

냉각 조건에 의한 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 초전도 선재의 특성 연구

김민기 최효상* 최성환* 박성진* 한병성**

* 전북대학교 전기공학과 대학원 ** 전북대학교 전기공학과 교수

A study on the superconducting properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting wire with cooling conditions.

KIM Min-Ki* CHOI Hyo-Sang* CHOI Sung-Hyan* PARK Sung-Jin* HAN Byoung-Sung**

* Dep. of Elec. Eng., Graduate School Chonbuk National Univ. ** Associate prof., Dep. of Elec. Eng., Chonbuk National Univ.

Abstract

Silver-sheathed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O wires by the powder-in-tube method were prepared to study on the superconducting properties with cooling conditions. Superconducting wires were cooled down in the furnace, air and liquid N₂ after sintering at 840°C. Critical current density of sample cooled in the furnace is 5.1×10^3 A/cm² at 77K, zero magnetic field and J_c of sample cooled in the air is very low. 2223 high-T_c superconducting phase of sample cooled in the air was destroyed. Therefore, we knew that superconducting wire need to cool slowly to get the high critical current density.

Key-word: BiPbSrCaCuO, cooling condition, powder-in-tube

I. 서론

1980년대 중반 이후 일어나기 시작한 고온 초전도체에 관한 연구는^[1] 전 세계적으로 상온 초전도체에 대한 기대와 흥분을 가져다 주었다. 그러나 지금까지의 연구 결과를 종합해 보면 현재 연구되어지고 있는 세라믹계 고온 초전도체의 경우 초전도현상이 일어나는 임계온도(T_c)를 상온까지 올리는 어려운 것으로 보여지고 있다. 이러한 제약으로 인하여 1990년대 이후 고온 초전도체에 대한 연구 방향은 임계온도를 높이고자 하는 경쟁에서 벗어나 임계특성의 향상과 더불어 지금까지 저온 초전도체를 이용한 응용기기들의 고온초전도화를 통하여 보다 간편하고 경제적인 초전도 시대를 열고자하는 연구분위가 점차 확대되어 왔다.

현재 사용되고 있는 각종 초전도 응용기기들에 사용되고 있는 초전도체를 형태별로 구분해보면 크게 선재와 박막의 두 가지로 구분하여 볼 수 있다. 박막은 초전도양자간섭장치(SQUID), 전류 전류제한기(FCL), 안테나, 조셉슨 소자등의 개발에 사용되고 있으며, 선재의 경우 전력 수송용 케이블, 마그넷, 에너지 저장장치(SMES) 및 MRI - CT 등의 제작에 기본이 되는 재료로서 그 제작 방법으로는 졸겔법, 사출성형법^[2], 압연법과 세라믹의 용융점 이상 온도를 높여서 quenching 시키는 melting-quenching법 등이 연구되어 왔다.

본 연구에서는 지금까지의 연구 결과를 토대로 대기와 반응 및 열처리에 의한 질량 감소율등에서 안정화된 선재 재료로 인정받고 있는 Bi계 초전도체에 Pb를 첨가하여 고온 초전도상을 안정화^[3,4]시킨 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체를 재료로 사용하였으며 은관을 이용한 powder-in-tube법^[5]으로 고온 초전도 선재를 제작 하였다. 제작 공정상에 있어서 가압과 열처리 과정의 반복^[6]에 의한 임계특성의 향상을 도모하면서 열처리 과정상에서 냉각 조건을 달리하여 각각의 냉각조건이 초전도체의 미세구조 및 임계특성에 미치는 영향을 연구 하였다.

II. 연구 내용

본 연구에서는 99.99% 이상의 순도를 갖는 Aldrich사 제품의 시료를 이용하여 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu의 비율이 각각 1.8:0.4:2:2.2:3.3이 되도록 정확한 몰비로 칭량한 후 막자 사발에서 혼합 분쇄 하였으며 아세톤을 용매로하여 3시간동안 고르게 갈아 주었다. 미세하게 갈아진 시료는 상온에서 건조한 후 공기분위기에서 810°C의 온도로 72시간동안 열처리를 하여 혼합분쇄 과정에서 첨가될 가능성이 있는 시료내의 불순물을 제거하고 시료들의 확산을 통한 Bi-2212 초전도상 형성을 유도하여 주었다.

