

## Properties of Ceramic Superconductor by Chemical Solution Method

이 상 헌<sup>†</sup>  
(Sang-Heon Lee)

**Abstract** - As a kind of high Tc superconductor application technique, a study on the development of energy storage device system using BiPbSrCaCuO superconductor was performed. Chemical melt process was developed to fabricate the high magnetization superconductor which is needed to develop the energy saving system and the effect of various process variable on the superconducting properties of the specimens were tested and analyzed. Magnetochemical interactions between superconductor and permanent magnet was also experimented.

**Key Words** : HTSC Materials, Superconductor

## 1. 서 론

고온 초전도체는 발전 이래 전기에너지의 발전, 저장 및 수송등 여러 전력 계통 분야에 응용될 것으로 기대되어 많은 연구가 이루어지고 있다. 획기적인 에너지 혁명으로 평가받는 고온 초전도 선재 개발이 부분적이거나 성공적으로 개발되고 있으며, 보다 나은 응용 기술이 요구되고 있다. 선재는 전기저장, 송전선 및 초전도 자석등에 응용하는 연구가 진행되고 있는데, 선재화 하는 방법으로는 크게 고상법, 액상법 및 기상법이 있다. 그러나 이와 같은 방법으로 제조 되는 선재들은 임계전류밀도 해결이 선재로의 응용에 우선적이다. 이에 C축의 입자배열을 비교적 쉽게 할 수 있는 BiSrCaCuO 초전도체 연구가 활발히 진행되고 있다. [1-5]. 이런 산화물계 초전도체의 낮은 임계전류 밀도 특성은 결정립간의 약한 결합성 (weak link), 초전도상의 불균일성, 약한 접합성 및 사방정-단사정(orthorombic-to-tetragonal)상전이시 발생하는 미세 균열과 결정립내의 전자이동의 이방성에 기인하는 것으로 판명되고 있다. 따라서 이 재료의 임계전류밀도를 증가시키기 위해서는 이 재료의 미세구조를 이러한 약점을 극복할 수 있는 형태로 개선 하는 것이 필요하다고 생각되고 있으며, 가능성 있는 연구결과들이 여러 가지 제시 되고 있다. 고성능 고온 초전도체의 수요는 전력 환경 기기의 수요와도 밀접한 관계가 있다. 초전도 벌크를 이용한 초전도 플라이휠 에너지 저장장치는 정부의 대체에너지 개발에 대한 적극적인 지원과 대체에너지의 개발 촉진 의지로 태양광과 풍력발전의 보급 확대가 가속화 될 것으로 예상되어 에너지 저장장치의 필요성이 더욱 부각될 것으로 예상되고 있다. 이와 같이 고온

초전도체의 합성기술은 전력기기, 전기설비, 에너지 저장 및 전력계통 전반에 걸친 다양한 응용 가능성을 가지고 있으며, 국내산업의 취약분야인 의료기기 및 생명공학 분야에도 접목이 가능한 국가적 기초 기반기술로서, 향후 정책적이며, 체계적이고 집중적인 연구지원이 필요한 미래의 전기 에너지 및 생명 관련 개발의 핵심 기술이다. 본 연구에서는 합성한 초전도체에 중간 프레스 가공을 하여 초전도 시료의 임계온도 상승효과에 관한 연구를 수행 하였다.

## 2. 실험 방법

Bi<sub>0.7</sub>Sr<sub>1</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>1.8</sub>O의 조성을 갖는 고온 초전도체를 합성하였다. 출발원료로는 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O의 특급시약을 사용하였으며, 시트르산 수화물(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, 특급시약, 함량 61%) 및 에틸렌글리콜((CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, 특급시약, 순도 99.5%)을 첨가하였다. 혼합용액을 hot plate에 넣고 약 90℃의 온도에서 2~3 시간 가열 각반 하여 원료분말을 합성 하였다. 혼합분말을 150MPa의 압력으로 직경 10mm 두께 1.5mm의 펠렛으로 성형하였다. 성형된 펠렛을 공기중에서 845℃ 80시간 열처리 하였다. Rigaku사의 x-ray diffraction을 사용하였고, 초전도체의 온도에 따른 저항을 측정하기 위하여 측정부분에 실리콘 다이오드 온도센서를 설치하여 온도변화와 저항과의 관계를 AC 4단자법을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 전류 및 전압 단자는 접촉저항을 줄이기 위하여 Cu을 전극 재료로 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

초전도체의 펠렛 성형공정도중에 중간 프레스 가공을 하여 임계온도의 상승효과를 기하고자 하였다. 펠렛 성형 초기의 프레스 압력에 변화를 주어 초전도 임계전류밀도 및

