

Fabrication Technology of high Tc Superconductor for Electrical Equipment

李 尙 憲[†]
(Sang-Heon Lee)

Abstract - In order to realize the commercial application of HTSC materials, it is necessary to develop the fabrication process of high Tc oxide superconductor materials with desired shape and for practical application and high critical current density as well as good mechanical strength which can withstand high lorenz force generated at high magnetic field. Much studies have been concentrated to develop the fabrication technique for high critical current density but still there are a lot of gap which should be overcome for large scale application of HTSC materials at liquid nitrogen temperature. Recently some new fabrication techniques have been developed for YBaCuO bulk superconductor with high mechanical strength and critical current density. In this project, the establishment of fabrication condition and additive effects of second elements were examined so as to improve the related properties to the practical use of YBaCuO superconductor, and we reported the production of the YBaCuO high Tc superconductor by the pyrolysis method.

Key Words : 고온 초전도체, 화학프로세스, Ag

1. 서 론

초전도 재료는 선재의 형태로 가공하면 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력저장장치 등의 개발에 사용되어 전력 시스템의 효율을 극대화시킬 수 있는 재료로서, 인류의 에너지 문제해결에 크게 기여할 재료로 기대되고 있다. 더욱이 1980년대 후반에 개발된 고온 초전도재료는 액체질소의 비등점인 77K 이상에서 초전도 현상을 나타내어 초전도 전력기기의 실용화에 대한 기대를 고조시켜 관련 연구를 더욱 활성화시키고 있다.

초전도 선재는 초전도 전력기기 개발의 핵심소재로서 고온 초전도 재료의 개발 초기부터 많은 연구가 수행되어 열적-기계적 PIT(Powder in tube) 가공법에 의한 Ag/Bi-2223 선재가 개발되어 현재 수km의 장선재가 시판되고 있으며, 이를 이용한 초전도 전력기기 개발이 진행중이다[1-4].

전력용 초전도 선재의 원료가 되는 벌크 고온 초전도체의 합성에는 공침법, 유기산염 침전법, 화합물 침전법 등이 이용되고 있다. 그러나 이들 기존의 방법으로는 원료 용액이 고가이며, 원료 용액의 pH 변화에 따른 조성변동이 발생하여 고온 초전도체와 같은 다성분계의 합성에는 적합하지 않은 제조기법으로 판명되고 있다. 더욱이, 시료 합성에는 장시간을 요하며, 용매 중에는 여분의 금속이온이 부착되는 관계로, 이를 제거하기 위하여 다량의 세정수를 필요로 하는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 제반 문제점들을 극복

하기 위하여 설비비가 저렴하며 다성분계 화합물의 합성이 상대적으로 용이한 열분해법에 의한 초전도체의 합성 공정을 제안 하고자 한다.

본 방법은 금속이온을 유기산과 유기 용매중에 분산시켜, 가열함으로써 화학반응을 촉진한다. 또한 용매의 일부가 증발한 gel상의 물질을 열분해하여 초전도체를 얻는 방법이다. 또한 열분해법을 YBaCuO계 초전도체의 합성에 적용하고, Ag 첨가효과를 수행한 YBaCuO 초전도체의 초전도 특성을 설명하고자한다.

2. 실험방법

초전도 시료는 그림1의 시트르산 열분해법에 의하여 제작하였다. 출발원료로는 순도 99.9%의 Y₂O₃, BaCO₃, CuO분말과 순도 99.7%의 Ag 분말을 소성하여 출발조성이 화학양론적 조성이 되도록 평량한후, 질산에 용해 하였다. Ag의 첨가량은 3~50wt%가 되도록 첨가하였고, 원료분말을 질산에 용해한 후, 시트르산 수화물 (C₆H₈O₇ · H₂O, 특급시약, 함량 61%) 및 에틸렌글리콜((CH₂OH)₂, 특급시약, 순도 99.5%)을 첨가하였다. 시트르산 및 에틸렌글리콜은 출발 원료중에 포함되는 금속이온의 총 원자가수 및 polymer상 화합물의 최적비에 대응하는 필요량을 첨가하였다. 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 90℃의 온도에서 2~3 시간 가열 각반 하였다. 반응이 시작 되면, 용액은 푸른색의 졸 상태로 되며, 반응이 종료 되면, 탈수 되어 옅은 청색의 겔 상태로 되었다. 반응 종료후, 겔 상태의 혼합물을 전기로에서 350℃에서 1.5시간 열분해를 수행하여, 회색의 전구체를 얻을 수 있었다. 이 전구체를 전기로에서 750℃, 8시간 하소하여, 매노유발에서 3시간 분쇄하는 작업을 2회 되풀이 하여 합성 분말

