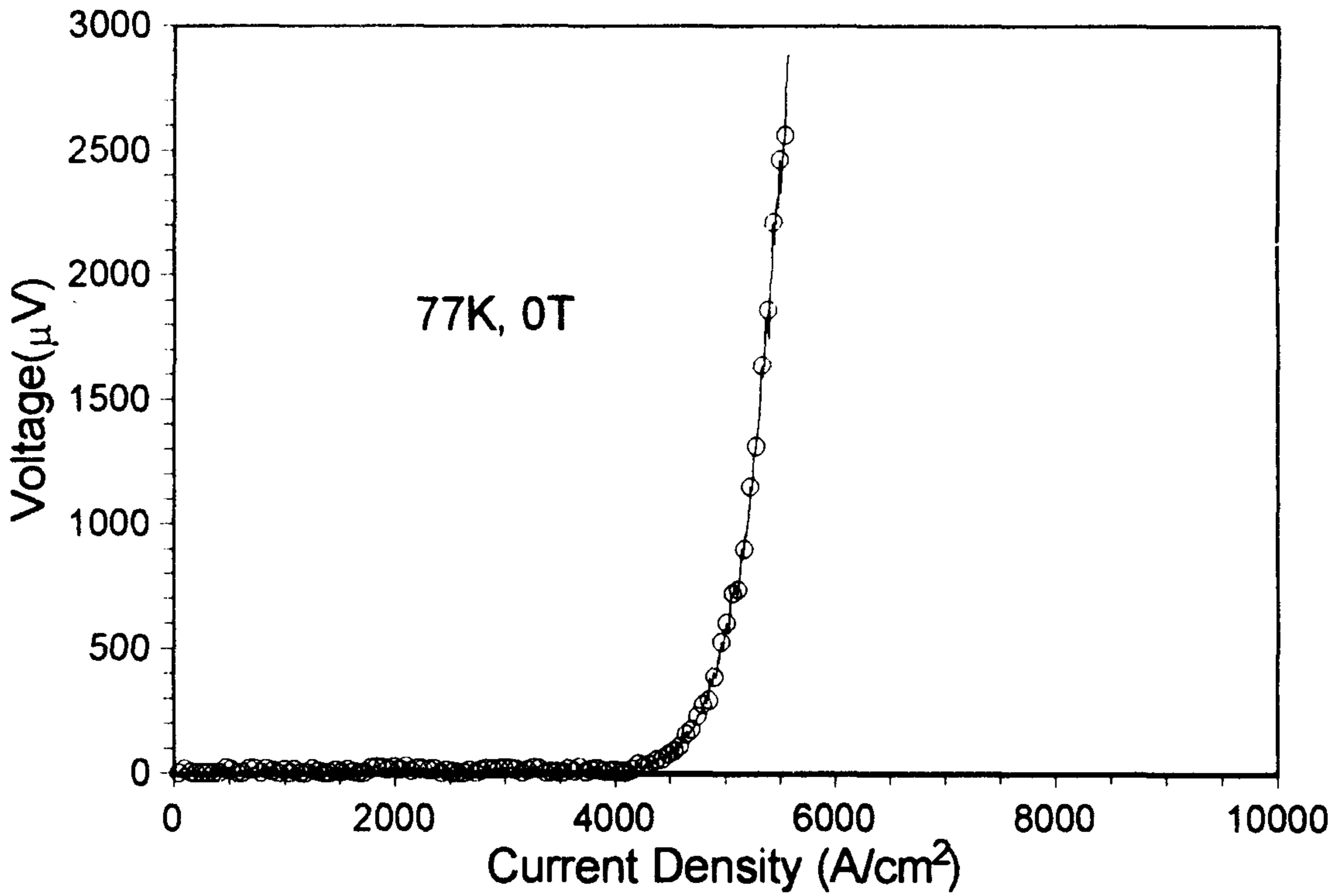


그림 9-5. 840 °C에서 9시간 최종 열처리한 길이 5 m 19심 고온초전도 tape의 임계전류-전압 곡선.

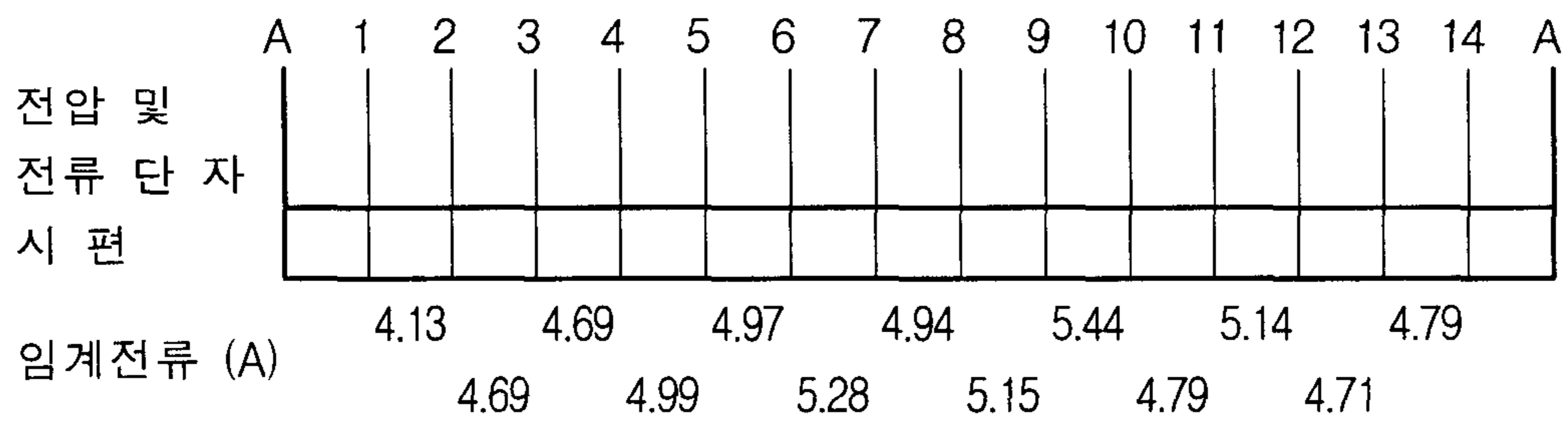
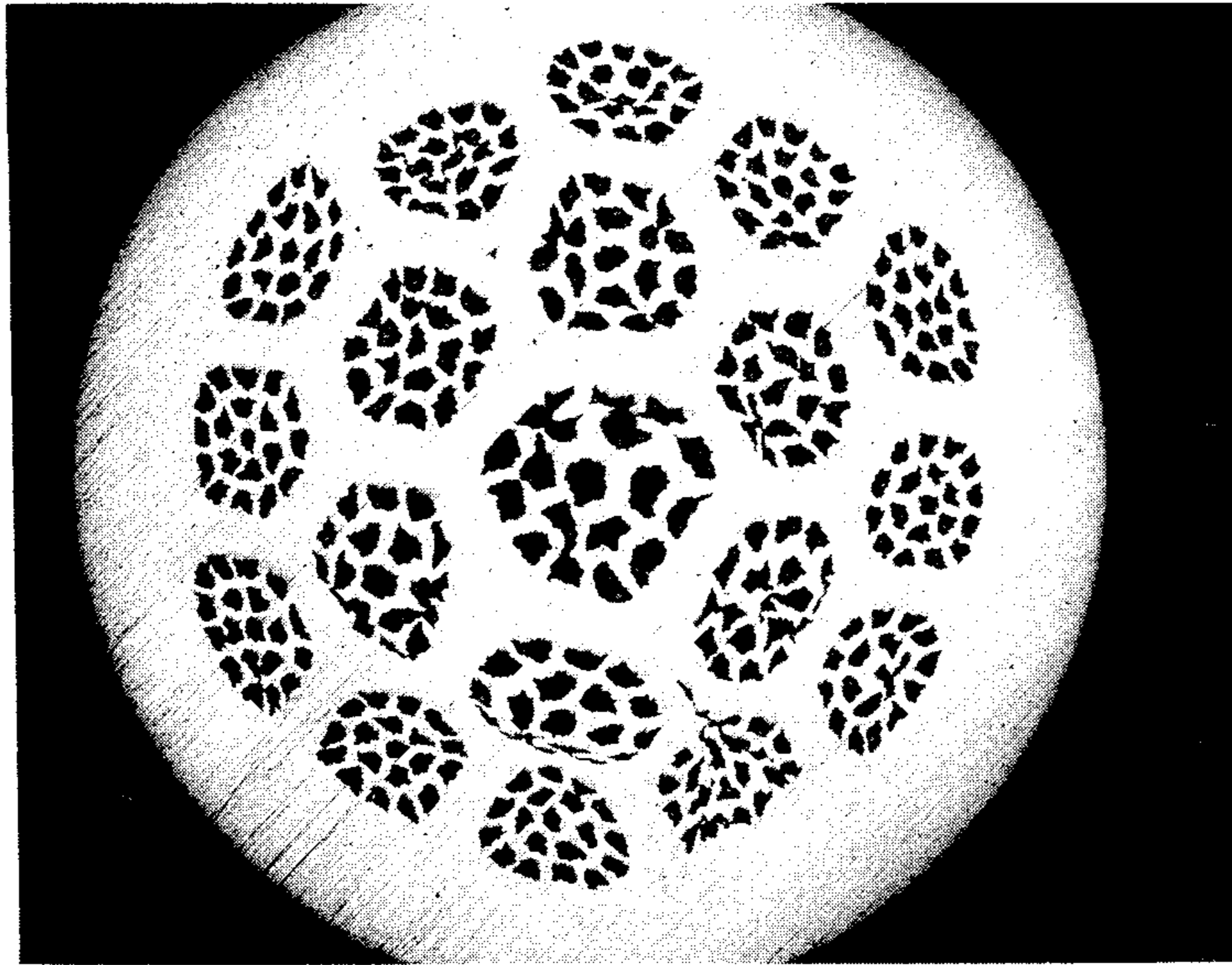


그림 9-6. 840 °C에서 9시간 최종 열처리한 길이 5 m 19심 고온초전도 tape의 구간별 임계전류



(a)



(b)

그림 9-7. 361심의 고온초전도 선재의 단면. (a) 둥근선재, (b) tape 선재.

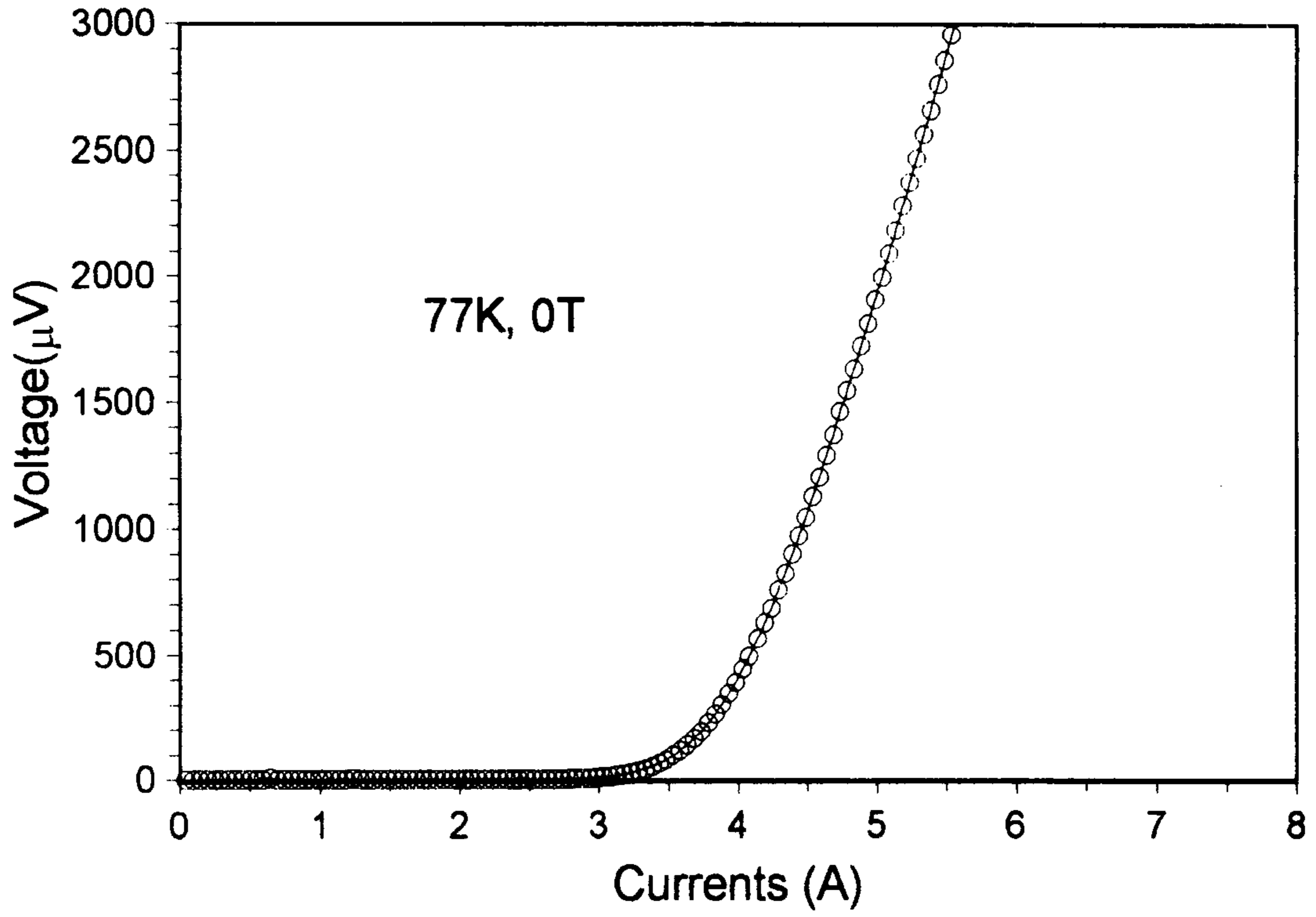


그림 9-8. 840 °C에서 7시간 30분간 최종 열처리한 길이 1.2 m 361심 고온초전도 tape의 전류-전압 곡선.

균일성이 다시 19심으로 형성되어 가공될 때 내부응력의 불균일성을 더욱 심화시켰고, 두 번째는 6각의 19심 선재를 다시 19심으로 하여 최종 피복 Ag-tube에 삽입하였을 때 발생하는 최종 피복재와 19심 다발 외부 사이의 틈이 기계적 가공시의 응력 불균일 더욱 가속화하였으며, 셋째 이러한 응력 불균일은 TI-1223상 입자의 비교적 큰 기계적 파괴강도에 의하여 더욱 심하게 촉진되었다고 사료된다.

그림 9-8에 361심 테이프선재를 840 °C에서 7시간 30분 최종 열처리한 길이 1.2 m 선재의 전류-전압 곡선을 나타내었다. 기준을 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 로 하였을 경우의 임계전류는 3.6 A (임계전류밀도 2,000 A/cm^2)이었으며, 전압단자간 거리 400 mm의 각 구간별 임계전류를 그림 9-9에 나타내었다.

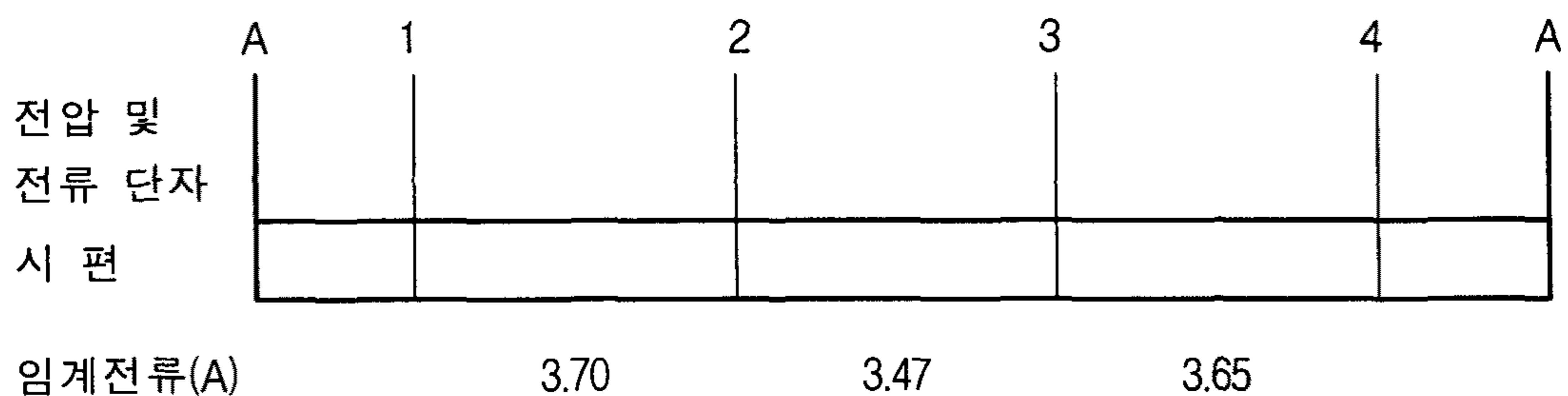


그림 9-9. 361심 1.2 m TI-1223상 고온초전도선재의 구간별 임계전류

제 10 장 Tl-1223상 고온초전도선재의 장선화 연구

제 10-1 절 서 론

고온초전도선재의 실용화는 얼마나 고온초전도선재의 실용화 길이인 수 km 선재를 개발할 수 있느냐에 달려 있다. 장척화에 관하여 많은 연구가 진행된 Bi-계 고온초전도 선재와는 달리, Tl-1223상 선재에서의 Tl-1223상 입자간의 빈약한 연결성과 Tl-1223상 입자의 열악한 일방향 배열성 때문에 현재까지 Tl-1223상 장척선재의 제조에 관해서는 많은 연구결과가 보고되지 않고 있는 실정이다. 그러나 SUNY (bufallo)의 Ren 등 [1]은 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2-Cu_3O_{8.2}$ 의 조성을 사용하여 제조한 길이 24 m의 선재에서 $10^4 A/cm^2$ 의 J_c 를 얻었다는 보고가 있어, 이 Tl-1223/Ag 복합선재의 실용화 가능성을 입증하였다. 본 연구에서는 전기로의 좁은 내부공간과 온도 균일성의 제약 때문에, 길이 수 km의 선재 제조의 전단계로서 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성을 사용하여서는 길이 2.6 m 내외의 선재를, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성을 사용하여서는 길이 2.3 m와 6 m의 장척선재를 앞의 Tl-1223상 단척선재의 제조연구로부터 얻은 결과를 바탕으로 각각 제조하여 그 overall J_c 와 각 부분에서의 J_c 분포를 조사하였다.

제 10-2 절 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서의 Tl-1223/Ag 장척선재 제조 연구

10-2-1. 실험

$Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 명목조성을 사용하여 제 5 장에서의 선재 제조방법과 같은 방법으로 아래와 같이 제조하였다. 길이 1 m 정도의 선재를 840 °C에서 25분간 열처리한 후, 두께감소율 5%로 두께 0.10 mm로 압연하여 다시 같은 온도에서 7.5시간 열처리하여 길이 2.6 m의 Tl-1223상 고온초전도선재를 제조하였다. 이렇게 만든 시편에서 d.c. 4단자법으로 전체 선재의 I_c 를 평가하고 전체 선재를 14등분 (1등분은 보빈 둘레의 1바퀴)하여 각 부분 시편의 I_c 를 평가하여 전체 선재의 균일성을 조사하였다.

10-2-2. 결과 및 논의

그림 10-1에 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_9$ 이고 길이 2.6 m인 단심선재의 외형을 보였으며, 그림 10-2 (a)에 시편 전체에서 측정된 임계전류 밀도-전압곡선을 나타내었고, (b)와 (c)에 각 구간의 임계전류밀도-전압곡선을 시편의 위치에 따라 나타내었다. 14 등분한 부분길이 18.6 cm의 선재에서 측정된 임계전류는 4.65, 6.06, 5.77, 6.07, 6.89, 6.31, 6.82, 7.59, 5.89, 6.82, 7.75, 7.68 A로 각 부분마다 다른 임계전류값을 나타내었다. 이것은 초전도체의 균일도의 차이로 생각되며, 향후 해결해야 할 문제점이다. 만약 첫번째 한바퀴를 제외하면 전체의 임계전류밀도는 약 9,200 A/cm²이었으며, 이 첫번째 구간은 시편을 다룰 때에 기계적으로 심하게 변형이 일어난 것으로 판단된다.

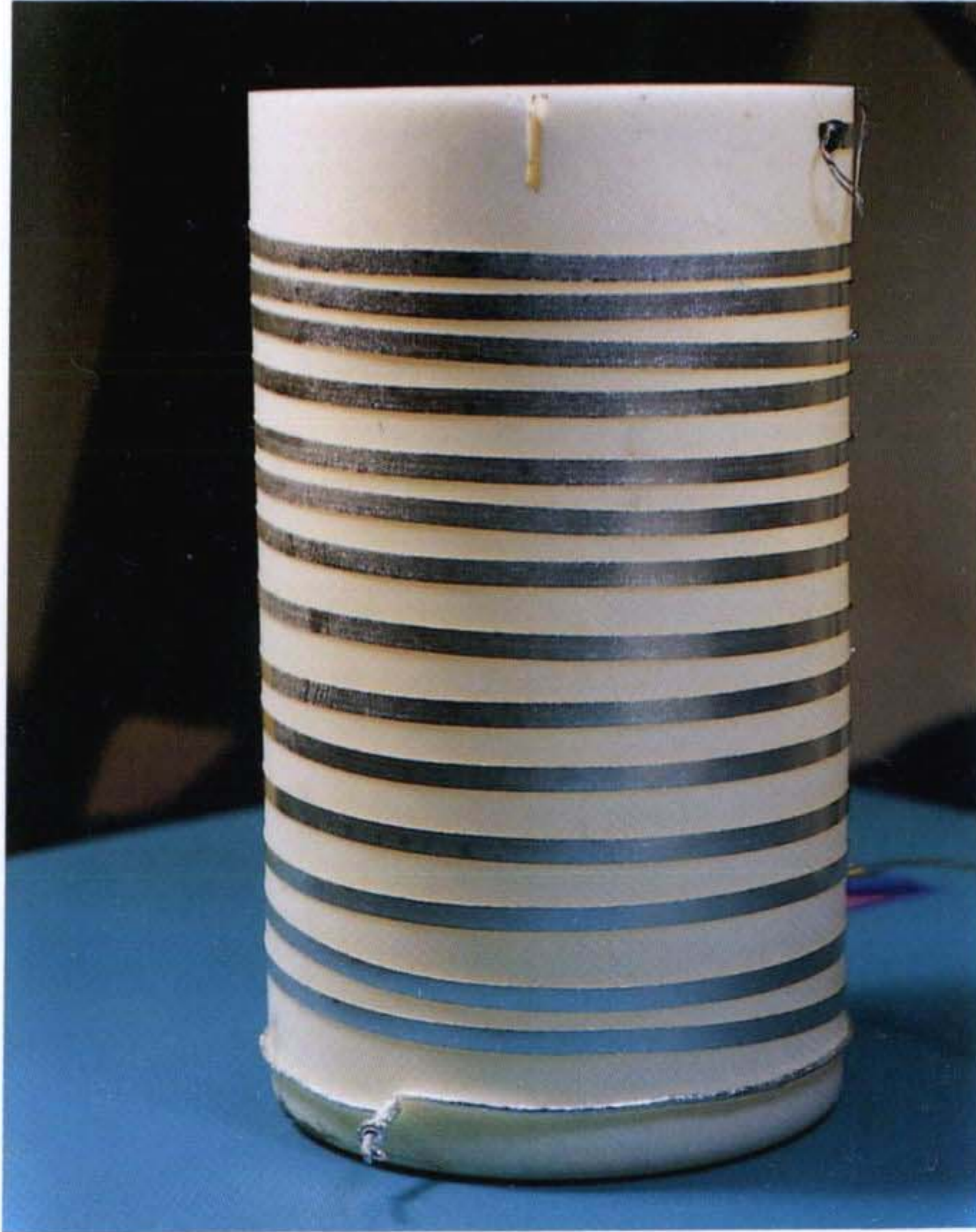


그림 10-1. 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, 길이 2.6 m인 단심 선재의 외형.