<sup>†</sup> 교신저자, 정회원 : 선문대학교 공대 전자공학과 부교수·공박  
E-mail: shlee@sunmoon.ac.kr

접수일자 : 2009년 11월 9일

최종완료 : 2009년 11월 10일

임계온도를 측정하였다. 최적의 임계전류밀도 및 임계 온도를 나타내는 프레스의 압력을 측정한 결과 초기 성형 시에 프레스 압력을 높이면 펠렛의 밀도 값이 향상되며, 펠렛 소결시 high Tc phase를 효과적으로 형성 할 수 있어 Tc가 상승하게 된다. 초전도 조직도 치밀하게 형성되어 임계전류밀도 Jc의 값이 향상 된다.

성형 압력이 더욱 상승하여 펠렛의 치밀도가 일정한 값에 근접하면 Tc 및 Jc 모두 포화값에 도달하게 되는데, 펠렛의 초기 성형 압력을 높이면 잔류 응력 등의 영향으로 초전도 특성 Jc, Tc가 열화 하는 경향이 있다.

펠렛 성형 중간과정도중 가압하는 프레스의 횟수와 임계전류밀도 Jc와의 상관관계를 측정하였다. 성형온도는 845℃로 하였으며, 20시간 열처리 하였으며, 프레스압력은 5ton/cm<sup>2</sup>으로 하였다.

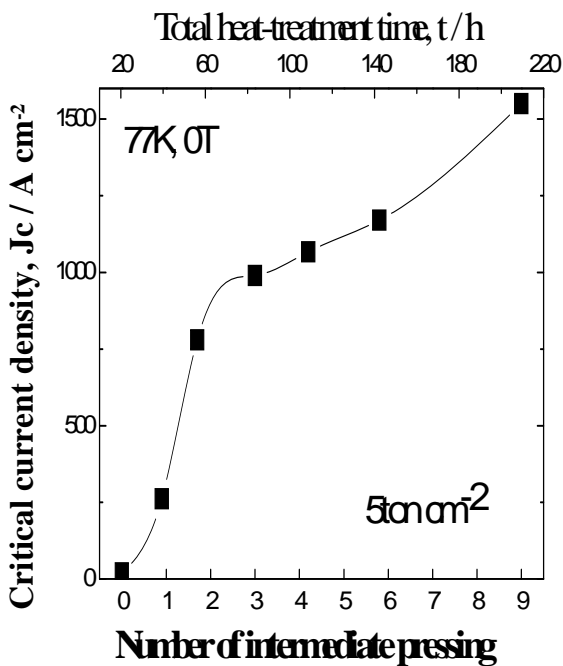


그림 1 초전도임계전류의 프레스횟수 의존성  
Fig. 1 Dependence of the critical current density on the intermediate pressing time.

Fig.1에는 프레스 횟수와 초전도 임계전류밀도 Jc와의 관계를 나타낸다. 프레스 횟수에 따라 Jc값이 올라가는 경향이 있다. 그림에서 860℃에서 20시간 소결을 하고 중간 프레스 가공을 한 초전도 시료의 임계전류 Jc의 값은 소결시간의 증가함에 따라 증가 하였다. 120시간의 소결로 400 A/cm<sup>2</sup>의 임계전류 밀도 값을 나타냈다. 임계전류 밀도를 향상시키기 위하여는 중간 프레스 공종 및 소결시간이 중요한 요소로 생각된다. 특히 중간 프레스공정은 열처리 시간의 단축효과를 가져오며, Jc를 향상 시키는 중요한 요인으로 판단 된다.

Fig2에는 중간프레스를 가한 횟수에 대한 초전도 시료의 밀도 값을 측정한 결과를 나타낸다. 프레스 횟수가 증가함에 따라 초전도 시료의 밀도가 치밀하게 되는 경향을 나타낸다.

