

전력기기 선재 합성 기술

이상헌
선문대학교 전자공학부

Fabrication Technology of High Tc Superconductor by Organic Salts Method

Sang-Heon Lee
Department of Electronic Eng
ineering Sunmoon University

Abstract - High Tc superconducting with a BiSrCaCuO was prepared by the citrate 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.

1. 서 론

고온 초전도체의 발현은 산업전반에 무한한 응용성 때문에, 학문적인 측면뿐만 아니라, 초전도 소자들의 실현을 위해 electronics, computer technology 및 반도체와 초전도 현상을 응용한 hybrid 소자 등 다양한 분야에서 전 세계적으로 연구되고 있다[1-3]. 초전도 재료는 선재의 형태로 가공하면 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력저장장치 등의 개발에 사용되어 전력계통의 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 전력기기 개발이 진행 중이다. 전력용 초전도 선재의 원료가 되는 벌크 고온 초전도체의 합성에는 공침법, 유기산염 침전법, 화학물 침전법 등이 이용되고 있다. 그러나, 이들 기존의 방법으로는 원료 용액이 고가이며, 원료 용액의 pH 변화에 따른 조성변동이 발생하여 고온 초전도체와 같은 다 성분계의 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 문제점들을 극복하기 위하여 설비비가 저렴하며 전구체의 합성이 상대적으로 용이한 유기 금속염에 의한 초전도체 합성 공정을 제안하고자 한다.

2. 본 론

시료는 99.9% 순도의 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말과 Pb₃O₄ 분말을 소성하여 출발 조성이 Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂Ca₂Cu₃O가 되도록 평량한 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 최적 비를 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 20시간동안 열처리하면 최종적으로 고온 초전도체가 얻어진다. 합성된 분말의 입도 분포는 레이저 회절식 입도 분석 측정 장치를 이용하여 측정 하였다. 본 유기 금속염 법에 의하여 합성된 BiSrCaCuO 초전도체의 결정구조를 알고자 Rigaku사의 x-ray diffraction을 사용하였다.

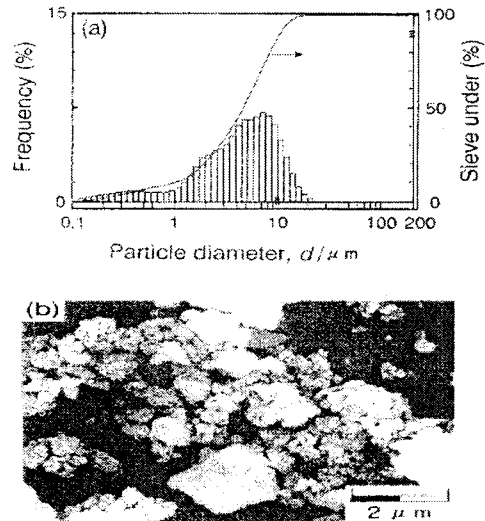
온도에 따른 저항의 변화를 측정하기 위하여 측정부분에 실리콘 다이오드 온도 센서를 설치하여 온도변화와 저항과의 관계를 AC 4년자법을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 전류 및 전압 단자는 접촉저항을 줄이기 위하여 In을 전극 재료로 사용하였고, 리드 선은 약 0.08mmφ의 구리선을 사용하였다. 초전도 교류 자화율을 측정장치를 이용하여 상호 유도 법에 의한 교류 복수 자화율을 측정하였으며, 주사 형 전자 현미경(SEM)에 의해 시료 조직을 관측하였다.

3. 결 론

본 연구에서 얻어진 초전도 분말의 입도 분포를 회절 식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정 하였다.

그림1(a)에 제시된 것과 같이 10µm에 분포 중심을 갖는 입자 분포를 나타내었다. 그림1(b)는 초전도 전구체 분말을 SEM으로 측정한 결과이다. 그림에서 sub micron의 입자가 응집되고 있고 2차 응집에 의하여 수µm 크기의 입자가 형성되어 있음을 알 수 있다.

