

전력기기 적용을 위한 초전도 세라믹의 전기자기적 특성

논 문
60-2-19

Electromagnetic Characteristics of Superconducting Ceramics for Electrical Power Devices

이 상 현*
(Sang-Heon Lee)

Abstract - The formation of oxide superconducting phase fabrication of superconducting wire materials and fabrication of precise superconducting material were studied for developing superconductor application technique. The ZrO_2 addition reduced the particle size $BaZrO_3$ trapped in the matrix after the sintering growth. The added ZrO_2 was converted to fine particles of $BaZrO_3$ which is the conventional sintering temperature for $YBaCuO$, $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ and CuO are formed as by products of the reaction between ZrO_2 and $YBaCuO$ phase. The formation of highly $BaZrO_3$ particle appears to be responsible for the refinement of $BaZrO_3$ phase after the citric acid sintering process.

Key Words : Superconducting phase, ZrO_2 , Sintering process

1. 서 론

1987년 일련의 고온 초전도체들이 발견된 이후로 이들 재료들에 관한 과학적, 경제적 중요성이 매우 부각되어 세계적으로 많은 연구가 수행 되고 있다. 따라서 이러한 우수한 전기적 특성을 가지는 고온 초전도 재료를 실제 전력 시스템에 응용하기 위하여는 실제로 응용에 사용될 여러 가지 형태로 가공하는 기술이 집중적으로 연구 되고 있다. 고온 초전도 재료를 사용하여 전력 기기의 효율을 크게 증가시키기 위하여는 만들어 지는 재료의 초전도 임계 온도, 임계전류 밀도, 초전도 재료의 기계적 강도등의 특성이 크게 향상되어야 한다. 이러한 초전도체들은 각각의 응용되는 분야의 특성에 따라 박막, 벌크, 선재등의 형태로 가공 되고 있다.

본 연구에서는 전력 분야에 응용에 중점을 두어 고자력 특성을 가지는 벌크형 초전도체의 제작과 그의 응용, 그리고 전력 분야에서 가장 응용범위가 많은 선재 가공 기술에 중점을 두어 연구를 수행 하였다. 따라서 고 임계 전류 밀도체를 얻기 위한 미세구조제어의 연구와 산화물 초전도체합성에 대한 초기분말형태, 첨가물과의 복합 선재제작에서의 공정변수에 관한 연구등을 수행하고자 하였으며 초전도 선재제작에 대한 합성공정에 대한 해석을 실시하여 특성향상에 미치는 인자들을 연구해 보았다. 한편 전력 분야의 초전도체 응용중에 가장 범위가 넓은 전력 케이블 및 코일을 제조하기 위하여는 고온 초전도체를 선재 형태로 가공 하여야 한다. 이렇게 가공 함으로서 고온 초전도체를 이용하는 소

규모 초전도 자석 및 대전류 통전 전도체를 개발할 수 있고 핵융합과 연계하여 전력 생산과의 효율성을 향상 시킬 수 있다. 하지만 세라믹 고온 초전도체는 고유의 취성으로 인하여 케이블이나 코일에 사용 가능한 강도가 높고 유연한 선재의 형태의 가공에 많은 연구가 필요하다. 선재로의 제작에는 기계적 가공에 의해 배열성이 향상되는 Bi계 고온 초전도체가 적합하며, 이 종류의 고온상의 선재 제조에는 출발 원료에 대한 구체적인 이해와 특성 평가가 뒷받침 되어야 한다. 특히 전류밀도 개선에 크게 유효한 핀 고정점의 개선책으로는 미세한 제2상의 도입을 생각할 수 있다[1-3]. 고밀도의 핀 고정을 초전도 phase 내부에 미세하고 균일하게 분산시켜 핀 고정 효과를 크게 개선할 수 있다. 특히 산화물 초전도체의 경우에는 이러한 핀 고정점의 도입이 전류밀도 J_c 값의 향상의 중요한 요인으로 사려 된다. 효과적인 핀 고정점을 첨가할 경우에는 초전도 선재의 인성치가 상승하는데, 이는 도핑된 첨가물이 초전도 상과 반응하여 미세한 핀고정점을 생성하기 때문으로 사려 된다. 본 연구에서는 이러한 연구배경을 바탕으로 우선 벌크형태의 $YBaCuO$ 형 초전도체를 고 임계 전류밀도체로 합성하기 위한 방법으로 미세 조직을 개선하고 자기적 특성을 향상 시키기 위한 방향성 성장 기술과 초기 분말 조성 및 합성 방법등에 관한 연구를 수행하여 높은 자기적 성질을 가지는 $YBaCuO$ 형 초전도체의 합성을 시도 하였다.