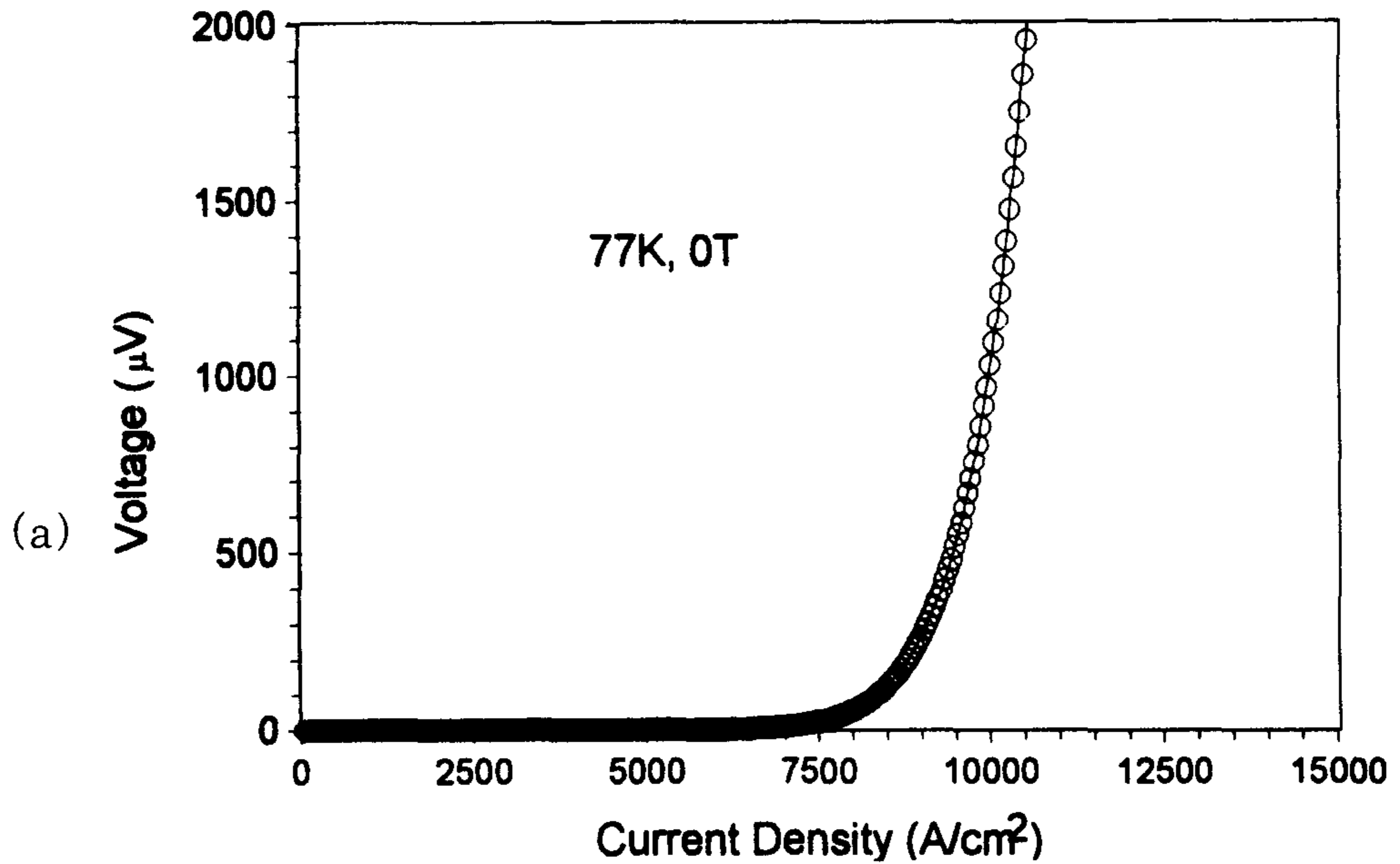


그림 10-2. 명목조성 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, 길이 2.6m의 고온 초전도 tape의 77 K, 0 T에서의 전류밀도-전압 곡선. 0.5 mm 두께의 tape를 830 °C에서 25분간 열처리한 다음 rolling하여 840 °C에서 7.5시간 열처리하여 제조함. (a) 전압단자간 거리가 223 cm인 tape 전체의 전류밀도-전압 곡선. (b)와 (c) tape 전체에서의 전류밀도분포를 조사하기 위해 전체를 13 등분하여 측정한 각 구간에서의 전류밀도-전압 곡선 (각 구간에서의 전압단자간 거리는 약 18.6 cm). (계속)

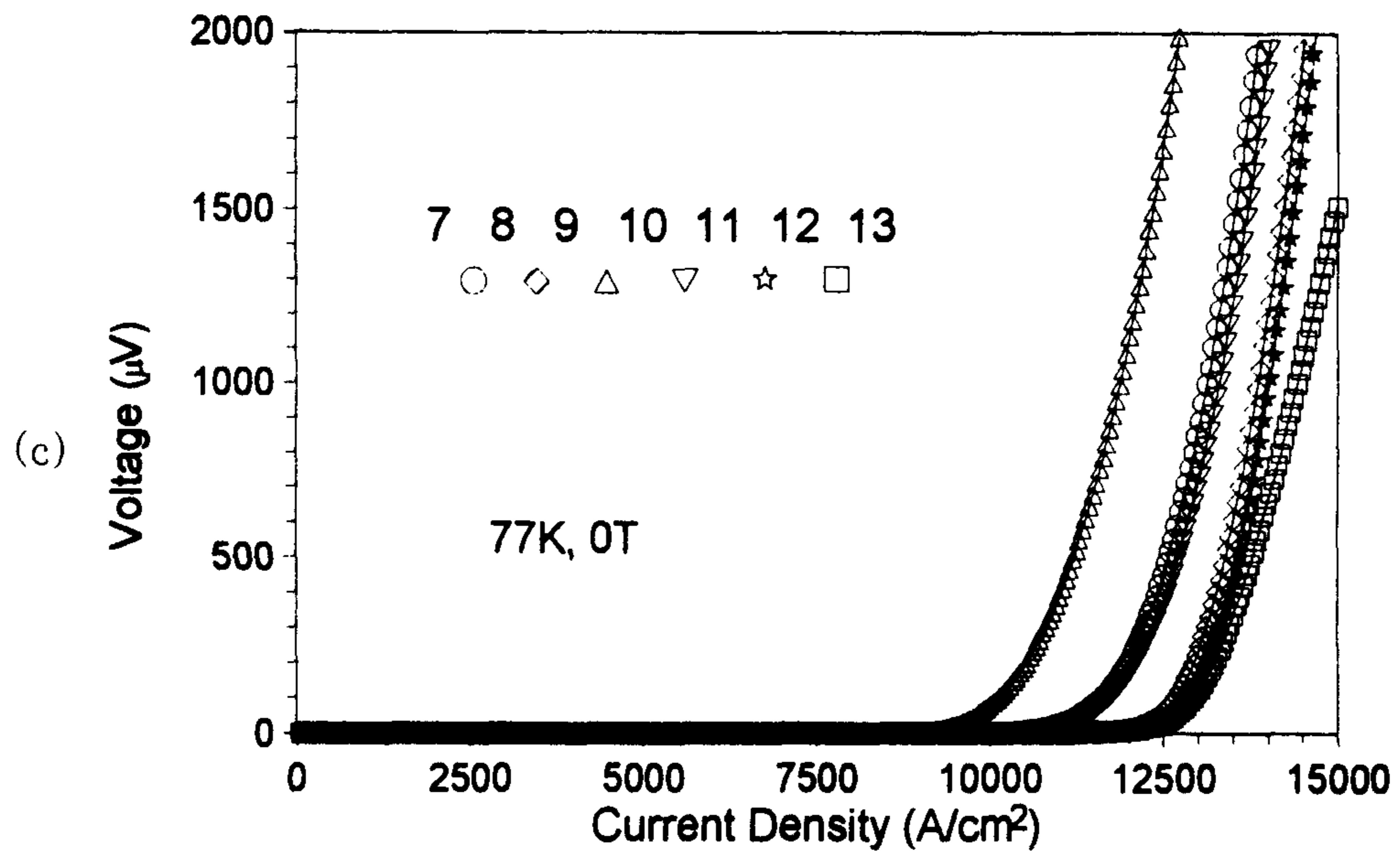
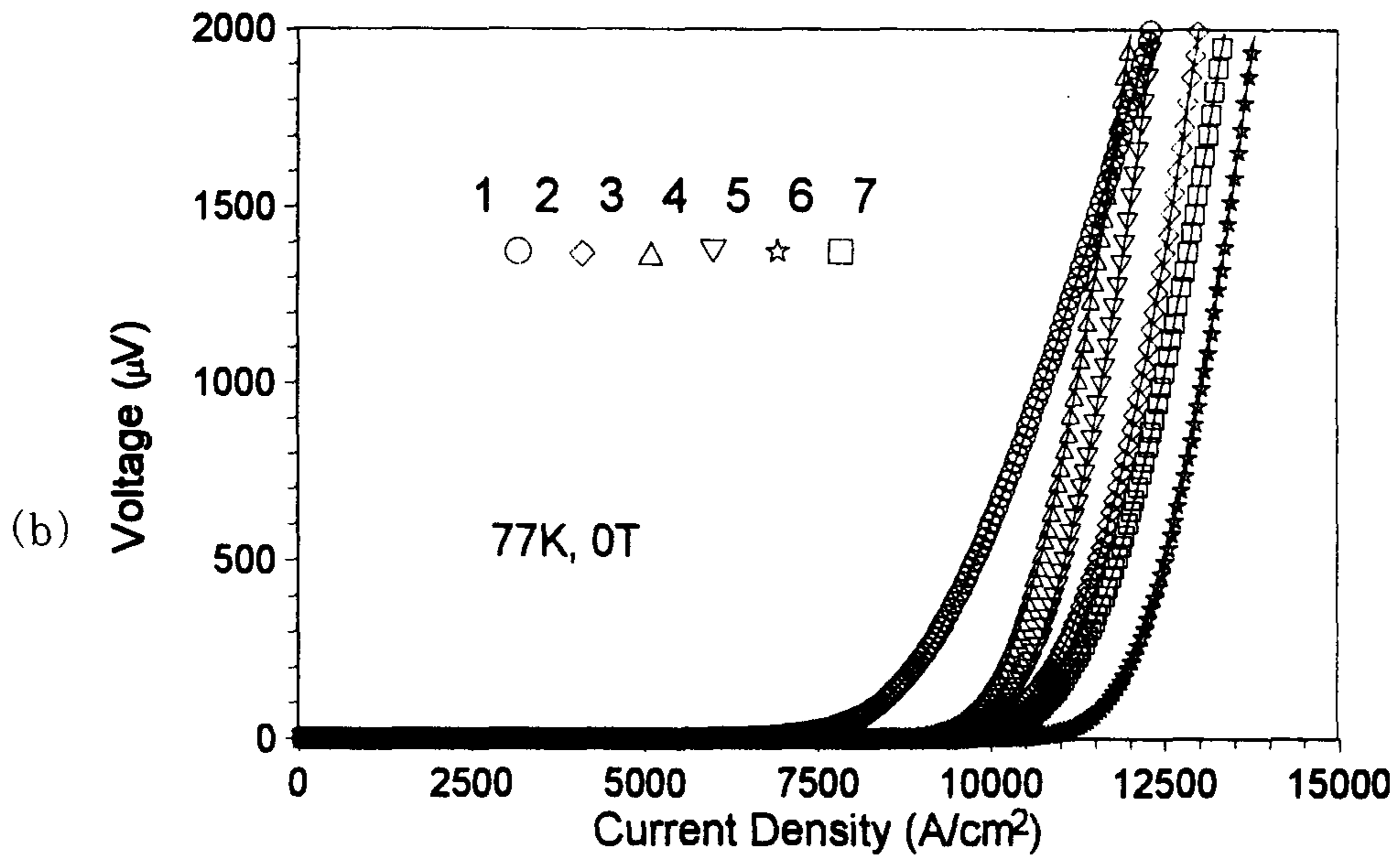


그림 10-2. 계속.

제 10-3 절 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서의 Tl-1223 /Ag 장척선재 제조 연구

10-3-1. 실험

$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 명목조성을 사용하여 제 8 장에서의 선재 제조방법과 같은 방법으로 아래와 같이 제조하였다. 길이 1 ~ 3 m 정도의 선재를 840 °C에서 25분간 열처리한 후, 두께감소율 5%로 두께 0.10 mm로 압연하여 다시 같은 온도에서 7.5시간 열처리하여 길이 2.3 m와 6 m의 Tl-1223상 고온초전도선재를 제조하였다. 이렇게 만든 길이 2.3 m의 선재에서 d.c. 4단자법으로 전체 선재의 I_c 를 평가한 후, 전체 선재를 7등분 (1등분은 보빈 둘레의 1바퀴)하여 각 부분 시편의 I_c 를 평가하여 전체 선재의 균일성을 조사하였으며, 이 장척선재의 부분중 최고의 J_c 를 나타낸 부분의 한 조각을 잘라 내어 bending strain에 따른 J_c 의 변화를 조사하였다. 길이 6 m의 선재에서 d.c. 4단자법으로 전체 선재의 J_c 만을 평가하였다.

10-3-2. 결과 및 논의

그림 10-3은 길이 2.3 m의 명목조성 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 선재의 각 구간 (길이 ~ 38.5 cm)에서 측정된 77K와 0 T에서의 전류-전압 특성곡선을 보여준다. 각 구간에서의 I_c 는 8 ~ 10 A ($J_c = 11,600 \sim 13,700$ A/cm²) 였고, 측정 overall J_c 는 1 μ V/cm의 기준을 사용하여서는 12,000 A/cm², 10^{-11} Ω -cm의 기준으로서는 11,000 A/cm²로 평가되었다. 그림 10-4는 이 장척선재에서 최고의 J_c 를 나타낸 부분의 한 조각에서 측정된 surface bending strain (= tape 두께/ 곡률반경)에 따른 I_c 의 변화를 보여

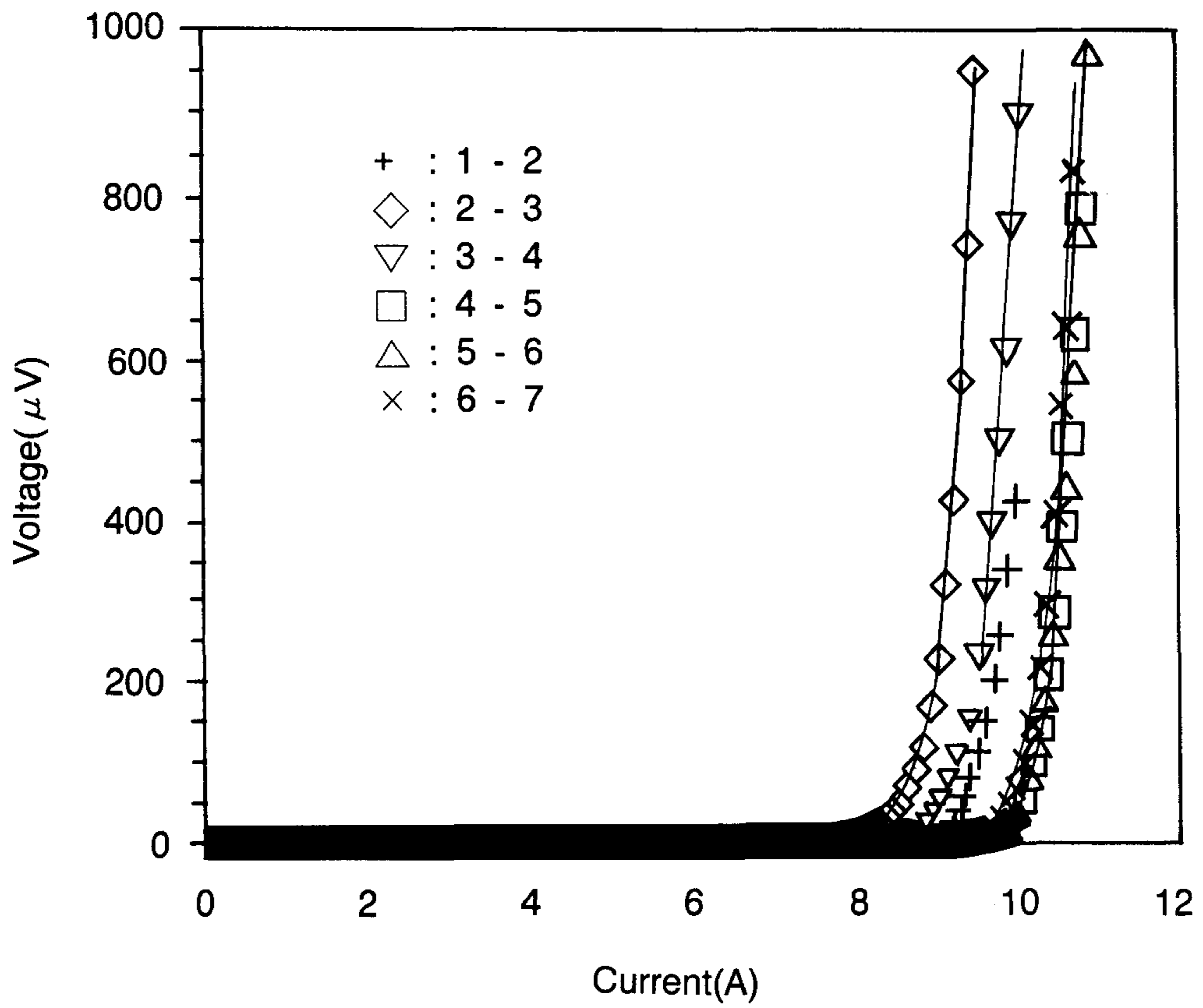


그림 10-3. $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 명목조성을 사용하여 제조한 길이 2.3 m 선재의 각 구간 (대략 385 mm)에서 측정한 77K와 0 T에서의 전류-전압 특성 곡선.

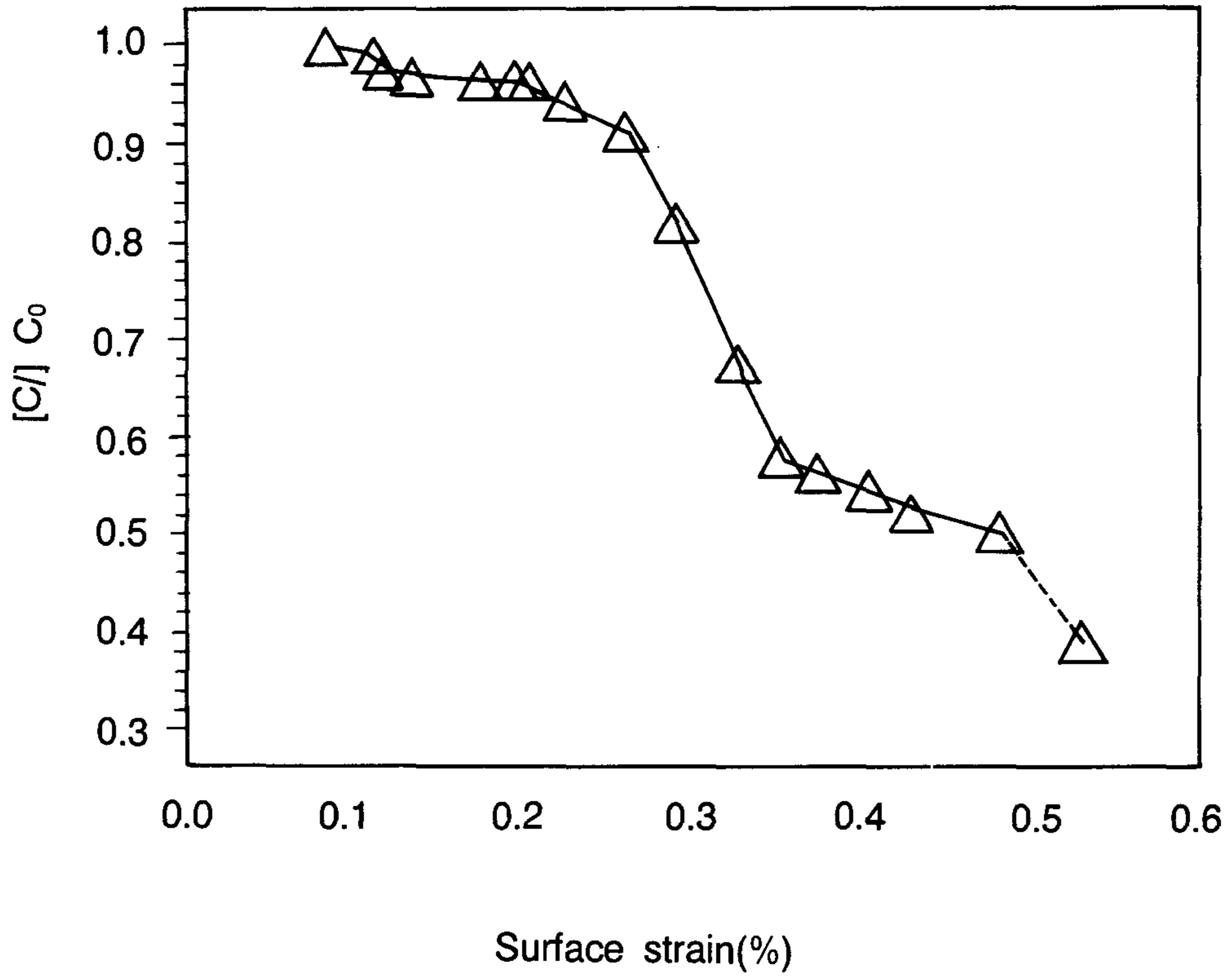


그림 10-4. $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 명목조성을 사용하여 제조한 길이 2.3 m 선재에서 최고의 J_c 를 나타낸 부분의 한 조작에서 측정된 surface bending strain (= tape 두께/ 곡률반경)에 따른 I_c 의 변화

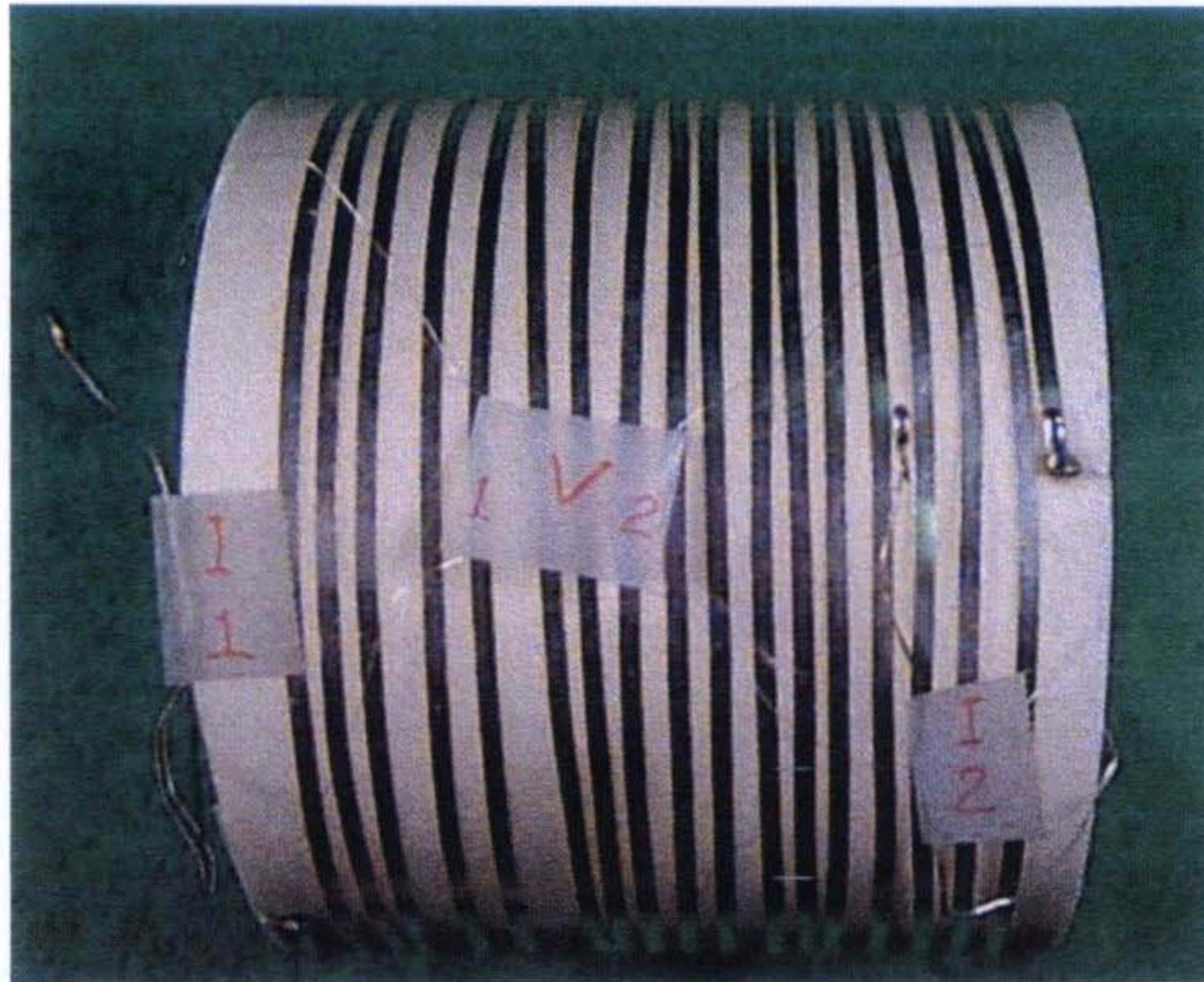


그림 10-5. (a) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 명목조성을 사용하여 제조한 길이 6 m 선재의 외형.

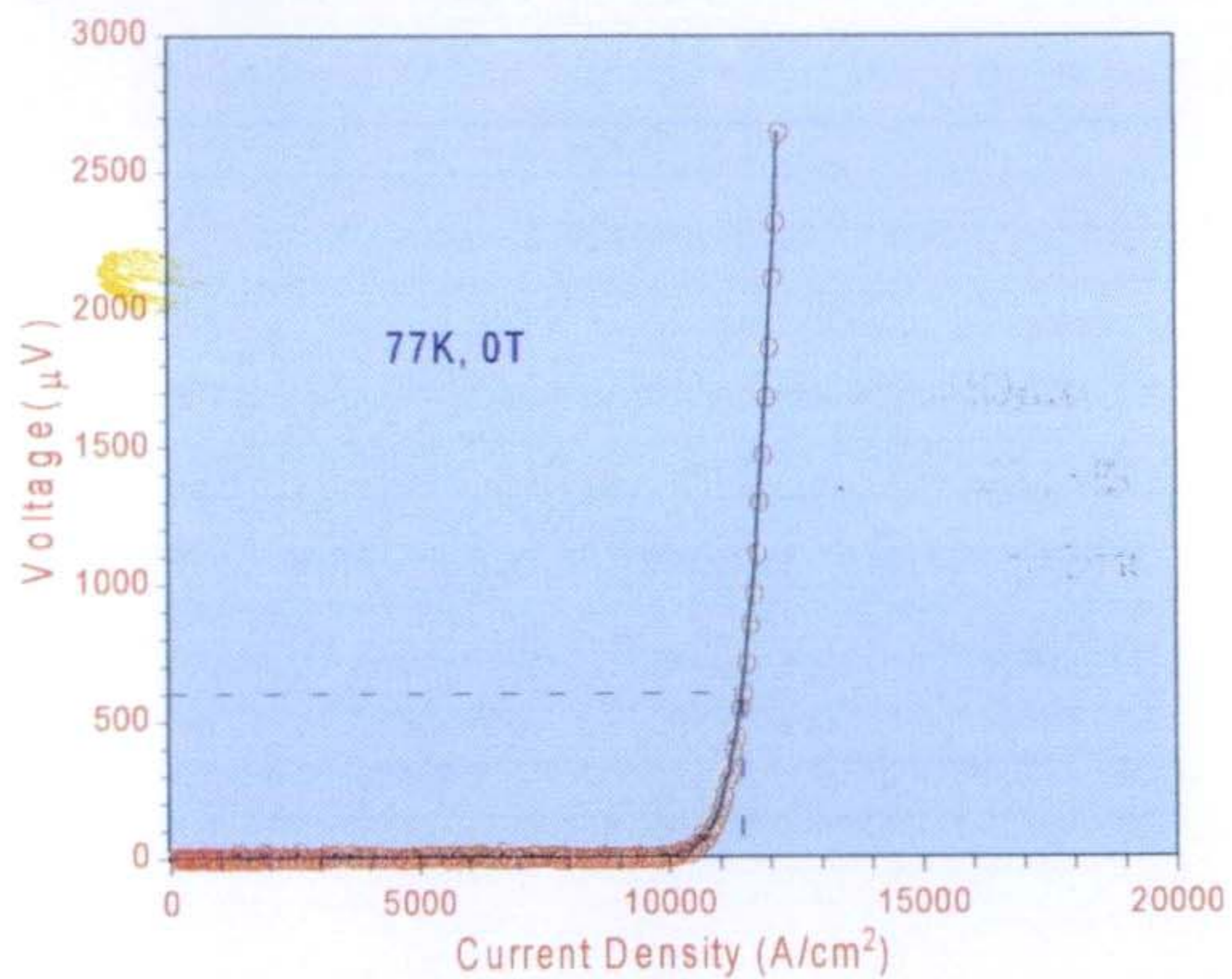


그림 10-5. (b) $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 의 명목조성을 사용하여 제조한 길이 6 m 선재의 77 K와 0 T에서 측정한 전류밀도-전압 특성곡선.

주는데, 이 선재는 0.25%의 surface strain에서도 원래 I_c 의 90% 이상을 가짐을 알 수 있다. 그림 10-5 (a)와 (b)는 길이 6 m 선재의 외형과 선재에서 측정된 전류밀도-전압 특성곡선을 각각 보여주는데, 이 선재의 overall J_c 는 1 $\mu V/cm$ 기준의 경우 77K와 0 T에서 11,400 A/cm² ($I_c = 8.43 A$)로 평가되었다.

참 고 문 헌

- [1] Z. F. Ren and J. H. Wang, Appl. Phys. Lett. 61, 1715 (1992).

