

# 고온초전도체 물질의 개발동향과 전력응용

박진호

현대중공업(주) 기술연구소 연구원

## ◇ 머리말

1993년은 고온초전도체의 물질개발에 있어서 결실이 많은 한 해였다. 수은계 초전도체의 발견에 의해서 임계온도의 세계기록이 경신되었으며 아울러 無限層과 함께 이것과 관련구조를 갖고 있는 물질의 연구 및 炭酸基를 포함한 동산화물 등이 화제가 된 한 해였다. 본고에서는 고온초전도체에 관한 물질개발에 있어서 해외의 연구동향과 더불어 전력·에너지분야에의 응용예를 소개하고자 한다.

## 1. 새로운 초전도체

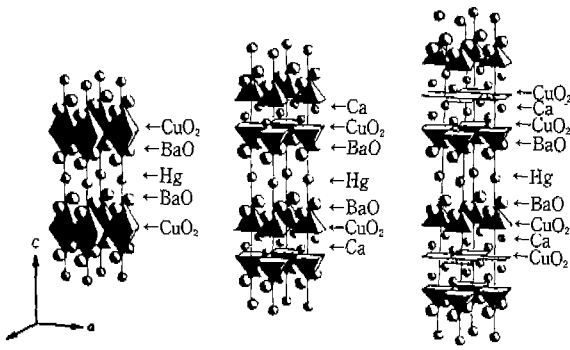
### 1.1 Hg계 동산화물 초전도체

고온초전도체가 발견된 이래 8년이란 세월이 흘렀으며 매년 상승하던 임계온도  $T_c$ 도 최근 2~3년에는  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 의 130K에 머물렀다. 1993년봄 고온초전도체의  $T_c$ 에 대한 최고치가 Hg-Ba-Ca-Cu-O계에서는 134K까지 상승하였으며 Hg를 포함한 동산화물(이하 Hg계)이 일약 주목을 받기 시작한 것은 Putillin씨가  $HgBa_2CuO_{6-x}$  (Hg-1201)에서  $T_c=94K$ 의 초전도체를 보고한 데서 비롯된 것이다.

그후 2년간의 연구끝에 Putillin씨는  $HgBa_2EuCu_2O_7$ 의  $Eu^{3+}$  위치를  $Ca^{2+}$ 로서 일부분 치환하여 초전도체화를 시험하였으며 또한  $TlBa_2CaCu_2O_7$ ,  $PbSr_2(Y,Ca)Cu_2O_7$ 의 Tl 및 Pb 사이트의 약 절반을 Hg로 치환한 초전도체를 보고하였으나  $T_c$ 의 상승은 있었다.

그후 Schilling씨는 Hg-Ba-Ca-Cu-O계에서  $T_c=134K$ 를 보고하였다. 高分解能 전자현미경상에 의해서 시료중에 Hg-1201에  $CuO_2$ 층과 Ca층을 점차적으로 삽입하여 생성한 Hg-1212, Hg-1223, Hg-1234, ... 등을 확인하였으며 이 시점에서 새로운 호모로가스시리즈 Hg-12(n-1)n의 존재가 거의 확실하게 되었다. n=1~3의 물질에 대한 결정구조를 그림 1에 나타내었다. 특징으로는 Hg 원자층에 산소는 거의 존재하지 않았으며 Hg는 상하 2개의  $CuO_5$  피라미드 정점에 산소로 配位되었다.

현재 보고되어 있는 주요 합성방법에는 前驅體法과 直接法의 2가지 종류가 있다. 전구체법은 Ba, Ca, Cu를 포함한 탄산염, 초산염 및 산화물을 등을 미리 공기중이나 산소중에서 燒成한 후 (Ba, Ca, Cu)의 산화물을 합성하고 여기에 HgO를 첨가하여 혼합한 것이다.



(a)  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg-1201) (b)  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Hg-1212) (c)  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg-1223)

<그림 1> Hg계 초전도 등산화물의 결정구조 모델

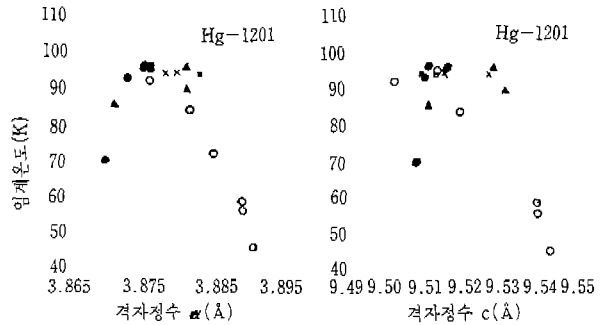
직접법은 BaO, CaO, CuO, HgO 등을 처음부터 한번에 혼합하는 것으로서 어느 방법이나 성형된 시료는 진공중 석영관에 봉입한 후 전기로에서 소성한 것이다.

소성온도는 원료, 조성에 따라서 다르며 전자는 750~850°C에서 5~10시간, 후자는 650~750°C에서 1~2시간이 적당하다고 보고되어 있다.