2. 실험방법

초전도 세라믹 시료의 출발원료로는 순도 99.99%의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 를 사용하였다. 시트르산 용액 합성으로 초전도 원료 분말을 제조 하였으며, 첨가물인 Zr은 99%의 $ZrO(NO_3)_2 \cdot$

* 정 회 원 : 선문대 공대 전자공학과 교수
E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr
접수일자 : 2010년 12월 14일
최종완료 : 2011년 1월 17일

2H₂O를 사용하였다. 초전도 원료분말을 건조 한후 원료분말을 질산에 용해한 후, 시트르산 수화물 (C₆H₈O₇ · H₂O) 및 에틸렌글리콜((CH₂OH)₂)을 첨가하였다. 초전도 원료분말과 시트르산 및 에틸렌글리콜등의 출발 원료 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 100℃의 온도에서 3시간 가열 각반 하였다. 가열 각반과정을 종료하면, 혼합물에서 탈수하여 겔 형태로 가공 하였다. 초전도 합성 반응 이 종료되면 혼합물을 전기로에 넣어 450℃에서 5시간 열 분해하여, 초전도 전구체를 생성하였다. 이 전구체를 전기로에서 800℃에서 960℃까지 10시간 하소하여, 메노유발에서 2시간 분쇄하는 작업을 되풀이 하여 초전도 합성 분말을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

시트르산 및 에틸렌글리콜등의 출발 원료와 혼합되어 있는 용액으로부터 첨가물인 Zr이 분산되어 있는 전구체를 하소하여, 얻어진 분말을 이용하여, 고온 초전도체를 합성 하였다. Zr을 첨가한 YBaCuO 초전도 소결체 시료의 초전도 소결 온도와 임계온도와의 관계를 그림 1에 제시한다.

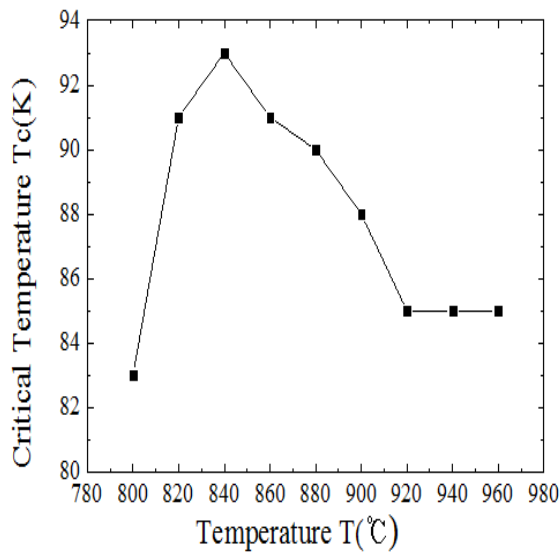


그림 1 Zr 첨가에 따른 초전도 소결체 의 임계온도의 소결 온도의존성.

Fig. 1 Critical Temperature versus sintering temperature for the Zr added YBaCuO ceramic superconductor.

그림 1에서 Zr의 첨가에 따른 YBaCuO 초전도 소결체의 임계온도 T_c는 소결온도는 840 °C에서 소결한 시료에서 T_c의 최고치를 나타냈다. 소결 온도가 920℃에 이르게 되면, 소결온도의 저하는 더 이상 관측 되지 않는다. 또한, Zr를 첨가한 모든 시료에서는 상온의 전기저항은 매우 적게 나타났으며, Zr 첨가는 소결온도를 낮출 뿐만 아니라 내부저항 및 접촉저항 값도 저하 시키는 것으로 사려 된다. 소결온도를 8400℃로 고정하고, Zr의 첨가량을 0-5wt%로 변화한 경

우, 10시간의 단시간 소결만으로도 초전도 소결체의 전류밀도는 상승 하였으나, 5wt%이상의 Zr을 첨가한 초전도 시료에서는 초전도 전류밀도 J_c의 상승은 관측 되지 않았다. 본 연구의 시트르산 합성법에 의하여 생성한 Zr을 첨가한 시료에서는 Zr를 첨가하지 않은 시료와 비교하여, 최적의 초전도 소결온도는 840℃로 약 80℃로 저하 되었으며, 이러한 요인으로는 Zr의 첨가에 의한 YBaCuO 초전도 시료의 용융온도가 저하 되는 것에 기인하는 것으로 사려 된다.