제 11 장 고온초전도체 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 자기적 특성 연구

제 11-1 절 서 론

초전도체의 응용을 위해서는 높은 임계전류밀도를 갖는 물질의 이용이 필수적이다. 고온초전도체의 대부분은 grain 사이의 약결합 (weak-link) 등으로 전류밀도가 낮은 특성을 보이고 있다. 이러한 현상은 큰 값의 자기이력 ΔM 또는 J_c 를 얻기 위해 필요한 자속 고정에너지 (magnetic flux pinning energy)가 충분히 높지 않기 때문이다.

고온초전도체 중에서 최근에 발견된 Tl-Ba-Ca-Cu-O계 고온초전도체인 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 는 높은 자장하에서 높은 임계전류밀도를 갖는다고 보고되어졌다 [1,2]. 일반적으로 $Tl_1Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_y$ ($n = 1, 2, 3$)에서 Cu perovskite-like unit은 단일층인 Tl-O unit에 의하여 분리되어 있고, n 값에 따라 전이온도가 다르다. 또한 Tl-계와 Bi-계는 전자적 이방성 (electronic anisotropy)을 갖고 있으며, 이 성질은 CuO_2 면 사이의 거리가 멀어짐에 따라서 대부분의 초전류는 CuO_2 면에 나란하게 흐른다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 초전도물질을 합성하여, 낮은 자장에서의 Meissner 효과, 온도와 자장에 따른 자기이력곡선의 측정을 통하여 내부 임계전류밀도 (intragranular critical current density) J_c 를 구하였다. 또한 고온초전도체가 높은 임계 전류밀도를 가지기 위해서는 높은 irreversibility field, H_{irr} 을 가져야 한다. 그러므로 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 시료에 대한 H_{irr} 을 연구하는 것이 중요하다.

특히 고온초전도체는 vortex fluctuation의 경향이 있는데, 이것은 열에너지

가 vortex 고정에너지와 비교할만 할 때 상승된 온도에서도 초전도상태를 유지한다. 최근에 Bulaevskii 등 [3]에 의하여 형성된 fluctuation 이론에 의하면 thermal disorder가 entropy와 자유에너지를 증가시키는 역할을 한다. 이러한 이유는 고온초전도체가 높은 전이온도와 짧은 간섭성길이, 큰 침투깊이를 가지기 때문이다. 반면, Hao-Clem 이론의 variational model은 core 사이의 상호작용을 충분히 고려하였기 때문에 vortex core 효과를 잘 설명할 수 있지만, fluctuation을 무시하였기 때문에 T_c 근방에서는 비물리적인 경향을 나타낸다. 따라서 core의 상호작용이 non-logarithmic 하기 때문에 자화 M 은 $\ln H$ 에 의하여 근사될 수 있다. 최근 이론은 Bulaevskii 등이 보고한 층상형 고온 초전도체에 대한 자유에너지에서의 엔트로피에 대한 vortex fluctuation의 기여와 중요성을 강조하고 있다. 본 실험에서는 이러한 formalism을 넓은 범위에서 조사하여 그 응용가능성을 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 에 적용하여 층상형 고온 초전도체의 특성 상수인 간섭성길이 (coherence length) $\xi_{ab}(0)$, 침투깊이 (penetration depth) $\lambda_{ab}(0)$, 상부임계자기장 (upper critical field) $H_{c2}(0)$ 등을 연구하였다.

제 11-2 절 실험

본 연구에서 사용한 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ bulk 시료는 tube furnace에서 합성하였다. Tl_2O_3 , $BaCO_3$, CaO 및 CuO 의 원료분말을 칭량한 후 섞어서 pellet을 만든 다음, 금 tube로 봉한 후 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 의 공기분위기에서 1시간 동안 열처리 하였다. 이렇게 만든 검은 시료를 다시 갈아서 pellet을 만든 다음, 금 tube로 다시 봉한 후 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 한 후, 액체 질소에서 급냉시켰다. 이 pellet을 다시 갈아 pellet을 만들어 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 한 후 액체질소에서 다시 한번 급냉시켰다. 상술한 과정으로 만든 시료는 단일

상을 이루고 있었는데, 그림 11-1에 XRD 분석 결과를 나타내었다. XRD 조사에서는 Cu anode와 Ge detector를 사용하였고, 시료의 최대 peak가 나타나는 2θ 는 약 33° 였으며, XRD pattern에 의한 산소함유량 조사에서는 산소가

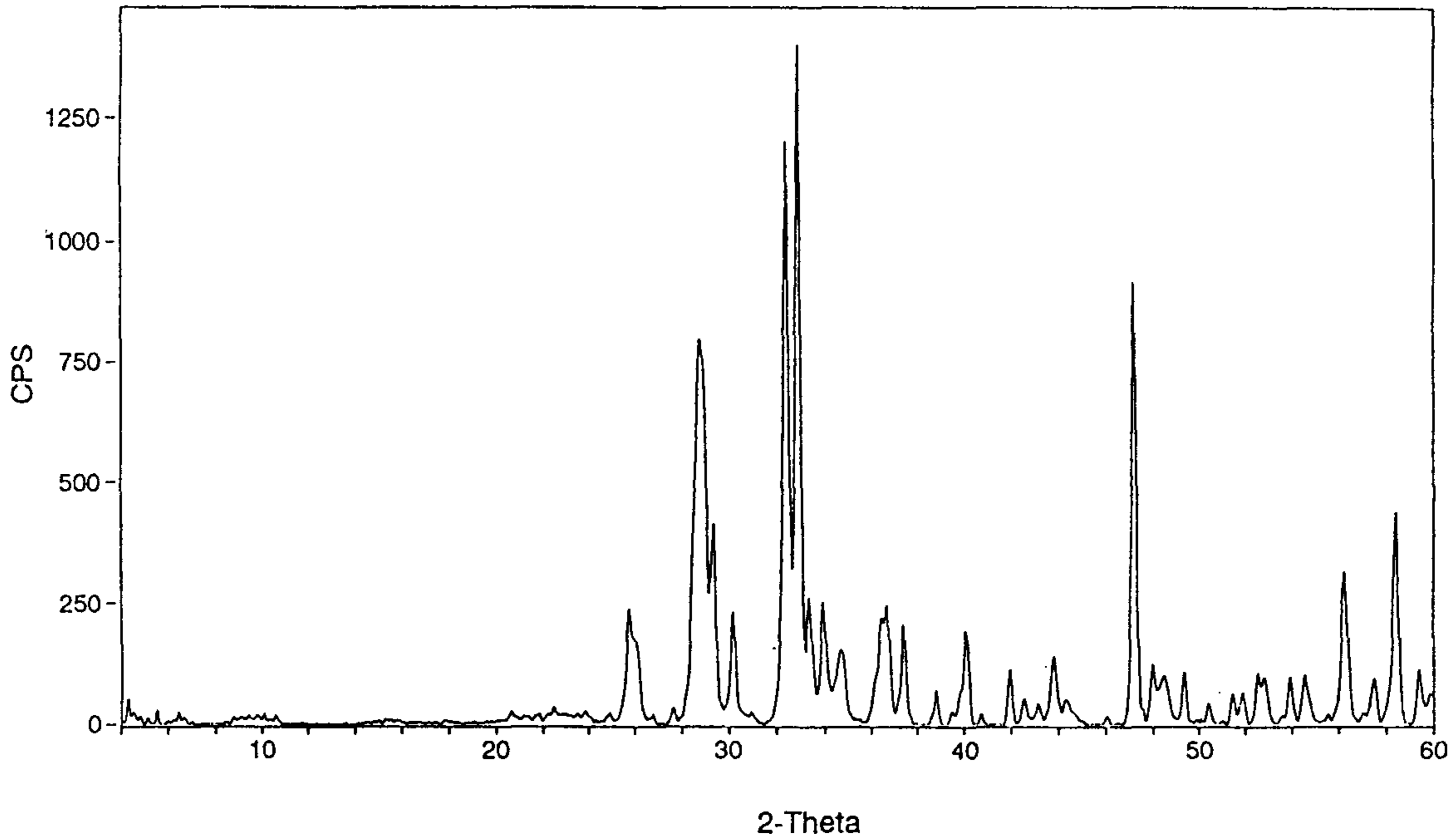


그림 11-1. $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 XRD pattern.

약 10의 값을 갖는 XRD pattern과 잘 일치하였다. 본 실험에서는 시료의 자기적 성질의 측정을 위하여 Quantum Design Inc.에서 제작한 SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices)를 이용하였다. 측정온도는 5 K에서 300 K 까지이고, 자장은 5 T까지 가하였다. 시료봉의 scan 길이는 2 cm 또는 3 cm를 이용하여, 측정하는 동안에 시료에 가해지는 자장의 균질성을 0.05 % 이내로 하였으며, 자장을 가하기 전에 온도를 ± 0.05 K 이

하로 안정시켰다. 각 자장을 증가시킨 후 약 10초 후에 자기모멘트를 측정하여, 그 자장에서 자기모멘트의 급속한 creep을 허용하게 하였다. 낮은 자기장 하에서의 초전도전이를 얻기 위하여 초전도자석에 그 임계온도 이상으로 열을 가하여 자석에 포획된 자속을 제거하므로써 가해진 자장을 정확히 얻을 수 있었다.

제 11-3 절 결과 및 논의

그림 11-2는 4 Oe의 자장을 가했을 때 zfc와 fc의 규격화된 자화율을 나타낸 것이다. T_c 는 약 118 K로써 다른 연구자들이 보고한 값과 잘 일치하였다. 4.2 K에서 규격화된 자화율 $4\pi\chi$ 는 zfc와 fc의 대하여 - 0.97과 - 0.22를 각각 얻었다. 그림 11-2의 115 K 근처에 나타나는 step은 다른 상(phase)에 의한 현상이 아니고, bulk 시료의 약결합에 의한 것이다. 이것을 증명하기 위하여 Tl-1223 분말에 대한 자화율을 측정하였는데, 이때 step이 없어지는 것으로 부터 알 수 있었다.

4.2 K, 10 K, 20 K, 40 K, 55 K, 77 K의 온도에서 자장을 6 T까지 증가시켜 자장에 따른 자화이력곡선을 측정하였다. 이 결과로부터 Bean 모델 [4]을 이용하여 가해진 자장에 따른 초전도체 내의 임계전류밀도 J_c 를 구하였다. Bean 모델에 따르면 초전도체의 임계전류밀도 J_c 는 다음과 같이 주어진다.

$$J_c \approx 17 \frac{\Delta M}{R} \quad (1)$$

여기서 $\Delta M = M^+ - M^-$ 이며 M^+ 와 M^- 는 각각 고정된 온도에서 자장을 증가시켰을 때와 감소시켰을 때 측정한 자화이고, R은 시료의 반지름이다. 이때 J_c 값을 여러 온도에서 가해진 자장에 대한 semi-log 함수로 그림 11-3에 나타내

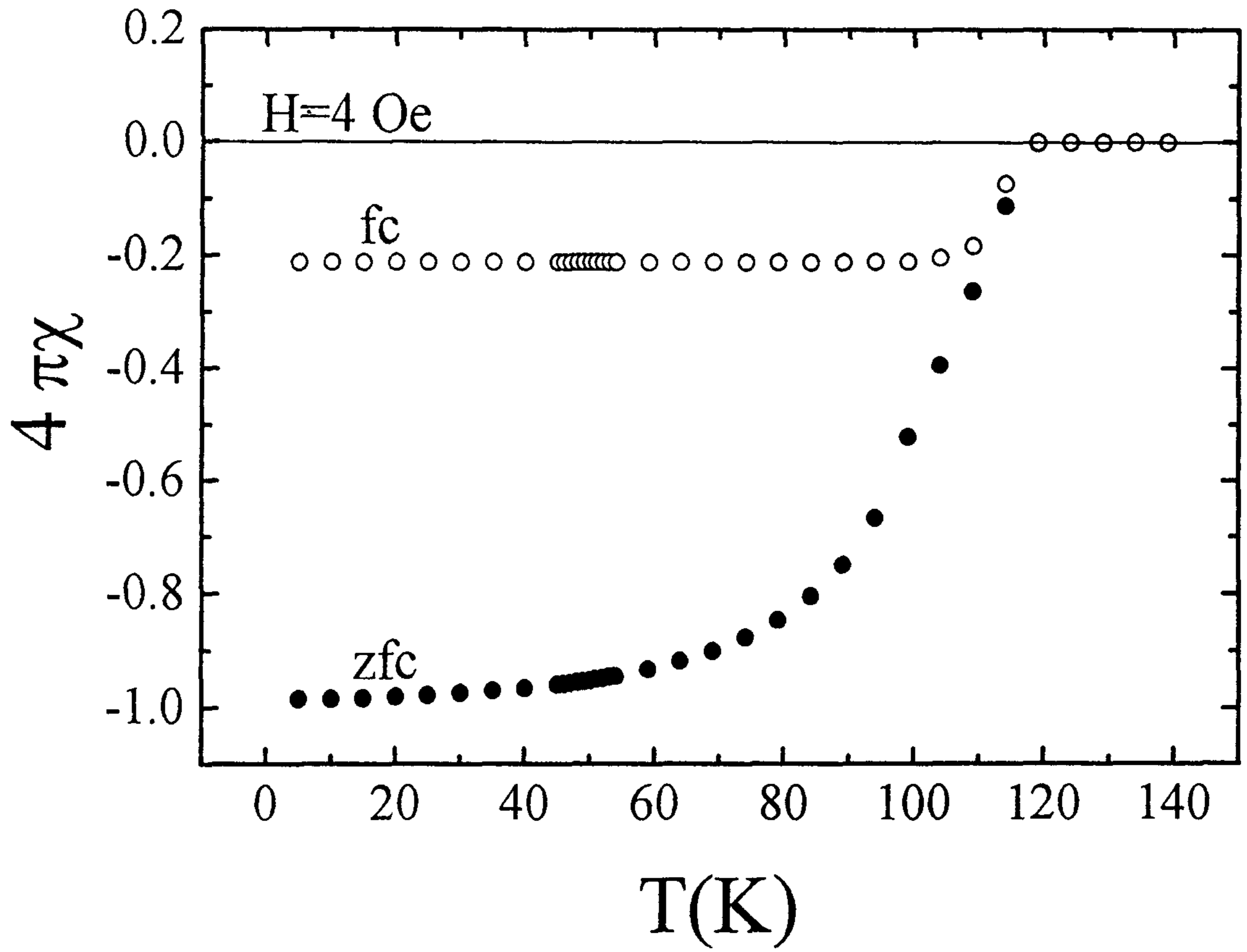


그림 11-2. zfc와 fc에 대한 자화율 $4\pi\chi$ 의 온도 의존성.

었다. 내부 임계전류밀도는 4.2 K의 온도와 0.2 T의 자장에서 2.5×10^7 A/cm²의 범위 내에 있으며 온도와 자장이 증가함에 따라 J_c 가 감소하는 현상을 나타내었다. 또한 1 T와 2 T의 자장에서 J_c 의 온도 의존성은 그림 11-4와 같다. 이것으로부터 낮은 온도에서 $J_c(T) = J_c(0)\exp(-T/T_0)$ 의 온도 의존성과 비교하였는데, 이 의존성으로부터 구한 T_0 는 $H = 1$ T에서 약 9 K 였다. 여기에서 T_0 는 시료의 온도의존성을 나타내는 특성온도이다. 그러므로 온도가 증가함에 따라 J_c 가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다. J_c 가 T의 증가에 따라 감소하는 원인은 열에너지의 증가로 인한 자속격자의 melting과 고정력의 감소, 그리고 초전도입자 사이에 작용하는 weak link로 해석할 수 있다.

비가역자장, H_{irr} 은 ΔM 이 어떤 최소값 ΔM_{exp} 으로 감소하는 자장으로 정의된다. 본 연구에서는 측정장치에서 발생하는 noise 근처의 값인 $\Delta M_{exp} \approx 0.2$ G를 이용하였다. $\Delta M_{exp} \approx 0.2$ G와 시료의 grain 반경 $R = 10^{-3}$ cm을 이용하여 위의 식 (1)로 부터 구한 J_c 의 값은 약 10^3 A/cm² 이었다. J_c 근처에서 가해진 자장과 온도에 따른 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 H_{irr} 에 대한 결과를 그림 11-5에 나타내었다. 비가역자장, H_{irr} 은 온도의 증가에 따라 지수함수적으로 급격히 감소하였는데, 이것은 시료의 H_{irr} 이 온도에 매우 크게 의존함을 나타낸다. 이 값은 Welp 등 [5]에 의해 보여준 온도에 대한 $H_{irr} \propto (1-T/T_c)^n$ 의존성과 같은 형태의 값을 나타내었다. 가장 좋은 fitting의 값은 $n \approx 4.3$ 으로써 온도가 증가함에 따라 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 $YBa_2Cu_3O_y$ 의 3/2, Bi 계의 11/2 및 Hg계의 5/2의 값으로 보고된 것 [6]과 비교되어진다. 여기서 n 값이 크다는 것은 ΔM 이 최소가 되는 온도가 상대적으로 낮아진다는 것이고, 또한 시료에 침투하는 자장이 낮은 온도에서 빨리 침투하는 것을 말한다. 3차원에서 2차원에서의 전이점에서 H_{irr} 은 CuO_2 면 사이의 거리에 의존하며, CuO_2 사이의 거리는 coupling strength를 결정한다. 고온초전도체에서 자속의 운동은 이방성에 강하게 의존하는데 [6], 바꿔말하면 CuO_2 의 coupling에 의존하는 것이므로 결국 n값은 시료의 이방성에 의존한다.

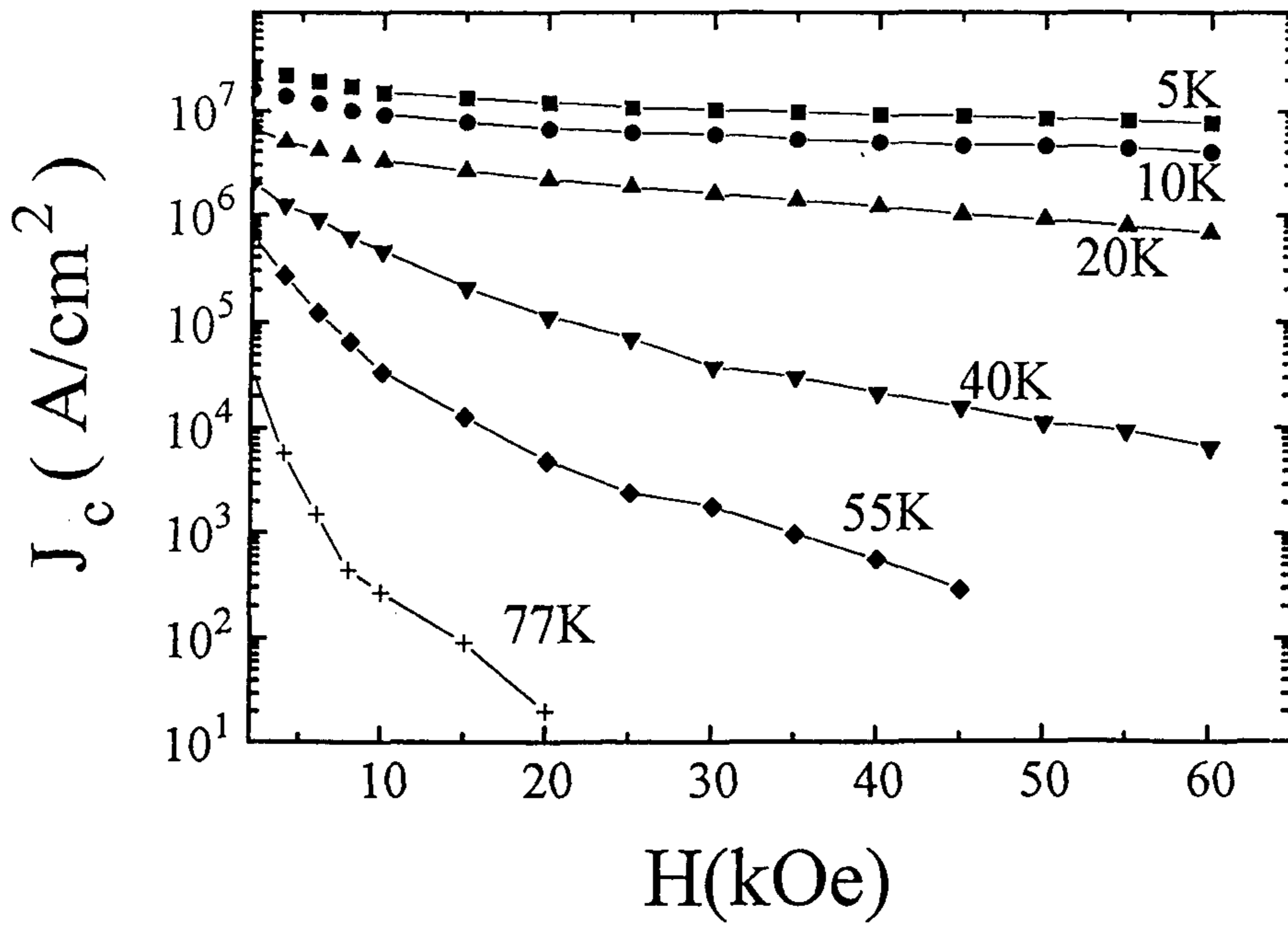


그림 11-3. 각 온도에 대한 임계전류밀도 J_c 의 자기장 의존성.

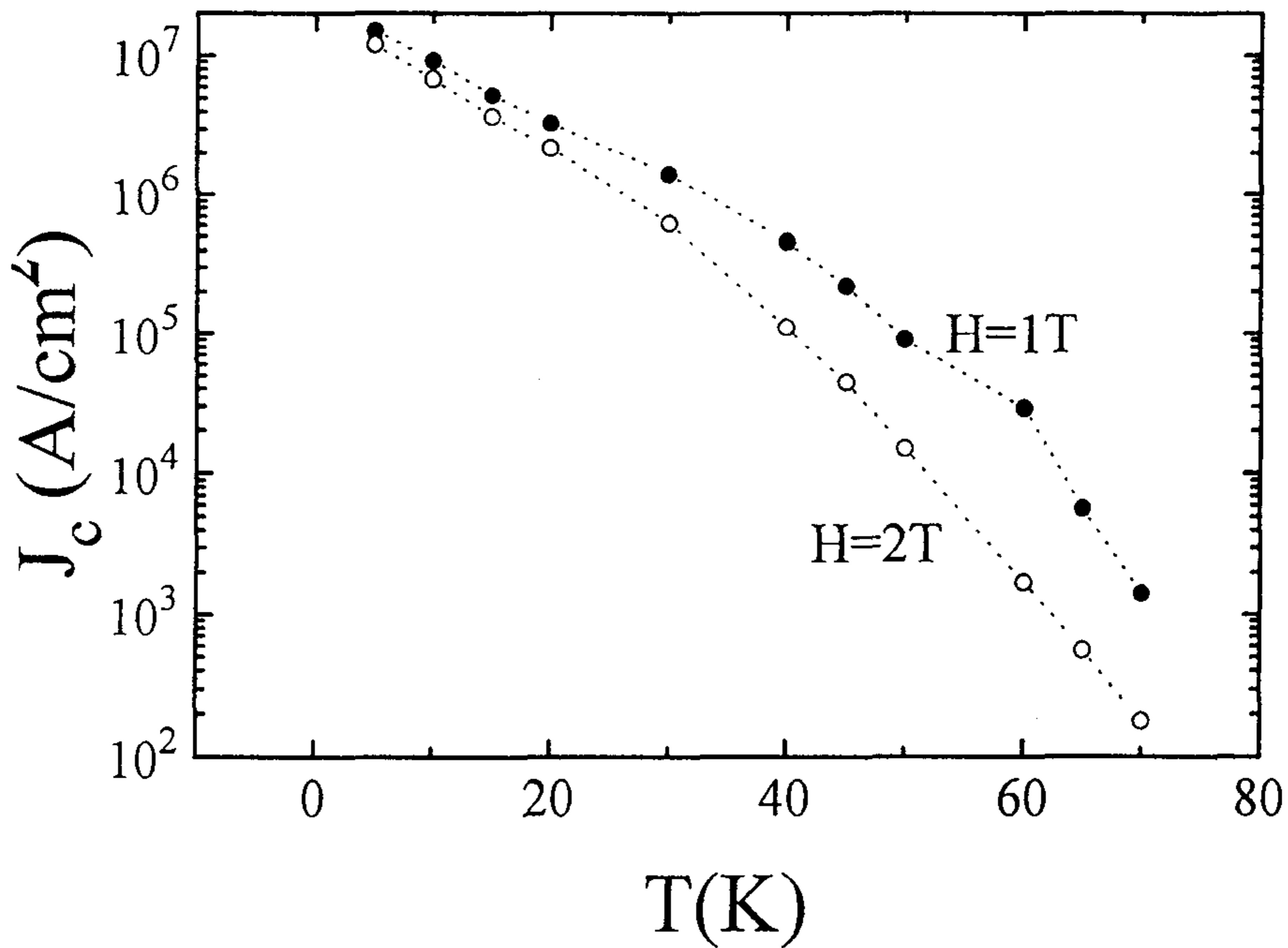


그림 11-4. 임계전류밀도 J_c 의 온도 의존성.

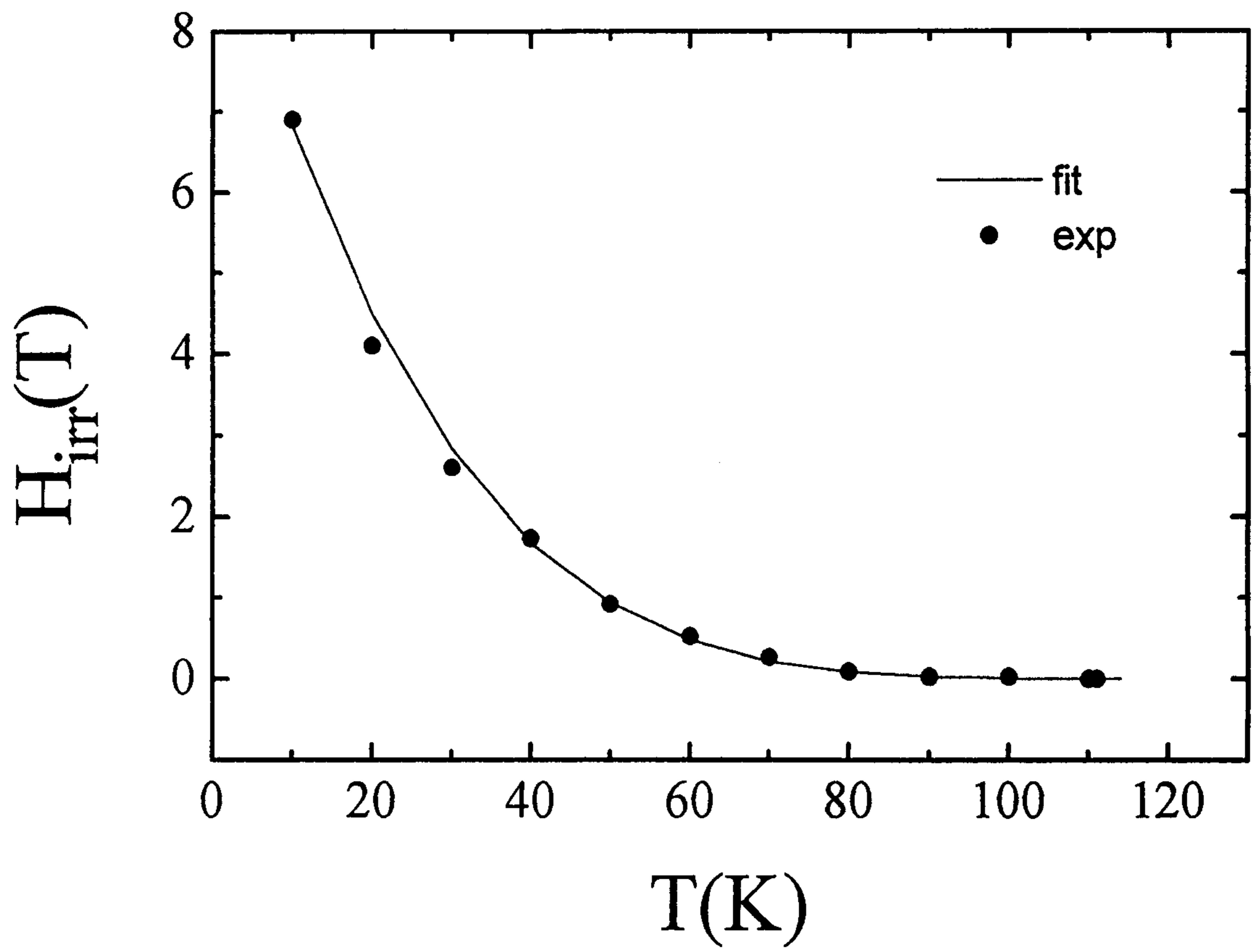


그림 11-5. Irreversibility field H_{irr} 의 온도 의존성.

