

열분해법에 의한 초전도선재 합성

이상현, 최용*
 선문대학교 전자공학부, 선문대학교 전자재료공학과*

Fabrication of High Tc Superconductor Using Thermal pyrolysis Method

Sang Heon LEE, Young Choi*

Department of Electronic Engineering Sun Moon University, Department of Electronic Materials Engineering Sun Moon University*

Abstract - BiSrCaCuO was prepared by the thermal pyrolysis method. The solid precursor produced by the dehydration of the gel at 120°C for 12h is not in the amorphous state as expected but in a crystalline state. X-ray diffraction peaks of nearly the same angular position as the peaks of high Tc phase were observed in the precursor. After pyrolysis at 90°C and calcination at 840°C-920°C for 4h, the high Tc phase was clearly observed. In this paper, 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 BiSrCaCuO superconductor, and we reported the production of the BiSrCaCuO high Tc superconductor by the pyrolysis method.

적조성이 되도록 평량 및 혼합후, 시트르산염 처리를 거쳐 초전도체를 제작하면 그림1(a)와 같이 20시간의 비교적 짧은 소성을 통하여 110K의 Tc를 손쉽게 얻을 수 있다. 그림1(b)와 같이 기존의 분말 야금법으로 100K의 Tc를 얻기 위해서는 100시간 이상의 소성시간이 필요하였으나 시트르산염을 활용하여 초전도체를 합성하면 비교적 짧은 시간의 소성에 의해 높은 Tc를 얻을 수 있다. 분말 야금법과 비교하여 짧은 소성시간에서 Tc가 향상되는 이유로는, 화학반응을 통하여 액체상태로 초전도 원료가 합성되므로 초전도 원료 분체가 균일하게 되며 미세하므로, 초전도 입자간의 상호 소결 반응이 촉진되는 상승효과에 의하여 초전도상의 생성이 신속하게 진행되는 것으로 사려된다.

1. 서 론

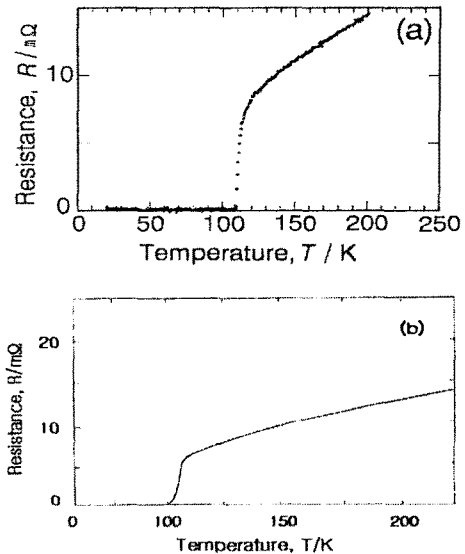
초전도체를 상업적 용도에 활용하기 위해서는 초전도체 전이온도의 상승 이외에 임계전류 밀도와 기계적 성질 등의 제반 물성을 향상 시켜야 한다. 초전도 상태에서 가능한 많은 전류를 흘릴 수 있어야 하고 고자장하에서도 초전도성을 유지할 수 있어야 한다. 이와 같은 특성을 갖는 초전도체는 그 활용용도에 따라 제조되는 형태가 결정 되는데, 예를 들면, 초전도체를 전자기 device로 응용할 경우에는 얇은 박막형태로 전기저장, 송전선, 초전도 자석등에 응용할 경우에는 가는나란 선재형태로 가공 되어야 한다[1-2]. 따라서 고온 초전도에 대한 연구는 초전도 재료의 특성을 향상시키기 위한 분야와 우수한 특성의 초전도체를 적당한 형태로 만드는 가공기술 분야에 집중 되어 왔다. 초전도 재료는 선재의 형태로 가공하면 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력저장장치 등의 개발에 사용되어 전력계통의 효율을 극대화시킬 수 있는 재료로서, 인류의 에너지 문제 해결에 크게 기여할 재료로 기대되고 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 있다. 이와 같은 초전도 선재의 분말원료가 되는 벌크 및 분말합성 기술로는 간편한 분말 야금 합성공정이 널리 사용 되고 있다. 그러나 이러한 방법으로는 균일하고 미세한 분말을 얻기 힘든 단점이 있다. 한편, 화학적 합성방법은 분말 야금법과 비교하여도 균일하고 미세한 분말을 얻을 수 있는 특징은 있으나, 시료의 제작과정이 복잡하며, 원료용액이 고가인 단점이 있다. 본 연구의 목적은 유용한 화학적 합성공정 중에서도 값싸고 설비비등이 저렴하며 시료제작이 용이한 열분해법을 적용하여, 균일하고 미세한 초전도 전구체를 합성하고, 고온 초전도체의 원료로서 활용할 수 있는 가능성을 도출하고자 한다. 본 연구에서는 이러한 제반 문제점들을 극복하기 위하여 설비비가 저렴하며 다성분계 화합물의 합성이 상대적으로 용이한 열분해법에 의한 초전도체의 합성 공정을 제안 하고자 한다.