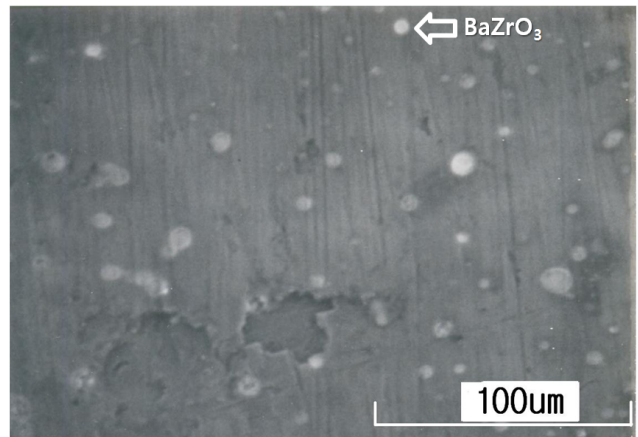


그림 2 Zr을 5 wt% 첨가한 YBaCuO 초전도 시료의 FESEM 관측 사진.

Fig. 2 FESEM images for the fraction surfaces of the Zr 5wt% added YBaCuO specimen.

YBaCuO 초전도체의 미세조직에 미치는 제2상의 물질 첨가효과를 알아보려고 증량비로 5wt%의 Zr을 첨가하여 미세조직을 관찰 하였다. 그림 2에는 Zr을 5 wt% 첨가한 YBaCuO 초전도 시료의 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 제시하였다. 그림 2에서는 YBaCuO 초전도체에 첨가된 Zr이 초전도 결정중의 잔존하는 생성물인 BaCO₃ 화합물과 반응하여 BaZrO₃ 결정으로 석출됨을 알 수 있다. BaZrO₃의 평균입경이 약 10μm이며 그림 2에 제시 되어 있는 것과 같이 YBaCuO 초전도체 내부에 BaZrO₃ 트랩되어 있는 것을 알 수 있다. EPMA에 의하여 Zr를 첨가한 초전도 시료의 원소 분포 형태를 관측한 결과, 각각의 원소는 시료내부를 균일하게 분포하는 것으로 관측 되었다. 그러나, Zr의 첨가량이 10wt%를 넘게 되면, 초전도 결정의 입자의 크기는 반대로 크게 조대화 하여 성장 하게 된다. 따라서 과다한량의 Zr 첨가는 오히려 초전도 임계전류 밀도J_c값을 저하 시키는 것으로 사려 된다.

산화물 초전도체를 응용하기 위하여는 77K에서 고임계전류밀도 및 강력한 플럭스 피닝이 필요하다. YBaCuO 결정배열과 더불어 YBaCuO 초전도 기지상에 효과적인 핀고정 역할을 할 수 있는 첨가물의 도핑은 시료의 플럭스 피닝 성질의 향상에 밀접하게 관련 되어 있다. 그림 3에는 Zr을 첨가한 YBaCuO 초전도 시료와 첨가하지 않은 시료의 전류밀도를 측정된 결과를 나타낸다.

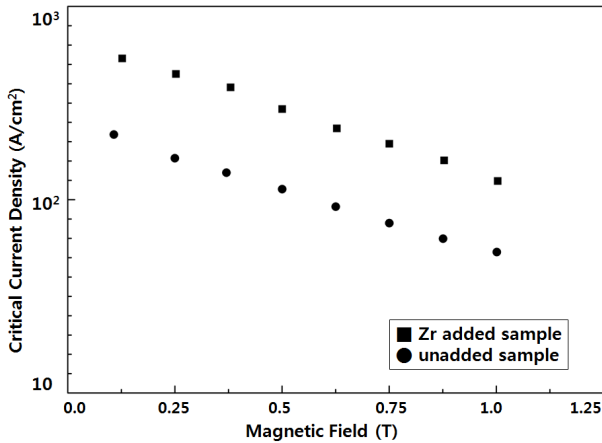


그림 3 Zr을 첨가한 초전도 시료와 첨가하지 않은 초전도 시료의 임계전류밀도 상관관계.