한편 Hg-12(n-1)n에 있어서 먼저 n=1과 2의 물질이 單一相試料로서 합성되었으나 n=3에 있어서는 물질의 單一相化가 곤란하였다. 그림 1(a)에서 Hg-1201의  $T_c(\text{mag})$ 의 최고치는 96K로서 유사구조를 갖는 Tl-2201의  $T_c=90\text{K}$ 를 상회하고 있다.

또한 소성후의 어닐(Annealing) 조건(특히 분위기 가스)에 의해서  $T_c$ 가 변화한다고 보고되었으며 Wagner씨에 의하면 산소기류중 어닐에 의해서  $T_c$ 가 상승하였고 아르곤氣流 중의 어닐로서 저하되었다고 하였다. 그림 2는 학자들로부터 보고되어 있는  $T_c$ 와 격자정수의 관계를 플롯한 것으로서 비교적 스무스한 Bell형의 상관관계를 나타내고 있다.

중성자선回折에 의한 구조해석의 결과에 의하면 Hg층에 약간의 과잉산소가 존재하였고 Cu에 의한 Hg사이드의 부분치환도 확인되었다.  $\text{CuO}_2$ 면에서의 홀공급기구에 대해서는 아직 명확한 해석은 없으



× Putilin *et al.* ○ Wagner *et al.*  
 □ Chmaissem *et al.* ▲ Itoh *et al.*  
 ■ Paranthaman *et al.* ● Adachi *et al.*

<그림 2> Hg-1201상의  $T_c$ 와 격자정수의 관계

나 과잉산소,  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^{1+}$ 의 셀프도프 및  $\text{Hg}^{2+}$ 의  $\text{Cu}^{1+}$ 에 의한 부분치환도 고려되고 있다.

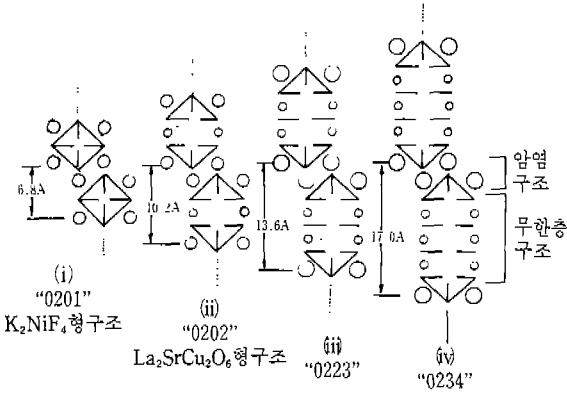
## 1.2 새로운 호모로가스시리즈 $\text{O}_{2(n-1)}$

1992년말까지는 100K를 초과한 높은  $T_c$ 를 갖는 고온초전도체로서 Tl, Bi를 포함한 초전도체군이 알려졌다. 이것은 Tl-O, Bi-O의 원자층을 포함한 Charge Reservoir 블록과 무한층구조블록과의 상호호환층구조를 이루고 있다.

후자의 블록에는 1, 2매 또는 3매 이상의  $\text{CuO}_2$  면을 갖는 물질군(호모로가스시리즈)이 존재하는데 특히 3 또는 4급의 높은  $T_c$ 를 나타내었다. Tl, Bi를 포함하지 않는 組成系에서는 Charge Reservoir 블록과 무한층구조블록으로 구성되어 있는 동일한 호모로가스시리즈는 존재하지 않았다.

그러나 1988년초에 Tl, Bi계 초전도체의 발견 이래 다수의 연구자들에 의하여 탐색한 결과 1993년에는 알칼리土類-Cu-O계에서 새로운 호모로가스시리즈의 초전도체를 발견하게 되었다.

그림 3은 새로운 호모로가스시리즈의 결정구조로서 이것은 岩塩구조부분과 無限層구조부분이 積重된 결정구조를 형성하고 있다. 마치 Tl-, Bi-계



〈그림 3〉 새로운 호모로가스시리즈 “ $O_{2(n-1)n}$ ”의 결정구조  
 (암염구조부분과 무한층구조부분이 중첩된 결정구조를 하고 있다.  $CuO_2$  피라밋 정점의 산소는 4% 정도 결손되어 있다.)

초전도체에서 Tl-O, Bi-O의 원자층을 제외한 결정구조에 상당한다. Tl-O, Bi-O의 원자수를 m, 무한층 구조부분에 있는  $CuO_2$ 면의 개수를 n으로 한  $Bi-m_{2(n-1)n}$ ,  $Tl-m_{2(n-1)n}$ , ... 등의 표기가 일반화되어 있으나 이 새로운 호모로가스시리즈는  $O_{2(n-1)n}$ 으로 표시하고 있다.

稀土類원소를 포함한 조성계에 있어서 n=1 및 2의 물질은 각각  $K_2NiF_4$ 형,  $La_2SrCu_2O_6$ 형으로서 이미 알려져 있으며 각각 초전도체화 되어 있다. 그러나  $O_{2(n-1)n}$  시리즈의 발견은 희토류원소를 포함하지 않는 계에서도 n=1과 2의 초전도체가 존재하였으며 또한 n=3, 4, ...의 초전도체도 존재한다는 것이 밝혀졌다.