프레스의 횟수가 3회 이상이 되면 초전도 시료의 밀도 값은 완만하게 증가하는 경향이 관측된다. 이 결과는 Fig.2의

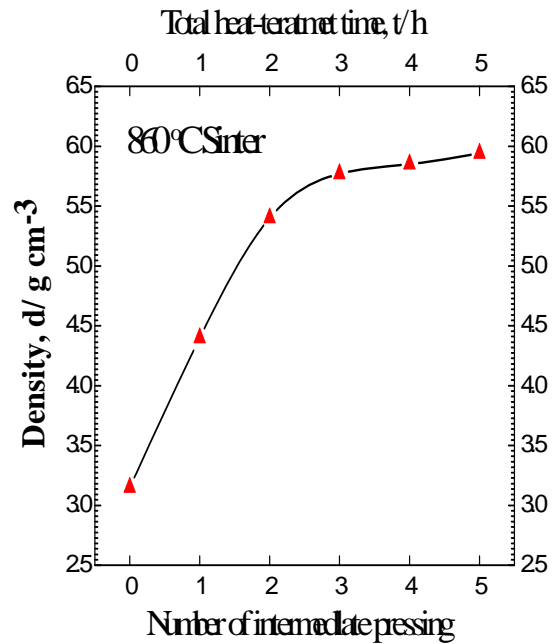


그림 2 중간 프레스를 가한 Bi계 초전도체의 밀도에 대한 프레스 횟수 의존성  
Fig. 2 Dependence of the intermediate pressing on the density of the BiSrCaCuO superconductor.

결과와 유사한 결과로서 중간 프레스의 횟수와 임계전류 밀도의 변화 관계가 동일한 경향을 나타낸다.

BiSrCaCuO계 초전도체는 과도한 상변화로 인하여 소결체가 팽창한다. 이러한 소결체의 팽창은 초전도 결정의 vacancy를 증가시키며, 초전도간의 입계구조를 약화시키는 결과를 가져와 임계 전류밀도 Jc가 감소하게 된다.

초전도 펠렛은 성형process 도중에서 중간 프레스 공정을 거치면서 초전도 시료의 치밀도는 향상되며 결정간의 vacancy등이 감소하게 되어, 초전도 입계는 크게 개선된다. 따라서 초전도 입자 간을 흐르는 전류밀도 Jc는 급격히 증가하게 되는 것으로 판단된다. 중간 프레스 횟수가 3회 이상이 되면 초전도 시료의 치밀도는 극한에 이르게 되며 결과치가 포화하게 되어 임계 전류밀도값은 완만하게 증가하고 있는 것으로 고찰된다.

#### 4. 결 론

화학process는 목적으로 하고자하는 다성분계의 초전도 시료제작에는 적합한 프로세스이며 기존 분말 야금법에서 사용되고 있는 원료분말을 여과 없이 사용 할 수 있는 특징이 있다. 배합한 시료성분이 전구체를 거쳐 그대로 최종 생성물의 조성이 되므로 조성의 제어가 간단하게 유지된다. BiSrCaCuO계 초전도체는 고 Tc phase가 생성되는 과정에

서 과도한 상변화로 인하여 초전도 소결체가 팽창하며, vacancy등이 과도하게 생성되며 결정성장도 랜덤하게 성장하는 결정구조를 나타낸다. 중간 프레스공정에 의하여 초전도 시료의 전류밀도 값이 향상되는 원인으로는 중간프레스공정에 의하여 초전도 시료는 프레스의 하중이 가해지는 축과 같은 방향으로 압축되어 초전도 조직이 치밀하게 되는 것으로 판단된다. 초전도 조직이 치밀하게 되어 고 Tc phase의 생성이 촉진된다. 따라서 초전도 시료의 Tc는 향상되는 것으로 판단된다.

**감사의 글**

This work was carried out with help of National Research Lab.(NRL) program of Korea Science and Engineering Foundation and Ministry of Science and Technology, Korean government(Grant number M1060000024806J000024810).

**참 고 문 헌**

[1] Xuefeng Sun, Wenbin Wu, Liangbin Wang, Guien Zhou, "Superconductivity and structure of BiSrCaCuO Single crystals with various oxygen content", Physica C, vol.282-287, pp.839-840,1997

[2] Michiharu Ichikawa, Masayuki Okazaki, " A Magnetic Sheilding Type Superconducting Fault Current Limiter using Bi2212 Thick film Cylinder", IEEE Trans. Supercon., Vol.5, pp.1067-1070, 1995.

[3] S. Elschner, F. Breuer, M. Noe, A. Wolf, J. Book, "Qualification of MCP BSCCO 2212 bilk material for use in resistive current limiters", Physica C, 372-376, pp.1668-1672, 2002.

[4] E. Cecchetti, P. J. Ferreira, J. B. Bander Sande, "The influence of elevated magnetic fields on the texture formation of melf-processed Bi-2212", Physica C, Vol.336, pp.192-198, 2000.

[5] J. bock, H. Bestgen, S. Elschner, and E. Preisler, "Large Shaped Parts of Melt Cast BSCCO for Applications in Electrical Engineering", IEEE Trans. Appl. Supercon., Vol.3 pp.1659-1662, 2003.

**저 자 소 개**



**이 상 헌 (李尙憲)**

1989년 일본 TOKAI 대 전자공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전자공학과졸업(공학). 현재 선문대 전자공학과 교수.  
Tel : 041-530-2357  
E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr