

졸겔법에 의한 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체 선재 제조

Fabrication of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting wire by the sol-gel method

장미혜* . 한병성**
(Jane Me-Hea . Han Byoung-Sung)

요 약

Y-Ba-Cu-O계 보다 화학적 내구성(durability)이 좋은 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체 wire를 증합 binder와 초전도체 파우더를 혼합하여 sol-gel법으로 제조하였다. 여러가지 혼합비와 열처리 조건하에서 제조한 wire의 특성분석 결과 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 계 초전도체와 binder의 최적 혼합율은 22-25%이었고 가열비는 $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 500°C 까지는 Ar gas와 O_2 gas분위기로 열처리하고 500°C 에서 835°C 까지는 O_2 gas 분위기에서 40h동안 열처리하였을때 임계온도 98K를 갖는 초전도 선재를 얻을수 있었다.

Abstract

Bi-Sr-Ca-Cu-O oxide superconducting system has better chemical durability than Y-Ba-Cu-O system. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ ceramic wire have attempted by sol-gel method after appropriate mixture of polymeric binder and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ superconducting powder. This study analyzed the characteristics of fabricated superconductor and extruded wire after application to each of a mixed at different rate in the superconductor and sintered at the different conditions. From the results, we know that the best condition of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ superconductor and binder mixed-ratio is 22-25% and the conditions of sintering are heating rate $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$ for heat-treated to 500°C in O_2 gas and Ar gas and from 500°C to 835°C for 40hours in O_2 gas. Then critical temperature of the specimen is 98K.

* 전북대학교 전기공학과

**전북대학교 전기공학과 부교수

1. 서론

1911년에 네델란드인 Kammerlingh Onnes가 극저온에서 물질의 특성을 연구하던중 수은이 4.2K에서 전기적 저항이 영인것을 발견한⁽¹⁾ 이래 임계온도가 높은 금속계 초전도체에 대한 연구가 활발하였다. 1986년에 IBM Zurich 연구소의 Bednorz Muller가 임계온도 35K의 LaBaCuO계 산화물 초전도체를 발견한⁽²⁾ 이후 계속적인 연구결과 1987년 Chu박사는 Lanthanum대신 Yttrium을 치환함으로써 임계온도 93K인 YBaCuO 초전도체를 발견하였다⁽³⁾. 1988년에는 희토류 원소를 포함하지 않고 고온상과 저온상이 동시에 존재하는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체가 발견되었고⁽⁴⁾ 그이후 고온초전도상의 부피 분율을 증가시키는 방법으로 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O 초전도체에 Bi의 일부를 Pb로 doping시켜 장시간 소결하여 110K 이상의 고온 초전도상을 Takano가⁽⁵⁾ 안정화 시키었다. 1991년에는 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O 초전도체에 Bi 대신에 Sn, Pb를 doping시킴으로써 110K까지 고온초전도 단일상이 만들어졌다는 보고가있다⁽⁶⁾. YBaCuO계 초전도체의 경우 전자배치가 불규칙한 도체이고 산과 물에 격렬하게 반응하면서 수소를 발생하는 특성의 VI(란탄)족인 희토류(希土類)계통 원소를 포함하고 있으나 Bi계는 이들 원소를 포함하지 않으므로 수분에 대한 안정성이 확보되어있고 화학적 내구성(durability)이 좋다⁽⁷⁾. 뿐만아니라 YBaCuO계보다 임계온도가 10K 정도 높은 105K이며 관련 원소가 많아 thin film⁽⁷⁾, tape⁽⁸⁾, wire⁽⁹⁻¹⁰⁾, fiber⁽¹¹⁻¹²⁾ 등의 제작이 용이하다. 그러므로 본 실험에서는 초전도 케이블, 초전도 자석, 핵융합로, MHD발전, 발전기, 핵자기공명, 자기부상열차, 전력전송 에너지 저장 등에 이용할 수 있도록 우수한 특성을 갖는 Bi계 초전도체를 선재화 하고자 시도하였다. 선재화 하는 방법으로는 신선법(drawing) 사출성형법, melting quenching법등이 있으나 본연구에서는 Bi계 초전도체에 binder를 혼합하여 사출성형법으로 선재화한후 열처리하여 특성을 조사 비교함으로써 Bi계 초전도체를 선재화 하는데 필요한 최적 binder 혼합비를 찾고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 시료제작

Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O계 초전도체 제작을 위해서 순도 99.99%인 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO분말을 Bi:Sr:Ca:Cu의 원자비가 2:2:2:3 이 되도록 섞은다음 상온에서 ball mill을 이용하여 갈아주었다. 이들 분말을 상온에서 건조시킨 다음 790°C에서 10h 동안 하소한후 급냉하였다. 상온에서 막자 사발을 이용하여 분말로 분쇄한후 220MPa의 압력으로 압축하여 pellet으로 만든다음 5°C/min.의 승온속도로 835°C온도까지 열처리한후 210h동안 재소결하여 급냉하였다. 재열처리한 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O pellet에 binder를 첨가한후 혼합이 균일하도록 하기위하여 막자사발에 넣고 분쇄하였다.

2. 선재화

선재화를 위하여 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O 초전도 분말에 표 1과 같은 성분을 갖는 binder(Epoxy:PEG:SA=7:1:1)를 표 2와 같은 비율로 혼합하였다. 70°C에서 5min, 동안 가열하여 sol상태로한 후 유리막대로 여러번 저어 초전도체 분말과 binder성분이 균일하게 혼합되도록 한다음 서서히 냉각시켜 이 gel상태화하였다. 이Gel상태의 혼합물을 미리 제작된 틀을 이용하여 직경 0.8mm 정도의 선재로 뽑아 내었다.

3. 열처리

Sol-gel법과 사출 성형법으로 추출된 wire를 다음과 같은 방법으로 열처리하였다. (가)Binder는 500°C에서 연소되므로 binder 성분을 제거하기위하여 승온속도 0.33°C/min로 500°C에서 10h동안 열처리한후 서냉하였다. 가열시에 binder가 연소되면서 손상되는 것은 물론 연소된 물질과 재결합을 방지하기

표 1. Binder 성분
Table 1. Binder components

성분	분자식	분자량	상태
Epoxy (type YD-180)			액상
PG (polyethylene glycol)	(HC - CH ₂ CH ₂ O -)nOH	6000	고상
SA (stearic acid)	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH	284.48	고상
Ethylenediamine	NH ₂ CH ₂ NH ₂	60.10	액상

표 2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 에 첨가된 binder의 혼합비

Table 2. Mixed rates of binder components in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ superconducting powder

성분 \ 비율	3 : 2	7 : 3	3 : 1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$	60	70	75
Epoxy	28	21	17.5
PLG	4	3	2.5
S.A	4	3	2.5
Ethylenediamine	4	3	2.5

위해서 불활성 기체인 Ar gas와 O_2 gas 분위기에서 행하였다.

(나) 한편 binder 제거후 특성 조사에서 가장 우수한 초전도 특성은 binder 성분을 25% 혼합한 경우의 시료였다. 그러나 binder 혼합전 시료와 비교해서 특성이 우수하지 못하였으므로 DTA 분석에 의해서 Bi계 합성시 우수한 초전도 특성을 나타내는 835°C 이상의 온도로 annealing하였다. 이때 annealing조건은 $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도 835°C 에서 40h동안 열처리하고 공기중에서 로냉시켰다. 이때에도 시료 손상을 방지하기 위하여 500°C 까지는 O_2 gas와 Ar gas분위기에서 500°C 이상 온도에서는 O_2 gas분위기에서 열처리하였다.

(다) 승온속도가 초전도 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 (나)의 열처리조건과 같으나 승온속도가 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 다르게하여 열처리해 주었다.

III. 결 과

1. 임계온도

Binder가 첨가되지 않은 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 산화물 초전도체 온도변화에 따른 저항변화(그림 1. a)에서 onset 값은 105K이며 zero 저항온도는 103K였다. 본 실험에서 25%의 binder 함량을 가진 시료를 최적 열처리 조건(II-3, 나)으로 annealing한 경우(그림 1. b) onset 값은 101K이고 zero 저항은 98K였다. (II-3, 다) 방법으로 열처리한 경우(그림 1, c)는 110K와 89K에서 onset 일어나고 zero 저항은 60K였으며 상온에서 전기저항은 $42.4\text{m}\Omega$ 이었다. (그림 1, d)는 (II-3, 가)의 방법으로 binder만 제거한 경우로 90K와 60K에서 on-

