

## Bi-계 고온초전도 선재의 제조 및 특성 연구

### A study on the fabrication and characterization of high temperature superconducting(HTS) tapes in Bi-System

정년호, 성태현, 한영희, 한상철, 이준성, 안재원, 박병삼, 오광석, 오제명  
(Nyeon-Ho Jeong, Tae-Hyun Sung, Young-Hee Han, Sang-Chul Han, Jun-Sung Lee, Jae-Weon Ahn, Byung-Sam Park, Kwang-Seok Oh, Je-Myung Oh)

#### Abstract

We performed a continuous heat treatment experiment for long  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi2212) superconductor tapes on copper substrates. A precursor that contains a mixture of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , and  $\text{CaCO}_3$  powders was prepared and screen-printed on Cu tapes. The screen-printed tapes were thermally treated by consecutive processes with various temperature settings using an air-filled tube furnace. The diffraction patterns and the microstructures of the high temperature superconductor thick films were analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and optical microscopy respectively, and the critical temperatures of the superconducting thick films were measured. The critical temperatures of the superconducting films were measured to be about 77K, and the films' crystallographic c-axes were confirmed to be normal to the film surfaces by XRD and morphology observation. We also observed that the thick superconducting layer is formed and aligned on the copper substrate via partial melted state that consists of a liquid phase and a secondary phase.

**Key Words:** Bi2212 superconductor, thick film, cryometer, screen printing, morphology, precursor

#### 1. 서 론

고온초전도 선재 제조기술은 고온초전도체의 발견 이후 다양한 응용성 때문에 현재 활발히 연구가 진행되고 있고 지난 몇 년 동안 대전류 응용분야에서 괄목할 만한 진전이 이루어졌다[1,2,3]. 최근에 미국 전력회사(American Superconductor Corporation ; AMSC)에서는 2002년 4월에 새로운 제조설비를 가동하여 2002년 말 까지 3 km(2 마일) 이상의 고온초전도 전선을 제조할 것이며, 그 제조설비에서 연간 고온초전도(HTS) 전선을 20,000 km

(12,000 마일) 생산할 능력을 갖출 것이라고 발표하였으며, 이러한 대량생산설비는 고온초전도체 제조기술이 곧 상업적으로 실용화 될 수 있는 기술임을 증명하고 있다. 하지만 이 제조공정은 은 피복을 사용한 PIT(Powder In Tube) 공정이며[4], 많은 복잡한 문제점도 가지고 있다.

현재 가장 많이 사용되고 있는 이 공정은 은 튜브에 초전도 분말을 넣고 열처리 전에 압연과 인발을 통하여 선재나 테이프를 만든 후 열처리를 하는 방법으로서 미세조직의 배향화를 높이기 위해서 열처리 중간에 수 차례의 압연이나 인발 작업이 추가 되는 방법이다. 제조된 선재는 실용화에 가장 근접해 있는 고온초전도 자석 및 고온초전도 케이블에 적용되고 있으나, PIT 법으로 제조된 은 피복 Bi-계 고온초전도 선재는 제조공정이 복잡하고 제조시

한국전력공사 전력연구원  
(대전광역시 유성구 문지동 103-16)

간이 길어서 대량생산하는데 문제가 있고 피복재로 은을 사용하기 때문에 제작비용이 비싸다는 결정적인 단점을 갖고 있다. 그러나 본 연구는 금속피복재로 은 대신 동을 사용하여 저비용으로 Bi2212 고온초전도 장선재 제조를 목적으로 하였다.