Bulaevskii 등 [3]에 의해 제시된 방법 즉, 자장을 가한 후 T_c 근처에서의 가역적인 자화를 측정하여 해석하는 fluctuation 방법을 이용하여 침투깊이 $\lambda_{ab}(T)$, 간섭성길이 $\xi_{ab}(0)$ 와 상부임계자장 $H_{c2}(0)$ 를 구하였다. Fluctuation 방법은 그림 11-6에서 알 수 있는 바와 같이 자화가 자장에 의존하지 않는 온도 T^* 가 존재하고, 이 온도에서는 인가자장과 무관하게 교차하는 M^* 가 존재한다는 사실을 이용하는 것이다. 이것은 fluctuation에 의해 완화된 자화가 일어나는 신호이다. Tl-과 Bi-계는 높은 전이온도와 자장 하에서 layer 결합 사이에 존재하는 Josephson 결합에너지의 감소가 pancake vortex의 요동을 야기시킨다. 시료에 가한 자기장의 c축 성분이 단결정에서는 pancake vortex를 c축으로 정렬시키는 역할을 하는데, 만약 다결정에서도 이 사실이 성립한다고 가정하면 T^* 와 M^* 가 단결정에서와 같이 존재하여야 한다. $M(H, T)$ 그래프에서 자장에 의존하지 않는 온도 T^* 와 이 온도에서 교차하는 M^* 의 존재가 다결정인 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 에서도 관찰되었다.

시료 측정상의 후면효과 (background effect)를 보정하기 위해 정상상태에서 x 를 측정하여 $\chi_n H$ 를 제거하면, 다결정의 초전도 부분인 $M_s(H, T) = M(H, T) - \chi_n H$ 는 M 과 $\ln H$ 의 관계 그래프에서 온도가 T^* 인 곳에서는 0의 기울기를 갖는다. 이것은 자화가 인가자장에 의존하지 않음을 나타낸다. 그러므로 $M(H, T)$ 의 관계에서 vortex 요동이 어떻게 기여하는가를 알기 위해서는 정상상태에서의 상자성 효과를 제거해 주는 것이 필수적이다. Bulaevskii 등 [3]에 의하면 pancake vortex의 위치가 요동하면 order parameter 계수가 일정한 영역인 $H \ll H_{c2}$ 에서는 다음의 관계가 성립한다.

$$M_0^* = M_0(T^*) = - \frac{k_B T^*}{\varphi_0 s} \ln C \quad (2)$$

여기에서, s 는 각 시료의 layer 사이의 거리이며, M_0 는 단결정의 자화를 나타낸다.

Tešanović [7]가 발표한 2차원에서의 요동이론에 의하면 $\ln C$ 는 1 ~ 1.4의 값을 갖는다. $\ln C = 1$ 은 $H_{c2}(T)$ 의 mean field transition에서 성립하는데, order parameter 계수의 요동이 주된 역할을 한다.

자장 H 를 $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ 인 중간상태 영역에서 단결정의 시료에 가했을 때, 단결정의 $M_0(H, T)$ 는,

$$M_0(H, T) = \frac{\phi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} \left(\ln \frac{\eta H_{c2}}{eH} - g \ln \frac{gH_{c2}}{\alpha \sqrt{eH}} \right) \quad (3)$$

를 만족한다. 그러므로 식 (3)의 좌, 우변을 $\ln H$ 로 미분하여 정리하면,

$$\frac{\partial M_0}{\partial \ln H} = \frac{\phi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} [1 - g(T)] \quad (4)$$

를 얻을 수 있다. 여기에서 $g(T)$ 는

$$g(T) = 32\pi^2 \frac{k_B T \lambda_{ab}^2(T)}{\phi_0^2 s}$$

으로 주어지며, 자장 H 는 layer에 수직하게 가해진다. T^* 에서 $g(T^*) = 1$ 이면, $M_0(H, T)$ 는 자장에 의존하지 않으므로, 단결정의 경우는 $M_0(T^*) = M_0^*$ 가 된다. Fluctuation 방법을 다결정에 적용하기 위해서는 시료의 비등방

성이 커야하고, 시료의 layer에 수직한 자장 성분만이 영향을 주어야 한다. 그러므로, 단결정과는 달리 다결정은 $M_s(H,T)$ 가 평균값의 형태인,

$$M_s(H,T) = \langle M_0(H \cos \theta, T) \cos \theta \rangle$$

으로 주어지며 [8], 이것은 운동량의 평균값 계산형태와 같으므로 다음의 결과를 갖는다. 즉,

$$M_s = \langle \cos \theta \rangle M_0 + \langle \cos \theta \ln \cos \theta \rangle \frac{\phi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} [1 - g(T)] \quad (5)$$

여기에서 $\langle \cos \theta \rangle = 1/2$, $\langle \cos \theta \ln \cos \theta \rangle = -1/4$ 이고, λ_{ab} 는 CuO_2 면으로 흐르는 초전류에 의한 London 침투깊이 이다. $g(T) = 1$ 이라 두면,

$$M_s = \frac{1}{2} M_0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial M_s}{\partial \ln H} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial M_0}{\partial \ln H} \right) \quad (7)$$

을 얻을 수 있다. 식 (6)을 식 (2)에 대입하여, layer 사이의 거리 s 를 계산하면,

$$s = - \frac{k_B T^*}{M_s^* \phi_0} \quad (8)$$

를 얻는다. 분모에 나타난 M_s^* 에 다결정에 의한 효과를 고려하였다. 그림 11-6은 자장 H 를 1.5 T부터 4.0 T까지 변화시키면서 자화 M 과 온도 T 의 관계를 나타낸 그래프이다. 온도가 약 115 K 되는 곳에서는 자화 M 의 값이 자장에 관계없이 -0.035 G의 값을 가졌다. 그림 11-7은 M 과 H 의 관계를 온도에 따라 나타낸 것인데, 지수함수적인 관계가 보이므로 semi-log로 그린 결과, 그림 11-8 처럼 자화 M 의 값이 자장에 의존하지 않는 온도 T^* 에서는 M 과 $\ln H$ 의 기울기가 0을 나타내었다. 일반적으로 중간상태영역에서 초전도체의 가역적인 자화 M 의 값은 $\ln H$ 의 선형함수로 주어진다 [9]. M 과 H 의 log 의존성은 London model을 따르고 이것은 자장 H 가 H_{c2} 보다 아주 작을 때와 정상 vortex core가 중첩되지 않을 때 성립한다.

M 과 T 의 그래프에서 구한 M^* , T^* 와 식 (8)을 이용하여 $s = 102 \text{ \AA}$ 을 얻었다. 각 layer 사이의 거리 s 를 구하는데 필수적인 요소는, 시료의 부피효과 (volumetric effect)를 보정하기 위하여 자화 M 의 값을 V_{sc}/V_{tot} , 즉 volumetric factor로써 나누어 줘야 한다 [10]. Meissner volume fraction을 100 %로 가정하여 계산한 결과가 $s = 102 \text{ \AA}$ 이므로, 실제 이론값과의 비는 15.8/102가 되며, 이것을 이용하여 다시 계산한 시료의 layer사이의 거리 16 \AA 은 XRD 분석결과와 잘 일치하였다. 이론치 15.8 \AA 과 비교했을 때, 본 실험에 사용된 시료의 Meissner volume fraction은 약 15 % 였는데, 이것은 식 (2)에서 $\ln C$ ($C = \eta \alpha / \sqrt{e}$)의 값을 1로 가정한 것으로부터 얻어졌다. 일반적으로 $\ln(\eta \alpha / \sqrt{e})$ 의 값은 vortex 구조에 의존한다고 보고되었다 [11]. Hao-Clem 이론으로 부터 η 는 약 1.4 이며 [12], $e = 2.7172\dots$ 로 주어진다. 본 실험에서 구한 $T^* = 115 \text{ K}$, $M^* = 0.038 \text{ G}$ 와 식 (3)과 (4)를 이용하여 시료의 침투깊이(λ_{ab})를 구하였다. 식 (3), (4)로 부터 유도된 침투깊이(λ_{ab})는 보정된 형태로써 다음과 같이 주어진다.

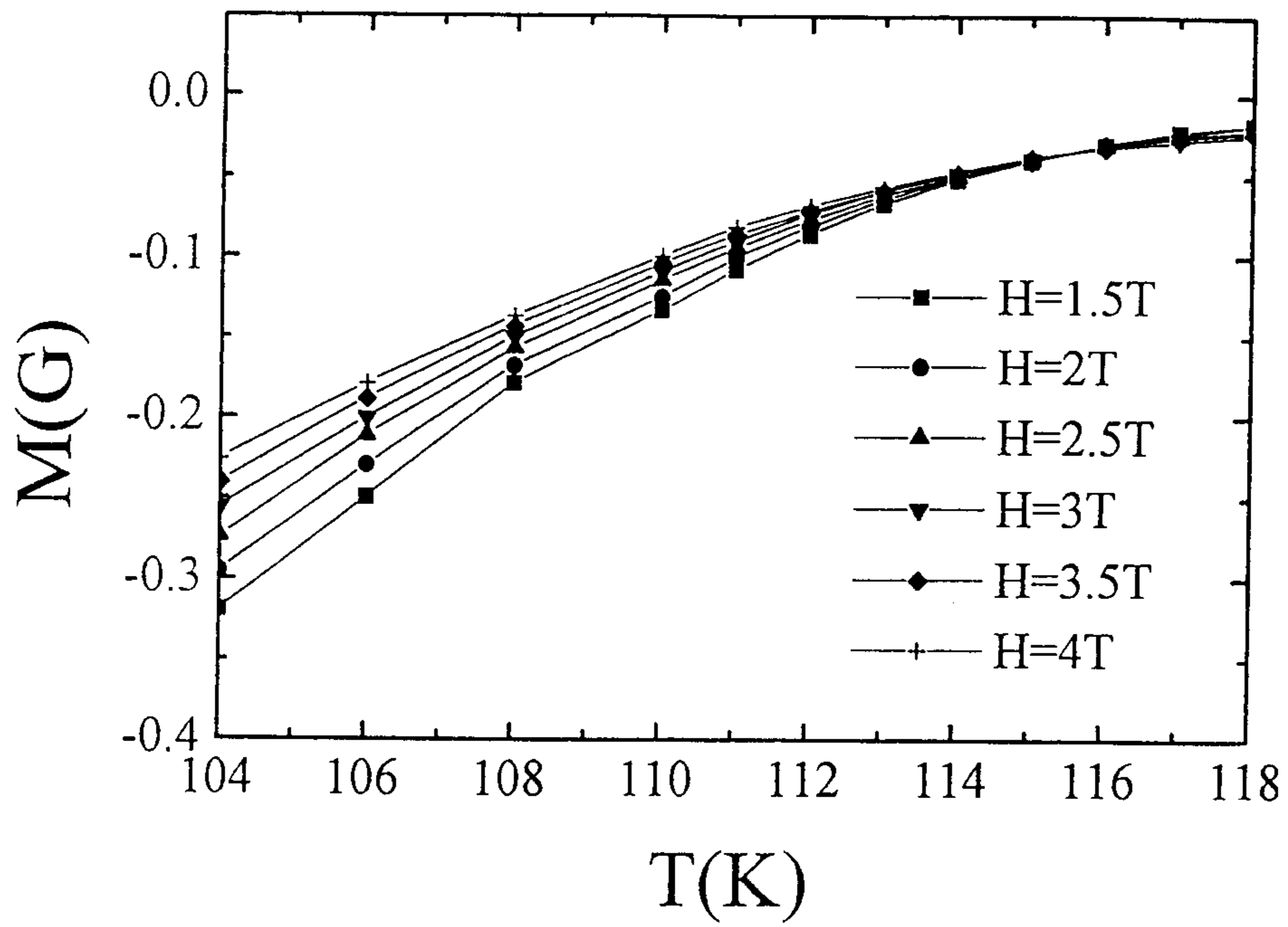


그림 11-6. 각 자기장에 대한 자화 (M)의 온도 의존성.

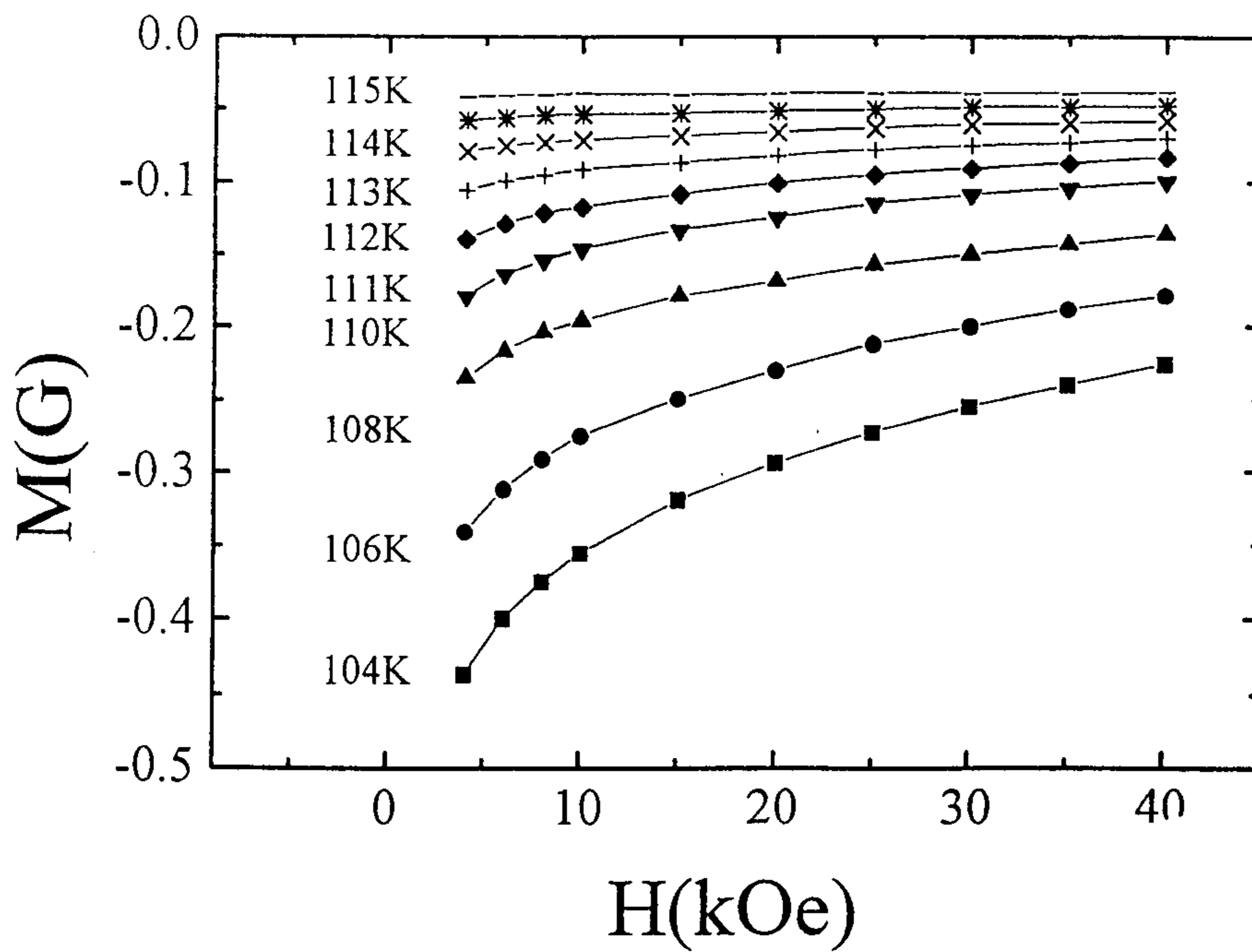


그림 11-7. 각 온도에 대한 자화 (M)의 온도 의존성.

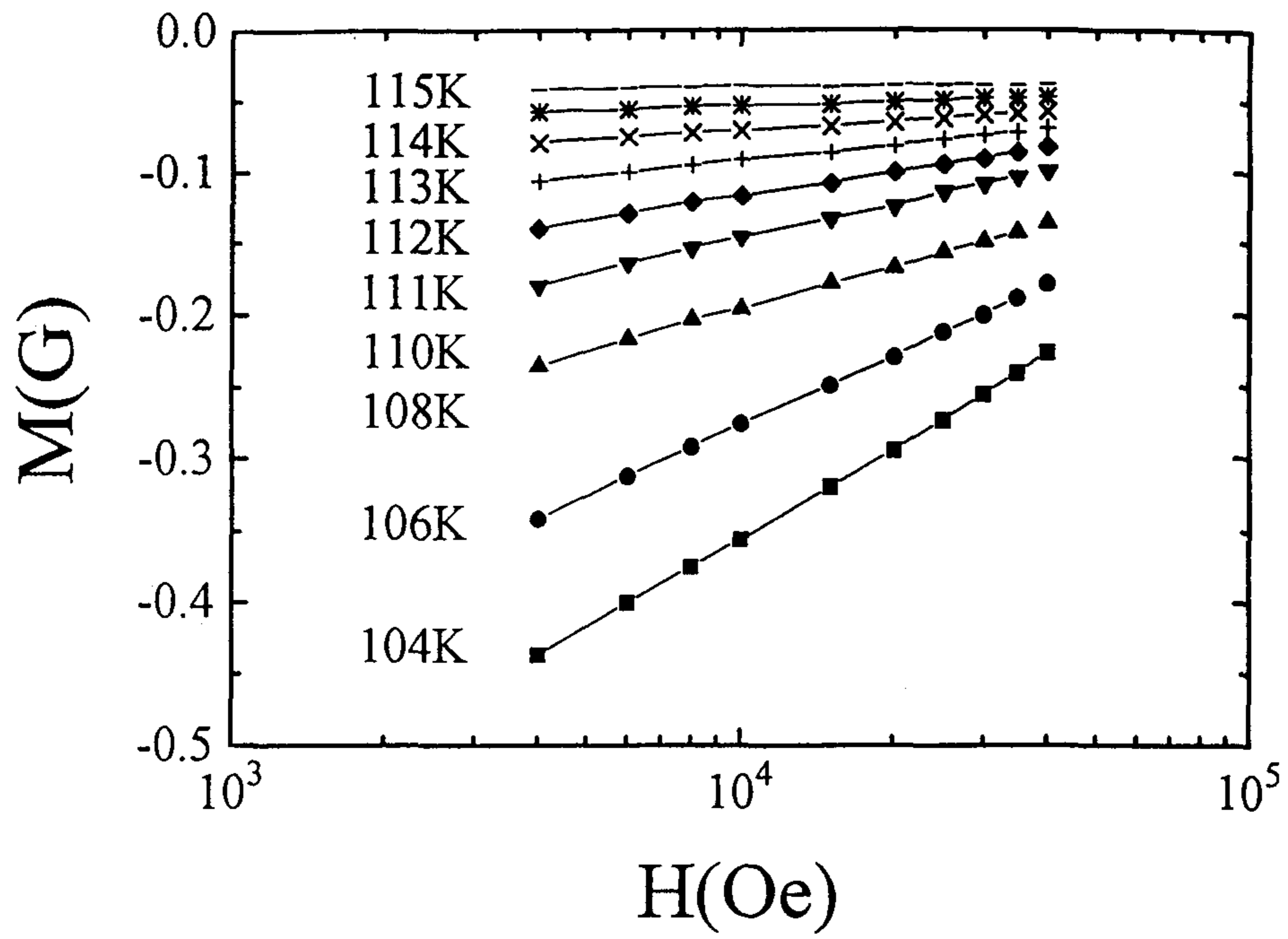


그림 11-8. 각 온도에 대한 자화 (M)의 $\ln H$ 의존성.

$$\frac{1}{\lambda_{ab}^2} = \frac{32\pi^2}{\varphi_o} \left(\frac{\partial M}{\partial \ln H} + \frac{k_B T}{\varphi_o S} \right) \quad (9)$$

침투깊이(λ_{ab})와 온도의 관계는 그림 11-9에서 알 수 있듯이 BCS clean limit과 잘 일치하였고, $\lambda_{ab}(0)$ 는 약 1530 Å을 나타내었다.

측정된 침투깊이를 이용하여 상부임계자기장 H_{c2} 를 보정된 형태의 식으로써 구하였다.

$$\ln \frac{\eta H_{c2}}{eH} = \left(-\frac{32\pi^2 \lambda_{ab}^2}{\varphi_o} M + g \ln \frac{g}{e} \right) \frac{1}{1-g} \quad (10)$$

식 (10)에서 살펴보면 우변은 측정 가능한 λ_{ab} 와 M , g 의 값이고, 좌변은 H_{c2} 와 H 의 항이므로 H_{c2} 는 semi-log 그래프 상에서 쉽게 찾을 수가 있다. 그림 11-10에서 보는 바와 같이 임계온도 근처에서 온도와 H_{c2} 의 관계는 온도에 따라 일정하게 감소 하였으며, 그 기울기 dH_{c2}/dT 는 -1.36 T/K 이었다. $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 와 $YBa_2Cu_3O_y$ 의 경우는 dH_{c2}/dT 의 값이 각각 -2 T/K, -1 T/K을 갖는다고 보고 되었다 [13].

$H_{c2}(0)$ 의 값은 WHH 이론을 적용하여 계산하였는데, WHH 이론은 $H_{c2}(0) = -0.7 \times (dH_{c2}/dT)_{T_c} \times T_c$ 의 값으로 근사할 수 있다. 그러므로 시료의 T_c 근처에서의 그래프 기울기를 알면 $H_{c2}(0)$ 를 구할 수가 있다. WHH 이론을 적용하여 구한 $H_{c2}(0)$ 는 약 156 T이었다.

시료의 간섭성 길이와 Ginzberg Landau parameter κ 를 결정하기 위하여 식 (11)과 위에서 구한 $H_{c2}(0)$ 를 이용하였다.

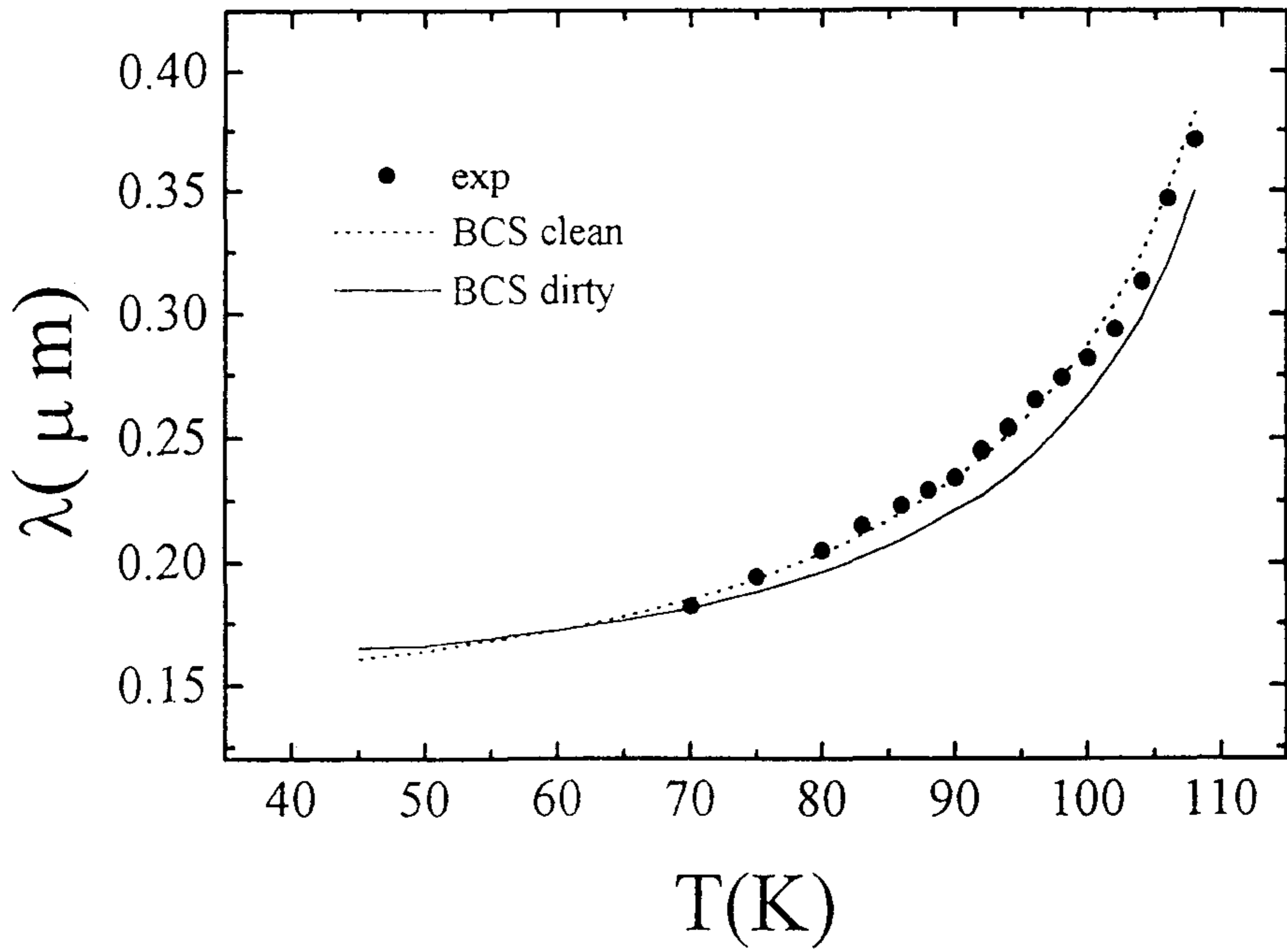


그림 11-9. $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 에서의 침투깊이의 온도 의존성.

