저비용 고온초전도 선재 제조 연구

한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 이영우, 정년호, 김상준
한전전력연구원

The Fabrication of Low Cost High Temperature Superconducting Tape

Sang-Chul Han, Tae-Hyun Sung, Young-Hee Han, Jun-Sung Lee, Young-Woo Yi, Nyeon-Ho Jeong, and Sang-Joon Kim
103-16 Munji-dong, Yusong-ku, Taejon, Korea 305-380,
Korea Electric Power Research Institute

schan@kepri.re.kr

Abstract - Cu-free Bi-Sr-Ca-O powder mixtures were screen-printed on Cu tapes and heat-treated at 850-870°C for several minutes in air, oxygen, nitrogen and low oxygen pressure. Cu-free precursors were composed of Bi_xSrCaO_y (x=1.2-2). In order to obtain the optimum heat-treatment condition, we studied on an effect of the precursor composition, the printing thickness and the heat-treatment atmosphere on the superconducting properties of Bi2212 films and the reaction mechanism of their rapid formation. Microstructures and phases of thick films were analyzed by optical microscope and XRD. The electric properties of superconducting films were examined by the four probe method. At heat-treatment temperature, the thick films were in a partially molten state by liquid reaction between CuO in the oxidized copper tape and the precursors which were printed on Cu tapes.

1. 서 론

고온초전도 선재 제조기술은 고온초전도체의 발견 이후 다양한 응용성 때문에 현재 활발히 연구가 진행되고 있고 지난 몇 년 동안 대전류 응용분야에서 괄목할 만한 진전이 이루어져서[1,2] 이미 미국 전력회사에서는 2000년에 초전도 케이블을 설치하겠다고 선언[3]할 정도로 실용화 차원에 접근한 기술이다.

현재 가장 많이 사용되고 있는 PIT(Powder In Tube) 공정[4]은 은 튜브에 초전도 분말을 넣고 열처리 전에 압연과 인발을 통하여 선재나 테이프를 만든 후 열처리를 하는 방법으로서 미세조직의 배향화를 높이기 위해서 열처리 중간에 수차례의 압연이나 인발 작업이 추가되는 방법이다. 제조된 선재는 실용화에 가장 근접해 있는 고온초전도 자석 및 고온초전도 케이블에 적용되고 있으나, PIT 법으로 제조된 은 피복 Bi-계 고온초전도 선재는 제조공정이 복잡하고 제조시간이 길어서 대량생산하는데 문제가 있고 피복재로 은을 사용하기 때문에 제작비용이 비싸다는 결정적인 단점을 갖고 있다. 미국의 DOE에 따르면 경제성 있는 선재 가격은 $0.01/ampere-meter인데 반하여 은피복 선재의 제조비용은 $2/ampere-meter(미국의 EURUS사) 수준이다. 이와 같은 고비용은 고온초전도 선재가 사용되는 초전도 기기들이 상용화되는데 걸림돌이 되고 있다.

본 연구는 금속피복재로 은 대신 동을 사용하여 저비용으로 Bi2212 고온초전도 선재를 제조하는 기술이다[5]. 이 기술의 장점은, 무엇보다도 먼저 획기적인 비용의 절감이 예상되고, 또한 종래 기술인 PIT법은 고상반응으로 제조하는데 수 십시간이 소요되는데 반하여, 동피복 기술은 액상반응을 이용하여 수분간으로 획기적으로 공정시간을 단축할 수 있는 등 은을 동으로 대체함에 따른 비용절감 뿐만 아니라 공정시간이나 절차 면에서도 획기적으로 개선되는 기술이다.

