

고온 초전도체의 선제제작 및 특성연구

A Study on the Wire Manufacturing and Properties of High Tc Superconductor

하동우\* 조해룡 손명환  
김상현 윤문수

한국전기연구소  
전기재료연구부

Dong-woo, Ha\*  
Hae-Ryong, Cho Myung-Rwan, Sohn  
Sang-Hyun, Kim Mun-Soo, Yun

Korea Electrotechnology  
Research Institute

Abstract

This paper considers problems which must be overcome to produce long lengths of superconductor wire from the 90K Tc superconducting ceramic material,  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ . Attention is focused on the powder-in-tube process where the superconducting powder is placed in a tube which is then formed into wire.

Two major problems are considered, control of the oxygen level and improvement of  $J_c$  in the final wire. The results show that  $J_c$  of the wire were  $400A/cm^2$  at liquid nitrogen temp.

I. 서론

초전도는 임계온도 이하에서 그 물질이 갖는 전기저항이 없어지는 현상으로서 강자계의 발생, 대전류밀도의 통전 및 무손실의 특징에의해 인류가 당면하고 있는 에너지 문제의 강력한 해결책으로 예고되어 왔다.

고온초전도체의 개발 추세는 Y-Ba-Cu-O의 희토류 산화물계와 Bi-Sr-Ca-O의 초전도체의 2) 임계온도  $T_c$ 를 향상시키기 위한 소재개발 경쟁과 임계전류밀도  $J_c$ 를 높여 액체 질소에서의 광범위한 응용을 할 수 있도록, 세라믹의 초전도체의 가공에 역점을 두고있다. 그러나 세라믹계 고온 초전도체의 결정인 취성 및 가공성등의 문제점이 있어 그 응용에 많은 어려움이 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 Y계 초전도 산화물 분말을 은(Ag)이나 동(Cu)의 튜브에 넣고 압출, 인발, 압연등의 기계적 가공으로 선재를 만들어 임계온도  $T_c$ 와 임계전류밀도  $J_c$ 측정과 X-선, 주사전자현미경등의 분석을 하였다. 선재의 임계전류밀도를 향상시키기 위해서 최적의 가공기술과 열처리 조건을 검토하였다.

II. 본론

Y계에서 초전도성을 나타내는 상은  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  조성의 oxygen deficient perovskite 형의 고용체로 밝혀졌다. 3) 이  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상은 온도의 산소분압에 따라 산소의 양이  $X=6.0$ 에서  $X=7.0$ 까지 변하며 이 초전도체는 산소의 양에 따라 Cu-O 일때 orthorhombic 구조이며  $X=6.0$  일때 tetragonal 구조를 가진다.  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상의 두개의 결정구조 중에 저온에서 안정한 상인 orthorhombic 구조만에 초전도성을 보인다. 이는 Y-Ba-Cu-O 혼합분말을 소결한 후 서냉하거나  $600-700^\circ C$ 에서 몇시간 유지시킨 후 냉각시킬 경우에 초전도성이 우수한 시료를 제조할 수 있는 이유를 설명해 준다. 높은 임계온도의 온도 전이폭을 줄이기 위해서는  $X=7.0$ 에 가깝도록 해야 하기 때문에 소결과 그 후의 열처리는 산소 분위기에서 행하여야 한다.

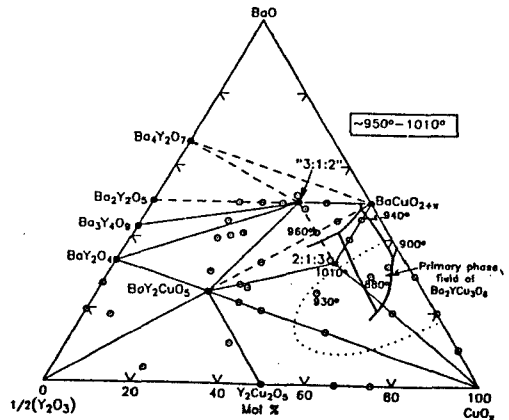


그림 1 Y-Ba-Cu-O 계의 상태도

$Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체의 발현 후 이 계의 상태도의 연구가 많은 연구팀에 의해 이루어졌다. 그림 1은 이 산화물의 3원계 상태도이다. 4)