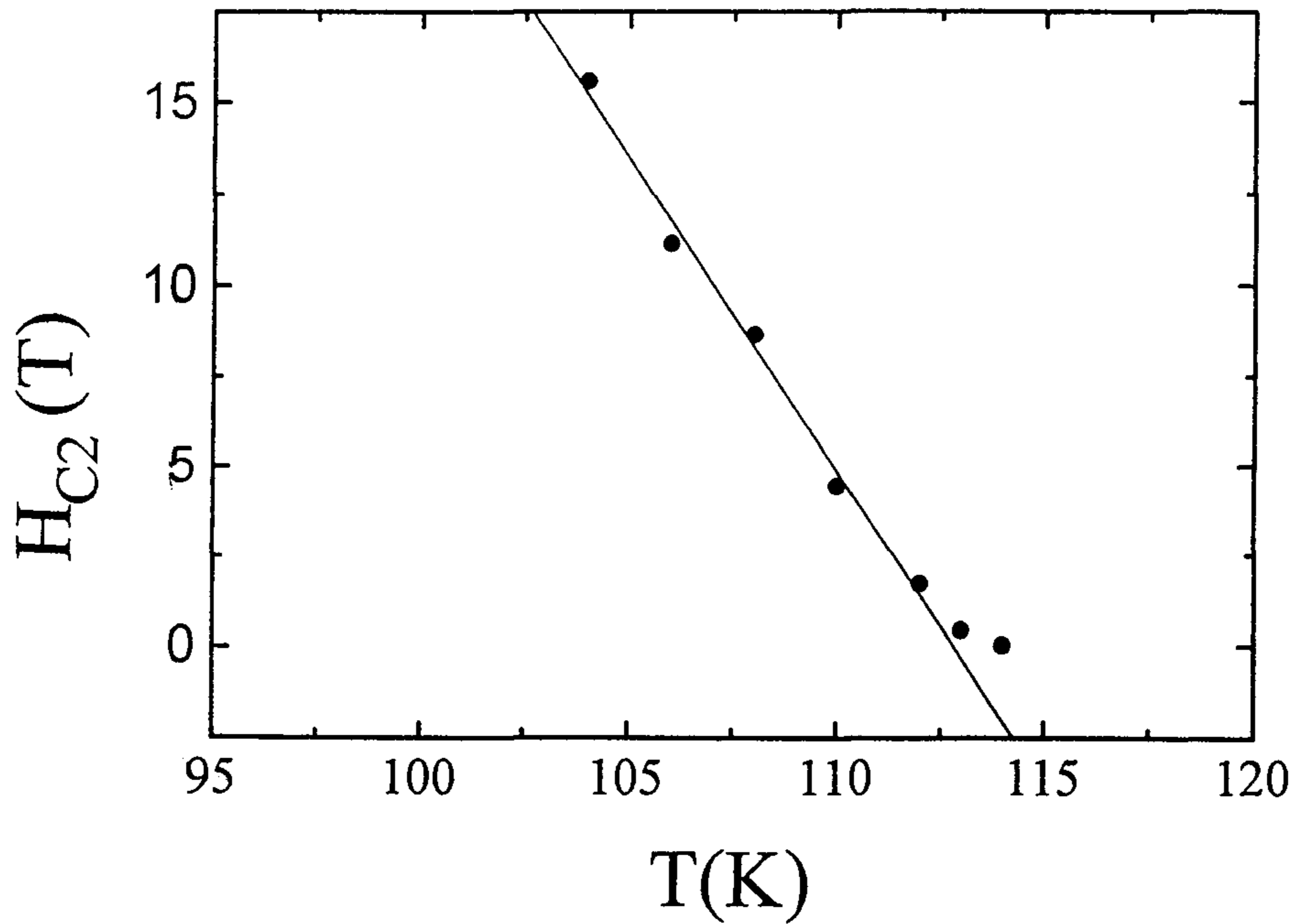


그림 11-10. 상부임계자기장 H_{C2} 의 온도 의존성.

$$\xi_{ab} = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}}} \quad (11)$$

$$\kappa = \frac{\lambda_{ab}}{\xi_{ab}} \quad (12)$$

식 (11)과 (12)에 의하여 계산한 간섭성 길이 ξ 와 Ginzberg Landau parameter κ 의 값은 각각 14.5 Å, 70 이었는데 이것은 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 보고된 값 [10]과 같은 범위에 속하였다. T_{c0} 는 mean field transition temperature인데 식 (10)에서 유도된 H_{c2} 와 T 의 그래프로부터 외삽에 의하여 결정될 수 있다. 즉, H_{c2} 와 T 의 관계에서 고온부분 근사와 만나는 T 축의 값이 T_{c0} 를 나타내며, 본 실험에서 구한 값은 약 120 K 이었는데, 이것은 시료의 T_c 보다 약 2 K 높은 온도이다.

제 11-4 절 결 론

고온초전도체 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 을 고상 반응법에 의해 합성하여 단일상을 얻었다. 4 Oe의 자장에서의 자화율 측정으로 부터 구한 $Tl-1223$ 의 임계온도는 118 K 이었다. Bean 모델을 이용하여 측정한 내부 임계전류 밀도는 5 K의 온도와 0.25 T의 자장에서 2.5×10^7 A/cm²로 높게 나타났으며, 온도와 자장이 증가함에 따라 감소 하였는데 이것은 근본적으로 시료의 약한 결합에 기인한다. 그리고 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 시료에 대한 비가역자장, H_{irr} 을 구하였는데 온도에 따라 $H_{irr} \propto (1-T/T_c)^n$ 로써 변화하였으며 n 의 값은 약 4.3을 얻었다. n 의 값은 시료의 이방성과 layer의 coupling strength를 특징지워 준다.

Fluctuation 방법을 통하여 얻은 T^* 와 M^* 는 각각 115 K, 0.035 G 이었고, 침투깊이 $\lambda_{ab}(0)$ 는 1530 Å을 나타내었으며 그 온도의존성은 BCS clean limit과 잘 일치하였다. WHH 방법을 통하여 구한 $H_{c2}(0)$ 는 156 T를 나타내었다. T_c 근처에서 H_{c2} 의 기울기는 -1.36 T/K 이었고, H_{c2} 는 온도가 증가함에 따라 감소하였는데, T_{c0} 에서 0으로 접근하였다. T_{c0} 는 T_c 보다 약 2 K 정도 높은 120 K 이었다. 간섭성길이 $\xi_{ab}(0)$ 는 14.5 Å이었고, Ginzberg Landau parameter κ 는 70 이었다.

본 실험은 최근에 발표된 fluctuation 이론에 대한 TI-계에서의 vortex fluctuation effect 를 증명해 주었다.

참 고 문 헌

- [1] T. Nabatame, Y. Saito, K. Aihara, T. Kamo and S. P. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L484 (1993).
- [2] T. Yuasa, T. J. Doi, A. Soeta, N. Inoue, K. Aihara, T. Kamo and S. P. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1176 (1992).
- [3] L. N. Bulaevskii, M. Ledvij and V. G. Kogan, Phys. Rev. Lett. 68, 3773 (1992).
- [4] C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8, 250 (1962).
- [5] U. Welp, G. W. Crabtree, J. L. Wanger, D. G. Hinks, P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, and J. F. Mitchell, Appl. Phys. Lett. 63, 693 (1993).
- [6] Z. J. Huang, Y. Y. Xue, R. L. Meng, and C. W. Chu, Phys. Rev. B 49, 4218 (1994).

- [7] Z. Tešanović et. al., Phys. Rev. Lett. 69, 3563 (1992).
- [8] J. H. Cho, D. C. Johnston, M. Ledvij and V. G. Kogan
Physica C 212, 419-423 (1993).
- [9] P. G. de Gennes, Superconductivity of metals and alloys
(Benjamin, New York, 1966).
- [10] J. R. Thompson, J. G. Ossandon, D. K. Christen and B. C
Chakoumakos, Yang Ren Sun, M. Paranthaman and J
Brynestad, Phys. Rev. B 48, 14031 (1993).
- [11] F. Zuo, D. Vacaru, H. M. Duan and A. M. Hermann, Phys
Rev. B 47, 8327 (1993).
- [12] V. G. Kogan, M. Lednij, A. Yu. Simonov, J. H. Cho and D. C
Johnston, Phys. Rev. Lett. 70, 1870 (1993).
- [13] J. H. Kang et. al., Appl. Phys. Lett. 53, 2560 (1988).

제 12 장 (Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)₂Ca₂Cu₃O_y tape의 자기적 특성과 미세구조

제 12-1 절 서 론

Tl-계열의 산화물 초전도체는 $Tl_mM_2Ca_{n-1}Cu_nO_{m+2n+2}$ 의 조성식으로 나타낼 수 있다. 여기서 m은 1 혹은 2의 값을 가지며, m = 1에 대해서 n = 1 ~ 5의 값을 가지며 m = 2에 대해서는 n = 1 ~ 4의 값을 가진다. 또한 M은 Ba과 Sr 혹은 두 원소간의 부분적 치환으로 주어진다. 또한 Tl-계열의 초전도체 화합물에서는 Tl을 Bi와 Pb로 부분적으로 치환하게 되면 고온상의 형성과 안정화에 기여한다고 알려져 있다 [1]. 하지만 m = 2에 대해서는 산화물 계열 초전도체에서 결정적인 역할을 하는 CuO₂ 면이 두개의 Tl-O 절연체층에 의해 떨어져 있기 때문에 CuO₂ 층간의 결합력을 약하게 만든다. 하지만 m = 1에 대해서는 m = 2 보다 Tl-O 층이 하나 작기 때문에 CuO₂ 면 사이의 결합력을 강화시킬 수 있을 뿐만 아니라 이방성도 감소시킬 수 있다 [2,3]. 이러한 이방성의 감소는 vortex의 고정 에너지를 높이는 결과를 야기하게 되며 이로인해 임계전류밀도 J_c의 증가와 비가역 자기장 H_{irr}의 상승 효과를 기대할 수 있다.

Wada 등 [4]은 1223 구조를 갖는 (Tl,Pb,Bi)Sr₂Ca₂Cu₃O₉가 123K의 전이온도를 갖는다고 보고 하였다. 또한 이 tape는 작은 양의 Ca₂CuO₃의 불순물을 갖는다는 것을 확인 하였다. 그리고 Tl-2223 화합물에 대해서 Sr과 Ba 두 원소간을 부분적으로 치환하게 되면 상은 안정화된다고 알려져 있다 [5]. 하지만 (Tl-Pb-Bi)-Sr 혹은 (Ba-Sr)이 간단한 Tl-Ba에 비해 단일상의 형성에 특별한 이점이 있는지에 대해서는 아직 불명확하며 지금도 많은 연구가 행해지고 있다. 그러나 실제적인 응용에 쓰일 수 있는 wire와 tape의 제조에 있어서 다소 복잡한 (Tl-Pb-Bi)과 (Ba-Sr)은 많은 관심을 끌고 있는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 $(\text{Tl,Pb,Bi})(\text{Sr,Ba})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ tape를 제조하여 상의 안정화에 따른 각 tape에 대한 grain들의 자기적 특성을 자기이력곡선을 통해 조사하였으며, 77 K에서의 수송임계전류밀도를 조사하였다. 또한 SEM 사진을 통한 tape의 표면관찰로부터 grain의 자기적 특성과 수송 임계전류밀도의 관계를 연구하였다.

제 12-2 절 실험

Tl-Sr-Ca-Cu-O 계 tape는 99.9%이상의 순도를 갖는 원료 분말 Tl_2O_3 , SrCO_3 (혹은 SrO), BaCO_3 (혹은 BaO), CaCO_3 (혹은 CaO), CuO 를 사용하였으며 본 연구에서 제작한 tape의 몰비는 $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{-Cu}_3\text{O}_y$ (이하 tape A), $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (이하 tape B) 및 $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{-Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (이하 tape C) 이다. 상의 안정화를 위해 먼저 Tl 자리에 Bi, Pb를 치환하였으며 Sr 자리에는 Ba을 미량 치환하였다. 각 tape는 먼저 Tl_2O_3 를 제외한 그외의 분말들은 적당한 몰비로 칭량하여 920 °C의 공기 분위기에서 24시간 동안 열처리를 하였다. 이 과정을 한 번 더 반복하여 실행하였으며 tape A에 대해서는 진공 ($\sim 10^{-4}$ Torr) 상태에서 열처리를 한 번 더 실행하였다. 그 다음에 Tl_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO 등을 첨가하여 잘 섞은 후 내경이 5.6 mm이고 외경이 8.0 mm인 Ag-tube에 채워서 drawing (2.7 cm/sec)과 rolling (1.2 cm/sec)의 과정을 통해 만든 tape를 길이 5 cm로 잘랐다. 이것을 820 ~ 840 °C에서 열처리 한 후, 다시 rolling (1.2 cm/sec)을 하여 830 ~ 840 °C에서 약 6 ~ 8시간 가량 열처리하였다. 최종으로 tape의 부피는 거의 비슷하게 하였다.

이렇게 만든 tape의 자기적 특성을 조사하기 위해서 7 T SQUID magnetometer를 이용하였으며, 측정시 인가자기장은 tape면에 수직하게 가해주었다.

tape의 전이온도 측정은 10 Oe의 자기장을 가하여 측정하였다. 자기이력곡선의 측정을 위해서 먼저 원하는 온도로 고정한 후 자기장을 0 T에서 6.5 T까지 증가시면서 측정을 한 후 다시 6.5 T에서 0 T로 감소시키면서 측정하였다. 그리고 자기이력곡선을 측정한 후 온도를 전이온도 이상으로 올려 tape내의 잔류자화를 제거하였다.

또한 각 tape의 SEM 사진을 분석한 결과, 각 tape의 grain 크기는 tape A에서 가장 크게 나타났으며 tape C에서 가장 작게 나타났다.

제 12-3 절 결과 및 논의

그림 12-1에는 낮은 자기장 (10 Oe) 하에서 측정한 tape A와 B의 온도에 따른 ZFC와 FC에 대한 자화율을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 반자성 신호가 나타나는 온도 즉, 전이온도는 약 120 K정도인 것을 알 수 있으며, 대체적인 초전도 부피의 비는 tape A가 B에 비해 다소 크다는 것을 알 수 있으며 FC에 대한 자화율 값이 상대적으로 작은 것으로 부터 tape 내의 자속 고정력이 다소 클 것이라는 것을 알 수 있다.

그림 12-2에는 tape A, B 및 C에 대한 XRD pattern을 나타내었다. Tape A가 B와 C에 비해 훨씬 안정하다는 것을 알 수 있다. TI-O층이 하나인 상은 Cu의 높은 valence (3+)로 인해 다소 불안정하게 된다. 그러나 Bi^{3+} , Bi^{5+} 혹은 Pb^{4+} 의 치환은 Cu의 valence를 감소시키게 되며 이로 인해 상이 안정되게 된다.

각 tape에 대한 고정된 온도에서 자기장에 따른 자기이력곡선을 구하였다. 높은 자기장하에서는 tape내의 grain들이 완전히 분리되기 때문에 tape내있는 grain들 자체의 자기적 특성을 자기이력곡선으로부터 알 수 있다. 예로서 tape

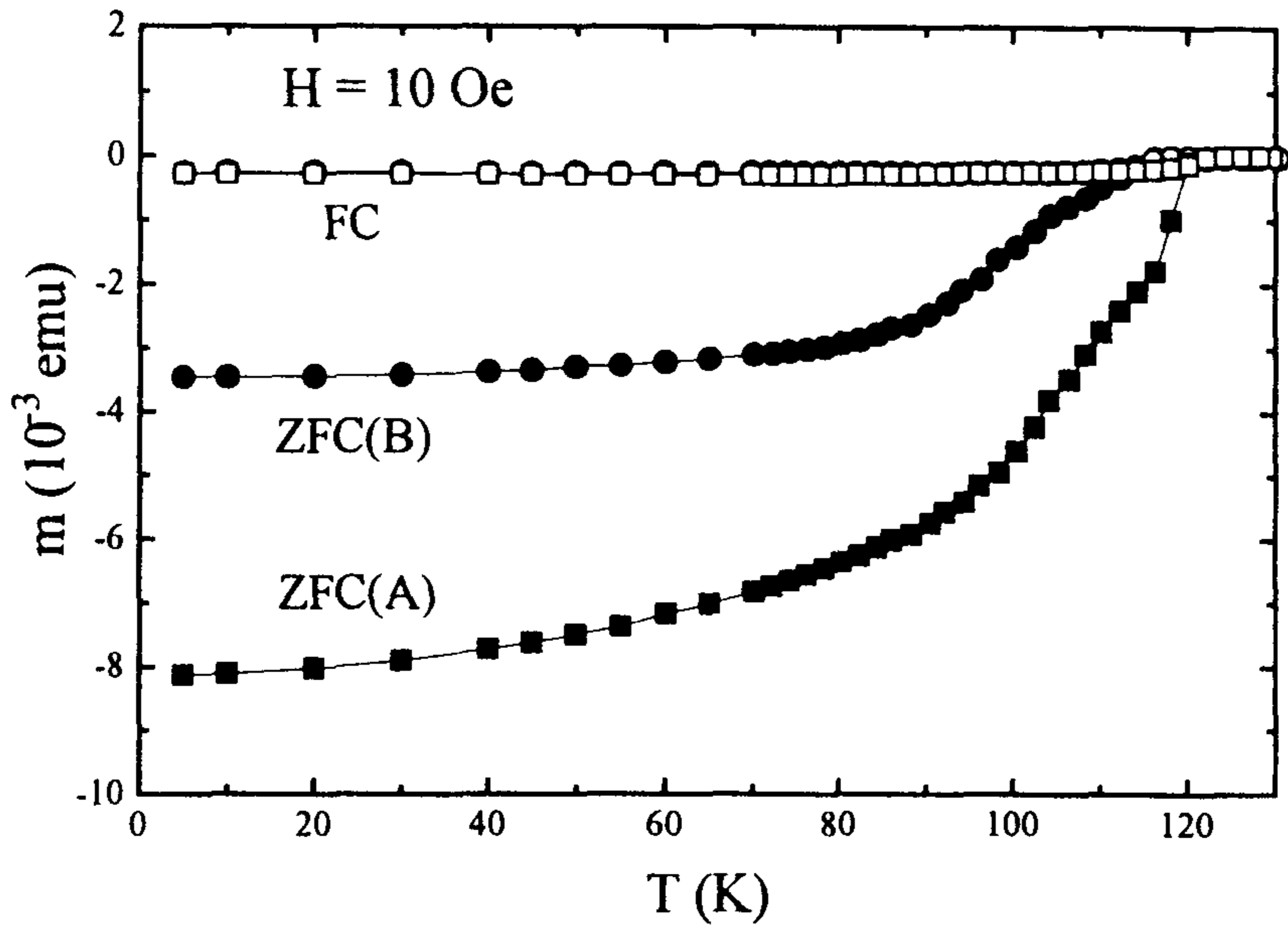


그림 12-1. $H = 10\text{Oe}$ 하에서 측정된 tape A와 B의 자기모멘트의 온도 의존성

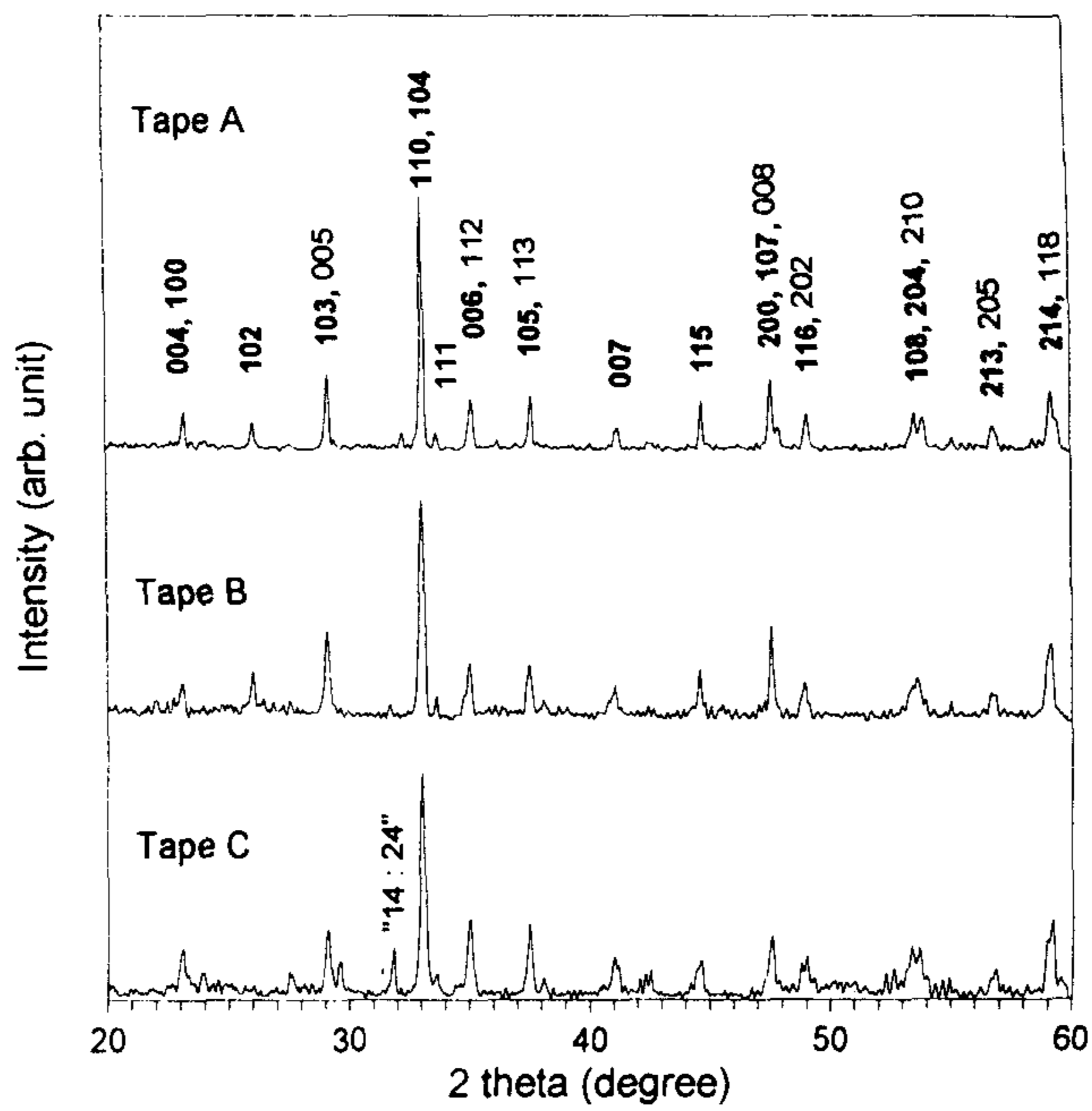


그림 12-2. Tape A, B, C에 대한 XRD pattern.

C에 대한 자기이력곡선을 그림 12-3에 나타내었는데 바깥으로부터 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 77 K의 온도에서 얻었다. 온도가 증가함에 따라 이력곡선의 폭 Δm 이 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 자기이력곡선으로 부터 구한 tape A, B 및 C의 Δm 을 자기장에 대해 그림 12-4 (a), (b), (c)에 나타내었다. 그림 12-4에서 알 수 있는 바와 같이 세 tape는 거의 비슷한 자기장 의존성을 보였다. 하지만 tape A는 B와 C에 비해 전반적으로 큰 값을 나타내었으며 C는 낮은 온도 영역에서는 B와 거의 비슷한 크기를 나타내었지만 온도가 증가함에 따라 B에 비해 크기가 다소 감소한다는 것을 알 수 있다. 이렇게 tape A의 Δm 이 큰 것은 Tl 자리에 Bi와 Pb, Sr에 Ba의 치환으로 인한 상의 안정화에 따른 대부분의 초전도 특성의 향상으로 해석된다.

그림 12-5에는 5 K와 50 K의 온도에 대한 각 tape에 대한 Δm 의 자기장 의존성을 log-log 축으로 나타내었다. 5 K와 50 K의 온도에서 Δm 의 자기장 의존성은 5 K와 50 K의 온도에서 tape A, B 및 C는 거의 비슷한 자기장 의존성을 갖으며 전반적인 크기는 tape A에서 가장 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 단위면적당의 활성화에너지 (activation energy) $U_p \propto H_c^2$ 이므로 상의 안정화는 H_c (열역학적 임계자기장)의 증가를 동반하게 되어 전반적인 크기가 tape A에서 가장 크게 나온 것이다. 또한 그림에서 알 수 있는바와 같이 5K의 온도에서는 tape A가 B에 비해 약 1.8배 정도로 높게 나타났지만 온도가 증가할수록 평균적인 비는 감소하였다.

1 T와 20 T의 자기장 하에서 온도에 대한 Δm 의 변화를 그림 12-6에 나타내었다. BSCCO, Tl-2223에 비해 높은 온도영역까지에서도 급격히 감소하는 거동은 보지 않았다. 이러한 특성은 tape의 grain들에 대한 CuO_2 면사이의 간격이 YBCO, BSCCO에 비해 작아서 면사이의 결합력이 두 tape에 비해 다소 증가하기 때문이라고 알려져 있다. 그리고 그림 12-6에서 알 수 있는 바와 같이 두 tape의 고정된 자기장에 대해서 온도에 따른 Δm 의 거동은 두 tape에서

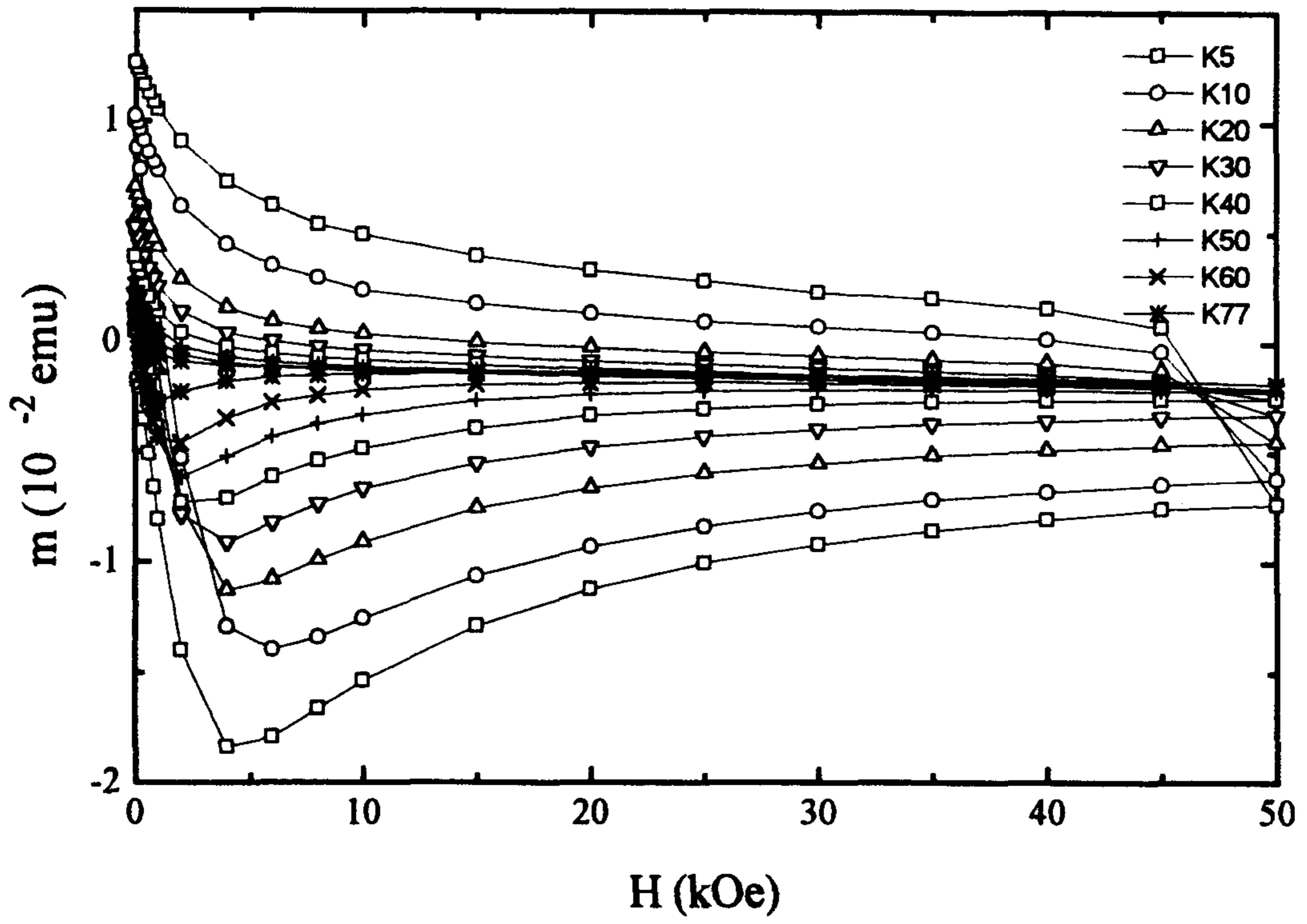


그림 12-3. Tape C의 자기이력곡선.