[†] 교신저자, 正會員 : 선문대학교 전자정보통신공학부 교수

E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

接受日字 : 2006年 5月 28日

最終完了 : 2006年 6月 8日

을 얻었다.

합성분말을 폭 5mm, 길이 22mm, 두께 1mm의 펠렛으로 프레스 성형하여, 열처리를 하였다. 모든 가열처리는 대기중에서 수행하였다. 입도 분포는 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 이용하여, 분말을 이소프로필렌 알코올에 분산시켜 측정하였다. 전기적 특성은 In을 전극재료로 사용하여, 직류 4단자법으로 임계온도 T_c 와 임계전류 I_c 를 측정하였다. 주사형 전자현미경 (SEM)에 의하여, 초전도 시료의 결정조직을 관찰하였으며, Electron probe micro analyzer (EPMA)에 의하여, 초전도 시료 내부의 원소 분포형태를 측정하였다.

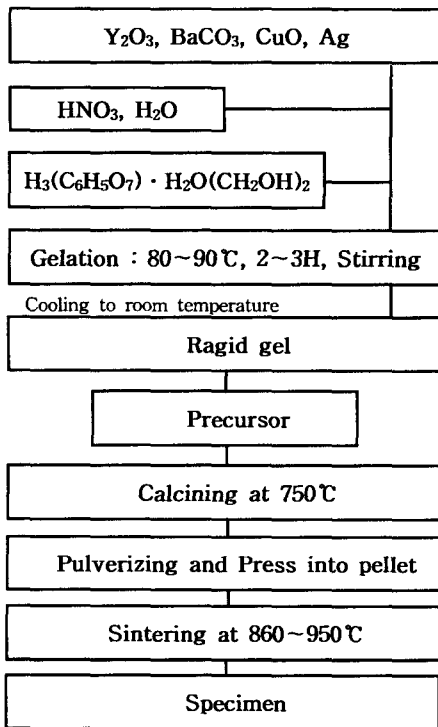


그림 1. 초전도 시료제작과정.
Fig. 1. Sample preparation procedure.

3. 결과 및 고찰

Ag가 분산되어 있는 전구체를 하소하여, 얻어진 분말을 이용하여, 고온 초전도체를 합성 하였다. 123 초전도시료와 같은 온도에서 8시간 소결하였다. Ag 첨가량이 123 조성에 대하여 3~30wt%로 변화시킨 시료의 소결 온도와 T_c 와의 관계를 그림2에 제시한다. 이결과로부터 Ag의 첨가량의 증가와 함께, T_c 가 최고치로 되는 소결온도는 저하되며, Ag의 첨가량이 10wt%이상이면 880°C에서 소결한 초전도 시료에서 T_c 의 최고치를 나타냈다. Ag를 첨가할 경우, 최적의 소결 온도를 880°C로 하였다. Ag 첨가량이 3wt%에 이르게 되면, 소결온도의 저하는 더 이상 관측 되지 않는다. 또한, Ag를 첨가한 모든 시료에서는 상온의 전기저항은 매우 적게 나타났으며, Ag 첨가는 소결온도를 낮출 뿐만 아니라 내부저항 및 접촉저항 값도 저하시키는 것으로 사려 된다.