하소로 인하여 굳어진 시료는 다시 막자 사발을 이용하여 고르게 분쇄한후 표준망체(#230)를 이용하여 균일한 크기의 시료를 가려 내었다. 고른 크기로 선별된 시료는 미리 500°C에서 2시간 동안 가열한 후 서냉 시켜 유연성을 증대시킨 은관(ID: 3mm, OD: 5mm, L: 100mm)에 충전하였다. 시료가 충전된 은관은 인발 공정을 위하여 양끝을 봉한 후 회전 단조기를 사용하여 양끝을 가늘게 성형(swaging) 하였다.

양끝을 가늘게 성형한 은관을 안지름 크기 4.61 - 4.25 - 3.92 - 3.61 - 3.33 - 3.07 - 2.83 - 2.41 - 2.22 - 2.05 - 1.89 - 1.74 - 1.60 - 1.48 - 1.36 - 1.20(mm)의 순서로 단면적 감소를 15%의 비율로 인발 하였다.

인발공정을 걸쳐 제작된 선재는 유압 프레스를 사용하여

45000 pound/cm²의 압력으로 30 sec * 3회씩 가압을 하여 테이 프화 하였다. 테이프화된 선재는 전기로를 이용하여 840℃ 산소분위기에서 100시간 간격으로 실시하면서 열처리 중간에 유압 프레스를 이용한 가압 공정을 병행하여 초전도 임계 특성의 향상을 유도 하였다. 열처리된 선재는 A, B, C 세 그룹으로 나누어 A 그룹은 전기로 내에서 정해진 시간에 의하여 서냉 시키고 B 그룹은 공기중에서 냉각, C 그룹은 액체 질소에 담구어 급냉 시키었다. 위와 같은 공정을 100 시간별로 나누어 600시간 까지 실시 하여 모두 18그룹으로 분류 하였다. 얻어진 각각의 시편들은 임계 전류밀도 측정 및 임계온도 측정과 주사전자현미경(SEM)을 통하여 초전도상의 변화를 관찰 하였다.

III. 결과 및 고찰

4단자 법을 통하여 측정된 시료들의 임계온도를 그림 1에 나타내었다.

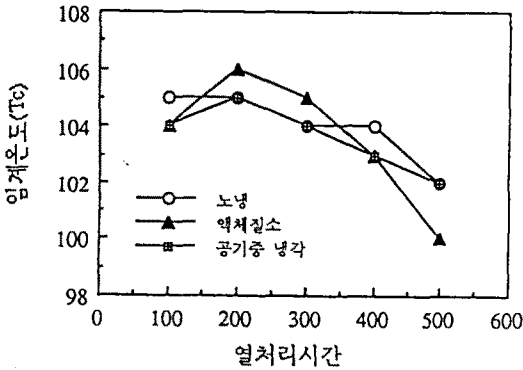


그림 1 냉각조건과 열처리시간에 따른 임계온도

그림 1에서와 같이 각시료들의 임계온도 곡선은 대체적으로 동일한 온도특성을 보여주고 있었다. 이것으로 보아 고온 초전도 선재의 임계온도 특성은 냉각 조건보다는 열처리 조건에 의하여 크게 좌우 된다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 제작된 Bi계 고온 초전도선재의 경우 장시간의 열처리 후에도 일정한 수준의 임계온도를 유지하는것을 관찰할 수 있었다.