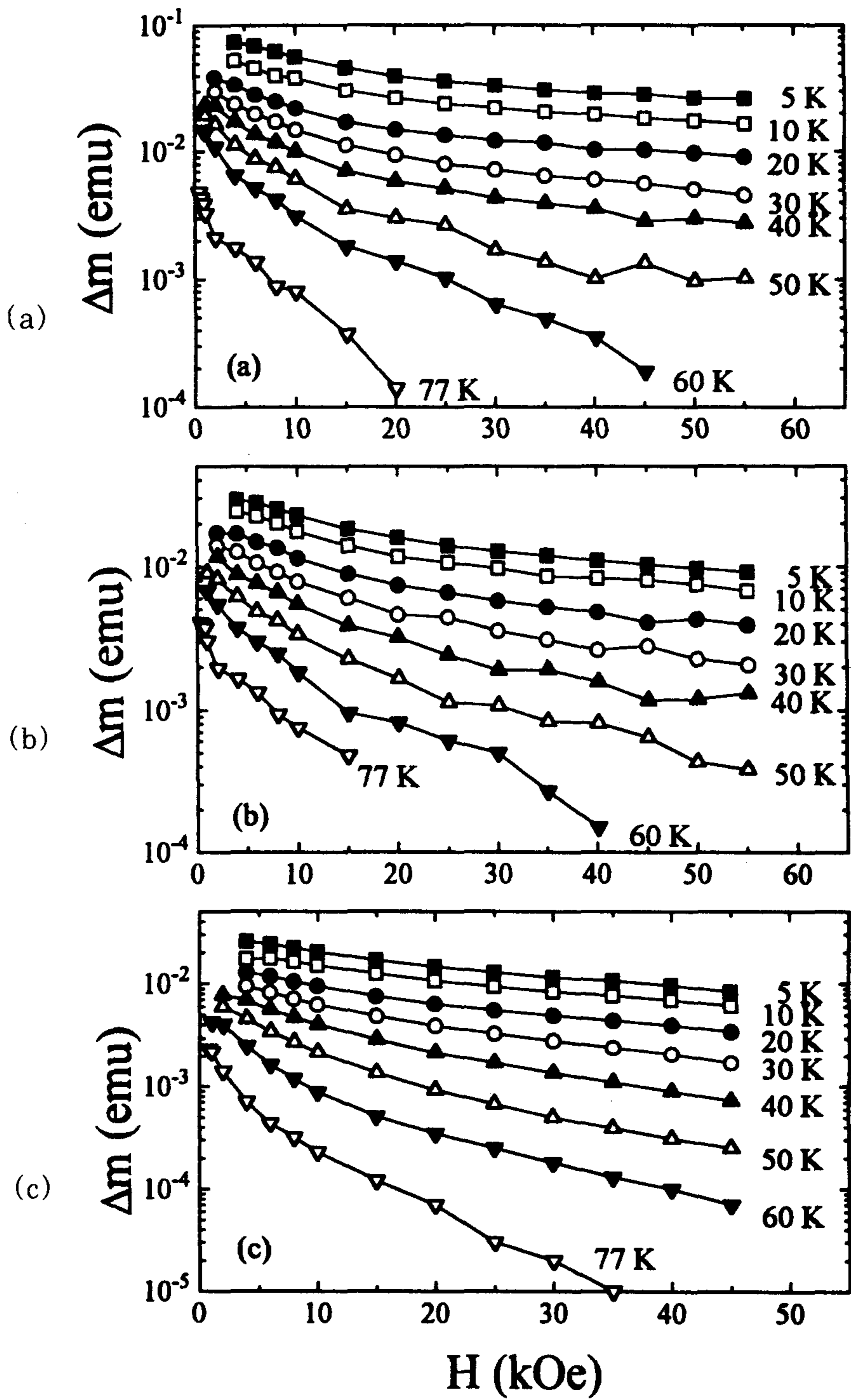


그림 12-4. Tape A, B 및 C의 온도에 대한 Δm 의 자기장 의존성. (a) tape A, (b) tape B, (c) tape C.

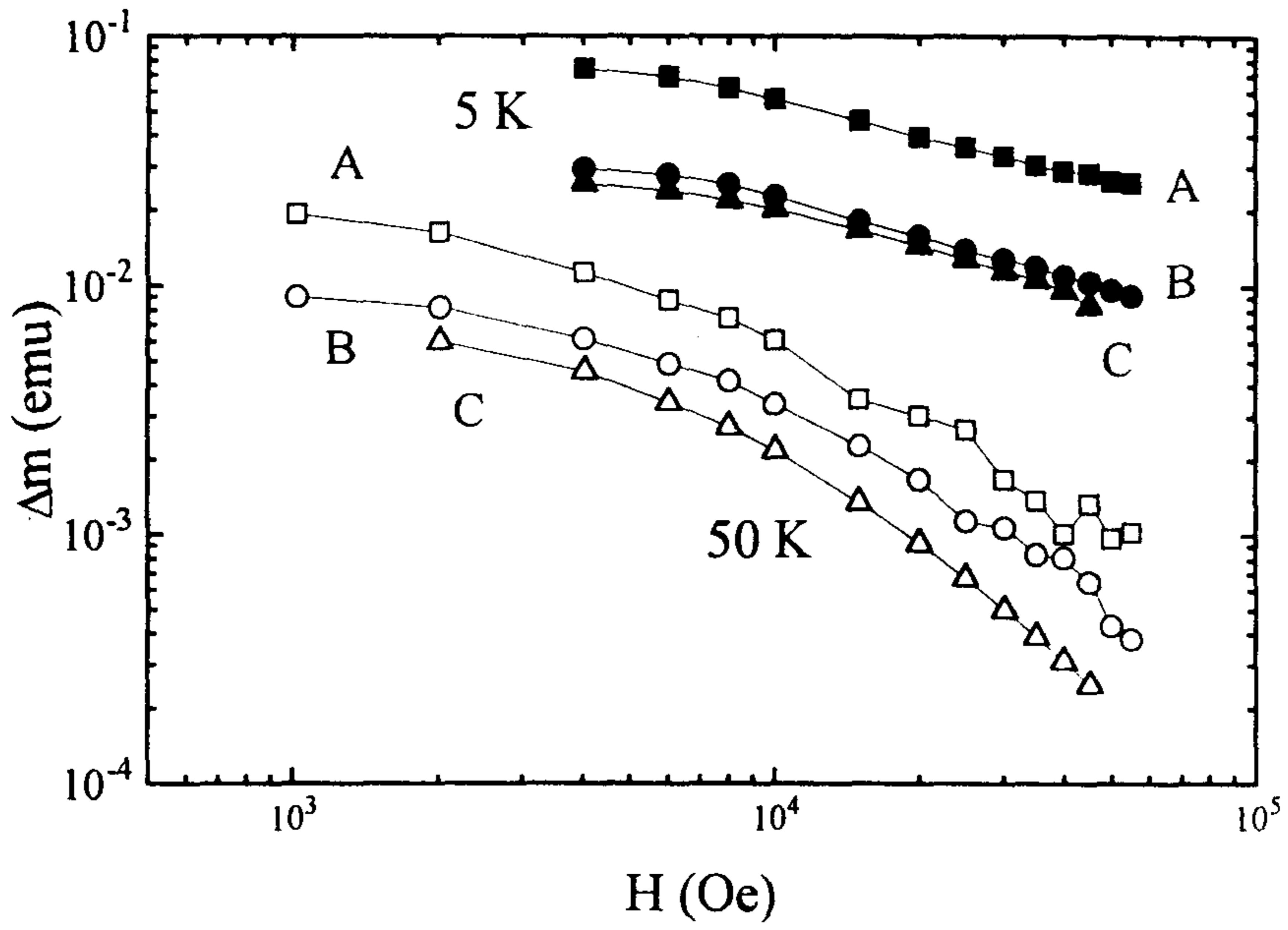


그림 12-5. 온도 5K와 50K에서의 tape A, B, C에 대한 Δm 의 자기장 의존성.

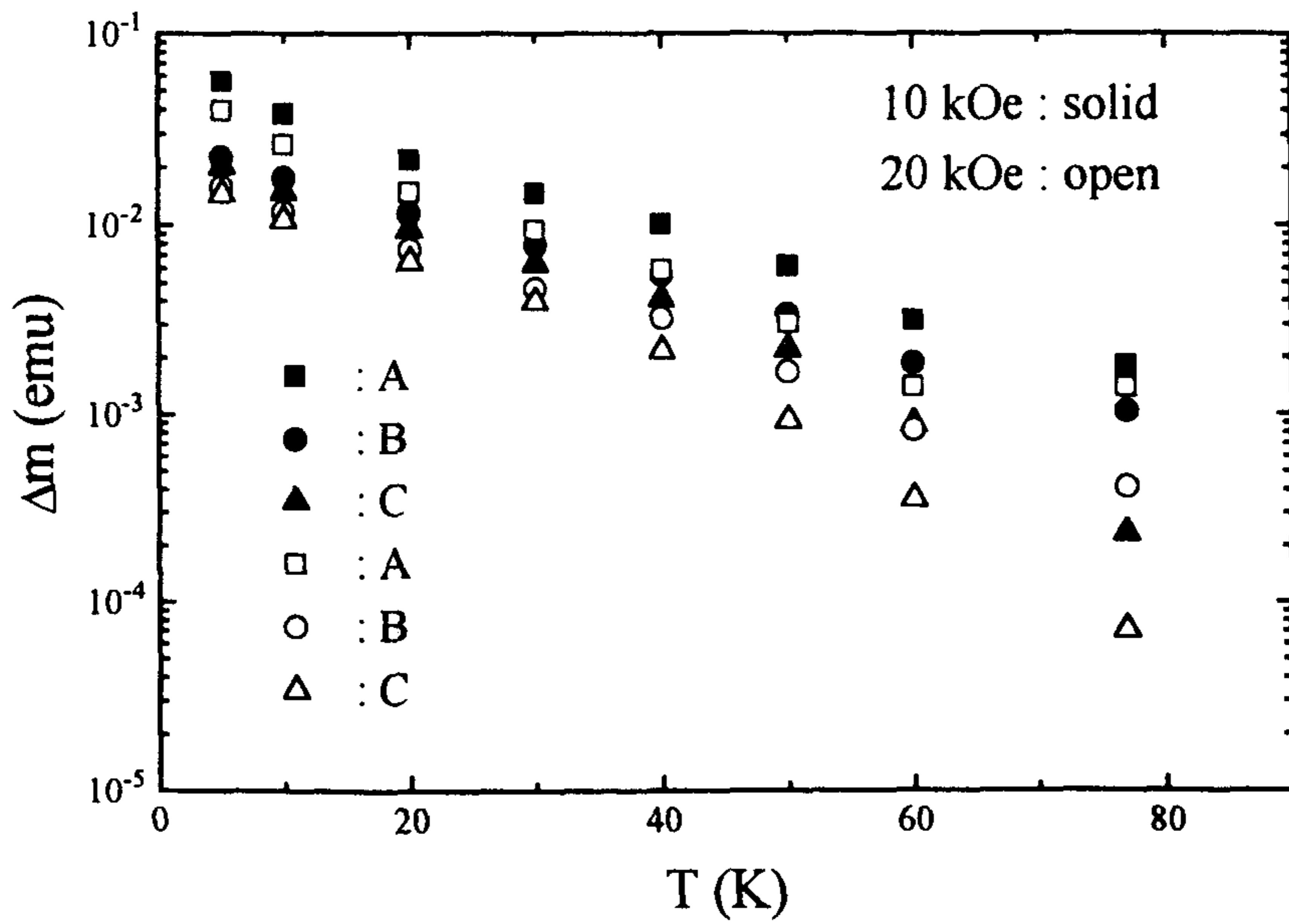


그림 12-6. 1 T와 2 T의 자기장 하에서 tape A, B, C에 대한 Δm 의 온도의존성

같은 지수함수적 거동 $\exp(-T/T_0)$ 을 관찰할 수 있었다. 이러한 특성은 grain 내의 자속의 고정이 열적 여기된 자속의 creep에 의해 좌우된다는 것을 의미하는 것이다 [9]. 특히, tape C의 경우 Δm 의 온도 의존성이 A, B에 비해 다소 급격하게 감소한다는 것을 알 수 있다.

자기장에 대한 semi-logarithmic scale에 나타낸 선형성으로부터 grain 내의 임계 전류밀도 ($\propto \Delta m$)에 대한 관계식

$$J_c(T) = J_c(0) \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \quad (1)$$

을 구할 수 있다. 여기서 $J_c(0)$ 는 지수함수의 온도 의존성으로부터 구한 $T = 0$ 에서의 값이고, 인자 T_0 는 실험적으로 최소자승법에 의해 구한 초전도체의 특성을 나타내고 Fermi 속도 v_F 에 비례하는 특성온도이다. 그림 12-6로부터 구한 T_0 값은 1 T의 자기장 하에서는 tape A, B, C는 각각 48, 53, 51 K의 값을 나타내었으며 2 T의 자기장 하에서는 각각 40, 45, 43 K를 나타내었다. 하지만 tape C에서는 약 40 K의 온도 부근에서 급격히 감소하는 거동을 나타내었다. 이러한 거동은 tape 내에 고정된 자속의 운동이 열적 여기에 의해 지배된다는 것을 의미한다. 온도 $T \ll T_0$ 인 영역에서는 다음과 같이 나타내어진다.

$$J_c(T) = J_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_0} + \dots\right) \quad (2)$$

Flux creep 이론 [10]에 의하면 J_c 는 측정시간 t 에 대하여

$$J_c(T) = J_{c0}(T) \left[1 - \left(\frac{k_B T}{U_0}\right) \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)\right] \quad (3)$$

로 주어진다. 여기서 J_0 는 flux creep이 없는 온도 T 에서의 임계전류 밀도이고 U_0 는 자속고정 (flux pinning)에 대한 유효 potential well 깊이, t_0 는 자속의 운동에 대한 특성시도시간으로서 일반적으로 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ 초이다.

윗 식을 이용하여 근사적으로 구한 자속고정에 대한 유효 potential well 깊이 U_0 는 tape A에 대해서 1 T와 2 T의 자기장 하에서 약 125 meV, 105 meV의 U_0 를 가지며, tape B에 대해서는 각 자기장에 대해서 약 138 meV, 117 meV의 U_0 를 가진다는 것을 알 수 있었다.

그림 12-7에는 tape A, B 및 C에 대한 온도 77 K에서의 수송 임계전류밀도 J_c 를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 tape A, B, C에 대해서 수송 임계전류밀도가 각각 6.5×10^3 , 9×10^3 , 2×10^4 A/cm²로 C에서 가장 높게 나왔다. 이러한 수송 임계전류밀도는 시료내의 grain 자체 특성보다는 grain들간의 결합력에 의해 좌우된다. 따라서 grain들간의 결합력은 tape 제작과정의 마지막 단계에서 한 번의 pressing을 가한 tape C에서 가장 좋을 것이라는 것을 알 수 있다. 그러므로 실제적으로 수송 임계전류밀도가 높은 tape를 만들기 위해서는 제작과정의 마지막 단계에서의 한 번의 pressing이 필수적인 것을 알 수 있다. 이 pressing을 통해 tape내의 grain들의 결합력과 방향성의 향상 뿐만 아니라 공극의 감소 등을 유도할 수 있다.

그림 12-8에는 tape A, B 및 C에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 tape A에서 grain의 크기가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 하지만 tape A에서 많은 공극이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이러한 공극은 grain들 사이에서 절연체 역할을 함으로 grain들의 결합력을 약화시키는 역할을 한다. 하지만 tape B와 C는 tape A에 비해 grain 크기는 작지만 grain들이 조밀하며 공극의 감소가 현저하다는 것을 알 수 있다.

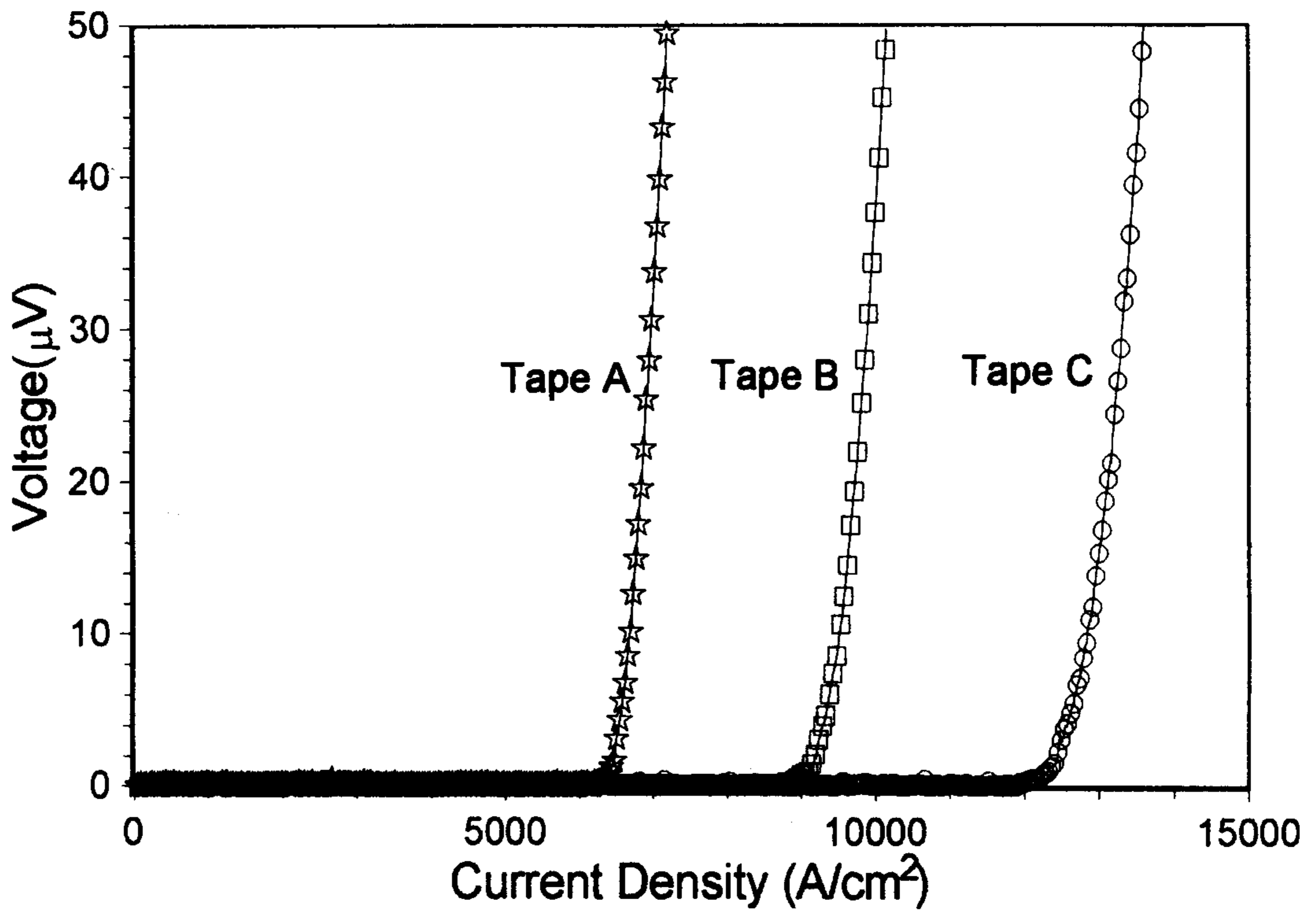


그림 12-7. Tape A, B, C에 대한 77 K, 0 T에서의 수송 임계전류밀도.

(a)



(b)

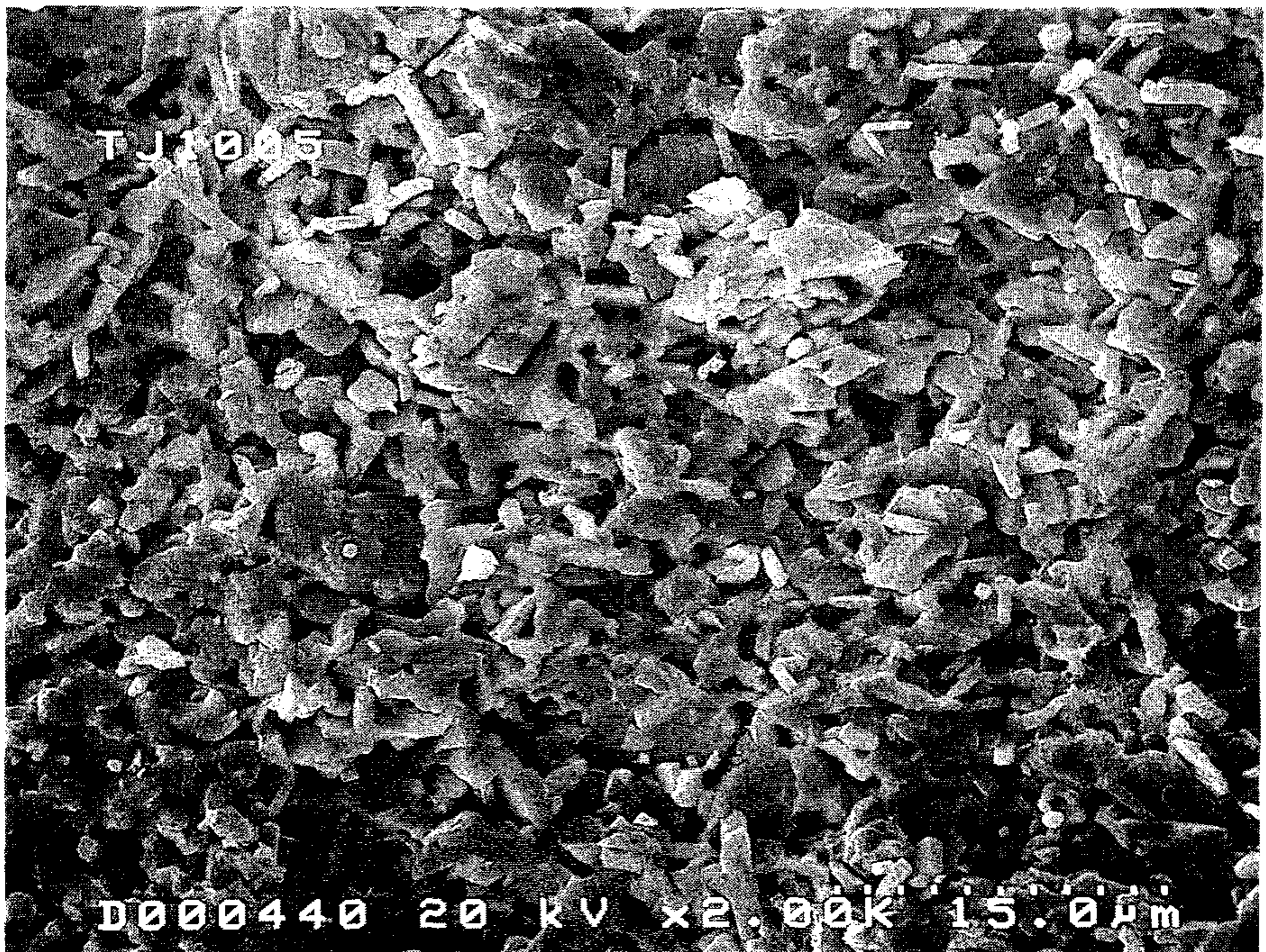


그림 12-8. Tape A, B 및 C에 대한 SEM 사진. (a) tape A, (b) tape B, (c) tape C.