또한 n=1의 물질에 대해서는 산소량이 다른 2상이 존재하며  $Sr_2CuO_{6-x}$ 의 표기에서  $\delta \sim 0.1$ 과 0.2일때 각각 70K와 80K의  $T_c$ 를 나타내었다. 양쪽 모두 a-b면내에 주기구조가 확인되었으며 전자는  $4\sqrt{2} a \times 4\sqrt{2} a$ , 후자는  $5/\sqrt{2} a \times 5/\sqrt{2} a$ 의 超構造였다. n=2~4의 물질로서 높은  $T_c$ 가 기대되었으나 아직 양질의 시료를 얻을 수 없었고 각각의 물질에 대해서 최고의  $T_c$ 가 확인되지 않았다. 현재 n=2, 3의 물질에서 약 100K의  $T_c$ 가 측정되었다. 앞으로 상세한 연구가 진행될 것이다.

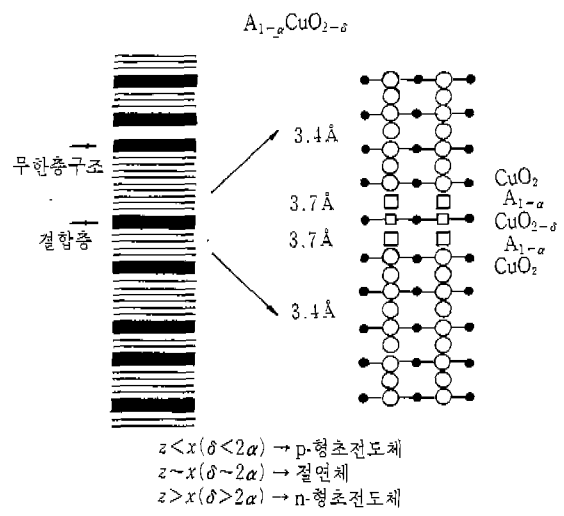
### 1.3 고압합성

無限層구조를 기본으로 한 P형 초전도체( $Sr_{0.7}Ca_{0.3}O_{0.9}CuO_y$ )가 보고된지 1년반의 세월이 지났다. 조성이나 구조가 단순하고  $T_c$ 가 높아서 많은 연구자들이 흥미를 갖고 실제로 연구를 진행하고 있으나 데이터의 축적이 일반적으로 확립되어 있지 않은 형편이다.

현재 투과형 전자현미경의 관찰과 함께 무한층 구조중에 랜덤하게 삽입된 積層缺陷이 캐리어의 공급원이 되고 있다는 구체적인 모델이 제안되었다(그림 4 참조).

이 모델에 의하면 알칼리土類(A)층과  $CuO_2$ 면에 각각 양이온의 결손과 산소가 결손된 결합층- $A_{1-x}-CuO_{2-x}-A_{1-x}$ 가 무한층구조중에 랜덤하게 삽입된 Charge Reservoir로서 기능을 다하고 있다.

$\delta < 2\alpha$ ,  $\delta = 2\alpha$ ,  $\delta > 2\alpha$ 일 때 각각 P형 초전도체, 절연체, n형 초전도체가 되며 특히 그림 4의 모델과 같은 P형 초전도체는 Charge Reservoir로서 기능을 발휘하는 결합층이 랜덤하게 삽입되는 점과 Cu가 5 또는 6의 配位數를 갖도록 하는 頂點酸素가 없는 점에서 종래의 P형 초전도체와 크게



〈그림 4〉 무한층형 초전도체 캐리어 도입 모델

다르다.

그러나 제조된 시료의 X선회절 데이터로부터 얻은 평균구조와 초전도특성과의 상관 둔화가 있으므로 그림 4와 같은 모델을 그대로 이용한다는 것은 문제가 있을 것이다.

한편 무한층박막의 결정구조로부터 상세한 데이터가 보고되어 있다. 투과형 전자현미경관찰에 의하여  $Sr_2CuO_3$ 형의 면내결합이  $SrCuO_2$  박막중에서 발견되었으며 또한  $(Sr, Ca)RuO_3$  박막과의 적층을 행함으로써 膜 중의 스트레스를 완화하여 결함을 없앨 수 있다.

$(Sr, Nd)CuO_2$  박막은 케리어가 전자로서 초전도성을 나타내며  $(Ca, Li)CuO_2$  박막은 케리어가 正孔으로서 초전도성을 나타내지 않는다는 것이 보고되어 있으나 이들의 박막시료는 4축 X선회折法으로 구조해석을 한 바 거의 완벽한 무한층구조를 갖는다는 것이 확인되었다.