소결온도를 880°C로 고정하고, Ag의 첨가량을 0~30wt%로 변화한 경우, J_c 와 소결온도와의 상관관계를 그림3에 제시한다. 이 결과로부터 10~30wt%의 Ag를 첨가 하게 되면, 4~8시간의 단시간 소결만으로도 J_c 값을 상승 하였으나, 3wt%의 Ag를 첨가한 초전도 시료에서는 J_c 의 상승은 관측 되지 않았다. Ag를 첨가한 시료에서는 Ag를 첨가하지 않은 시료의 최적 소결온도 910°C와 비교하여, 소결온도는 880°C로 약 50°C로 저하되었다. 이 원인으로는, Ag의 첨가에 의한 123 초전도 시료의 부분 용융 개시온도의 저하에 기인하는 것으로 사려 된다. Tiefel 및 Kozlowski[5-6]에 의하면, 123 초전도 시료에 Ag를 첨가하게 되면, 초전도체의 부분 용융 개시온도가 저하되는 보고가 발표 되었으나, T_c 에 대한 최적 소결온도의 저하에 관한 연구가 보고 된 적은 적다. 또한 부분용융 개시 온도 및 최적 소결온도의 저하에 관한 메커니즘 또한 밝혀진바 없다.

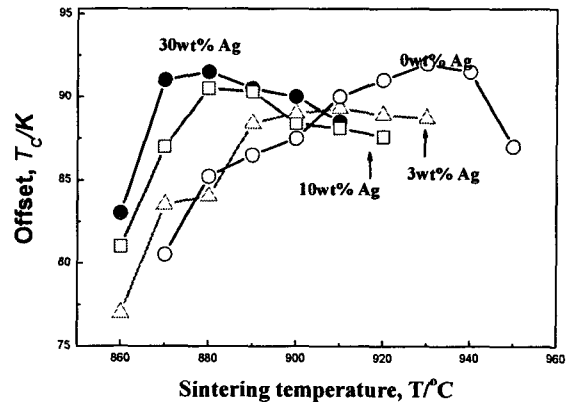


그림 2 Ag 첨가량에 따른 초전도체의 T_c 의 소결온도 의존성.
Fig. 2 T_c versus sintering temperature for the 123 specimens with different Ag concentration.

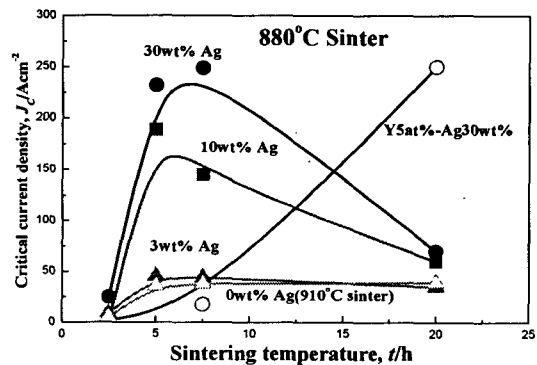


그림 3 Ag 첨가량에 따른 초전도체의 J_c 의 소결시간 의존성
Fig. 3 J_c (77K, 0T) versus sintering time for the 123 specimens with different Ag concentration.

그림4에는 YBaCuO 초전도 시료의 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 제시하였다. 그림4(a)에서는 Ag를 첨가하지 않은 초전도체 결정의 평균입경이 약 10 μ m인 것에 비하여, 그림4(b)에 제시 되어 있는 것과 같이 Ag를 첨가한 초전도시

료에서는 결정입자가 미세화 되어, 평균 입자의 크기가 약 3~5 μm 으로 관측 되었다. 그러나, Ag의 첨가량이 30wt%를 넘게 되면, 초전도 결정의 입자의 크기는 반대로 크게 성장 하게 된다. 따라서 과다한량의 Ag 첨가는 오히려 Jc값을 저하시키는 것으로 사려 된다.

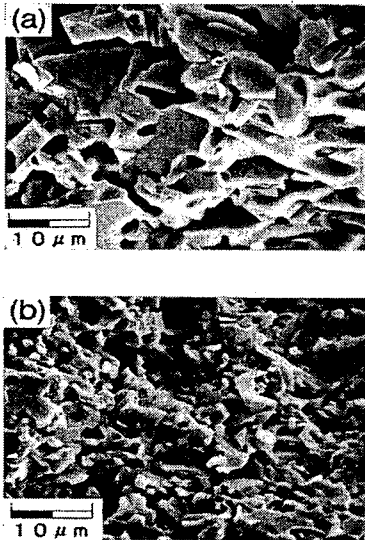


그림 4 SEM 관측 사진. (a) 910°C, 8시간 소결한 초전도체 (b) 880°C, 8시간 소결 Ag 30wt% 첨가한 초전도체.
Fig. 4 SEM photos for the specimens ; (a) 123 specimen sintered at 910°C for 8h. and (b) 123 specimen with 30wt% Ag addition sintered at 880°C for 8h.