Cu를 피복재로 사용하기 위해선 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 즉, Cu 기판 위에 CuO를 제외한 Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 혼합분말을 입혀서 열처리하여 초전도 후막을 합성하는 방법이다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않았고 시간에 따라 Cu 기판의 계속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하고 있는 상황이기 때문에 미세구조가 결정학적 c-축으로 배향된 초전도 단상 조직을 얻기 위한 조건을 찾기는 쉽지 않다. 따라서 본 논

문에서는 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 입히는 Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 혼합분말의 조성 변화, 인쇄 두께 변화, 열처리 분위기 등을 변화시키면서 다양한 온도에서 실험을 행하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 원료분말은 순도 99.99%의 Bi2O3, $CaCO_3$와 99.9%의 $SrCO_3$이다. 이 분말들을 $Bi_{2-x}SrCaO_z$(이하 BSCO)의 조성(x=0, 0.5, 0.7, 0.8)이 되도록 측량한 후 약 200 cc의 attrition mill용 지르코니아 용기에 원료분말 50 g과 지르코니아볼(직경 1 cm 볼 20개, 직경 0.5 cm 볼 40개)을 넣고 용기 높이의 70 %까지 에탄올을 채운 다음 planetary pot mill을 이용하여 2 시간동안 혼합 및 분쇄한 다음 건조하여 준비하였다. 분쇄 후 분말의 입자크기는 1 ㎛ 내외이다. 스크린 프린팅을 위한 paste 제조에 사용한 유기물은 표 1에서 제시한 여러 가지 첨가제를 섞어서 제조하였고, 준비된 전구체 분말과 유기물 첨가제를 무게 비로 7 : 3의 비율로 마노 유발에 넣고 봉을 이용하여, 덩어리를 깨는데 필수적인 전단 응력을 가함으로써 적당한 점도와 좋은 혼합 상태의 paste를 만들었다. Screen printing은 150 mesh 실크스크린과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 1회 프린팅 하였다. 한번 프린팅 했을 때 후막의 두께는 약 20-25 ㎛정도였다. 이 후막을 820℃-880℃의 다양한 분위기(질소, 저산소, 공기, 산소)에서 수분간 열처리하였고 가열 및 냉각은 급열 및 급냉하였다. 열처리한 막의 결정구조와 미세구조는 XRD와 광학현미경을 이용하였으며 직류4단자법에 의하여 전기적 특성을 측정하였다.

3 결과 및 고찰

Cu 기판과 그 위에 인쇄된 Cu-free BSCO 전구체 분말 사이의 부분용융 반응에 의하여 Bi2212 초전도 후막을 제조하는 것은 지금까지 연구된 바가 없기 때문에 초전도 상이 형성되는지의 여부는 물론이고 그 반응기구도 밝혀진 것이 없다. 특히 열처리가 진행됨에 따라 산소의 계속적인 공급으로 인하여 Cu 기판의 산화가 지속적으로 일어나기 때문에 막의 총 조성이 변한다는 사실과 전구체 분말 내의 카보네이트가 액상 내에 급격하게 용해되기 때문에 최적의 열처리 공정 조건과 초전도 상의 형성기구를 연구하는데 어려움을 준다. 따라서 열처리온도, 분위기, 프린팅 층 두께의 영향, 그리고 전구체 분말의 조성변화 등을 고려하여 다양한 실험과 분석을 통하여 각 조건의 영향을 파악하고 Bi2212 초전도 상이 형성되는 기구를 규명함으로써 최적의 공정 조건을 도출하고 동 피복 Bi2212 초전도 테이프를 장선재화 할 수 있는 기반을 마련하고자 한다.

Fig. 1은 몰비가 Bi : Sr : Ca = 2 : 1 : 1인 조성의 분말을 구리 기판 위에 1회 인쇄하고 820℃에서 1 분간 열처리한 다음 850℃-870℃ 사이의 온도에서 다양하게 실험한 조건을 보이는 그림이다. 820℃에서 1차로 1분간 열처리하는 것은 결합제를 제거하고 전구체 분말내의 카보네이트를 분해시키며 인쇄한 후막과 반응할 Cu 산화층을 형성시키기 위한 것이다. 각 시편의 표면미세조직을 관찰해 본 결과 820℃에서 열처리를 하지 않은 것에 비해서 표면에 기공들이 많이 줄어든 것을 확인 할 수 있었고 각 시편의 XRD 결과로부터 Bi2212 상이 주된 상이 되는 특정한 조건 영역을 찾아 낼 수 있었다.