특히  $(Ca, Li)CuO_2$  박막에는 정점산소를 갖지 않는  $CuO_2$ 면에 홀(Holl) 도입이 된다는 것을 의미하며 a축 길이나 홀공급량이 기존의 P형 초전도체와 같다는 것은 P형 초전도의 발현에 대한 정점산소의 역할이 중요하다는 것을 말한다. 또한  $Sr_{1-x}CuO_2$  박막에는 새로운 저항이상이 그리고 1992년에는  $CO_3$ 기를 포함한 초전도체(C, Cu)-1201가 발견되었고 계속해서 (C, Cu)-1212, (C, Cu)-1221의 초전도체가 보고되었다.

#### 1.4 Bi계 초전도체에의 인터커레이션

Bi계 초전도체는 線材로서 가공하기 쉽다는 이점을 갖고 있으나 外部磁場의 印加방향에 따라서 자기특성의 異方性이 크다는 특징이 있어 실용화에는 문제가 있다.

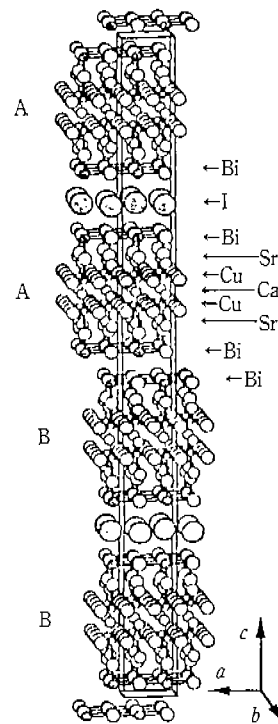
인터커레이션이란 層狀構造를 갖는 호스트재료의 층간에 게스트물질을 인터커렌트로서 삽입하는 방법으로 최근 Bi계 초전도체에 대해서 시작한 것이다. 인터커레이션은 물질의 구조적, 물성적 異

方性에 직접 관여하는 반응으로서 Bi계 초전도체의 자기적 이방성이 크게 개선될 것으로 전망하고 있다.

Bi계 초전도체는 결정구조중에 2매의 Bi-O층을 갖고 있으나 Bi-O층간의 거리는 약 3.5Å이며 그라파이트의 층간거리는 3.35Å에 가깝다.

또한 Bi-O층간에는 그라파이트와 똑같이 Van der waals의 힘이 작용한다고 생각되며 이와 같은 유사성으로부터 그라파이트층간과 동일하게 Bi-O층간에도 沃素, 臭素, 리튬 등의 그라파이트 인터커렌트種이나 벤젠 또는 금속프타로시아난을 원료로 한 유기화합물을 인터커렌트시킨다고 생각되고 있다.

이중에서 요소에 대해서는 Bi-O층간에 인터커렌트시킨 결과 Bi계 초전도체의 구조를 투과형 전자현미경으로 관찰한 바 변화가 있음을 알았다(그림 5 참조). 그림 5에서 A-B간에는 a-b축 방향



<그림 5> 인터커레이션에 의한 Bi-2212 구조의 변화

으로 반유닛 정도로 인터커렌트전의 구조를 나타내고 있다. 이것으로서 인터커렌트에 의한 치우침이 없어지고 A-A사이와 B-B간과 같은 에피택셜 구조로 변화되고 있다.

물성적으로는 C축 방향의 반도체적인 전기전도성이 인터커레이션에 의해서 급속적으로 변화된 것으로서 이 실험은 Bi-2212 단결정에 대해서 행한 것이다.

이외에 a-b면 방향의 전기전도체에는 변화가 없었는데 이와 같이 C축 방향의 도전성 개선에는 Bi-O층을 통해서 沃素와 Bi계 초전도체와의 전하이동에 의한 것으로 생각되고 있다.

인터커레이션으로서 Cu-O<sub>2</sub>면간거리가 12.04Å에서 15.62Å으로 늘어났음에도 불구하고 도전성이 개선되고 있으므로 Bi-O층간에 沃素의 인터커렌트는 초전도전자를 Bi-O층간에 결합시킨 효과라고 생각되고 있다.

층간 주위에 있는 초전도전자의 결합은 磁束볼텍스의 거동에 영향을 주며 볼텍스가 3D에서, 2D로 변화하는 크로스오버의 온도 T<sub>c0</sub>는

$$\gamma^2(1-t_{c0})=2(\xi_{ab}(O)/S)^2$$

으로 주어진다. 단  $\gamma$ 는  $(\rho_c/\rho_{ab})^{1/2}$ 로서 정의되는 異方性 파라미터이고  $t_{c0}(=T_{c0}/T_c)$ 는 규격화된 크로스오버온도,  $\xi_{ab}$ 는 CuO<sub>2</sub>면상의 Ginzburg-Landau 코히런트길이, S는 가장 근접해 있는 Cu-O<sub>2</sub>의 면간거리이다.

인터커레이션에 의해서  $\gamma$ 와 S의 2개 파라미터가 변화됨과 동시에 크로스오버온도가 개선되었다. Bi-2212 단결정을 이용한 최근의 보고를 보면 요소에 의해서 T<sub>c</sub>근방의 전기적, 자기적 이방성이 저감되었음을 알 수 있다.