따라서 본 논문에서는 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 입히는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 혼합분말의 인쇄 두께 등을 변화시키면서 연속적으로 열처리한 후 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험 방법

시편은 크기가 10cm×1cm×1mm인 Cu 기판을 에탄올 및 아세톤으로 초음파 세척한 후 건조시켜 사용하였다. 실험에 사용한 원료분말은 순도 99.99%의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>와 99.9%의 SrCO<sub>3</sub>이다. 이 분말들을 Bi<sub>1.5</sub>Sr<sub>1</sub>Ca<sub>1</sub>O<sub>x</sub>(이하 BSCO)의 조성이 되도록 측량한 후 마노유발을 사용하여 에탄올을 사용하며 혼합한 후 건조시켜 전구체 분말을 준비 하였다. 스크린프린팅을 위한 paste 제조에 사용한 유기물은 표 1에 제시하였으며, 여러 가지 첨가제를 섞어서 제조하였다. 이렇게 준비된 전구체 분말과 유기물 첨가제를 무게 비로 7 : 3의 비율로 마노 유발에 넣고 붓을 이용하여 덩어리를 깨는데 필수적인 진단 용력을 가한 후 진동믹서에서 적당한 점도와 좋은 혼합상태의 paste를 만들었다. Screen printing은 150 mesh 실크스크린과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 1~3회 프린팅 하였다. 한번 프린팅했을 때 후막의 두께는 약 20~25 μm정도였다. 이 후막을 튜브전기로를 이용 공기 중에서 온도를 다양하게 변화(830℃~840℃) 시키면서 연속적으로 시료를 움직이는 방법으로 열처리를 하였다. 열처리 속도는 80rpm~180rpm까지 변화시키면서 초전도 선재를 얻었다. 열처리한 막의 결정구조와 미세구조는 XRD와 광학현미경을 이용하였으며 직류 4단자법에 의하여 전기적 특성을 측정하였다.

표 1. 페이스트내의 무기물 첨가제

성분	기능	원료분말 및 첨가제	무게비 (wt.%)
결합제	green strength 향상	Ethyl cellulose	3
가소제	성형성 향상	Glycerol	0.8
분산제	계면의 흡착성 조절	Triolein	0.2
용매	유동성	Butyl carbitol + Terpeneol	26
원료분말	초전도형성 반응	Bi-Sr-Ca-O 혼합 분말	70

## 3. 결과 및 고찰

구리 기판 위에 전구체 분말을 1~3회 인쇄한 후막을 공기 중 830℃~840℃에서 연속적으로 열처리를 해보면 1회 인쇄한 시료는 표면이 c축으로 잘 배향된 Bi2212막을 얻었지만 인쇄 회수가 증가할수록 Bi2212상은 형성되었으나 Bi2201상과 액상 등이 공존하는 반응양상을 보였다. 시료는 물비가 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 조성을 갖는 분말을 구리 시편 위에 Screen printing 하였다.

그림 1은 열처리 속도는 80rpm~180rpm까지 변화시키면서 얻은 초전도 선재 그림이다. 튜브 퍼니스 온도를 840℃로 고정하고 속도를 변화 시킨 결과 120~160rpm에서 우리가 얻고자 하였던 Bi2212상이 형성되었다.



그림 1. 동판 위에  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$  전구체분말을 2회 프린팅(at  $840^\circ\text{C}$ ) 한 후 80~180rpm으로 열처리한 시료의 실제 사진

그림 2는 광학현미경( $\times 100$ ) 사진으로 1~3회 인쇄한 시료이며,  $830^\circ\text{C}$ ~ $840^\circ\text{C}$ 에서 연속적으로 움직이면서 열처리한 생성된 시료의 표면 그림이다. 각 시편의 표면미세조직을 관찰해 본 결과,  $830^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 한 시료가  $840^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 한 시료에 비하여 표면에 기공들이 많이 적었다.