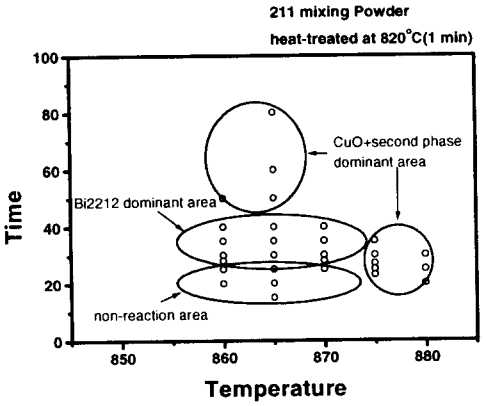

Fig. 1. The phase colony for heat-treatment temperature and time of Cu/ Bi_2SrCaO_x powder.

앞에서 소개한 실험결과를 바탕으로 211 혼합분말을 사용할 경우 최적의 열처리 조건은 Cu기판 위에 211혼합 분말을 1회(약 25 ㎛) 인쇄한 후막을 820℃에서 1분간 열처리 한 다음 870℃, 공기 분위기에서 50초간 열처리한 후, 830℃에서 3분간 열처리한 것이다. 830℃에서 3분간 3차 열처리하는 것은 870℃에서 2차 열처리 후 잔류하고 있는 액상을 초전도 상으로 변태시키기 위한 것이다. 이 조건에서의 임계온도는 약 70 K 정도이다[Fig. 2].

Fig. 2에서 임계온도가 완만하게 감소하는 결과에서 보듯이 Bi : Sr : Ca = 2 : 1 : 1인 전구체 분말을 프린팅하여 열처리한 시편에서는 액상형성을 용이하게 하는 Bi 성분이 다량 포함됨으로 인하여 830℃에서 후 열처리 후에도 액상과 제 2상들이 잔류하고 있다. 초전도 특성에 나쁜 영향을 미치는 잔류 액상과 제 2상을 감소시키기 위하여 전구체 분말내의 Bi 성분의 양을 줄여서 실험을 행하였다.

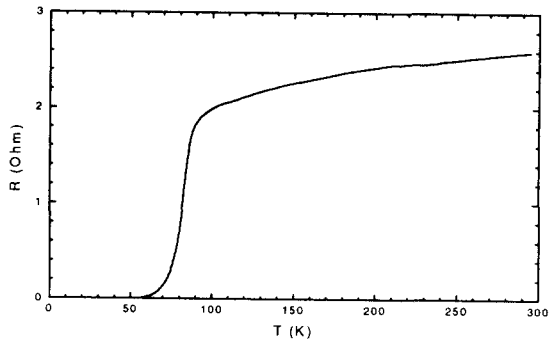

Fig. 2. Electric resistance vs. Temperature graph of the Bi2212 thick film screen-printed the Bi_2SrCaO_x precursor on Cu plate and heat-treated at 820℃ for 1 min → 870℃ for 50 sec → 830℃ for 3 min in air.

Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 845℃, 공기중에서 50초간 열처리한 시편은 전구체 분말 내의 Bi 몰수가 2인 경우와 달리 830℃에서 후 열처리를 하지 않았음에도 불구하고 임계온도는 76 K였고, 임계온도 근처에서 저항이 빠르게 감소하는 것으로 보아 잔류액상과 제 2상이 많이 줄었으며 Bi2212 초전도상의 입자 크기가 증가했다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 855℃, 공기중에서 50초간 열처리한 시편의 온도-저항 그래프이다. 855℃는 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하여 830-870℃ 사이에서 열처리한 시편의 미세조직과 임계온도 특성이 가장 우수한 온도이다. 임계온도는 79 K로서 전구체 분말 내의 Bi 몰수가 1.5인 경우보다 높았다.