(c)

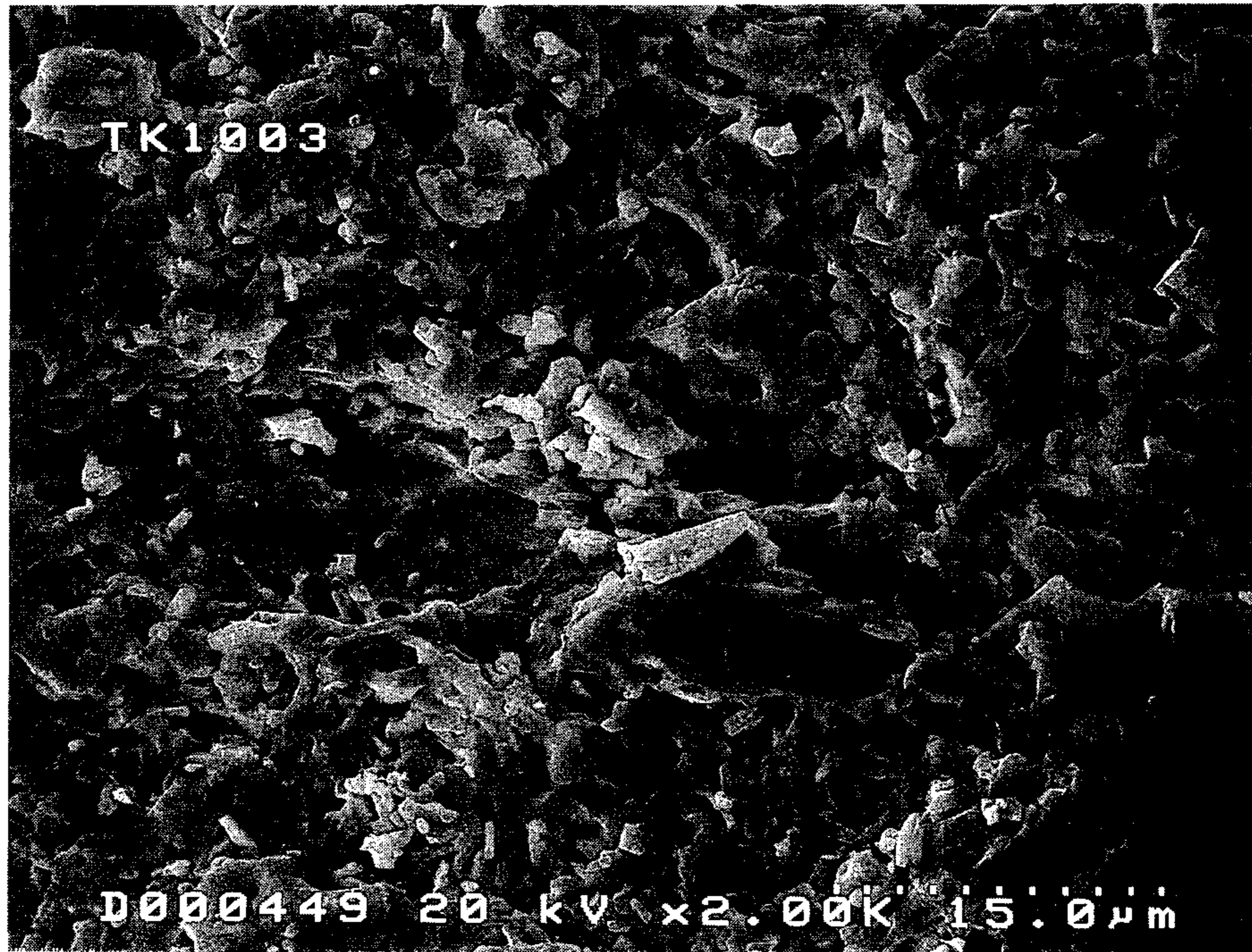


그림 12-8. 계속

제 12-4 절 결 론

$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_y$, $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ 및 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ 의 세 tape에 대해 자기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 먼저 Tl에 Bi와 Pb, Sr에 Ba의 치환은 상의 안정화에 기여를 하게 된다. 또한 상의 안정화로 인해 grain들의 초전도 특성은 향상되었다. 그리고 온도가 증가함에 따라 Δm 은 지수함수적으로 감소하였으며 Tl에 Pb를 치환한 tape에서는 온도증가에 따른 Δm 의 급격한 감소로부터 다른 tape에 비해 자속의 열적 여기에 의해 Δm 이 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 하지만 상이 다소 불안정하더라도 pressing을 통해 tape내의 grain들간의 결합력이 강하게 할 경우 수송 임계전류밀도의 향상을 유도할 수 있었다. 그러므로 실제 응용 가능한 초전도 tape의 제작을 위해서는 grain 자체의 특성 향상 뿐만 아니라 tape내에 존재할 수 있는 공극의 감소와 grain간의 결합력을 향상시킬 수 있는 연구가 앞으로 행해져야 할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] R. D. Blaugher, Processing and Properties of High-T_c Superconductor, edited by Sungho Jin (World Scientific, Singapore, 1993), Chap. 7.
- [2] K. E. Gray and D. H. Kim, *Physica C* **180**, 139 (1991).
- [3] T. Nabatame, J. Sato, Y. Saito, K. Aihara, T. Kamo, and S. Matsuda, *Physica C* **193**, 390 (1992).
- [4] T. Wada, T. Kaneko, and H. Yamauchi, *ISTEC Journal* **3**, 21 (1990).

- [5] A. Soeta, T. Suszuki, T. Kamo, and S. Matsuda, Advances in Superconductivity, edited by T. Ishiguro and K. Kajimura (Springer-Verlag, Tokyo, 1990), p. 185.
- [6] M. Murakami, Phenmenology and Applications of High-Temperature Superconductors, edited by K. S. Bedell, M. Inui, D. Meltzer, J. R. Schrieffer, and S. Doniach (Addison-Wesley, 1992), p. 103.
- [7] R. P. Huebener, Magnetic Flux Structures in Superconductors, Springer-Verlag, Berlin, 1979), Chap. 11.
- [8] E. H. Brandt, *Physica B* **169**, 91 (1994).
- [9] S. Senoussi, M. Oussen, G. Collin, and I. A. Campbell, *Phys. Rev. B* **37**, 9792 (1988).
- [10] M. V. Feigelman, V. B. Geshkenbein, A. I. Lakin, and V. M. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2303 (1989).

제 13 장 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수

제 13-1 절 서 론

고온초전도체는 초전도 상전이 일어나는 온도 즉, 열역학적 에너지가 vortex들의 전형적인 pinning 에너지와 비교되는 온도에서 초전도상태에 있을 때 vortex 요동이 뚜렷하게 나타나는 경향이 있다. 반자성 자화율이나 임계전류 밀도 등의 연구로부터 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (Tl/Pb-1223)는 구리 산화물 계열의 초전도체와 같이 자기적 이방성을 갖는데 이런 이방성으로부터 Tl/Pb-1223의 이차원(2D)적 CuO_2 평면들 사이에서 약한 Josephson 결합이 존재하는 것으로 알려져 있다 [1-4]. 최근에 Bulaevskii와 Ledvij, Kogan (BLK) [5]은 특성온도 T^* 에서 자화 M 이 자기장에 무관하게 교차하는 것과 평균장 전이온도 아래 ($T < T_{co}$)에서 약한 Josephson 결합을 하고 있는 초전도체는 열적 요동에 매우 민감하여 vortex 선들이 순간적으로 여기 (excitation)하는 모델을 제시했다.

전이온도 T_c 근처에서 vortex 요동을 고려하지 않은 Hao-Clem 이론 [6]에서는 초전도 특성상수인 침투깊이 λ_{ab} 가 T_c 이하의 특성온도 T^* 에서 발산하게 되는 비물리적 현상이 있게 되는데 이 이론을 보완한 BLK 모델에서는 필수적으로 vortex 격자의 열적인 무질서는 부가되는 entropy를 생성하게 되어 초전도 평형자화 M 에 요동 효과를 포함시켰다.

본 연구에서는 층상형 고온초전도체 Tl/Pb-1223의 자화 M 을 측정하여 vortex 요동효과를 고려한 BLK에 의해 제시된 모델을 적용해 0 K에서 초전도 특성상수인 자기적 침투깊이 (penetration depth) $\lambda_{ab}(0)$, 상부임계 자기장

(upper critical field) $H_{c2}(0)$, 그리고 간섭성길이 (coherence length) $\xi_{ab}(0)$ 등을 구하고 이들의 온도의존성을 연구하였다.

제 13-2 절 실험

Tl/Pb-1223의 bulk 시료는 tube 전기로에서 고상반응법(solid state reaction method) [7-8]으로 합성하였다. 원료분말 Tl_2O_3 , PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO을 적당한 몰비로 칭량한 후 잘 섞어서 pellet으로 만든 다음, Tl이 날아가는 것을 방지하기 위해 금(Au) tube로 봉한 후 950°C에서 1시간 동안 공기 분위기 (oxygen atmosphere)에서 열처리한 후 액체질소 온도로 급냉시켰다. 이 pellet을 다시 갈아서 pellet으로 만든 다음 금 tube로 다시 봉한 후 950°C에서 1시간 동안 열처리 하였으며 시료의 산소함유량 감소방지 및 시료의 격자구조 변형을 억제하기 위해서 액체질소 온도로 급냉시켰다. 이러한 급냉으로 Tl자리에 Pb의 부분적 대치는 상(phase)의 안정화에 기여한다 [9]. 임계전류밀도 J_c 에 대한 grain간의 약결합에 의한 기여를 배제하기 위해 이 시료를 미세한 분말로 만들어 epoxy와 혼합해 5 T의 자기장 속에서 정렬시켰다. 상온에서 Tl/Pb-1223는 c축과 ab면 방향에 대한 구조적 이방성 때문에 각 방향에 대해 다른 자기모멘트를 갖는다. 그리고 위 과정으로 만들어진 시료는 X선 회절(XRD) 분석을 통하여 Tl/Pb-1223의 단일상으로 이루어져 있는 것을 알 수 있었다.

이렇게 만들어진 시료의 자기적 성질을 조사하기 위해 SQUID (superconducting quantum interference device) 자력계를 사용하였다. 측정온도는 5 K에서 300 K까지이고 자기장은 6.5 T까지 가하였다. 측정시 시료에 가해지는 자기장의 균질성을 0.05% 이내로 하기 위해 시료봉의 scan 길이는 2 ~ 3 cm

로 하였다. 또 자기장을 가하기 전의 온도를 ± 0.05 K이하로 안정시켰다. 그리고 각 자기장을 증가시킨 후 약 10초 후에 자기모멘트를 측정하여 그 자기장에서 자기모멘트의 급속한 creep를 허용하였다.

결정의 c축과 자기장 사이의 전체 misalignment는 X선 회절 결과로부터 2.5° 보다 적을 것이라 짐작되며 c축의 적은 misalignment로부터 geometry $H \parallel c$ 에 대한 자화의 결과는 분석에 있어서 문제가 없으며 시료 holder의 후면 효과 (background effect)를 제거함으로써 순수한 초전도효과를 얻었다.

제 13-3 절 결과 및 논의

그림 13-1은 5 K의 온도로 내린 후 c축에 평행하게 4 Oe의 자기장을 가하여 측정한 규격화된 반자성 자화율 ($4\pi\chi$)을 나타낸 것이다. 그림 13-1에서 알 수 있는 바와 같이 초전도상태로의 전이온도 T_c 는 약 112 K임을 알 수 있다.

격자구조상에 기초를 둔 초전도체 Tl/Pb-1223는 큰 자기적 이방성을 갖는데 2차원 CuO_2 평면들 사이에 존재하는 약한 Josephson 결합에 의해 vortex 사이의 약한 상호작용은 전이온도 부근에서 초전도상태로 남아 있을 때 열적 요동에 매우 민감하고 그로인해 엔트로피 증가를 유발한다. 이런 vortex 요동효과를 고려하여 BLK [5]가 제시한 모델에서는 CuO_2 평면에 수직하게 가해진 $B_{cr} < B < H_{c2}$ 의 자기장에 대하여 평형자화 M 을 다음과 같이 나타내었다.

$$-M = \frac{\varphi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} \ln \frac{\eta H_{c2}}{eH} - \frac{k_B T}{\varphi_0 s} \ln \frac{16\pi k_B T \kappa^2}{\alpha \varphi_0 s H \sqrt{e}} \quad (1)$$

이다. 식 (1)의 첫번째 항은 교란되지 않은 vortex에 대한 London 결과이고, 두번째 항은 BLK에 의해 제안된 vortex 요동의 결과이다. 그리고 위 식에서

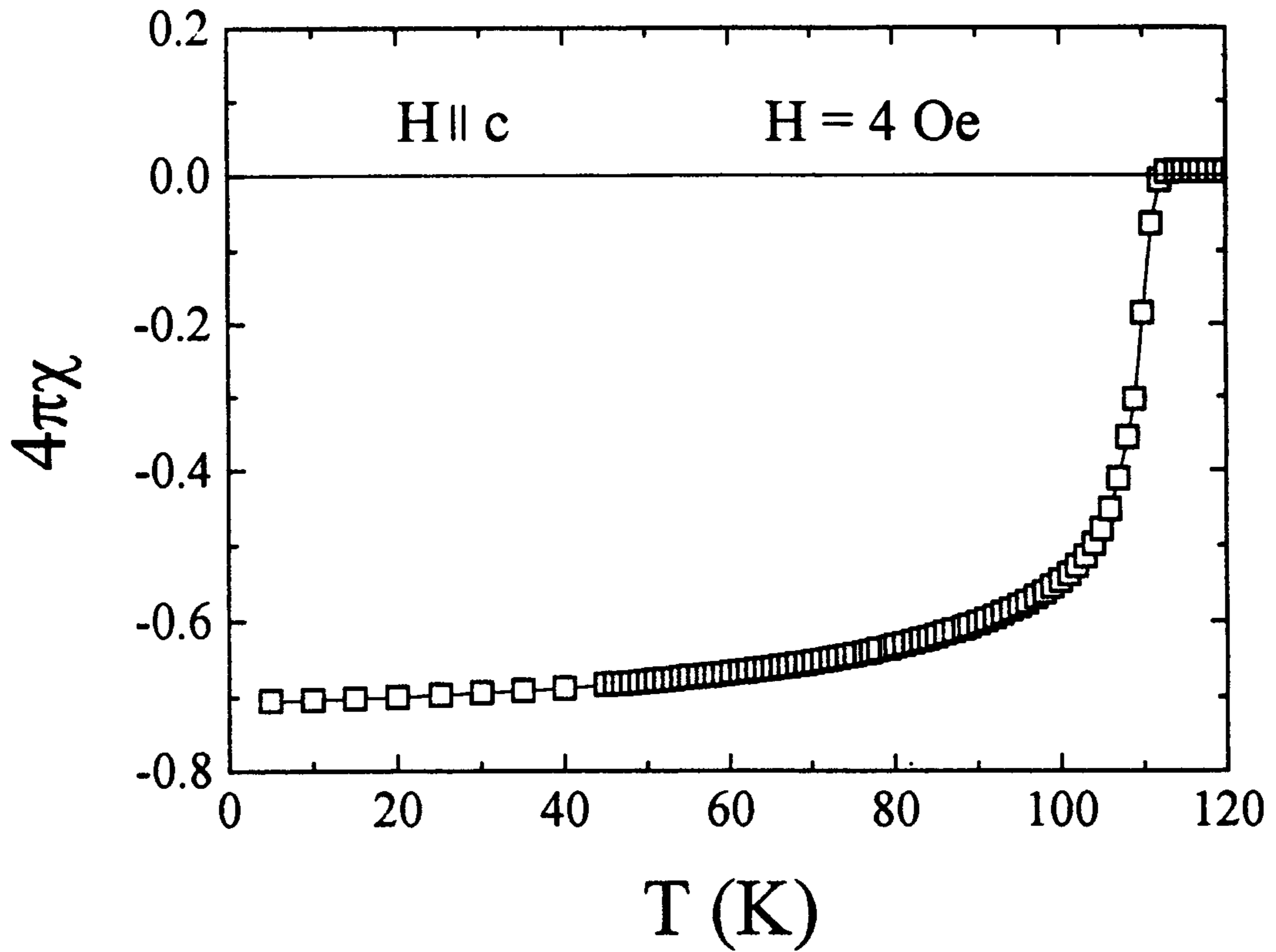


그림 13-1. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체의 c축에 나란한 자기장에서의 자화율.

ϕ_0 는 자속양자($\phi_0 = hc/2e = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G/cm}^2$)이고 또 $e = 2.718 \dots$ 이며 α, η 는 차원이 없는 하나의 매개변수이다. 자화에 대한 vortex 요동의 기여는 식 (1)로부터 계산되는데 식 (1)을 $\ln H$ 에 대해 미분하면,

$$\frac{\partial M}{\partial \ln H} = \frac{\phi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} [1 - g(T)] \quad (2)$$

로 주어지며 여기서,

$$g(T) = \frac{32\pi^2 k_B}{\varphi_0^2 s} T \lambda_{ab}^2(T) \quad (3)$$

이다. 이 vortex 요동의 기여를 포함하는 $g(T)$ 는 온도와 침투깊이에 관계되므로 고온초전도체에 대해 매우 중요하다. $g(T^*) = 1$ 로 정의되는 자기장에 무관한 특성온도 T^* 에서 그 자화는 식 (1)로부터,

$$-M^* = -M(T^*) = \frac{k_B T^*}{\varphi_0 s} \ln \frac{\eta \alpha}{\sqrt{e}} \quad (4)$$

로 주어진다. 그리고 측정상 발생하는 외부 noise의 영향을 포함한 후면효과 보정을 위해 정상상태의 $\chi_n H$ 를 제거하면 c축으로 정렬된 Tl/Pb-1223의 자화 $M(H, T)$ 를 구할 수 있다. 이렇게 구한 10kOe에서 60kOe까지의 자기장에 대한 자화 M 의 온도에 대한 관계를 그림 13-2에 나타내었다. 그림 13-2에서와 같이 자화 M 은 108 K의 온도에서 자기장에 대해 무관하게 교차한다는 것을 알 수 있다. 그림 13-2에서 자화 M 이 자기장 H 에 무관한 교차점으로 부터 구한 $T^* = 108\text{K}$ 와 $M^* = -0.15\text{G}$ 를 식 (4)에 대입하여 구한 CuO_2 평면들 사이의 거리(s)는 47.5 Å이었다. 그러나 Tl/Pb-1223의 단위세포는 약 3 Å의 간격을 갖는 CuO_2 층 세 개를 포함하며 쌍들 사이의 거리는 19 Å이다 [10]. 여기서 사용된 모델은 단위세포당 무한히 얇은 하나의 초전도층이 있다고 가정한 것이다. 따라서 이 모델을 적용하기 위해 두 인접한 CuO_2 평면들은 강하게 결합되었다고 가정하고 그것들은 하나의 초전도층으로 취급할 수 있다. 하지만 vortex 요동이론으로부터 구한 평면들 사이의 거리가 단위세포내의 CuO_2 층 사이의 거리보다 큰 이유는 시료내 초전도체의 체적비(volume fraction)에 기인한다 [3].

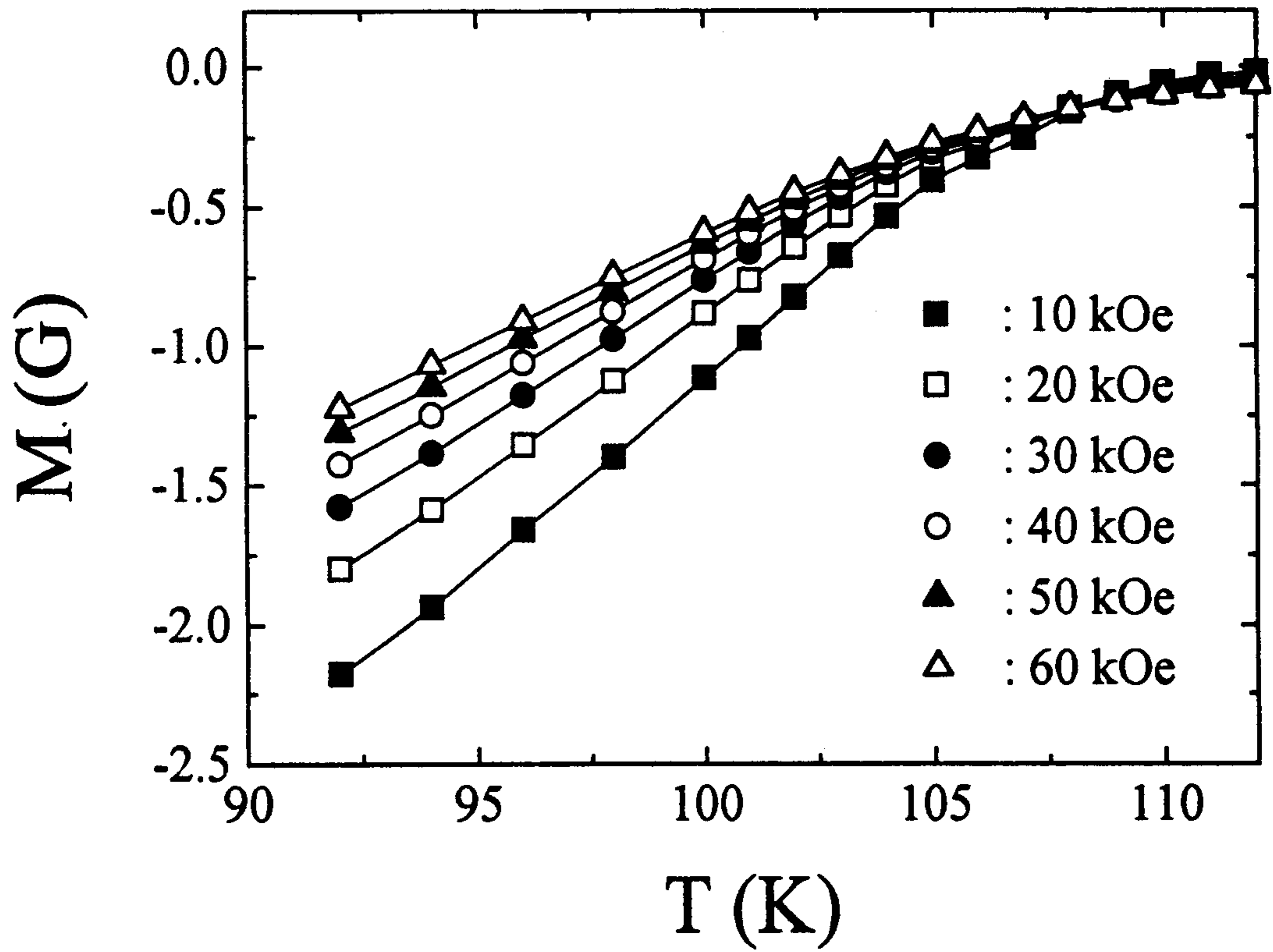


그림 13-2. 자기장 10 ~ 60 kOe에서의 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체의 자화 M 의 온도 의존성. $T^* = 108$ K에서 자화는 자기장에 무관하다.

식 (2)를 이용해 자기적 침투깊이를 구하기 위해 Tl/Pb-1223의 자화 M과 $\ln H$ 에 대한 관계를 그림 13-3에 나타내었다. 그림 13-3에서 특성온도 108 K에서 자화 M의 기울기가 0이 되어 이때 가역적인 영역에서의 자화는 자기장에 무관함을 알 수 있다. 각각의 등온선에 대하여 기울기 $\partial M / \partial \ln H$ 를 구하여 그림 13-4에 나타내었는데, $\partial M / \partial \ln H$ 의 값은 자화 M의 가역적인 영역의 높은 자기장에 대하여 온도가 증가함에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 아울러 이것은 Ginzburg - Landau (G-L) 이론과 BCS 이론 [11]에 의해 제시된 것과 같이 온도 T에 대해 선형적으로 감소하는 거동과 잘 일치함을 알 수 있다. 이것으로부터 각 온도에 대해 식 (2)와 (3)을 이용해 온도에 따른 침투깊이 λ 의 그래프를 그림 13-5에 나타내었다. 실선은 vortex 요동을 고려한 것이고 점선은 $g = 0$, 즉 vortex 요동을 무시하였을 경우에 대한 것이다. 낮은 온도에서 두 결과의 차이는 적지만 2차 전이 즉, 초전도 상태에서 정상상태로 가까워지는 온도 T에서는 두 값의 차이는 급속히 증가하게 되고, 특히 요동을 무시했을 경우 특성온도 T^* 인 108 K에서 $\lambda_{ab}(T^*)$ 가 발산이 있게되는 비물리적인 현상이 나타난다. 그러나 이 온도에서 $\partial M / \partial \ln H = 0$ 이므로 식 (2)에서 $\lambda_{ab}(T^*)$ 는 유한한 값을 가져야 한다. 그리고 온도 $T = 0$ K에서 초전도 침투깊이 $\lambda_{ab}(0)$ 를 구하기 위해 식 (2)을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial M}{\partial \ln H} \approx \frac{(1 - T/T^*)\phi_0}{[16\pi^2 \lambda_{ab}^2(0)]} \quad (5)$$

그러므로 식 (5)를 T에 관해 미분하면

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial \ln H} \right) \approx - \frac{\phi_0}{16\pi^2 \lambda_{ab}^2(0) T^*} \quad (6)$$

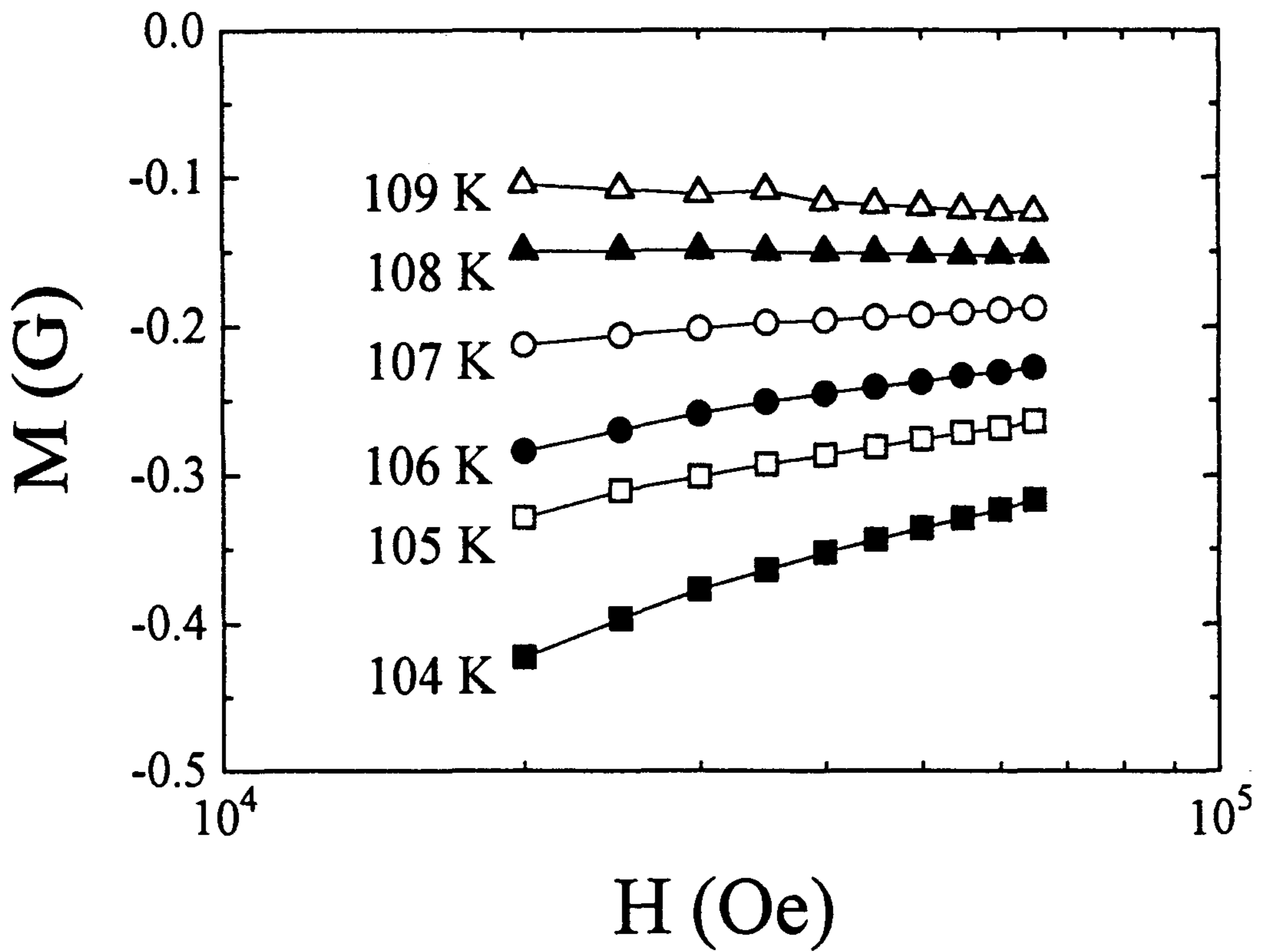


그림 13-3. 고정온도에 대한 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체의 자화 M의 자기장 의존성. $\ln H$ 의존성과 $T^*=108$ K에서 자장에 무관한 모멘트는 vortex 요동 이론의 특성이다.