set이 일어나고 zero 저항은 30K가 되었으며 상온에서 전기저항은 $28.8\text{m}\Omega$ 였다. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도 파우더에 binder를 30% 이상 혼합한 후 공기중에서 500°C 로 열처리하여 binder를 제거한 경우임. 계온도가 액체질소 온도이하로 매우 낮았다. 그 이유는 매트릭스내에 포함된 binder량이 많은 경우 열처리에 의하여 binder가 제거되고 binder가 있던 자리에 void가 형성되는데 void가 많으면 초전도체 grain간의 접합면이 적어 초전도 특성이 떨어지며 특히 binder량이 많은 경우 같은 열처리하에서 wire내부에 존재하고있던 binder를 완전히 제거할수 없었으며 이들 제거되지 않은 binder로 인하여 임계온도가 감소하였다.

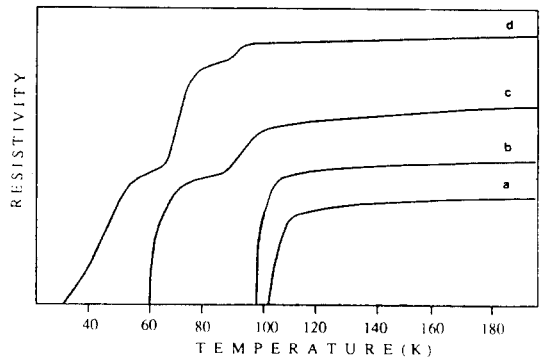


그림 1. 임계 온도

- (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도 bulk
- (b) $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$, 가열비로 835°C 열처리한 전선
- (c) $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 가열비로 835°C 열처리한 전선
- (d) binder만 제거한 경우(혼합비=3:1)

Fig. 1 Electrical resistivity

- (a) bulk of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ superconductor
- (b) heating rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
- (d) wire removed binder only (packing rate=3:1)

2 X-ray 회절분석

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 계 산화물 초전도 bulk의 X-ray 회절피크(그림 2, a)에서 Bi계 초전도체의 특성인 고온상을 $4.7^\circ(002)$, $14.4^\circ(006)$,

졸겔법에 의한 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체 선재 제조

26.5° (0011), 31.9° (119), 50.8° (227)에서 볼 수 있으며, 저온상 (11.9° (005) 등 그림에서 L로 표시)도 동시에 존재하고 있었다. 열처리에 따른 변화를 관찰하기 위하여 (II-3, 나)의 방법으로 열처리한 wire의 X-선 회절 피크(그림 2, b)에서 고온상 (2θ : 4.7° (002), 27.4° (116) 등)과 저온상 (2θ : 27.2° (019) 등)이 동시에 존재하나 bulk에서 나타난 저온상 2θ = 33.2° (119)이 사라지고 bulk상태때보다 고온상 피크가 약하게 나타났다(II-3, 다)의 조건으로 annealing한 시료의 X-선 회절 피크(그림 2, c)에서는 고온상과 저온상의 피크들의 강도가 줄어들고 nonsuperconducting상도 볼 수 있었다. Binder량의 최적비율을 구하기 위하여 3:1, 7:3, 3:2의 비율로 제작한 시료의 binder를 제거하기 위하여 (II-3, 가)의 조건으로 열처리한 후 X-선 회절 피크를 구하였다. Binder 함량이 25%인 경우(그림 3, a) 고온상 (2θ = 5.3° (002))이 사라지고 피크가 저온상이 주를 이루었다. Binder 성분 30%(그림 3, c), 40%(그림 3, b)일 경우 저온상 피크가 거의 나타나지 않았으며 매우 약하였다.