후막의 두께에 따른 변화는 일정한 열처리 온도에서 후막이 두꺼워질수록 반응양상이 매우 달라진다. 구리 기판 위에 전구체 분말을 1-4회 인쇄한 후막을 공기 중 870℃에서 열처리해보면 1회 인쇄한 후막은 특정한 열처리시간에서 표면이 c축으로 잘 배향된 Bi2212막을 얻었지만 인쇄 회수가 증가할수록 Bi2212상이 형성되지 않고 액상과 다양한 제2상이 공존하는 반응양상을 보였다.

열처리 분위기가 Bi2212 초전도 형성반응에 끼치는 영향이 아직까지 정확하게 밝혀지지는 않았지만 기존의 연구결과를 종합하면, 산소압이 높을수록 부분용융온도는 증가하고 부분용융시에 액상과 공존하는 제2상은, 부분용융온도 아래로 서냉할 때 액상과 반응하여 Bi-2212 초전도 상을 형성하는 $(Ca,Sr)_{14}Cu_{24}Ox$ 상으로 알려져 있다 [6,7].

Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 인쇄하여 870℃에서 50초간 각각 질소, $12N_2+O_2$, 공기, 그리고 산소분위기

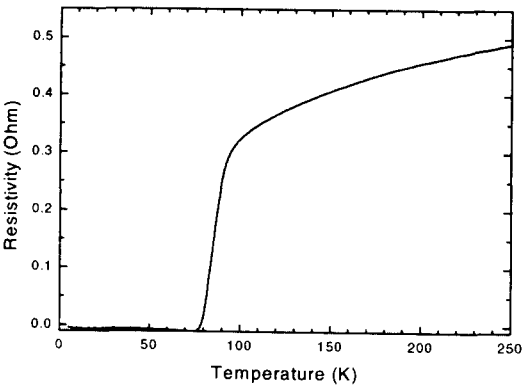

Fig. 3. Electric resistance vs. Temperature graph of the Bi2212 thick film screen-printed the $Bi_{1.3}SrCaO_x$ precursor on Cu plate and heat-treated at 855℃ for 50 sec in air.

에서 열처리한 시편의 표면 미세조직을 분석한 결과 질소분위기에서는 액상과 제2상으로 구성되어 있고 $12N_2+O_2$ 분위기에서는 공기 중 고온에서 나타나는 것으로 알려진 금색의 제 2상과 소량의 다른 2상 그리고 Bi2212상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다. 공기 중에서는 금색의 제 2상은 관찰되지 않고 소량의 2상과 대부분의 Bi2212상으로 구성되어 있다. 산소분위기에서는 아주 미량의 제 2상이 존재하고 거의 대부분은 Bi2212상으로 구성되어 있다. Fig. 4는 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 인쇄하여 870℃에서 50초간 각각 $12N_2+O_2$, 공기, 그리고 산소분위기에서 열처리한 시편의 온도-저항 그래프이다. 질소 분위기에서 열처리한 시편의 온도-저항 그래프는 액상이 응고된 반도체적인 성질을 나타냈다.

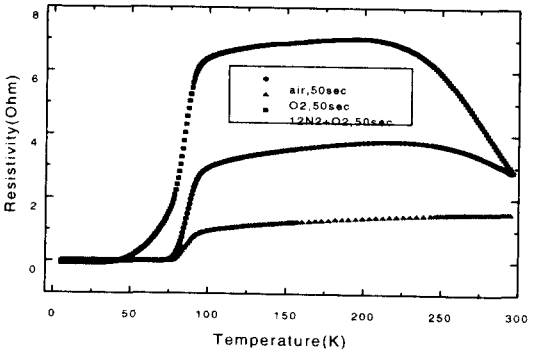

Fig. 4. Electric resistance vs. Temperature graph of $Cu/Bi_{1.3}SrCaO_x$ mixture powder heat-treated at 870℃ for 50 sec in $12N_2+O_2$(■), air(●), and O_2 (▲), respectively.