초전도 전구체 분말의 시차열-열 중량 분석(DTA-TG)을 측정하였다. 이 결과로부터 438°C 부근에서 Tc 중량 감소가 관측되며 DTA에서도 동시에 급격한 발열peak가 발생한다. 승온 라인도 438°C 부근에서 열 변화에 따른 peak가 관측 되므로, 이 온도 부근에서 초전도 전구체 분말중의 잔여물이 열분해 되어 급격한 산화반응, 즉 소성반응이 발생하는 것으로 사려 된다.



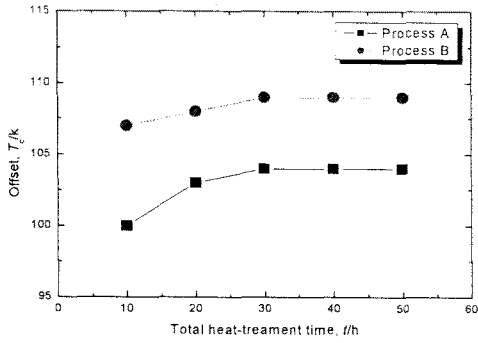
<그림 1> 측정 결과. (a) 초전도체의 입도 분포, (b) 초전도 SEM 측정.

BiSrCaCuO 초전도체는 열처리 중간 과정에 press 공정을 첨가하면 초전도 입자가 c축으로 정렬 하는 것으로 알려져 있다. 본 유기금속염 합성에서는 열처리 중간과정에 press 공정을 도입하여 Tc의 변화를 측정 하였다.

실험조건으로는 860°C에서 중간 press공정 없이 열처리 한 시료(process A)와 860°C에서 열처리 하면서 중간에 press 공정을 실시한 시료(process B)를 준비 하였다. 그림2는 가공 프로세스의 차이에 의한 초전도 전이온도 Tc의 변화를 나타낸다. 그림에서 열처리 시간이 길어질수록 Tc가 증가하고 있음을 알 수 있다. 열처리 시간으로 각 초전도 시료에서 각각 10, 20, 30, 40, 50시간을 소성하였다. 그림에서 중간 press로 인하여 초전도 전이 온도 Tc는 상승하여 특히 중간 press를 실시한 초전도 시료에서는 10시간이라는 짧은 시간의 열처리에서 107K이상의 높은 Tc를 나타내며 50시간의 소성에서 109K의 Tc를 얻을 수 있었다. 또한 중간 press를 수행하지 않고 860°C에서 열처리 소성만을 실시한 시료의 Tc는 103K를 나타냈다. 본 연구의 유기 금속염법을 적용하면, 860°C로 20시간의 비교적 짧은 열처리 시간으로도 100K 이상의 높은 Tc의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있어 초전도 합성의 유효한 방법으로 사려 된다.

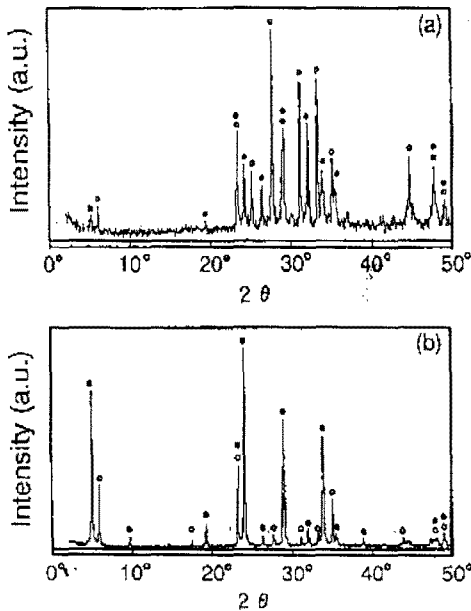
[참고 문헌]