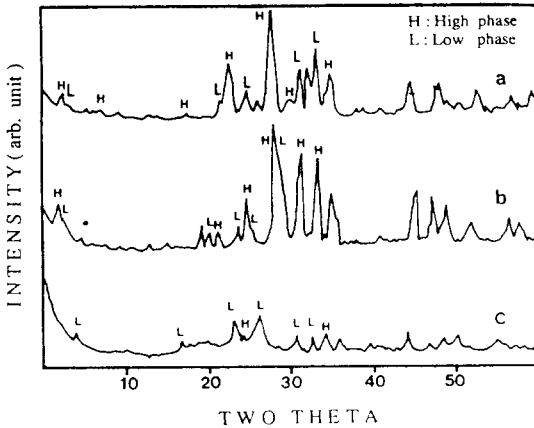


그림 2. Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O 초전도체의 X-선 회절 패턴

- (a) Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O 초전도 bulk
- (b) 0.33°C/min, 승온속도로 835°C 열처리한 wire
- (c) 5°C/min, 승온속도로 835°C 열처리한 wire

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O superconductor
(a) bulk of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O superconductor

- (b) wire sintered at 835°C with heating rate 0.33°C/min.
- (c) wire sintered at 835°C with heating rate 5°C/min.

3. SEM분석

Wire 추출에 사용할 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O 파우더용 시료 제작시 초전도 특성을 갖는 열처리 시간을 찾기 위하여 835°C의 온도로 열처리한 시료의 열처리 시간에 따른 bulk의 SEM사진(그림 4)이다. 열처리 시간이 많이 걸릴수록 Bi계 고온 초전도상인 판상형이 많이 나타나므로 210시간 열처리해준 시료를 파우더 제작용으로 선정하였다. Binder 성분이 25, 30, 40% 시료를 II-3, 가의 방법으로 annealing 하여 binder 성분을 제거시킨 경우(그림 5) binder 성분이 많을수록 grain간의 결합력이 떨어지며 void가 많이 발생하고 wire는 hollow 구조였다. Binder를 25% 혼합한 경우(그림 5, c) 막대형태의 저온상 결정이 생성되기 시작하였으며 25% 이상의 경우에 비하여 우수하였다. Binder의 성분이 적을 경우 초전도 특성은 우수하리라 예상되나 너무 적으면 wire 제조시 어려움이 크기 때문에 25%가 적정함을 예상할 수 있었다.

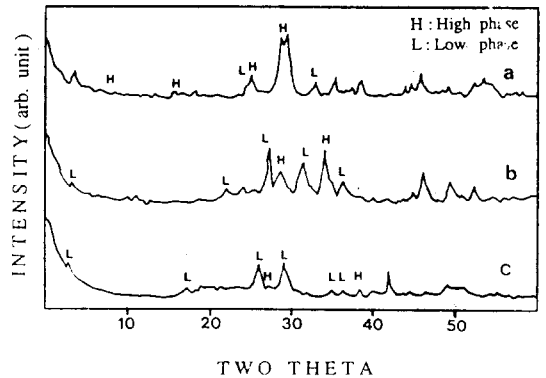


그림 3. Binder가 제거된 시료의 X-선 회절 패턴

- (a) 혼합비 = 3:1
- (b) 혼합비 = 7:3
- (c) 혼합비 = 3:2

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the specimen removed binder
(a) packing rate = 3:1
(b) packing rate = 7:3
(c) packing rate = 3:2