### 1.5 전기화학적 방법에 의한 초전도체화

종래부터 페로브스카이트형의 산화물 중에는 산화물자체를 전극으로 하고 알칼리수용액 중에서 전기분해하면 산화물 중에 산소를 도입할 수 있다

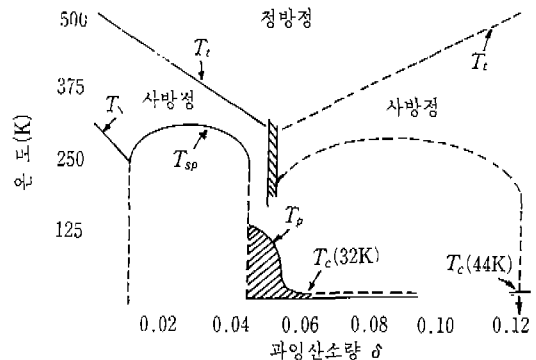
는 것이 알려져 있다.

Grenier씨는 이 전극산화법으로서 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>에 산소를 도입함으로써 초전도체화에 성공하였다. La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>는 反强磁性的 절연체로 고압하에서 산소를 넣릴할 때 과잉산소가 들어가 초전도체화하는 것을 알 수 있었다. 이 방법은 상온상압하에서 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>에 산소를 도입할 수 있다고 판명되었다.

그후 전극산화법에 대하여 많은 연구가 있었으며 최근에는 Grenier씨가 La<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>의  $\delta$ 량에 관한 상태를 작성하였다(그림 6참조). 그림 6에 의하면 초전도체상에는  $\delta=0.06$ 의 32K상과  $\delta=0.12$ 의 44K상의 2종류가 있음을 알 수 있다.

한편 Chou씨는 (La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>의 전극산화를 시험하였으나 오버도프의 시료에 대하여는 효과를 알지 못하였고 통전된 전기량과 도입된 홀량이 거의 일치하는 것을 발견하였다. 이것은 통전시간에 의해서 캐리어량이 제어될 수 있다는 것을 의미한다.

이외에 여러 연구가들은 중성자회절로서 과잉산소의 위치가 LaO<sub>3</sub>면간에 존재하며 또한 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>에 여러 종류의 전압을 인가함으로써 산소량이 변화하는 것을 알았다. 최근에 기화학법은 아니나 이와 비슷한 독특한 방법으로서 일본의 Takayama-Muromachi씨들이 强酸化劑의 KMnO<sub>4</sub>을



T<sub>1</sub>: 구조 상전이온도 T<sub>2</sub>: 벌 온도  
T<sub>sp</sub>: 스피노달분해온도 T<sub>c</sub>: 초전도 전이온도  
T<sub>p</sub>: 저항온도 곡선상에 나타나는 극대치의 온도

<그림 6> La<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>의  $\delta$ 량에 관한 상태도

사용하여  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 의 산화에 성공하였다고 한다. 이상에서 언급한 것들은 1993년의 연구성과를 중심으로 개설한 것으로서 앞으로 많은 고온초전도체에 관한 새로운 물질들이 연구개발될 것이다.

## 2. 전력·에너지분야에의 동산화물 초전도체의 응용

전력·에너지분야에 있어서 초전도 응용개발의 대부분은 超傳導線이라는 재료면에서 전개되고 있으나 초전도선은 초전도체와는 매우 다른 소재이다. 새로 발견된 고온초전도체가 기술전개를 도모하는 소재 즉 현재의 초전도선과 같은 재료로 되어있는가의 여부를 아는 것이 응용을 고려할 때의 선결문제가 된다.

동산화물 초전도체의 초전도 물질로서의 기본적인 요건은 임계온도, 임계자장 및 임계전류밀도가 우수해야 한다는 것은 이미 알려져 있으나 이들의 요건 이외에 가장 현실적인 요건은 실용성에 있다.

예를 들면 몇 가지의 응용초전도기술을 보면 초전도 코일에서 발생하는 높은 자장을 이용하는데 초전도 코일은 초전도선을 권선해서 만든다.

이와 같이 초전도선은 구조로서 그리고 기능으로서도 고도의 복합재료로 되어 있으며 그 구조나 용량, 초전도선으로서의 기능을 시스템에 알맞게 설계, 제조하고 경우에 따라서는 특성 향상을 위하여 R & D를 하여 사용하고 있다.

그런데 저온초전도와 고온초전도의 응용을 생각해 보면 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 고온초전도체인 동산화물 초전도체에는 초전도선이라는 것이 기술적으로 명확하지 않다. 따라서 동산화물 초전도체로서 전력응용을 고려하는 것은 저온초전도라고 하는 초전도선과 등가인 재료를 동산화물 초전도체로서 어떻게 만드는가가 문제인 것이다. 여기서는 응용개발연구의 현상을 전선과 성형체벌크에 대하여 기술하고자 한다.