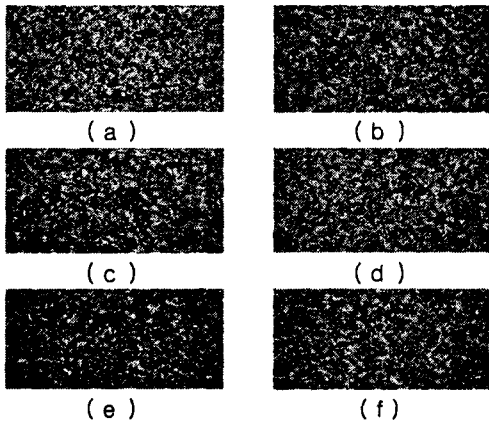


그림 2. 동판 위에  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$  전구체분말을 (a)는 1회, (b)는 2회, (c)는 3회 프린팅(at  $830^\circ\text{C}$ ), (d)는 1회, (e)는 2회, (f)는 3회 프린팅(at  $840^\circ\text{C}$ ) 한 후 연속적으로 열처리한  $\text{Bi}_{2212}$  후막의 표면 광학미세조직. ( $\times 100$ )

그림 3는 시편의 온도-저항 곡선이다. 임계온도는 약 70 K 정도이고 전구체 분말을 1회 프린팅하여  $830$ ~ $840^\circ\text{C}$  사이에서 연속열처리한 시편의 미세

조직과 임계온도 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 그리고 70 K 아래에서 저항감소가 완만해지는 것은 소량의  $\text{Bi}_{2201}$ 상의 영향인 것으로 추측된다.

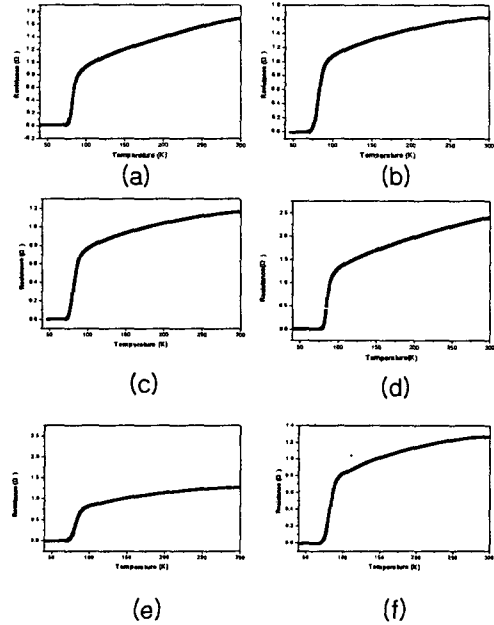


그림 3. 동판 위에  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$  전구체분말을 (a)는 1회, (b)는 2회, (c)는 3회 프린팅(at  $830^\circ\text{C}$ ), (d)는 1회, (e)는 2회, (f)는 3회 프린팅(at  $840^\circ\text{C}$ ) 한 후 연속적으로 열처리한  $\text{Bi}_{2212}$  후막의 온도-저항 곡선

앞에서 언급한 실험결과를 바탕으로 1.511 혼합분말을 사용할 경우 최적의 열처리 조건 및 특성 분석 결과는 다음과 같다. 그림 4과 5는  $\text{Cu}$ 기판 위에 1.511혼합 분말을 1회(약  $25\ \mu\text{m}$ )~3회 인쇄한 후 막을  $830^\circ\text{C}$ ~ $840^\circ\text{C}$ 에서 연속적으로 열처리 한 다음 공기 중에서 급냉한 시편들의 XRD 패턴이다.  $830^\circ\text{C}$ ~ $840^\circ\text{C}$ 의 온도에서 연속 열처리를 한 결과 1회~3회 screen printing한 시편 모두에서  $\text{Bi}_{2212}$ 상이 다량 생성되고 소량의  $\text{Bi}_{2201}$ 상이 생성되었다. 주성분은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (이하  $\text{Bi}_{2212}$ ) 상이며, 제 2상으로는 소량의  $\text{Bi}_2\text{SrCuO}_y$  (이하  $\text{Bi}_{2201}$ ) 상이 존재하고 있으며, 이들 상들이 결정학적 c-축, 즉 (001)방향으로 잘 배향이 되어 있는 것을 알 수 있다