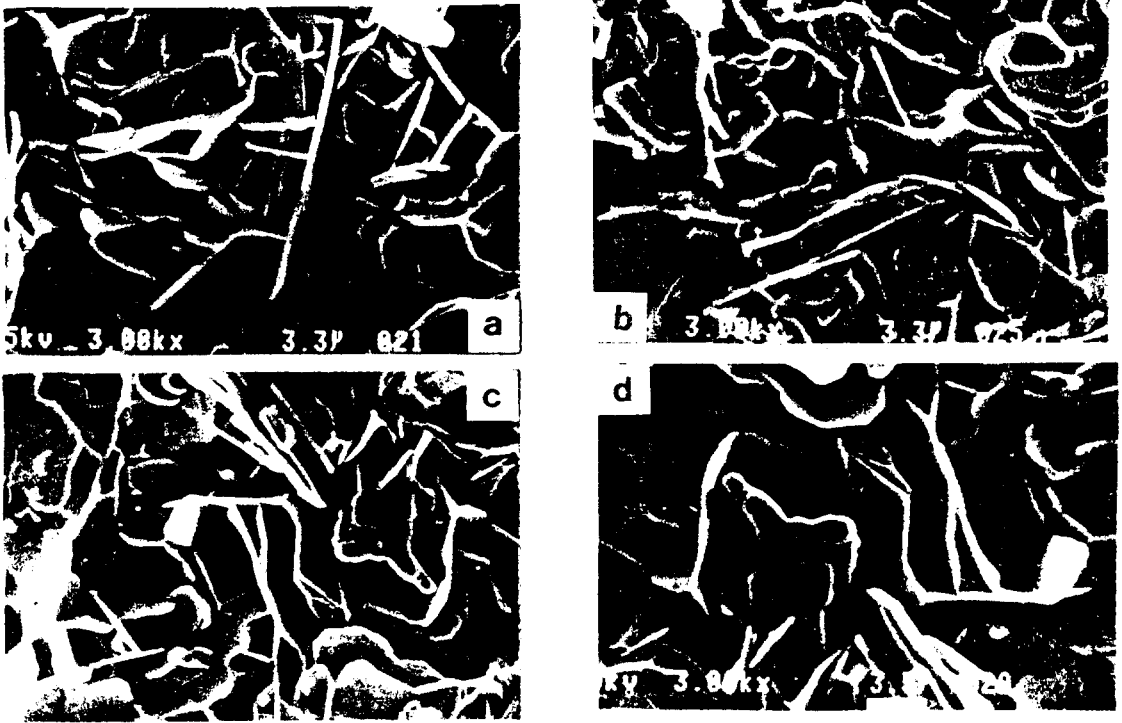


그림 4. 열처리 시간에 따른 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도 bulk의 SEM사진
(a) 150h (b) 170h (c) 190h (d) 210h

Fig. 4. SEM images of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ superconductor bulk



그림 5. Ar가스 분위기에서 500°C 의 온도로 10시간 열처리한 시료의 SEM사진
(a) 혼합비=3:2 (b) 혼합비=7:3
(c) 혼합비=3:1

Fig. 5. SEM images of the specimen sintered at 500°C for 10 hours in Ar gas
(a) packing rate=3:2
(b) packing rate=7:3
(c) packing rate=3:1

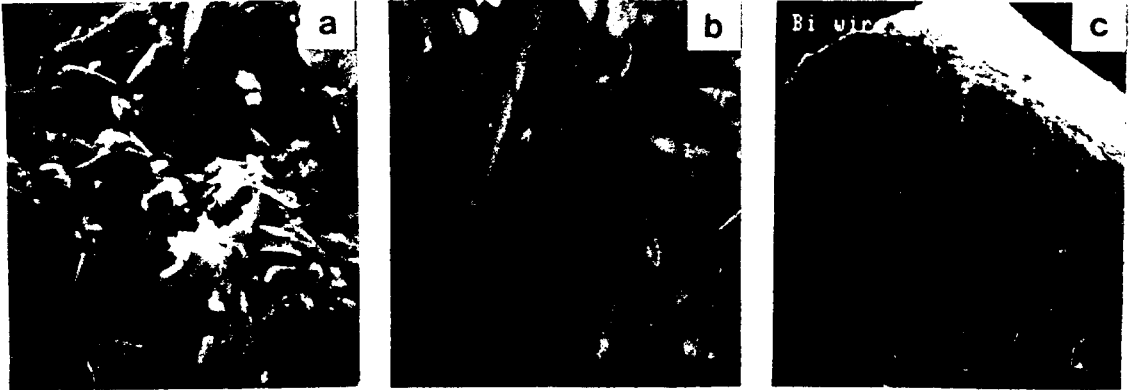


그림 6. 835°C로 40시간동안 열처리한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도 전선의 SEM사진(혼합비=3:1)

- (a) 승온속도=0.33°C/min.
- (b) 승온속도=5°C/min.
- (c) 0.33°C/min. 의 가열비로 열처리하여 제작된 초전도선재 (x100)

Fig. 6. SEM images of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ superconducting wire (packing rate=3:1) sintered at 835°C for 40 hours in O_2 gas and Ar gas.

- (a) heating rate 0.33°C/min,
- (b) heating rate 5°C/min,
- (c) wire pattern of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ superconductor (x100)

그림6, a는 (II-3, 나)의 방법으로 열처리한 시료의 SEM사진으로 500°C에서 binder만 제거한 경우에 비하여 많은량의 고온상인 판상형과 적은량의 저온상인 막대형이 나타나고 있다. (II-3, 다)의 방법으로 열처리한 경우(그림6, b)는 막대형의 저온상이 많았다. 이 경우 wire는 외부에서 약간의 힘을 가하여도 쉽게 부서졌다.