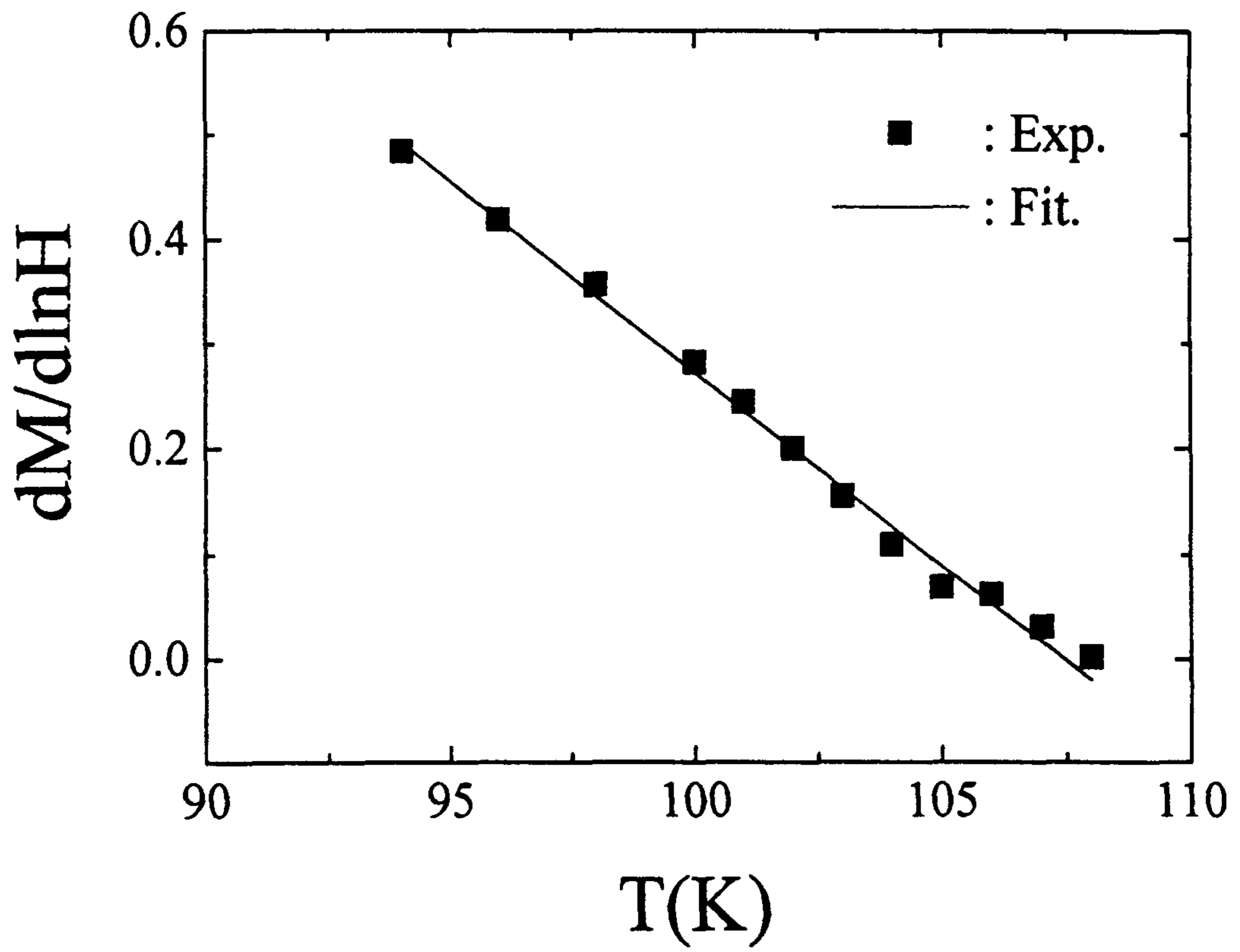


그림 13-4. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체에 대한 $\partial M / \partial \ln H$ 의 온도의존성.

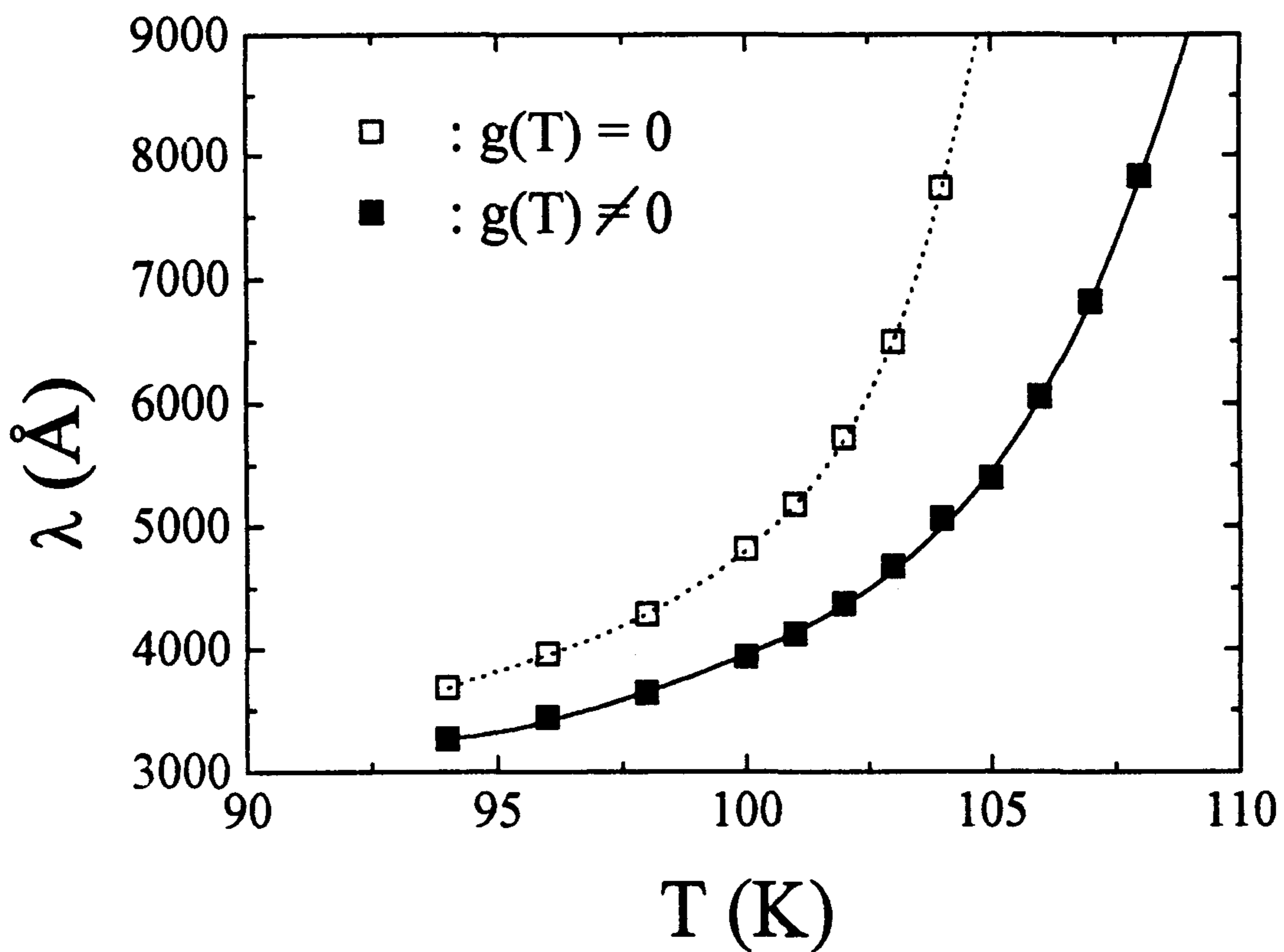


그림 13-5. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체에 대한 침투깊이 λ 의 온도의존성. ■는 내용에서 설명한 $M(T,H)$ 의 데이터로부터 나온 값이고, □는 요동을 무시하였을 때 같은 데이터로부터 나온 값이다.

로 주어진다. 그림 13-4의 $\partial M / \partial \ln H$ 와 T 에 관한 그래프의 기울기로부터 구한 자기적 침투깊이 $\lambda_{ab}(0)$ 는 약 1820 Å 이었다. 그리고 그림 13-5에서 외삽법을 이용하여 추론한 결과 초전도 침투깊이 λ 가 무한대가 될 때의 온도인 평균장 전이온도 T_{c0} 는 112 K 이다. 이 결과는 제2종 초전도체가 갖는 중요한 특징중의 하나로서 T^* 보다 약간 높은 온도에 있다.

다음으로 Tl/Pb-1223의 상부임계 자기장 H_{c2} 를 구하기 위해 자화 M으로부터 식 (1)을 다음 형태로 변형했다.

$$\ln \frac{\eta H_{c2}}{eH} = \left(-\frac{32\pi^2 \lambda_{ab}^2}{\phi_0} M + g \ln \frac{g}{e} \right) \frac{1}{1-g} \quad (7)$$

이 식의 우변은 측정가능한 값으로 나타나므로 이 값과 $\ln H$ 를 온도에 대해 plotting하여 $\ln H$ 축으로 외삽하여 $\eta H_{c2}(T) / e$ 를 구할 수 있으며, 이 결과는 그림 8-6에 나타내었다. 그래프에서 기울기 dH_{c2} / dT 는 각 시료의 상부 임계 자기장에 대한 온도 변화율을 나타낸 것으로 $-2.98T/K$ 이었다. 이 값은 Tl-2223^[3]의 $-2.0T/K$ 보다 크게 나타났는데 상부 임계 자기장이 Tl-2223보다 더 큰 것을 알 수 있다. 즉 $H_{c2}(T)$ 의 결과는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고, 평균장 전이온도 T_{c0} 에서 0으로 접근함을 알 수 있다. $T = 0K$ 에서의 H_{c2} 의 값은 WHH (Werthamer-Helfan-Hohenberg) 이론 [12]에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$H_{c2}(0) = -0.7 T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c} \quad (8)$$

위의 식 (8)를 이용해서 구한 $H_{c2}(0)$ 의 값은 약 230 T였다.

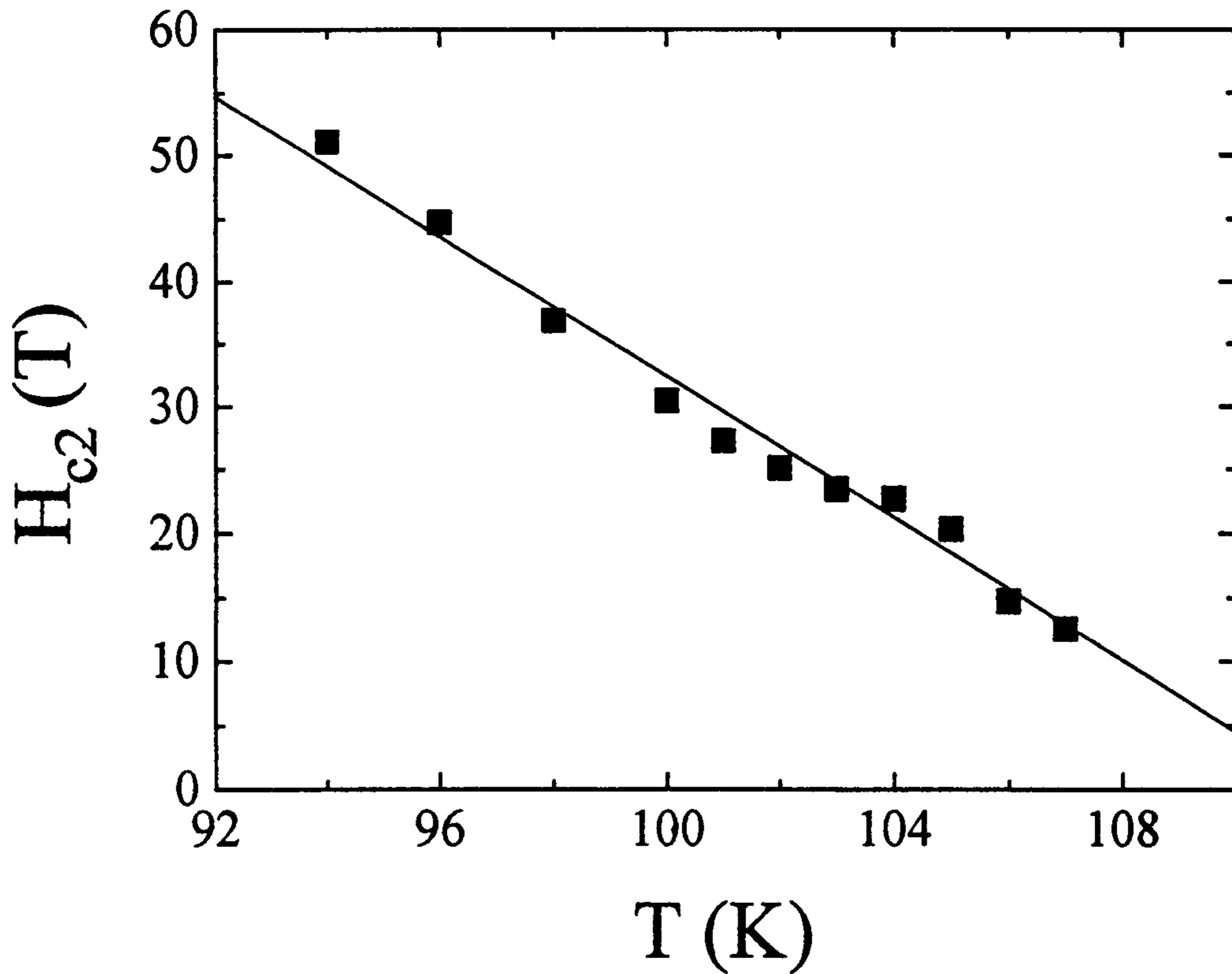


그림 13-6. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체에 대한 상부 임계자기장의 온도 의존성.

WHH 이론과 G-L 이론을 사용해

$$H_{c2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2}$$

로부터 제 2종 초전도체의 정상영역이 초전도 영역에 대한 간섭성을 유지하는 질서인자가 일정한 값을 회복하기 까지의 거리인 간섭성길이 ξ_{ab} 와 G-L 인자를 구할 수 있다. 이것으로부터 Tl/Pb-1223의 $T = 0$ K에서 구한 간섭성 길이 $\xi_{ab}(0)$ 는 약 12 Å이었다. 그리고 G-L 인자 κ 는 약 150으로 크게 나타났다.

제 13-4 절 결 론

Grain을 c축으로 정렬한 Tl/Pb-1223 초전도체의 자화 M의 가역적인 영역에 대한 측정으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. Tl/Pb-1223의 10kOe와 60kOe사이의 자기장에 대한 자화 M은 vortex 요동에 의해 T_c 이하의 온도 T^* (108K)에서 교차하였다. 각 자기장에 대한 자화의 vortex 요동 이론을 적용시켜 구한 $T = 0$ K에서 초전도 침투깊이와 간섭성길이는 각각 1820 Å과 12 Å이었으며 상부임계자기장 H_{c2} 는 230T이었다. 그리고 G-L 인자 κ 는 약 150으로 크게 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] A. Schilling, O. Jeandupeux, J. D. Guo and H. R. Ott, Physica C 216, 6 (1993).
- [2] V. G. Kogan, M. Ledvij, A. Yu. Simonov, J. H. Cho, and D. C. Johnston, Phys. Rev. Lett. 70, 1870 (1992).
- [3] J. R. Thomson, J. G. Ossandon, Yang Ren Sun, M. Paranthaman and J. Brynstad, Phys. Rev. B 48, 14031 (1993).
- [4] F. Zuo, D. Vacaru, H. M. Duan and A. M. Herman, Phys. Rev. B 47 8327 (1993)
- [5] L. N. Bulaevskii, M. Ledvij, and V. G. Kogan, Phys. Rev. Lett. 68, 3773 (1992).
- [6] Zhidong Hao and John R. Clem, Phys. Rev. Lett. 67, 2371 (1991).

- [7] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, P. L. Gai, J. C. Calabrese, R. T. Askew, R. B. Flippen, and A. W. Sleight, *Science* **242**, 249 (1991).
- [8] S. P. Motsuda, S. Takeuchi, A. Soeta, R. Suzuki, K. Aihara, and T. Kamo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 2062 (1988).
- [9] D. N. Zheng, A. M. Campbell, and R. S. Liu, *Phys. Rev. B* **48**, 6519 (1993).
- [10] A. Wahl, A. Maignan, C. Martin, V. Hardy, J. Provost, and Ch. Simon, *Phys. Rev. B* **51**, 9123 (1995).
- [11] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [12] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295(1966).

제 14 장 결 론

송전케이블 및 자기공명영상기(MRI), (초)고자장발생 자석, 에너지저장장치(SMES) 등의 시스템에 고온초전도체를 응용하고자 이들 대규모 전력응용 시스템을 고온초전도화하는데 있어서 필수적인 기본소재인 77 K와 고자장 하에서 $10^{4\sim5}$ A/cm²의 임계전류밀도(J_c)를 갖는 Tl-1223상 고온초전도선재를 개발하여, 상술한 전력기기들의 고효율화와 소형화, 경량화, 단순화, 집적화, 경제성 향상, 범용화를 꾀하기 위하여

- 1) 고온초전도 선재의 기계적 가공공정 연구로서 ① Han과 Freltoft의 powder-flow model과 연구, ② 고온초전도 선재의 가공기구 조사에 기초한 인발기와 압연기의 설계 제작, ③ 가공율 변화에 따른 단면 불균일성 변화 연구를 통한 최적의 기계적 가공공정 연구,
- 2) Tl-1223상 precursor 분말 제조 연구로서 구성원소들의 Nitrate 또는 Nitrate/Oxide, Oxalate/Oxide를 사용하는 증발건조법을 사용하여 제조한 분말의 열처리 온도 및 시간에 따른 상 변화 연구,
- 3) 여러 가지 조성에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구로서 높은 J_c 를 낳는 최적 조성을 발견하기 위한 연구로서 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 와 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2), $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 의 여러 가지 조성을 사용하여 분말충진법과 in-situ 반응법을 통하여 Tl-1223/Ag 복합선재를 제조할 경우의 열처리 온도와 시간, 압연과 열처리의 반복공정횟수, 두께에 따른 상 변화 및 미세조직, J_c 변화 연구,

- 4) Tl-1223상 다결정 bulk 제조 및 분쇄분말의 특성 연구로서 ① $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 와 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.7}Ba_{0.4}Ca_2-Cu_3O_{9+z}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 의 조성을 사용하여 제조한 Tl-1223상 다결정 bulk에서의 Tl-1223상 입자의 모양과 그 분쇄 분말에서의 입자 모양 조사, ② 이 다결정 bulk들에서의 조성에 따른 2차상 변화 연구, ③ 이 조성을 사용하여 제조한 Tl-1223상 다결정 bulk에서의 Tl-1223상 결합력 연구,
- 5) Tl-1223상 고온초전도 다심선재 제조 연구로서 19심 및 37심, 361심 고온초전도선재 제조시 기계적 가공공정에 따른 선재 단면의 균일성 연구,
- 6) Tl-1223상 고온초전도선재의 장선화 연구로서 장척 선재 각 구간에서의 J_c 균일성 변화 연구,
- 7) 고온초전도체 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 자기적 특성 연구로서 이 고온초전도체의 자화 J_c 의 온도와 자장 의존성 및 irreversible line 연구,
- 8) $(Tl, Bi, Pb)(Sr, Ba)_2Ca_2Cu_3O_y$ tape의 자기적 특성과 미세구조 연구로서 $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 와 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 의 세 가지 조성 선재의 자화 J_c 의 온도 및 자장 의존성 비교와 이들의 미세조직과의 연관성 연구,
- 9) $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수 연구로서 자기적 방법으로 Tl-1223상 입자가 c-축으로 배열된 시료에서 측정된 자화에 BLK 모델을 적용함에 따른 $\lambda_{ab}(0)$, $H_{c2}(0)$ 및 $\xi_{ab}(0)$ 의 산출 및 이 값들의 온도 의존성 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Tl-1223/Ag 선재의 제조를 위한 기계적 가공공정은 Bi-2223/Ag 선재의 경우보다는 훨씬 까다로웠는데, 이는 분쇄된 Tl-1223상 입자 모양의 무정형성 (비판상)과 Bi-2223상 입자보다 큰 Tl-1223상 입자의 기계적 강도로부터 비롯하는 것으로 사료되어, 보다 균일한 선재의 제조를 위해서는 보다 정밀한 압연기의 설치와 보다 높은 강도를 갖는 피복재의 발견이 요구되었다.
- (2) 증발건조법에 의한 분말 제조의 각 단계별 진행에 관한 상당한 이해를 구축하여 어떤 경로를 통하여서도 Tl-1223상 분말을 제조할 수 있었으나, 열처리시 Tl의 증발을 고려하여 Tl-2223에 가까운 화학조성으로 출발하여 많은 양의 Tl-2223상이 나타나, Tl-1223에 가까운 화학양론비로 출발해야 할 것으로 사료되었는데, 이 후의 연구는 위탁연구의 중단으로 계속되지 못하였다.
- (3) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 및 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2} - Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2), $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성을 사용하여 Tl-1223/Ag 복합선재를 제조한 후 열처리 온도와 열·기계적 처리공정에 따른 상 및 미세조직, J_c 의 변화를 고찰한 결과, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성에서 판상의 입자가 일 방향으로 배열되는 경향이 뚜렷한 미세조직을 얻었으나 그 77 K와 0 T에서의 J_c 는 최고 $6,900 \text{ A/cm}^2$ 의 비교적 낮은 값을 나타낸 반면, 다른 조성들에서는 무정형의 작은 Tl-1223상 입자가 무질서하게 배열된 미세조직을 나타내었으나 $10,000 \text{ A/cm}^2$ 이상의 J_c 를 얻었는데, 이는 다결정 bulk에서의 연구결과가 의미하는 바와 같이 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성에서의 Tl-1223상 입자간의 비교적 낮은 결합력과 다른 조성에서의 비교적 큰 결합력에

기인하는 것으로 사료되었다. 본 연구에서 압연만을 사용하여 제조한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성 선재는 $18,100 A/cm^2$ 의 J_c 를 보여주었는데, 이 값은 현재까지 기계적 가공으로 압연만을 사용하여 제조한 Tl-1223상 선재에서는 제일 높은 값이다.

- (4) Tl-1223상 다결정 bulk에서의 Tl-1223상 입자의 모양은 그 화학조성에 따라 어느 정도 차이가 있으나 대체로 판상의 형태였으나, 미분쇄하였을 경우에는 그 입자의 모양이 화학조성과 출발물질에 의존하여, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 조성을 제외한 모든 조성에서는 판상과 무정형의 두 가지 입자가 존재하였으나, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 조성에서는 판상의 입자만으로 구성된 것 같았는데 (탄산물/산화물로 출발하였을 때 그 판상성은 더욱 뚜렷하게 나타났음), 이는 이 조성에서의 Tl-1223상 입자간의 결합력이 비교적 낮음으로 비롯되었음을 알 수 있었다.
- (5) 다심선재 제조 연구로 19심 및 37심, 361심 선재의 기계적 가공공정에 따른 선재 균일성 연구를 한 결과, 상술한 Tl-1223상 입자의 비교적 큰 강도와 무정형의 모양으로 인하여 Bi-2223/Ag 선재의 경우보다 균일성이 떨어지는 단면을 얻었는데, 이러한 경향은 filament의 수가 증가할수록 더욱 현저히 나타나 37심과 361심 선재에서는 비교적 높은 두께에서 filament의 합체가 일어났는데, 균일한 다심선재의 제조를 위해서는 Bi-2223/Ag 선재에서 보다 낮은 기계적 가공율과 정밀성이 한층 높은 압연기를 사용하여야 할 것으로 사료되었다.
- (6) 여러 가지 조성을 사용하여 장척선재를 제조한 결과, $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 과 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성의 장척단심선재에서 $10,000 A/cm^2$ 의 J_c 를 얻을 수 있었는데, 특히

$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성을 사용하여 제조한 길이 6 m의 장척단심선재에서는 $12,000 \text{ A/cm}^2$ 의 J_c 를 얻었으며, $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 조성을 사용하여 제조한 길이 5 m의 19심 선재에서는 $5,000 \text{ A/cm}^2$ 을 얻었다.

- (7) 거의 단일상인 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ 고온초전도체를 고상반응법으로 제조하여 자기적 특성을 연구한 결과, 5 K와 0.25 T에서의 자기적 J_c 는 $2.5 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 였는데, 이 값은 온도와 자장이 증가할수록 급속히 저하하였는데, 이는 입자간의 약결합에 의한 것으로 사료되었고, irreversibility field H_{irr} 은 $(1-T/T_c)^n$ 의 온도 의존성을 나타내었는데, 이때 $T_c = 118 \text{ K}$, $n = 4.3$ 이었고, 간섭성길이 ξ_{ab} 의 온도 의존성은 BCS clean limit와 잘 일치하였다.
- (8) $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 과 $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}-Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+\delta}$ 조성의 선재에서 Δm 의 온도와 자장 의존성을 조사한 결과 거의 비슷한 지수함수적 의존성을 나타내었으나, 가장 큰 Δm 은 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+\delta}$ 조성에서 얻을 수 있었는데 이는 다른 조성에서 보다 3배정도 큰 이 조성에서의 Tl-1223상 입자의 크기로부터 비롯된 것으로 사료되어 이 조성에서 관찰한 일방향배열성이 Δm 에는 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.
- (9) 자기적 방법으로 Tl-1223상 입자를 c-축을 따라 일방향 배열시킨 $Tl_{0.5}-Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 시료의 1 T와 6 T 사이 자장에 대한 자화 M은 vortex 요동에 의하여 T_c 이하의 온도인 108 K (T^*)에서 교차하였으며, 자화의 vortex 요동이론을 적용하여 구한 $\lambda_{ab}(0)$ 와

$\xi_{ab}(0)$, $H_{c2}(0)$ 는 각각 1820 Å과 12 Å, 230 T였으며, G-L 인자 κ 는 약 150의 큰 값으로 나타났다.

본 연구를 통하여 발견한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성에서의 Tl-1223상 입자의 방향적 배열성은 매우 특이한 현상으로 앞으로 더 높은 J_c 를 갖는 선재의 제조에 큰 의미를 지니므로 현재 국내특허를 출원중이고, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성 선재는 그 높은 J_c 때문에 실용화 가능성이 커 국내 및 미국, 일본, 독일에 특허출원중에 있다. 그리고 본 연구를 통하여 발견한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ($y=0$ 또는 0.2) 조성과 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성의 장점들을 이용하여 Tl-1223상 입자가 일방향으로 치밀하게 배열된 미세조직을 갖는 장척선재의 제조공정 연구가 시급한데, 이들 두 조성에서의 상술한 연구결과는 더욱 더 높은 J_c 를 얻을 수 있는 화학조성과 선재 제조공정의 발견을 위한 연구에 활용할 계획이다. 이를 위해서는 고정밀 압연기와 고균등 전기로 장비 등을 위한 보다 큰 규모의 연구비 지원이 요구된다. 또한 향후 본 연구를 통하여 개발한 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 조성 선재는 고온초전도 자석과 케이블의 개발에 곧바로 적용할 수 있어 이를 위한 연구가 시급하다.