초전도상인 1/2/3 조성으로 혼합한 분말을 소결하게 되면 쉽게 1/2/3의 단일상으로 되지 않는다. 즉  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ ,  $BaCuO_2$ 와  $CuO$ 를 잇는 삼각형 내에 1/2/3 상외에 다른상이 함께 존재할 가능성이 크다. 특히 하소온도가 높으면 공정반응에 의한 액상이 생길 수 있는데, 가장 낮은 온도에서 액상이 생길 수 있는 점은  $880^\circ C$ 의 3원 공정이다. 초전도체 제조를 위한 열처리 동안,  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ 의 완전한 분해와 1/2/3 단일상을 형성시키는 조건을 연구하는 것이 중요하다.

### III. 실험방법

본 연구에 사용된  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말의 순도는 3N 이었다. 조성을  $Y:Ba:Cu=1:2:3$  으로 맞추기 위하여  $Y_2C_3$  1/2몰  $BaCO_3$  2몰  $CuO$  3몰을 정량하여  $Zr_2O_3$  ball과 ethyl alcohol을 넣어 24시간 milling 하였다. 이렇게 혼합한 분말을  $Al_2O_3$  도가니에 담아 공기중에서  $890^\circ C$ , 12시간 하소한 다음 분쇄하여 같은 방법으로 2번 반복하여 열처리하였다. 하소한 재료를 분쇄하여 pellet 형태로 만들어 산소 분위기중에서  $150^\circ C/hr$  속도로 승온한 다음  $940^\circ C$ 에서 24시간 유지한 뒤,  $60^\circ C/hr$  속도로 냉각하여  $650^\circ C$ 에서 3시간 유지후 노냉하여 시편을, 제작하였다. (그림 2)

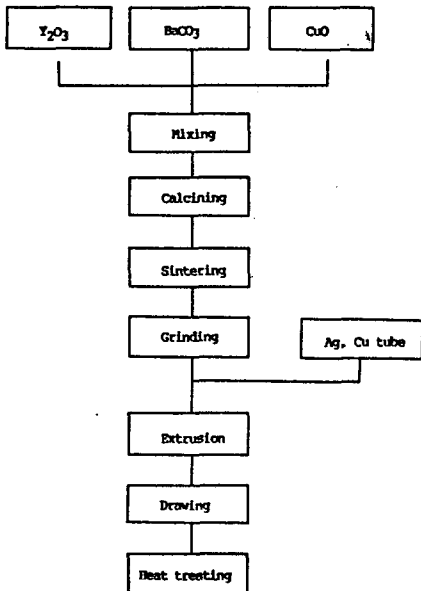


그림 2 초전도 선재의 공정

이 과정으로 만든 초전도체를 분쇄하여 은이나 동 튜브에 넣고 압출, 인발, 압연, swaging의 가공을 복합하여 선재로 제작하였다. 이때의 압출조건은 표 1과 같다.

표 1. 압출가공의 가공조건

	Outer Dia. (mm)	Core Dia. (mm)	Area Reduction Ratio (%)
Before Working	30.0	10.0	
After Working	10.0	4.2	89
	7.0	3.3	95

horn angle :  $60^\circ$   
 run speed :  $1mm/min$   
 max. load :  $20 ton/cm^2$

bulk 상태의 초전도체와 초전도 선재를 4단계법으로 임계온도  $T_c$ 와 임계전류밀도를 측정하였고, X-선 회절과 주사전자현미경으로 조직을 관찰하였다.

### IV. 실험결과 및 고찰

초전도체의 가공에 따른 특성은 표 2에 나타내었다. 초전도체의 가공 후의 임계온도는 초기상태보다 약간 감소하였다. 임계전류밀도는 압출가공한 선재에서 가장크게 나타나  $400A/cm^2$ 을 가졌다.

표 2. 각 공정에 의한 초전도선재의 특성

	$J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )	$T_c$ (K)
Bulk specimen	200 - 250	92
Extruded Wire	- 400	87
Swaged Wire	- 55	85
Rolled Wire	-	-

그리고 bulk 초전도체 및 선재에서 열처리후 X-선 회절 조사에 의해 그림 3처럼 1/2/3 상임을 확인하였으며 결정구조는 orthorhombic type 이었다.