2. 실험 방법

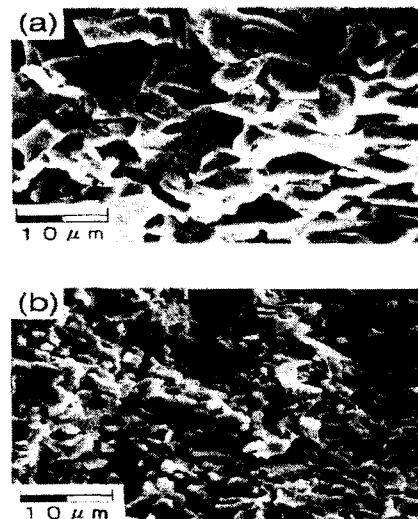
시료는 99.9% 순도의 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말을 소성하여 출발 조성이 화학양론적 조성이 되도록 평량 한 후 질산에 용해하였다. 본 용액에 시트르산 및 에틸렌글리콜을 첨가 하였다. 첨가한 시트르산은 용액 중에 포함되어 있는 금속 이온의 총 원자 가수를 계산하여 필요량을 첨가 하였다. 에틸렌글리콜은 금속 시트르산염이 에틸렌글리콜과 탈수 중합 반응을 일으키므로 polymer상 화합물 생성의 최적비를 계산하여 필요량을 첨가하였다. 본 원료 용액을 약 90°C의 hot plate에서 2시간동안 가열 각반 하였다. 반응 종료 후 전기로에서 350°C에서 2시간동안 가열하여 전구체를 얻었다. 전구체 분말을 press 성형하여 860°C로 10시간동안 열처리하면 최종적으로 고온 초전도체가 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

기존의 분말 야금법 으로 출발 원료분말을 간단히 혼합하고 하소, 분쇄 공정을 거쳐 press성형을 한 후 소성하는 방법을 이용하여 목



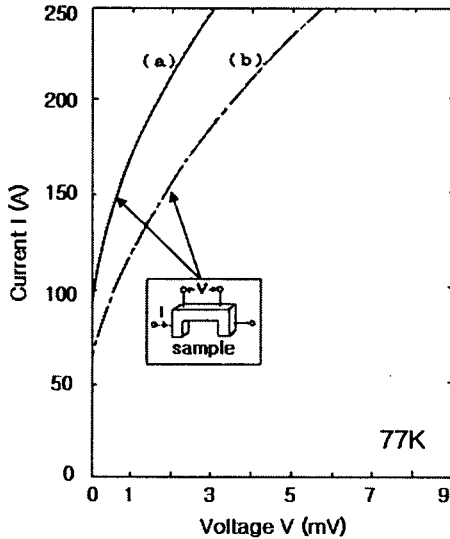
〈그림 1〉 초전도 시료의 저항 온도 의존성 (a) 열분해법으로 제작한 시료 (b)분말 야금법 으로 제작한 시료



〈그림 2〉 초전도 시료의 SEM분석결과 (a) 열분해법으로 제작한 시료 (b)분말 야금법 으로 제작한 시료

그림2는 본 연구에서 얻어진 초전도 전구체 분말을 SEM(Scanning Electronic Microscopy)으로 분석한 결과이다. 그림2(a)에서는 기존의 고상반응법으로 합성한 BiSrCaCuO 초전도의 평균입경이 약 10 μ m 인 것에 비하여, 그림2(b)에 제시되어 있는 것과 같이 열분해법으로 합성한 초전도시료에서는 결정입자가 미세화 되어, 평균 입자의 크기가 약 3-5 μ m으로 관측되었다. 기존의 분말야금법으로 합성된 BiSrCaCuO 초전도 시료에서 105K 이상의 높은 Tc를 얻기 위하여는 100시간 이상의 소성 시간을 필요로 한다. 그러나 본 연구의 열분해법을 적용하면, 860 $^{\circ}$ C로 20시간의 비교적 짧은 열처리 시간으로도 100K 이상의 높은 Tc의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있어 초전도 합성의 유효한 방법으로 사려 된다.

[2] J. Yang, D. Shi, X. Wang, A. Liu, and G. Yuan, "Fabrication of YBCO coated conductors using magnetron sputtering", Physica C, Vol. 341, p.2499, 2000.



〈그림 3〉 초전도 시료의 전류-전압 특성 (a) 열분해법으로 제작한 시료 (b)분말 야금법으로 제작한 시료

BiSrCaCuO 초전도시료의 전류-전압특성의 결과를 그림3에 나타낸다. 그림3(a)는 열분해법으로 제작한 초전도체의 전류-전압특성을 나타내며, 그림3(b)는 (a)시료와 같은 시료 조건으로 가공하였으며, 분말 야금법으로 제작한 초전도체의 전류-전압특성을 나타내고 있다. 그림에서 특성(a)의 임계전류는 약 100A정도가 된다. 반면에 본 연구에서 기존의 분말 야금법으로 제작한 초전도 시료의 임계 전류값은 약 65A로 나타났다. 열분해법으로 제작한 초전도 시료는 분말 야금법으로 제작한 시료와 비교하여, 큰 임계전류값을 나타내며, 비교적 짧은 열처리 시간으로도 상대적으로 높은 임계전류값의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있는 초전도 합성법으로 사려 된다.

4. 결 론

본 합성법으로 제작된 겔은 유기용매로서 이용되는 에틸렌글리콜에 금속시트르산염이 용질로서 분산된 상태를 거쳐 금속 시트르산염과 에틸렌글리콜이 폴리머상으로 결합된 형태로 되어 있다. 특히 시트르산의 -COOH가 금속이온 및 유기용매의 에틸렌글리콜과 반응하여 용질이 불균일하게 석출됨 없이 일정하고 고르게 분산된다. 따라서 이론적으로 배합된 금속성분이 전구체의 형태를 거쳐 그대로 최종 생성물의 조성이 되므로 초전도 시료의 합성이 용이하다. 고상 반응법과 달리 균일한 분체(전구체)를 손쉽게 얻을 수 있는 효과적인 합성법으로 사려 된다.

감사의 글

This work was carried out with help of National Research Lab.(NRL) program of Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) and Ministry of Science and Technology, Korean government.

〔참 고 문 헌〕

[1] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Hukutomi, "Bi-based High Tc Superconductors" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, p.209, 1988.