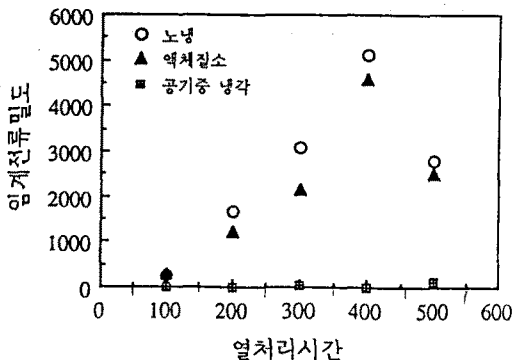


그림 2 냉각 조건과 열처리시간에 따른 임계전류밀도 (OT, 77K)

그림 2에 나타난 시료들의 임계전류밀도를 살펴보면 냉각 조건에 의한 특성변화를 살펴 볼 수 있었다. 공기중에서 냉각시킨 선재의 경우 장시간의 열처리에 도 불구하고 매우 낮은 전류밀도를 나타냈으며 액체질소에 담구어 급냉한 것과 전기로 내에서 정해진 시간에 따라 서냉시킨 선재의 경우 그값에 있어서 다소의 차이는 있었지만 열처리 시간의 경과에 따라 동일한 특성의 변화를 나타 내었다.



그림 3 서냉시킨 시료의 열처리 시간에 따른

주사전자현미경 사진

(a)시편의 사진방향 (b) 100시간 (c) 200시간 (d) 300시간 (e) 400시간 (f) 500시간 (g) 600시간

그림 3은 전기로 내에서 서냉시킨 시료들의 주사전자 현미경 사진을 열처리 시간 별로 구분한 것으로 가압과 열처리 공정의 반복에 의하여 나타난 변화를 살펴볼 수 있다. 100 시간에서 400시간까지의 열처리과정을 걸치는 동안 각 조직간의 결합이 치밀하여지고 일정한 방향성을 띄며 초전도상 구조인 판상형 모양이 점차 성장되는것을 볼 수 있다. 500시간 이상의 열처리 사진에 있어서는 장 시간의 열처리와 반복된 가압 공정에 의하여 파괴된 초전도상의 형태들을 관찰 할 수 있다.

냉각과정별로 구분한 주사전자현미경의 사진은 그림 4에 나타내었는데 공기중에서 냉각시킨 시료의 경우 각 조직간의 결합에 있어서 빈공간의 발생으로 치밀한 상을 형성하지 못하고 있으며 초전도상의 성장에 있어서도 그림 3에서의 모습과는 다른 모습을 알 수 있다. 이러한 결합은 낮은 임계전류밀도를 갖는 원인이 되는 것으로 보여진다. 더욱이 시료의 미세구조를 살펴보면 초전도상의 성장이 그림 3에 비하여 직교 성장의 방향 또한 불규칙함을 알 수 있다. 액체질소에 급냉시킨 시

료를 살펴보면 미세한 초전도상의 성장에 있어서는 서냉시킨 시료의 경우에 다소 미흡하지만 고르게 성장된 모습과 방향성을 관찰할 수 있다.