IV. 결론

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 산화물 초전도체에 binder를 혼합하여 sol-gel 법과 사출성 형법으로 선재화 하는 경우 동일한 열처리 조건에서 binder 혼합조건이 초전도특성에 중요한 변수로 작용하며 특히 binder 제거 후 재열처리가 우수한 초전도성을 갖게 하였으며 본 연구를 통하여 다음과 같은 몇가지 결론을 얻었다.

- (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 를 선재화 하기 위하여 초전도 파우더에 첨가하는 binder의 최적혼합율은 22%-25%이고 이때 초전도상이 binder 혼합 전의 bulk와 비슷한 결정 구조를 이루었다.
- (2) Park et al. 내린 결론처럼¹¹³⁾ binder가 다량 첨가될수록 양질의 선재를 추출하기

곤란하며 동일 조건에서 열처리시 binder량이 많을수록 wire는 hollow 구조로 쉽게 부서졌으며 nonsuperconducting 상이 많이 존재하였다.

- (3) Binder 제거 후 O_2 gas 분위기에서 0.33°C/min. 승온속도로 835°C에서 40h 동안 annealing 하면 다시 void들이 주변 초전도체와 결속되어 좋은 특성을 갖는 초전도상이 나타났으며 이때 wire의 onset 값은 110K 이고 임계온도는 98K였다.

본 실험에서 제조한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ wire는 순수 시료에 비하여 초전도특성이 부족하므로 임계온도 및 임계전류밀도 (10^5 - 10^6 A/cm²)를 상승시키고, 산업현장에 응용시 초전도성을 잃었을 때 도체로서의 역할 및 기계적으로 보호할 수 있도록 이온화 경향이 적고 전기전도도가 좋은 금속(Au, Cu) 피복처리 등 문제점을 종합적으로 연구한다면 초전도체의 특성인 무접점, 무손실, 고자성의 특성을 이용한 소자개발에 많은 기여가 있을 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.

2. J. G. Bednorz, M. Takasige and K. A. Muller, *Europhysics Lett.*, 3 (1987) 379.
3. T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo and S. Mizuta, *Chem. Lett.* 1987 (1987) 1645.
4. M. Takano, J. Yakada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, (1988) L1407.
5. P. Chaudhari, R. H. Koh, R. B. Laibowitz, T. R. McGuirwe and R. J. Gambino, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2684.
6. H. Zhuang, H. Kozuka and S. Sakka, *Jpn. J. Appl. phys.* Vol. 28, No. 10, Oct. 1989, PP. L1805 ~ L1808.
7. T. Monde, H. Kozuka and S. Sakka, *Chem. Lett.*, 1988 (1988) 287.
8. D. W. Johnson, Jr., E. M. Gyorgy, W. W. Rhodes, R. J. Cava, L. C. Feldman and R. B. VanDover, *Adv. Ceram. Mater.*, 2 (1987) 364
9. S. Jin, R. C. Sherwood, T. H. Tiefel, R. B. van Dover and D. W. Johnson, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 203.
10. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, G. W. Kammlott and S. M. Zahurak, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 943.
11. T. Goto, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, 24 (1989) 290.
12. T. Goto, I. Horiba, M. Kada and M. Tsujihara, *Proc. 18th Int. Conf. Low Temperature Phys., Kyoto 1987, Jpn. J. Appl. phys.*, 26 (1987) 121.
13. S. J. Park, T. H. Han, B. S. Han and Y. S. Kim, *J. KIEE*, Vol. 40, No. 9, (1991)

(1992년 2월 20일접수)



장미혜
1962년 5월 3일생. 1985년 2월 전북대학교 물리학과 졸업. 1985년부터 1988년까지 남원중학교 근무. 1992년 전북대학교 전기공학과 석사과정 수료. 1992년 현재 전북대학교 전기공학과 석사과정.



한병성
1951년 12월 22일생. 1975년 전북대학교 전기공학과 졸업. 1981년 전북대학교 전기공학과 석사학위 취득. 1988년 프랑스 Louis Pasteur 대학 박사학위 취득. 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립 과학연구소) 연구원. 1991년 미국 IBM T. J. Watson 연구소 객원연구원. 현재 전북대학교 전기공학과 부교수, 당 학회 편수위원.