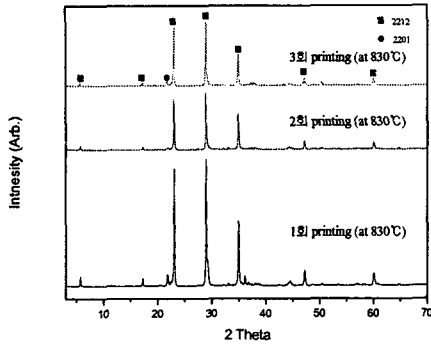


그림 4. 동판 위에  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$  전구체분말을 (a)는 1회, (b)는 2회, (c)는 3회 프린팅(at 830°C) 한 후 연속적으로 열처리한  $\text{Bi}2212$  후막의 표면 XRD 패턴.

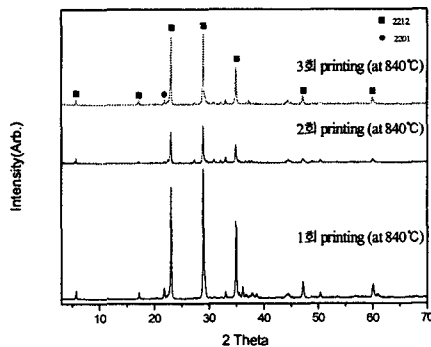


그림 5. 동판 위에  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$  전구체분말을 (d)는 1회, (e)는 2회, (f)는 3회 프린팅(at 840°C) 한 후 연속적으로 열처리한  $\text{Bi}2212$  후막의 표면 XRD 패턴

#### 4. 결론

$\text{Bi}$ 계 고온초전도 선재 개발을 위하여 종래 기술에서는 피복재로 고비용의 은을 이용하고 있으나, 가격이 저렴한 동을 이용한 장선재 개발을 수행하여 저비용 공정개발을 목표로 동판 위에  $\text{Bi}2212$  고온초전도 후막 제조 연구를 시작하였다.  $\text{Cu}$  기판 위에  $\text{Cu}$  없는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  혼합분말을 인쇄한 다음 열처리하여 성공적으로  $\text{Bi}2212$  후막을 제조하였다. 또한,  $\text{Cu}$  기판 위에 입히는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

$\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  혼합분말의 인쇄 두께 변화, 연속 열처리와 다양한 온도에서 실험을 수행하고 분석하여 결정학적  $c$ -축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾기 위한 기반을 마련하였다.

$\text{Cu}$  기판에  $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} = 1.5 : 1 : 1$ 인 전구체분말을 1회~3회 프린팅 하였을 경우에 튜브 퍼니스의 온도는 830~840°C, 공기중에서 시편의 열처리 속도는 80rpm~180rpm까지 연속적으로 열처리한 결과 76~78 K의 임계온도를 얻었다. 또한 결정학적  $c$ -축으로 잘 배향된  $\text{Bi}2212$ 를 갖는 XRD 패턴을 얻었다.

#### 참고 문헌

- [1] A. P. Malozemoff, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, p47, 1996.
- [2] K. Sato, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, p617, 1996.
- [3] Gerry George, "Detroit Edison to Install Superconducting Cable," Transmission & Distribution World, 51, 40, 1999.
- [4] J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, "Preparation of the textured Bi-based oxide tapes by partial melting process", IEEE Transactions on magnetics, 27, 1254, 1991.
- [5] "Superconductivity for Electric Systems Program Plan: FY 1996-FY 2000", U.S. Department of Energy, 1996.
- [6] 한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 정상진, "동피복재법을 이용한 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도 후막 제조," 한국초전도·저온공학회 제1회 학술대회 논문집, 1, 22, 1999.
- [6] 성태현, 한상철, 한영희, 이준성, 최희락, "급속 반응공정에 의한 동 테이프 Bi계 초전도 후막 제조," 한국초전도·저온공학회 논문지, 1(1), 7-14, 1999.