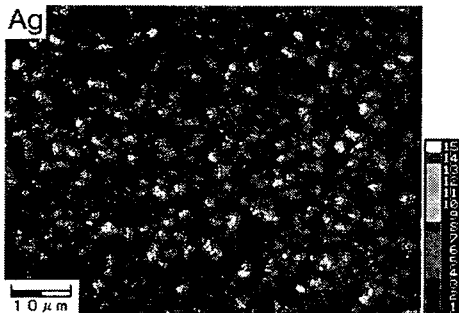


그림 5 880°C, 4시간 소결한 Ag 30wt% 첨가한 초전도체의 EPMA 사진.
Fig. 5 EPMA (Ag) image of the 123 specimen with 30wt% Ag addition sintered at 880°C for 4h.

EPMA에 의하여 Ag를 첨가한 초전도 시료의 원소 분포 형태를 관측한 결과, 각각의 원소는 시료내부를 균일하게 분포하는 것으로 관측 되었다. 그림4에 제시 되어 있는 사진에서 알 수 있듯이 Ag는 수 μm 이하의 미세한 입자 형태로 분산 되어 있는 것으로 관측 된다. 그러나, 소결 시간이 길어지게 되면, 초전도 123 phase의 결정입자는 조대화 되어, 시료 내부에 분산 되어 있던 Ag 입자는 서로 응집하여, Ag 입자의 수가 감소하는 것으로 사려 된다. 이러한 Ag 입자의 응집과 관련하여, 장시간의 소결시간 또한 Jc의 감소와도 밀

접하게 관계있는 것으로 사려 된다.

4. 결 론

시트르산 열분해법에 의하여 YBaCuO계 초전도체를 합성 하였다. 균일한 원소 첨가가 가능하리라 사려 되는 본 합성법에 의거 하여, 123 초전도 시료에 Ag를 첨가하면, 최적 소결온도는 약 50°C정도 명료하게 감소 하였으며, 단시간의 소결만 으로도, Ag를 첨가 하지 않은 시료와 비교하여 약 수 배에 해당 하는 Jc가 얻어졌다. 초전도 123 시료에 Ag 첨가에 의하여, 결정 입자가 미세하고 균일화 되어 결정조직이 치밀하게 구성 되었다. Ag를 첨가한 시료에서는, Ag의 미세한 분산에 의하여, Jc값이 개선되는 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] P.N.Peter, R.C.Sick, E.W.Urbon, C.Y.Huang, M.K.Wu, "Observation of enhanced properties in samples of silver oxide doped YBaCuO", Appl. Phys. Lett., Vol. 52, No.24, p.2066, 1988.
- [2] M.Murakami, "Melt processing of YBaCuO superconductors and critical currents", Modern Physics Letters, Vol.4, No.3, pp.163-271, 1933.
- [3] F.Hellman, E.M.Gyorgy, D.W.Johnson, J.R.Wang, R. C.Sherwood, " Levitation of a magnet over flat type II superconductor", J.Appl.Phys. Vol.63, No.2, p.447, 1994.
- [4] D.B.Marshall, R.E.DeWames, P.E.D.Morgan, J.J.Ratto, "High Tc Superconductor Implications for Magnetic Suspension and Shielding", Appl. Phys.,Vol.52, pp. 87-90, 1991.
- [5] T.H.Tiefel, S.Jin, R.C.Sherwood, M.E.Davis, G.W. Kammlott, P.K.Gallagher, D.W.Johnson Jr., R.A. Fastnacht and W.W.Rhodes, Mater. Lett., Vol.7, p.363, 1988.
- [6] G.Kozlowski, S.Rele, D.F.Lee and K.Slama, J. Mater. Sci., Vol.26, p.1056, 1991.

저 자 소 개



이 상 헌 (李 尙 憲)

1989년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학사. 1991년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학석사. 1994년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학박사. 1994년~1997년 동경전기대학 초전도물성연구센터 연구교수. 1995년~1997년 일본 ISTE(초전도공학연구소) 책임연구원. 1997년~현재 선문대학교 전자공학부 교수