

## A Study on the Superconducting properties of Bi system bulk

이 상 현\*  
(Sang-Heon Lee)

**Abstract** - The effects of Au addition on the structure and the superconducting properties of Bi system bulk have been investigated. Au exists in the metallic form in above materials. It does not affect the formation and structure of the BiSrCaCuO(2223) phase. The superconducting transition temperature  $T_c$  does not change for  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$  composite. However Au doping can make the grains smaller. Metallic Au can make gathers on the grains boundary and lead to the increment of critical transport current density. The current density of  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Au}_{0.5}\text{O}$  was  $1000\text{A}/\text{cm}^2$  at liquid nitrogen temperature.

**Key Words** : Au addition, Bi system bulk, metallic composite

### 1. 서 론

현대 산업이 발달함에 따라 전력에너지의 소비량은 전 에너지 소비량에 비해 그 비율이 점점 더 심해질 것으로 알려져 있다. 이러한 미래의 상황을 대비하기 위해서는 국가적인 차원에서 가능한 저 손실, 고효율의 전력 에너지원의 개발이 절실히 요구되는 시점이다. 초전도 전력기술은 에너지 절약기술개발에 있어서 국가의 전 산업 및 공공복지에 미치는 기술개발 파급효과가 엄청난 고부가가치형, 복합 대형기술임이 분명하며, 향후 국가 전력에너지의 효율적 활용과 고품질의 전기 공급 시스템 구축에 있어서도 경쟁력 있는 핵심 기술로서 가일층의 도약이 요구되어있다.

액체질소의 비등점 이상에서 초전도 특성을 나타내는 고온 초전도체가 개발된 이래로 [1,2] 이들 재료를 응용하기 위하여 초전도 재료의 특성 향상에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 현재까지의 연구에서 임계전류밀도 및 자기적 특성을 향상 시키기 위하여 특수한 제조 공법을 응용한 process가 개발 되었다[3-5]. 이런 방법으로 제조된 bulk형 초전도체는 초전도 결정입계 내부에 자기 속박효과(flux pinning effect)에 의하여 자기 반발력이 크며, 초전도체에 영구자석이 고정되는 suspension effect를 보이며, 임계전류가 커서 무접촉 베어링, 전력저장 플라이휠 등의 여러분야에 응용할 것으로 Moon, Murakami등은 보고 하고 있다.

vortex pinning은 초전도 특성을 결정하는 중요한 parameter이며 pinning center와 초전도체의 열역학적인 상호 작용과 미세 구조에 의해서 영향을 받는다.

pinning center는 첨가제의 doping에 의해서 또는 방사선 조사에 의해서 만들어지며 본 연구팀의 현재까지의 연구 결과에 의하면 첨가제의 양과 분포 상태에 따라서 초전도 특성도 향상될 수도 있고 적정상태에서 벗어나면 aggravation 될 수도 있다. 방사선 조사로는 Proton, electron, ion 및 neutron 등이 있는데 Proton, electron, 및 ion은 전하(charge)를 갖고 있으므로 초전도 상과의 상호 작용으로 pinning center가 균일하게 분포하지 않게 되어 초전도 특성의 열화를 초래할 가능성이 크다.

한편 neutron은 초전도체를 자유로이 이동할 수 있으므로 pinning center의 균일한 분포를 기대할 수 있으며 현재까지의 보고에 의하면 첨가제에 의한 임계전류밀도( $J_c$ )의 향상보다 10배 이상의 큰  $J_c$ 값을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 BiSrCaCuO 초전도체에 Au첨가에 의한 임계전류밀도( $J_c$ )의 향상에 관한 결과를 토대로 할 것이며 pinning center의 생성시킴으로 BiSrCaCuO 초전도체의 flux pinning의 최대한 증가를 시도한다.

### 2. 실험 방법

시편은 99.99% 순도의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  와  $\text{CuO}$  분말을 사용한 일반적인 고상반응법을 이용하여 제조하였다.

재료의 조성은 고온 초전도상을 생성 하기 용이한 것으로 알려진 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.84 : 0.34 : 1.91 : 2.03 : 3.06 을 선택하였다.

혼합된 분말은 알루미늄 도가니에 장입한후 공기중 810 °C에서 24시간 하소 하였다. 하소된 분말은 알루미늄 막자사발에서 분쇄한 후 2-5wt%의 Au분말을 첨가한후, 원판형 시편으로 제조 하였다.

이러한 시편들은 830°C-850°C에서 산소 분위기, 공기중,  $\text{O}_2/\text{Ar} = 1/13$ 의 분위기에서 20시간의 간격으로 최대 100시간까지 소결하였다.