## 2.1 전류리드

비스머스(Bismuth)계 동산화물 초전도체를 다결정체인 세라믹분말로서 棒狀 또는 圓管狀으로 燒結한 것으로서 그대로 전류를 흘려서 사용한다. 보통 고온측은 액체질소온도, 저온측은 30K 이하에 있는 초전도코일의 동작온도에 있게 된다. 초전도체에 존재하는 전기저항 제조와 산화물이 열전도도가 낮다는 것을 이용하여 양단에 전류를 끌어내기 위한 리드부분이 부착되어 있다.

현재 최고 3000A 정도의 전류까지 흘릴 수 있도록 개발이 진행되고 있으며 77K, 제조외부자계에 의한 임계전류밀도는  $3.6 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 가 보고되어 있다. 사용환경은 자기자장과 초전도코일로부터의 누설자장 중에 있으나 비스머스계에 있어서는 누설자장이 문제가 되고 있다.

비스머스계에서는 높은 전류밀도로서 큰 전류를 흘리기 위하여 燒結할 때 초전도체의 밀도를 떨어뜨릴 수 있는 한 높게 할 필요가 있으며 이외에 結晶의 配向性을 전류가 흐르는 방향으로 정렬시키는 것도 중요하다.

이를 위하여 燒結時에는 配向反應에 따라서 2212相을 사용한다. 또한 배향부분의 분량을 증가시키기 위하여 圓管狀으로 하여 리드의 내측에도 배향면을 갖도록 하고 있다.

고온초전도체의 리드를 실증하는 것으로서 헬륨레스 소형 고자장초전도 자석이 있으며 새로 개발된 GM냉동기와의 조합으로서 직경 18cm의 상온 공간에 6T(Tesla)의 높은 자장을 발생시키고 있다.

현재로서 銅리드는 3배의 높은 크라이오스탯이 필요한데 고자장을 이용하기 위하여 초전도의 지식이나 액체헬륨취급에 주의할 필요는 없다. 즉 스위치를 넣으면 되는 범용 고자장 발생장치인 것이다.

그런데 산화물리드의 과제는 앞에서도 설명한 것처럼 자기특성에 있다. 수T의 초전도코일과 중

합하면 T급의 누설자장이 가하게 되며 특히 고온측에는 자장의 영향을 크게 받아서 전류가 크게 저하된다.

리드용도로써 임계전류밀도는 중요한 요건은 아니므로 고온측으로부터 저온측으로의 열침입이 허용되는 범위에서 리드의 단면을 길게 그리고 크게 하면 되나 실제로는 간단한 자기실드를 사용하고 있으며 여기서도 동산화물 초전도 소결체가 이용되고 있다.

다음의 문제는 전류도입부의 접속저항이다. 현재  $10^{-9}\Omega$ 의 접촉저항이 실현되고 있으나 어느 것이나 산화물과 금속의 접속이며 장기간에 걸친 안정성과 신뢰성의 확인은 이들의 과제도 되어 있다.

또한 저온부와 고온부를 연결하는 구조체로서 산화물의 기계적 강도도 장치설계상 중요한 요건이 되고 있으며 온도구배에 있어서 기계적 강도와 내열충격성 등의 데이터 정비가 필요하다.

## 2.2 송전케이블

초전도송전도 초전도의 응용으로서 연구되어온 것이다. 특징은 전력회사와 전선메이커가 제휴하여 진행하고 있는데 예를 들면 미국전력중앙연구소(EPRI)와 ASC사는 수년후 3상 345kV, 100m의 본격적인 실증시험까지 마칠 계획을 하고 있다. 현재 일본의 東電과 住友電工 및 古河電工에서는 공동연구개발로서 길이 5m의 2000A를 넘는 송전케이블의 제작에 성공하였다고 한다.

초전도기술의 문제점은 작은 단면도체를 사용하지 않으면 전류밀도를 높일 수 없다는 것이다. 그러나 임계전류밀도를 높게 유지하고 케이블의 굵곡저항으로 인한 통전능력을 향상시키기 위하여 단일의 大斷面 銅酸化物 超傳導體를 사용할 필요는 없다는 것이다. 최근에는 단위 테이프도체 중에서 동산화물 초전도체를 다심상으로 분산한 테이프도 개발되어 있다.

한편 산화물리드가 상전도전이를 일으키는 것을

이용해서 전력송배전계통에 고장시 단결대전류가 흐르는 것을 자동적으로 제한하는 소자를 개발하고 있다. 예를 들면 금속계초전도선을 이용한 한류기는 6.6kV/2.0KA급 계통에서 한류동작에 관한 본격적인 조사연구를 행하고 있다.

## 2.3 초전도 코일용 요소재료로서의 초전도선

송전케이블의 소재로 되어있는 것은 2223상의 비스머스계 동산화물 초전도체 코어를 갖는 은시스테이프라든가 또는 2212상비스머스계 동산화물 초전도체의 은베이스원막테이프를 들 수 있다.

어느 도체도 공업재료로서의 초전도체 이상의 것 즉 동산화물 초전도체에 있어서 초전도성과 전자현상을 연구하는 중요한 물성연구용 시료가 되고 있다.

