

화학공정에 의한 초전도 합성

이상현
선문대학교 전자공학부

Fabrication of Superconducting Ceramics Using Chemical Process

Sang Heon Lee
Department of Electronic Engineering, Sun Moon University

Abstract - We have fabricated superconductor ceramics by chemical process. A high Tc superconductor with a nominal composition of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ was prepared by the organic metal salts method. Experimental results suggest that the intermediate phase formed before the formation of the superconductor phase may be the most important factor. During the sintering, doped Ag_2O was converted to Ag particles which were finely dispersed in superconductor samples.

1. 서 론

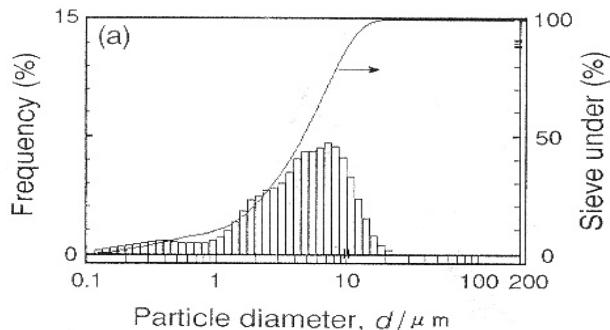
초전도 재료는 선재의 형태로 가공하면 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력저장장치 등의 개발에 사용되어 전력계통의 효율을 극대화시킬 수 있는 재료로서, 인류의 에너지 문제 해결에 크게 기여할 재료로 기대되고 있다. 더욱이 1980년대 후반에 개발된 고온 초전도 재료는 액체질소의 비등급인 77K 이상에서 초전도 현상을 나타내어 초전도 전력기기의 실용화에 대한 기대를 고조시켜 관련 연구를 더욱 활성화시키고 있다. 초전도 선재는 초전도 전력기기 개발의 핵심소재로서 고온 초전도 재료의 개발 초기부터 많은 연구가 수행되어 열적-기계적 PIT(Powder in tube) 가공법에 의한 $\text{Ag}/\text{Bi}-2223$ 선재가 개발되어 현재 수km의 장선재가 시판되고 있으며, 이를 이용한 전력기기 개발이 진행 중이다. 전력용 초전도 선재의 원료가 되는 별크 고온 초전도체의 합성에는 공침법, 유기산염 침전법, 화합물 침전법 등이 이용되고 있다. 그러나, 이들 기존의 방법으로는 원료 용액이 고가이며, 원료 용액의 pH 변화에 따른 조정변동이 발생하여 고온 초전도체와 같은 다성분계의 합성에는 적합하지 않은 제조기법으로 판명되고 있다. 더욱이, 시료 합성에는 장시간을 요하며, 용매 중에는 여분의 금속이온이 부착되는 관계로, 이를 제거하기 위하여 다량의 세정수를 필요로 하는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 제반 문제점을 극복하기 위하여 설비비가 저렴하며 전구체의 합성이 상대적으로 용이한 화학공정법에 의한 초전도체 합성 공정을 제안하고자 한다.

2. 실험방법

시료는 99.9% 순도의 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 와 CuO 분말을 혼합과 하소의 공정을 포함하는 고상 반응법으로 제조하였다. 저울에서 정량 한 분말을 알루미나 막사 사발에서 균일하게 혼합하였다. 재료의 조성은 고온 초전도상을 생성하기 용이한 것으로 알려진 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.84 : 0.34 : 1.92 : 2.03 : 3.06$ 을 선택하였다. 혼합된 분말은 840°C에서 24시간 하소하였다. 분석화합물을 및 탄산염의 혼합물을 진한 질산염으로 용해하여 질산염으로 한다. 질산염에 Ag 를 첨가하여 금속이온을 생성하였다. 이 혼합 용액에 구연산과 에틸렌글리콜을 첨가하여 가열각반을 하였다. 가열각반을 계속하면 용액중의 수분이 증발하고 용액중의 재용해되어 이온상태가 된다. 즉 용질인 구연산이 용매중에 균일하게 분산된 상태가 된다. 반응을 계속하면 생성된 gel화합물은 스폰지상으로 변화하여 반응이 종료된다. gel화합물을 열분해 하면 회색의 재형태의 전구체가 형성된다. 전구체 분말을 가열처리하면 최종적으로 고온 초전도체가 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

초전도분말의 입도 분포를 회절식 입도 분포 측정장치에 의해 측정하였다. 그림1에 제시된 것과 같이 10 μm 에 분포 중심을 갖는 입자분포를 나타낸다.



<그림 1>초전도 입자 분포

그림에서 sub micron의 입자가 응집되고 있고 2차 응집에 의한 수 μm 크기의 입자가 형성되어 있음을 알 수 있다. 2차응집을 방지하기 위해서는 더욱 미세하고 균일한 전구체 분말을 얻을 수 있는 것으로 사료된다. 본 초전도 전구체 분말의 시차열-열중량 분석(DTA-TG)을 측정하였다. 이 결과로부터 438°C 부근에서 Tc 중량 감소가 관측되며 DTA에서도 동시에 급격한 발열peak가 관측된다. 동시에 승온 라인도 이 부근에서 전구체 분말중의 잔여물이 열분해되어 급격한 산화반응 및 소성반응이 발생하는 것으로 측정 되었다. 그림2에 본 초전도 전구체의 저항의 온도의존성을 제시한다. 그림에서 110K의 Tc를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 경제성 있는 초전도 재료 합성기술로의 적용 가능성을 조사하였다. 본 연구에서 추진하고자 하는 합성법은 기존의 물리적, 화학적 초전도 원료합성 제조기법의 제반 문제점으로 지적되어 오고 있는 입도의 크기가 미세하며 균질성을 가지는 고 기능성 분말의 합성이 가능한 방법으로서 효용성은 매우 크며, 기존 여러 산업분야로의 그 응용성은 무한하다. 또한 분말 제작의 설비비가 높지 않을 뿐만 아니라 복잡한 제조과정을 획기적으로 줄일 수 있어서 장 선재화가 가능하여 저가의 경쟁력 있는 초전도 선재 제조의 기반기술로서의 적용이 가능하다.

감사의 글

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

[참 고 문 헌]

- [1] B.Pate, "lectronic Properties and Applications" (Kluwer Academic, Boston) Chap. 2, (1995).
- [2] G. Celentano, C. Annio, V. Boffa, L.Cioneta, F. Fabbri, Gambradella, V. Galluzzi, and A. Mancini, "Superconducting and structural properties of YBCO thick films grown on biaxialy oriented architecture", Physica C, Vol. 341, p. 2501, 2000.
- [3] Y. Dimitriev and E. Kashchieva, Charge-density-wave transport properties", J. Mater. Sci., Vol. 10, No. 2, p. 1419 , 1995.