- [1] J. Carrano, C. Sudhama, J. Lee, A. Tasch, W.H. Shepherd, and N.E. Abt :IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectric and Freq. Control, **38** (1991) 690
- [2] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker : Proceedings ofIEEE, Vol. 77, No. 3 (1989)
- [3] W. P.Noble, K. Wakino and K. Minai : IEEE Circuit and Devices Magazine, (1985) 45
- [4] M. Azuma and O Renault : Proc. 4th ISIF, (1992) 109
- [5] Raza Moazzami, Chenming Hu, and William H. : IEEE. on Electron Devices, Vol. **39** (1992) 2044
- [6] L. Baginsky and E. G. Kostov : Proc. 4th ISIF (1993) 239
- [7] S. G. Lee and Y. H. Lee : Thin Solid Films, Vol. 353 (1999) 244
- [8] Abicht, H., Völtzke, D., and Schmidt, H.: Chem. And Phys. Vol. 51, No. 3 (1997) 35
- [9] Taekjib CHOI and Jaichan LEE : J. Korean Phys. Soc. **46** (2005) 116
- [10] Taekjib Choi, and Jaichan Lee : J. Korean Phys. Soc. **46**, 1 (2005) 180
- [11] Wen-His Lee, Chi-Yi Su, Cheng-Liang Huang, Ying-Chieh Lee, Ching-Li Hu, Jackey Yang, Tong Yang and Shih-Pin Lin : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 12 (2005) 8519
- [12] Juhyun Yoo, Kyungjin Yoo, Hyunseok Lee, Sangho Lee, Kwanghyun Chung, Hyeunggyu Lee and Hyungwon Kang : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, **9B** (2005) 7042



<그림 2> press 공정에 따른 Tc의 변화

기존의 분말 야금 법으로 출발 원료분말을 간단히 혼합하고 하소, 분쇄 공정을 거쳐 press성형을 한 후 소성하는 방법을 이용하여 목적조성이 되도록 평량 및 혼합 후, 시트르산염 처리를 거쳐 초전도체를 제작하면 20시간의 비교적 짧은 소성을 통하여 110K의 Tc를 손쉽게 얻을 수 있다. 기존의 분말 야금 법에 의해서는 100시간 이상의 소성시간이 필요하였으나 시트르산을 활용하여 초전도체를 합성하면 비교적 짧은 시간의 소성에 의해 높은 Tc를 얻을 수 있다. 분말 야금법과 비교하여 짧은 소성시간에서 Tc가 향상되는 이유는, 이온 level에서 초전도 원료가 합성되므로 초전도 원료 분체가 균일하게 되며 미세하므로, 초전도 입자간의 상호 소결 반응이 촉진되는 상승효과에 의하여 high Tc phase의 생성이 신속하게 진행되는 것으로 사려 된다.



<그림 3> BiSrCaCuO 초전도체의 XRD pattern.

4. 결 론

본 연구에서는 유기 금속염법을 이용하여 경제성 있는 초전도 재료 합성기술로의 적용가능성을 조사하였다. 기존의 분말 야금 법으로 합성된 BiSrCaCuO 초전도 시료에서 105K 이상의 높은 Tc를 얻기 위하여는 100시간 이상의 소성 시간을 필요로 한다. 그러나 본 연구의 유기 금속염법을 적용하면, 860℃로 20시간의 비교적 짧은 열처리 시간으로도 100K 이상의 높은 Tc의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있어 초전도 합성의 유효한 방법으로 사려 된다. 본 연구의 유기 금속염법은 기존의 물리적, 화학적 초전도 원료합성 제조기법의 제반 문제점으로 지적되어 오고 있는 고 기능성 분말의 합성이 가능한 방법으로서 효율성은 매우 크며, 분말 제작의 설비비가 높지 않을 뿐 만 아니라 복잡한 제조과정을 획기적으로 줄일 수 있어서 장 선재화가 가능하여 저가의 경쟁력 있는 초전도 선재 제조의 기반기술로서의 적용이 가능하다.