Fig. 3 Jc versus applied magnetic field YBaCuO superconductor added and unadded Zr.

그림 3에 제시 되어 있는 결과에서 알 수 있듯이 Zr을 첨가한 초전도시료의 인가 자계에 대한 임계전류밀도가 Zr을 첨가하지 않은 시료와 비교하여 크게 나타났다. 이는 Zr 첨가로 인하여 초전도 시료내부에 존재하는 Ba 성분과 Zr이 소결과정에서 서로 상호 반응으로 인하여 BaZrO₃ 생성을 가져오고 소결 과정에서 발생한 BaZrO₃ 화합물이 초전도 기지상에 트랩되어 플럭스 피닝 역할과 관련 있는 것으로 고찰 할 수 있다. 또한 소결시간에 따른 전류밀도값의 변화는 YBaCuO phase의 평균입자의 크기와 연계하고 있으며 Zr 입자의 서로 응집함에 따른 YBaCuO phase 및 BaZrO₃ 화합물 입자의 평균입자의 크기에 기인하는 것으로 생각 된다. 따라서 Zr 첨가에 따른 초전도 시료내부에 생성되는 BaZrO₃ 입자의 크기가 더욱 미세하게 되면, 초전도 전류밀도 Jc 값의 증가하는 것으로 예상할 수 있다.

4. 결 론

균일한 원소 첨가가 가능하리라 사려 되는 본 합성법에 의거 하여, 초전도 시료에 Zr을 첨가하면, 단시간의 소결만으로도, Zr을 첨가 하지 않은 시료와 비교하여 약 수배에 해당 하는 초전도 전류밀도 Jc값이 얻어졌다. YBaCuO 초전도체의 미세조직에 미치는 제2상의 물질 첨가효과를 알아보고자 Zr을 첨가하여 미세조직을 관찰 하였다. YBaCuO 초전도체에 첨가된 Zr이 초전도 결정중의 잔존하는 생성물인 BaCO₃ 화합물과 반응하여 BaZrO₃ 결정으로 석출됨을 알수 있었다. Zr을 첨가한 초전도시료의 인가 자계에 대한 임계전류밀도가 Zr을 첨가하지 않은 시료와 비교하여 크게 나타나는 것으로 보아 Zr 첨가로 인하여 소결과정에서 생성된 BaZrO₃ 가 초전도 시료에 플럭스 피닝 효과의 증가를 가져온 것으로 판단 된다. 따라서 플럭스 피닝 사이트로서 제2상의 소량 첨가에 의한 피닝센터의 생성을 가져오고 소결 과정에서 발생한 BaZrO₃ 화합물이 초전도 기지상에 트랩되어 플럭스 피닝 역할과 관련 있는 것으로 고찰 할 수 있다. 결론적으로 세라믹 초전도체에 제2상 물질의 소량첨가에의

한 초전도 미세 조직의 향상과 플럭스 피닝 사이트로 작용할 수 있는 미세 결합의 생성 촉진을 목적으로한 연구가 수행 되어야 할 것 이다. 본 연구에서는 고가의 합성 장비를 대체할 수 있는 단순한 공정 방법으로 수행한 연구결과로서 각종 전력기기용 케이블, 기능성 선재의 합성 방법으로 대체될 수 있는 가능성을 제시 하였다.

참 고 문 헌

- [1] A. Hu, N. Sakai, H. Zhou, K. Inoue, N. Chikumoto, M. Murakami, "Air processing of ternary (Sm,Eu,Gd)Ba₂Cu₃O_{7-δ} superconductors with enhanced peak effects,"Physica C, Vol.402, pp. 127-135, 2004.
- [2] P.M. Shirage, A. Iyo, D.D. Shivagan, A. Crisan, Y. Tanaka, Y. Kodama, H. Kito,, "Critical current densities and irreversibility fields of a HgBaCaCuO sample containing phases ," Physica C, Vol.468, pp.1287-1290, 2008.
- [3] P. W. Klamut, K. Rogacki, B. Dabrowski, "Irreversibility fields and critical currents for pure and Y-substituted LaCaCuO superconductors," Solid State Communications, Vol.108, pp.425-428, 1998.

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