초기 bulk 재료를 가공하면 초전도 특성이 저하하였으며 산소분위기에서  $900^\circ C$ , 20hr 동안 열처리에 의해 초전도성이 회복되어 임계온도는 초기보다 낮으나 임계전류밀도는 최고  $400A/cm^2$ 까지 얻을 수 있었다. 이와같은 전류밀도의 증가는 가공동안 압력에 의해 초전도체 core의 밀도가 증가하여, 전류가 흐를수 있는 면적이 넓어지기 때문이다. (그림 4)

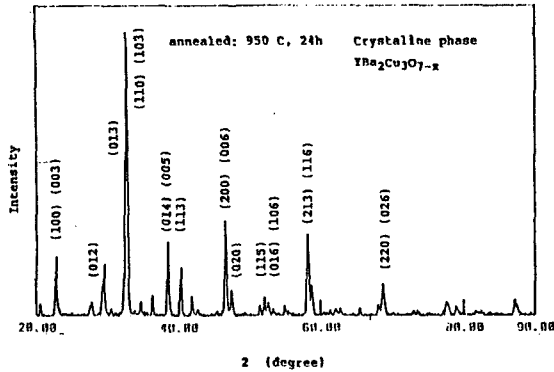


그림 3. 초전도체의 X-선 회절분석



그림 5 초전도체에서의 균열

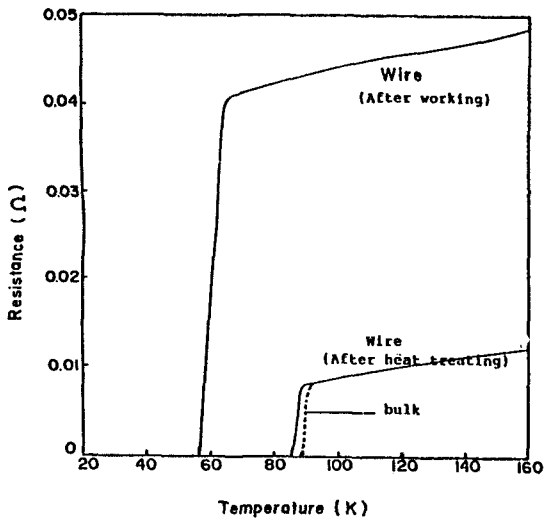


그림 4 각 단계에서의 저항변화

초전도 선재에서 기대에 못미치는 임계전류밀도를 가지는 이유는 초전도체에서 균열이 발생하기 때문인 것으로 밝혀졌다. 그림 5는 복합선재에서의 초전도체 core 부분에서 crack이 나타난것을 보여주고 있다.

복합선재에서의 피복금속과 초전도체가 서로 다른 기계적 강도, 연신을 때문에 가공동안 응력분포의 불균일에 의해 oxide core의 두께가 균일하지 못하고 균열이 발생하여, 전류가 흐르는 면적을 감소시켜 전류밀도가 감소하게 되었다. 또한 복합선재의 초전도체 core와 피복금속과의 열팽창 차이에 의해 고온에서 열처리동안 core 부분에 인장응력이 작용하여 crack이 생긴다.<sup>5)</sup>

## V. 결 론

단면감소율과 변형속도를 느리게하여 복합선재를 균일하게 변형되도록 가공하여야 초전도 core에서 crack 발생을 억제할 수 있다.

열간가공에 의해 초전도체의 결정방향을 wire 축에 대해 1/2/3 결정의 C축이 수직인 texture 조직으로 만들면 선재의 임계전류밀도를 높일 수 있다.

## 참 고 문 헌

- 1) Chu, C.W. Hor, P.H. et al. "Superconductivity at 98K in the Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure". *Phys.Rev.Lett.* Vol.58, 1987.
- 2) Hiroshi Maeda et al. "A New Tc Oxide Superconductor Without Rare Earth Element". *Jpn.J.Appl.Phys.Lett.* 27, No.2 (in press).
- 3) R.Beyers.G.Lim, E.M. et al. *Appl.Phys.Lett.*, 51,614. 1987.
- 4) K.G.Frase and D.R.Clarke. "Phase Compatibilities in the System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO". *Advan. Cera.Mate.* Vol.2, No.3B, 295, 1987.
- 5) Y.Ikeno. "High Tc Y-Ba-Cu-O Oxide Wire", *Jpn.J.Appl.Phys.Lett.* (in press).