\* 정 회 원 : 선문대학교 전자공학과 교수

E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

접수일자 : 2009년 11월 20일

최종완료 : 2009년 12월 1일

### 3. 결과 및 고찰

고온 초전도체의 실용화에 가장 근접한 분야로서 초전도 벌크의 선재화가 거론 되고 있다. 현재 고온 초전도체 선재의 가공 방법으로는 금속 파이프에 고온 초전도 분말을 충전 하여, 신선 가공을 한 후에 고온에서 열처리를 하는 방법이 활용 되고 있다. 이 방법은 금속계 초전도 선재의 가공기술을 활용할 수 있는 장점이 있으며, 장 선재, 세선화, 다심화가 가능하다. 금속계 초전도체는 안정화 재료(피복재, 외부도체)로서 Cu, Cu alloy가 이용 되고 있다. 그러나, 고온 초전도체의 경우에는 Cu를 사용할 수 없다. Cu가 산화되기 쉬운 성질이 있기 때문이다.

고온 초전도체의 산소량을 제어하기 위하여는 선재의 가열처리 과정에서 제어할 수 있다. Cu를 피복재로 이용할 경우, 가열처리 도중에 Cu가 산화되어 Cu 피복재의 표면 및 Cu와 초전도체의 계면에는 Cu 산화물 피막이 형성 된다. 특히 초전도체-Cu 피복재의 계면에서는 초전도체 표면의 산소가 흡수되어 Cu 산화물 피막이 형성되므로, 초전도체의 표면은 산소 부족 상태가 되어 초전도성이 손상되기 쉽다. 또한, 초전도 특성을 측정 실험에서는 선재의 외부로부터 전류를 흘려도 계면에 형성된 Cu 산화물 피막이 절연 피막으로서 작용하기 때문에 선재내부에 통전 되지 않는 등의 문제점이 발생한다. 이러한 현상은 Cu 이외에도 Cu alloy, stainless등 에서도 발생 되며, 가열 처리시 산화 되지 않는 금속, 즉 귀금속의 이용이 검토 되고 있다.

Ag는 비교적 가격의 탄력성이 있으며, 가공성이 우수하며, sheath의 두께가 얇게 가공되어도, 산소의 투과성이 존재하여, 가열처리시 초전도체에 산소의 공급이 sheath를 통하여 전달되는 이점이 있다. 본 연구에서는 Ag sheath 가공법을 활용하여, 열분해법으로 합성한 분말을 적용하였다.

시료의 제작을 위하여, 초전도 벌크체를 분쇄하여, Ag sheath의 충전 분말로 하였다. 이 분말 시료를 그림 1에서 나타내는 공정으로 sheath tape을 제작 하였다.

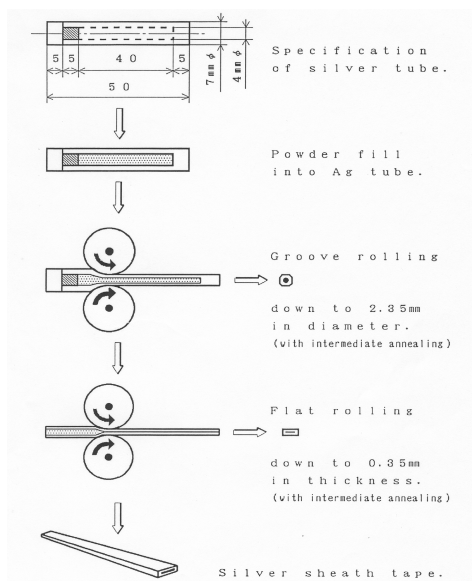


그림 1 Bi계 초전도 선재 제작공정  
Fig. 1 Procedure of BiSrCaCuO superconducting tape.

외경 7mmΦ × 내경 4mmΦ × 길이 50mm의 Ag sheath tape에 초전도 합성 분말을 충전 한 후, 신선 가공을 하고, 열처리를 반복하는 공정으로 직경 2.35mm의 tape를 작성 하였다. tape 선재의 모든 가열처리는 대기중에서 수행하였다. 그림 2에는 본 연구에서 제작한 초전도 tape 선재의 외관을 나타낸다.

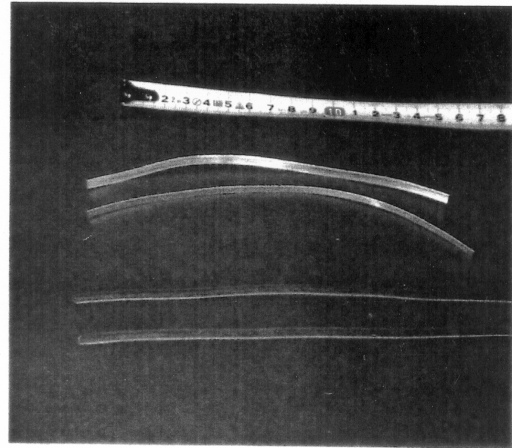


그림 2 Bi계 초전도 선재  
Fig. 2 BiSrCaCuO superconducting tape.