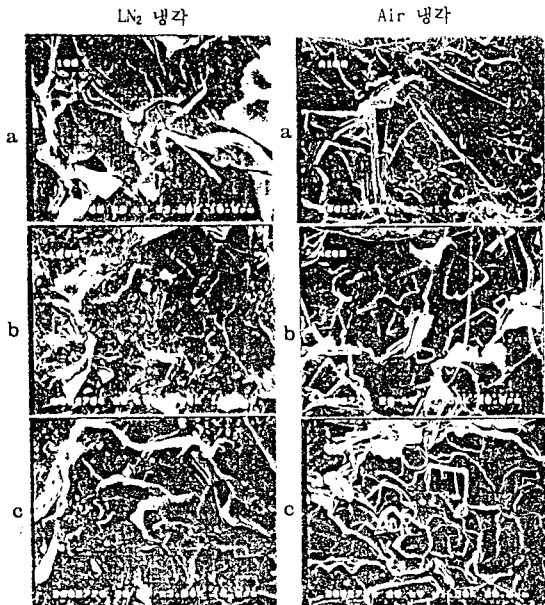


그림 4 냉각조건에 따른 주사전자현미경 사진
(a) 100시간 (b) 200시간 (c) 300시간

IV. 결론

현재 가장 널리 쓰이고 있는 Bi계 초전도체를 이용한 powder - in - tube 법에 의한 초전도 선재 제작에 있어서 열처리 과정이 입계특성에 미치는 영향은 매우 크다고 알려져 왔다. 따라서 본 실험에서는 열처리 과정상에서 냉각 조건을 변화 시켜주어 그 입계특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 입계온도의 경우 냉각조건과는 상관없이 동일한 경향을 나타냄으로서 입계온도는 냉각조건 보다는 열처리 온도 및 열처리 시간에 의하여 좌우됨을 알 수 있었다.
- 입계전류밀도의 경우 냉각 방식에 의하여 많은 차이를 나타냈으며 공기중에서 냉각시킨 시료의 경우는 냉각시에 초전도상 사이에 많은 결핍층이 발생함을 관찰할 수 있었다. 이러한 모습들은 공기중에서 냉각시킨 시료의 매우 낮은 입계전류밀도를 갖는 원인으로 판단 되었다.
- 액체질소에 의하여 급냉시킨 시료의 경우 서냉 과정에서 발생하는 초전도상의 미세한 발달 모습을 볼수는 없었으나 열처리공정에 의하여 형성된 초전도상이 유지되어 다소의 차이는 있었으나 전기로 안에서 서냉시킨 시료와 동일한 경향을 나타내것을 알 수 있었다.
- 고온 초전도상의 성장이 열처리 과정과 더불어 냉각과정에서도 이루어 진다는 것을 각시료들의 입계특성 및 주사전자현미경 사진을 통하여 확인해 볼 수 있었다. 이러한 결과를 종합하여 보면 고입계 특성의 Bi계 고온초전도선재 제작에 있

어서 열처리 후의 냉각공정에 있어 일정한 비율에 의한 서냉이 가장 우수한 결과를 얻을 수 있다고 할 수 있을 것이다.

- 가압 열처리 과정의 반복 공정에 있어서 있어서 500 시간 이상의 장시간 열처리는 초전도상의 파괴로 인한 입계특성의 저하를 가져 온다는점을 알 수 있어 선재 제작시 장시간의 열처리는 바람직 못하다고 할수 있을 것이다.

이러한 결과를 바탕으로 특정한 용융기기 제작등의 목적을 위하여는 액체질소에 의한 급냉도 사용이 가능 하다고 예상된다. 그러나 공기중의 급냉은 입계특성에 심각한 저하를 가져올 수 있어 가급적 피하는것이 좋다고 여겨진다. 또한 열처리 과정의 반복으로 인한 특성의 저하를 방지하기 위한 연구가 좀더 진행된다면 고입계 특성의 선재 제작에 많은 성과가 있으리라 기대된다.

V. 참고문헌

1. J.G.Bednorz and K.A.Muller, Z.Phys., vol.64,189(1986).
2. S.Jin, R.C.Sherwood, R.B.Van Dover, T.H.Tiefel and D.W.Johnson, J.of Appl.Phys.Lett.,vol.51,pp.203(1987).
3. T.Hatano, K.Aota, S.Ikada, K.Jikihara and H.Maeda, Jpa. J. Appl. Phys.28, L595(1989).
4. R.J.Cava, Spring meeting of the American Physical Society, March(1988).
5. M.Oh, Q.F.Liu, W.Misiolek, A.Podrigues, B.Avitizur and M.R.Notis, J.Amer. Ceram. Soc. 72, 2142 (1989).
6. T. Hikata, M.Ueyama, H.Mukai, N.Shibuta, T.Kato and K.Sato, 3rd Int. Sym. Superconductor, Nov. 6-9, 1990, Sendai, Japan.

본 연구는 한국전력공사와 기초전력공학 공동연구소가 주관하는 전력기술기초연구 지원 사업에 의한 연구비로 수행되었습니다.