Bi2212 단상이 형성되기 위한 각 반응상의 정확한 몰수는 아직까지 확실하지 않지만 Bi2212상이 형성되기 위해선 산소가 필요하다. 따라서 질소 분위기에선 Bi2212 초전도상이 형성될 수 없고 저산소압($12N_2+O_2$)에서는 불충분한 산소로 인하여 100% Bi2212로 변태되지 못하고 많은 액상과 제 2상들이 잔류하게된다. 공기중에서는 저산소압 보다는 잔류 액상과 제 2상이 많이 줄었지만 잔류하고 있고 산소분위기에서는 대부분이 Bi2212상으로 변태되었다. 미세구조적인 면뿐만 아니라 임계온도(T_c)측정 결과도 이러한 설명을 뒷받침한다. Fig. 4에서 보듯이 저산소압과 공기중에서 열처리한 후막은 잔류 액상과 제 2상 때문에 220 K이상에선 반도체적인 성질을 나타내고 있으며 저산소압의 경우에는 임계온도 근처에서 저항이 완만하게 감소하는 것으로 보아 상당량의 잔류액상도 있다는 것을 알 수 있다. 산소분위기에서 열처리한 후막은 제 2상이나 잔류액상의 흔적이 거의 없고 임계온도는 77 K였다.

4. 결 론

Bi계 고온초전도 선재 개발을 위하여 종래 기술에서는 피복재로 고비용의 은을 이용하고 있으나, 가격이 저렴한 동을 이용한 선재 개발을 수행하여 저비용 공정개발을 목표로 동판 위에 Bi2212 고온초전도 후막 제조 연구를 시작하였다. Cu 기판 위에 Cu 없는 Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 혼합분말을 인쇄한 다음 열처리하여 성공적으로 Bi2212 후막을 제조하였다. 또한, Cu 기판 위에 입히는 Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 혼합분말의 조성 변화, 인쇄 두께 변화, 열처리 분위기 등을 변화시키면서 다양한 온도에서 실험을 수행하고 분석하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 조직을 형성시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾기 위한 기반을 마련하였다. Cu 기판에 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 전구체 분말을 1회 프린팅하는 경우에는 845℃, 공기중에서 50초간 열처리 한 시편에서 76 K의 임계온도를 얻었고 Bi : Sr : Ca = 1.3 : 1 : 1인 전구체 분말을 사용했을 때에는 855℃, 공기중에서 50초간 열처리 한 시편에서는 초전도 막과 구리기판 사이의 결합력은 다소 약해졌지만 79 K의 높은 임계온도를 얻었다.

[참 고 문 헌]

[1] A. P. Malozemoff, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, 1996, p47.

[2] K. Sato, Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials, and Applications, in: B. Batlogg et al.(Eds.), World Scientific, Singapore, 1996, p617.

[3] Gerry George, "Detroit Edison to Install Superconducting Cable," Transmission & Distribution World, **51** (1999) 40.

[4] J. Kase, T. Morimoto, K .Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, "Preparation of the textured Bi-based oxide tapes by partial melting process", IEEE Transactions on magnetics, **27** (1991) 1254.

[5] 한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 정상진, "동피복재법을 이용한 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도 후막 제조," 한국초전도·저온공학회 제1회 학술대회 논문집, **1** (1999) 22.

[6] J. L. MacManus-Driscoll, J. C. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman, and R. B. Beyers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2305.

[7] W. Zhang and E. E. Hellstrom, *Physica C*, **218** (1993) 141.