일반적으로 공기중에서 840℃에서 소결한 Au 첨가 시편의 소결시간에 따른 zero 저항이 되는 온도변화를 조사하였다. Au를 첨가한 시료와 첨가 하지 않은 시편의 Tc는 점진적으로 상승하며, 소결시간이 100시간에서는 시편의 Tc는 소결시간이 100시간에서는 시편의 Tc가 105K가 된다. Au를 첨가한 시편에서도 Tc가 증가하는 경향은 유사하나 일정 소결시간에서는 첨가하지 시편의 것보다 상대적으로 낮은 값을 갖는다. Tc의 소결시간의 의존성을 나타내는 연구결과는 Pb를 첨가한 BiSrCaCuO계에서는 다수 보고[6]된바 있는데, 이는 고온 초전도상의 생성이 시간 의존성을 갖기 때문이다. 따라서 위의결과를 첨가된 Au가 공기중, 소결온도에서 고온 초전도상과 심각하게 반응 하지 않음을 의미한다.

소결온도에 따른 Tc의 변화를 첨가된 원소와 초전도상의 반응을 이용하여 간접적으로 유추할 수 있다. BiSrCaCuO 초전도체에서 2201(Tc 20k), 2212(Tc 80k), 2223(Tc 110k)의 서로 다른 초전도상이 생성 과정도 기존의 초전도상과 PbCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaCuO, (Sr,Ca)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 제2상간의 복잡한 반응에 의하여 진행 된다. 고온 초전도상인 2223상의 생성은 하소 및 소결초기에 생성되는 2212상과 다른 제2상 간의 반응으로 생성되므로 공기중에서 보다는 낮은 산소 분위기에서 2223상의 생성이 촉진된다. 이 상의 생성 특성은 Aucja 가나 그 함량에 거의 영향을 받지 않는다.

### 4. 결 론

본 연구에서 개발한 고온 초전도 재료의 합성기술은 전력 기기, 전기설비, 에너지 저장 및 전력계통 전반에 걸친 다양한 응용 가능성을 가지고 있으며, 국내산업의 취약분야인 MRI, NMR 등의 의료 및 생명공학 분야에도 접목이 가능한

국가적 기초 기반기술로서, 향후 정책적이며, 체계적이고 집중적인 연구지원이 필요한 미래의 전기 에너지 및 생명 관련 개발의 핵심 기술이다. 특히 전력전송용 케이블 재료, 에너지 저장을 비롯한 자기축전, SMES, 초전도 선재 및 초전도 박막·후막 원료 등 여러 산업분야로의 그 응용성은 무한하다. 따라서 본 연구에서는 고기능성 초전도 원료 합성에 관한 기초지식과 축적기술을 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

**감사의 글**

Neutron Beam Application Lab carried out this works which was supported by the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) through the National Research Laboratory funded by the Ministry of Science and Technology (Grant number M1060000024806J0 0024810).

**참 고 문 헌**

[1] S.Jin etal "High Critical Currents in YBaCuO Superconductor", Appl.Phys.Lett., 58, p.2074 ,1988

[2] M.Murakami, "Magnetization of a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystal Prepared by the Quench and Melt Growth Process", Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28, 1125, 1989

[3] K.Salama, "High Current Density in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Superconductor" , Appl. Phys. Lett 54, 2352, (1989)

[4] D.Behera, T.Mohanty, S.K.Dash, T.Banerjee, D.Kanjial, N.C.Mishrr "Effect of secondary electrons from latent tracks created in YBCO by swift heavy ion irradiation" Radiation measurement vol.36, pp.125-129, 2003

[5] F.C.Moon, "Magnetic Forces in High-Tc Superconducting Bearing", Appl. Electromagnetics in Materials. 1, 29, 1990

[6] M.Murakami, "Flux Pinning of Melt Processed YBCO Superconductors and Their Applications" Nova Science Publishers, 9

**저 자 소 개**



**이 상 헌 (李 尙 憲)**

1989년 일본 TOKAI Univ. 전자공학과 학사. 1991년 일본 TOKAI Univ. 전자공학과 석사. 1994년 일본 TOKAI Univ. 전자공학과 박사. 1994년 4월 ~ 1997년 2월 일본 초전도공학연구소 주임연구원. 1997년 3월 ~ 현재 선문대학교 전자공학과 교수