또한 비스머스계 등 이방성이 강한 동산화물 초전도체의 층상구조와 수송전류, 큰 수송전류를 설명하는 브레이크 윌모델과 램포인트모델에 대한 타당성 검토, 피닝센터와 渦糸의 관계, 비가역성 라인과 그 이동 등 층상동산화물 초전도체의 전자특성에 관하여 기초가 되는 물성연구에 큰 역할을 하고 있다.

이와 같은 물리적인 성질 중에서도 임계전류밀도와 자기특성은 층상결정구조를 갖는 동산화물 초전도체의 공업제품으로서 종합적인 질을 나타내는 중요한 파라미터가 되고 있다.

그런데 수센티 길이의 시료에 순간적으로 처리를 함으로써 임계전류밀도의 기록이 코일이나 케이블에 필요한 도체성능을 발휘한다고 생각하는 것은 큰 잘못이며 단편적인 물리시료에서는 외부자장 제로의 임계전류밀도 역할이 크게 과장되고 있다.

한편 短尺試料와 長尺試料의 성능이 다른 것은 단척에서는 임계전류밀도라고 하는 기초적인 초전도성의 향상에 집중된 시료조제가 행하여지는데

반하여 장치의 초전도선에서는 최적화를 위한 조제기술이 다르기 때문이다.

## 2.4 異方性, 밀도, 코어 사이즈리미트

최초로 발견된 액체질소온도급 동산화물 초전도체인 123상 이트륨계 산화물은 다결정체의 弱結合이 지배적이며 粒界를 橫切해서 전류를 흘려야만 초전도선과 같이 사용할 수 있다고 생각하였다. 粒界와 결정의 이방성에 대해서 선구적 연구를 계속 발표한 IBM의 마로지모프 박사에 이어 바쿰슈멜츠사에서는 은시스, 2223상 비스머스계로서 결정이방성을 제어함으로써 높은 수송전류가 가능하다는 것을 보고하였다.

그 후 2223상 비스머스계에 있어서 은시스시료 선재에 의한 임계전류밀도의 향상연구는 일본의 住友電工 그룹에서 강력히 추진하고 있다. 이 경우 일축 프레스에 의한 결정축의 정렬과 최적열처리에 의한 온의 촉매작용이 적극적으로 이용되었다.

프레스에 의한 조제시료에서 얻은 최고임계전류밀도는  $66,000\text{A}/\text{cm}^2$  (77K, OT)였는데 이와 같은 성적은 2223상의 비스머스계 결정의 밀도가 理論充損密度근방에서 충분히 압축되어야 하고 압축과 더불어 최적열처리조건을 설정함으로써 산화물의 층상결정이 테이프면에 따라서 배열되어야 한다는 것이다.

이것은 공업적인 장치의 초전도선개발에 있어서 초전도선이 테이프라고 하는 형상으로 제한된다고 하는 것 이외에도 많은 중요한 과제가 있다는 것을 의미한다. 먼저 시료조제법으로서 프레스를 이용하는데 이 방법은 장치의 도체제조에는 적합하지 않다. 최근에는 물을 이용하여 동일한 효과를 내는 기술개발이 진행되고 있다.

물을 사용해서 조제한 단축시료에는 파상형태가 없으며 최종적으로 프레스 시료와 같은 균일한 두께의 롤 시료도 제조되고 있다. 그러나 롤시료에 있어서의 임계전류밀도는 프레스시료에 미치지 못

한다는 보고가 있다.

현재 보고되어 있는 고임계전류밀도는 산화물코어를 얇게 함으로써 달성하고 있는데 이때의 극한적 두께는  $1\mu\text{m}$  정도로서 박막단결정에 상당한다. 또한 임계전류밀도도 박막단결정에서 얻을 수 있는  $100\text{만A}/\text{cm}^2$  정도라고 보고되어 있다. 이것을 임계전류밀도에 관한 코어사이즈리미트(CSL)라고 부른다.

CSL은 은테이프에 2212상 비스머스계 동산화물 초전도체를 도포해서 제조한 후막시료에도 존재한다는 보고가 있다. 한편 은테이프사에서의 2212상은 열처리에 의해서 표면과 은테이프 경계로부터 층상결정을 형성하고 있으나 어느 두께 이상에서는 랜덤한 방향을 향해서 결정이 형성된다는 것이다.

응용초전도는 초전도코일을 만드는 고자장에서 성립하는 기술인 이상 古典전자기학의 법칙에 지배되며 초전도 재료를 사용하여도 자장은 자장인 것이다. 그러므로 强磁場을 만들면서 大起磁力(암페어·턴)의 코일을 준비하여야 한다.

간단히 표현하면 고자장을 발생하는 코일을 만들때 대전류를 흘리고 코일프레임에 多數回捲을 할 수 있도록 충분히 긴 초전도선을 제조하지 않으면 안된다.

초전도 코일의 예로서 6T의 헬륨레스 소형 고자장 마그넷(일본 東芝研究開發센터)에는 128A의 전류를 흘리는 니오브티탄합금선 10km를 13,000회 권선하였으며 현재 실용화되어 있는 유일한 초전도 코일제품인 MRI(Magnet Resonance Imaging)에는 0.5T의 균일 직류자장을 만드는데 150A를 흘리는 니오브티탄합금선을 직경 약 1m의 코일포머에 약 1,600회 권선되어 있다. 초전도선의 전장은 약 5km이다.

고온초전도체에도 코일은 필요한데 적은 수이지만 모터나 磁歪變壓센서 등의 특수용도에도 사용 되는 것이 있다.

고자장발생코일이 보아(Bohr) 직경 1.5cm에서



거의 1.5T(4.2K, OT)의 자장을 발생한 것은 3년전의 일이며 2223상의 비스머스계 은시스템에서 IT를 넘는 자장이 발생할 수 있다는 것이 최초로 실증되었다.

그후 20~30K에서도 동일한 레벨의 자장을 발생시킬 수 있다는 것이 확인되었으며 최근에는 액체헬륨온도에서 2.6T의 자장을 발생하였다는 보고가 있다. 또한 기자력도 150KA·턴(발생자장 약 0.68T, 20K)으로서 전술한 것보다 2배 정도 강하게 제작된 것이다.

한편 액체질소온도에서 빈약한 임계전류밀도의 자기특성을 개선하기 위한 대책으로 중성자선이나 이온빔의 조사로서 결정내에서 제어되는 형태의 피닝센터를 도입하여 시험한 바 큰 효과를 얻었다고 한다.

지금까지는 주로 도체개발이었으나 실용상 액체질소온도에서 사용할 수 있도록 충분한 전류가 흐르지 않는 것이 문제가 되고 있다.

또한 테이프형상인 것은 현재 테이프도체의 전류에 적합한 정도의 소형 코일을 권선한 것으로서 판케익구조가 무리없다고 하기에는 아직 미흡하다.

앞에서 언급한 바와 같이 CSL(Core Size Limit)을 극복해서 대형도체를 어떻게 실현할까 하는 것도 과제로 되어 있다. 현재 임계전류밀도를 높게 유지하면서 단심의 테이프를 사용하는 것이 최상이나 코어를 만들 때 최고의 임계전류밀도를 갖는 코어가 필요한지의 여부를 검토하는 것도 연구대상이 되고 있다.

### 3. 비선형 전력응용

비스머스계 동산화물 초전도체가 아직 자태를 나타내지 않았던 1987년도에 있어서 초전도파이버의 최성기에 제안된 것으로 각종 이트륨계 소결체 코일의 시작이 보고된 바 있다. 즉 엔지니어링 세라믹스의 스프링이 제작되었는데 이트륨계의 임계

저항 때문에 의미있는 전류는 흐르지 못하였다.

그런데 이트륨계 123상이 되면 粒内電流와 피닝 효과를 증시해서 조제된 QMG(Quench Melt Growth)법과 MPMG(Melt Processed Melt Growth)법의 시료에 대해서는 새로운 응용기술이 개발되고 있다.

보통 열처리과정에서 析出物이 강력한 피닝센터가 되도록 석출물 분포와 석출물 사이즈를 제어하는 프로세스가 파악되고 있다. 원리로는 시료가 피닝센터를 갖는 강한 자장을 오랜기간 트래핑할 수 있다는 것이다. 현재 7T 근방의 자장을 트래핑할 수 있는데 이것을 이용하면 일정한 간격을 유지하면서 큰 반발력으로서 비접촉지지의 기구를 실현할 수 있다. 즉 자기베어링, 프라이호일에너지저장시스템 및 비접촉반송시스템이 시작되고 있다.

이와 같은 자기, 기계계에서는 트랩된 자장의 크립에 의해서 지지력의 경시변화와 부하에 대한 支持高 또는 지지반발력의 히스테리시스가 문제가 되고 있다. 우라늄화합물을 분산시켜서 壞變을 일으키고 이들에 의한 단합이 자장의 트래핑에 유효하다는 것도 확인되었다.

오히려 동산화물 초전도체에도 교류손실에 대한 검토가 행해지고 있으며 은시스템에서 발생하는 過電流를 피해서 벌크의 비스머스계가 대상이 되고 있다.

여기서도 표면에 비스머스계 산화물 초전도체가 노출되어 있는 厚膜테이프의 고주파 코일을 저자장 MRI에 사용하여 S/N비의 개선에 성공한 예가 보고되었다. 지금까지 1절에서는 최근 고온초전도체에 대한 물질의 연구개발동향을 1993년의 성과를 중심으로 그리고 2절에서는 동산화물 초전도체의 전력과 에너지분야에의 응용예를 신기능개발과 요소재료면에서 간략하게 설명하였다.

앞으로 물질개발연구는 보다 높은 고임계치를 갖는 물질의 탐색과 물질설계수법의 개발로 착실하게 진행될 것으로 기대된다.