

# 초전도 에너지 저장을 위한 고온초전도 자석 개발의 기초 연구

Research and Development of the High Tc Superconducting Magnet  
for Superconducting Magnet Energy Storage

주관연구기관 : 한국표준연구소  
협동연구기관 : 한국전기연구소

寄贈	
과학기술처 본	一九八九年十一月十日

과 학 기 술 처

# 제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “초전도 에너지 저장장치를 위한 고온 초전도 자석 개발의 기초연구”사업의 1988년도(2차년도) 최종보고서로 제출합니다.

1989. 7. 26.

주관연구기관 : 한국표준연구소

협동연구기관 : 한국전기연구소

협동연구책임자 : 류강식 (초전도연구실)

연구원 : 윤문수 (전기재료연구부)

정대영 (초전도연구실)

곽동주 (초전도연구실)

추영배 (초전도연구실)

류경우 (초전도연구실)

하동우 (초전도연구실)

손명환 (초전도연구실)

조해룡 (도전금속재료연구실)

여 백

# 요 약 문

## 1. 제 목

초전도 에너지 저장을 위한 고온 초전도 자석 개발의 기초 연구

## 2. 연구개발의 목적 및 중요성

근간의 고온 초전도체의 개발 추세는 La-Ba-Cu-O의 발견 이래 Y-Ba-Cu-O계 및 Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계, Tl-Ba-Ca-Cu-O 계 등 여러 다른 화학조성을 갖는 산화물의 임계온도( $T_c$ )를 향상시키기 위한 소재개발 경쟁과 임계전류밀도( $J_c$ ) 향상을 위한 제조공정의 개발에 역점을 두고 있다.

고온 초전도체는 그 임계온도가 대부분 90 K 이상으로 액체질소 온도에 서 초전도 상태를 유지함으로써 전기의 무저항, 무손실, 초고속 성질 등을 이용한 넓은 분야로의 응용이 가능하다. 일례로 전자회로의 배선이나 조셉슨 소자 등과 같은 전자응용분야 외에도 케이블이나 에너지저장 등과 같은 전력응용 분야를 들 수 있다. 특히 이 중에서 에너지 저장의 실현을 위해서는 강자장을 발생시키는 자석 개발이 요구되며 이를 위해서는 무엇보다도 고임계전류밀도를 갖는 고온 초전도 선재의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 이와 같은 관점에서 초전도체 원료의 합성, 제조 공정연구를 비롯하여 선재화의 가공공정연구,  $J_c$  향상 연구를 통해 이론적 배경과 기술 및 경험을 축적함으로써 고온 초전도 자석 개발의 실현을 목표로 하고 있으며, 고온 초전도 선재를 이용한 자석과는 다른 방법으로 ring형 초전도체를 적층으로 쌓은 자석에 외부 solenoid coil의 자장 변화에

의한 유도전류를 공급하는 방법으로 자기적 특성을 조사함으로써 다른 형태의 고온 초전도 자석 개발의 가능성을 검토하였다.

### 3. 연구개발의 내용 및 범위

- 1) 초전도 에너지 저장용 초전도 자석의 기초 연구
  - 에너지 저장 원리 및 구조
  - 에너지 저장 장치의 특성 및 동향
- 2) 고온 초전도 자석 제작
  - Coil 형 고온 초전도 자석
  - Ring 형 고온 초전도 자석 제작 및 특성 평가
- 3) 고온초전도체 제조 연구
  - Y계, Bi 계 초전도체
  - YBCO + Ag 계 초전도체
  - YBCO + CuO 계 초전도체
  - Jc 및 Tc 특성 향상
- 4) 선재 특성 연구
  - Wire 제작 (냉간 압출, 열간 압출, 인발)
  - Tape 형 선재 제작 (→ 압연)

### 4. 연구개발 결과 및 향후 계획

#### 1) 연구 결과

가. 냉간 압출에 의한 선재제작은 die 각도 25 ~ 60° 사이에서, 단면 감소율 80% 이하에서 가능하며 또한 분말의 충전조건 및 die의 윤활에 따라 선재 변형에 큰 영향을 미친다.

나. 700 °C 이상의 열간 압출에서는 피복재인 은(Ag)의 항복응력이 낮아져 core와의 강도 차이에 의한 불균일한 소성변형으로 선재의 파괴 현상이 나타났다.

다. 고온초전도 선재는 wire 형에 비해 tape 형태에서 높은  $J_c$  를 가졌으며 최고 700 A/cm<sup>2</sup> 였다. 선재 core에서 균일현상을 발견하였다.

라. Ring 형으로 제작한 초전도자석에 유도 자기장에 의한 유도 전류를 공급하여 4 gauss의 자장을 발생시켰다.

마. 과량의 CuO가 첨가된 상태에서  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자는 판상형태였으며 20wt% excess CuO첨가시 결정립 크기가 가장 커졌다.

## 2) 향후계획

지난 연구결과를 토대로 coil 형 고온초전도체 자석을 만들었으나 bending에 의한 기계적 결함 때문에 초전도 성질을 나타내지 않았다. 앞으로 coil 형 고온초전도체 자석을 만들기 위해서는 초전도 선재의 bending 특성을 체계적으로 연구할 필요가 있다. 그리고 ring 형으로 만든 고온초전도 자석의 자기적 성질을 연구하였는데 발생 자장은 4 gauss 였다.

끝으로 차기년도의 당면 연구과제는 고자장을 갖는 고온 초전도 자석과 높은 전류밀도  $J_c$  를 갖는 선재를 개발하는 것이다.

여 백

# S U M M A R Y

## I. Title

Research and development of the high T<sub>c</sub> superconducting magnet for superconducting magnet energy storage

## II. Background

Since the discovery of superconducting ceramic oxides based on Y-Ba-Cu-O oxide, Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O oxide and Tl-Ba-Ca-Cu-O oxide, there are many studies on synthetic process of oxide superconductor for increase of transition temperature T<sub>c</sub> and on manufacturing process of oxide superconductor for increase of critical current density. High T<sub>c</sub> oxide superconductor has superconductivities - no resistance and no loss - in liquid nitrogen temperature (77K). If this oxide superconductor is put to practical use, various industrial areas such as power electric application part of superconducting magnet energy storage, no loss power transmission cable and MHD generator etc. and electronic application part of SQUID and super high speed computer are expected to be influenced. It is demanded the development of high T<sub>c</sub> superconducting wire having high critical current density to manufacture the superconducting magnet generated high magnetic field for energy storage.

In this project, synthetic process of oxide superconductor wire manufacturing process, increase of critical current density of oxide

superconductor, coil and ring type magnet manufacturing process and precision measurement technologies for Tc and magnetic properties were investigated for the actual application.

### III. Contents

- 1) Basic research of superconducting magnet for energy storage
  - Principle and construction of energy storage
  - Properties and trends of energy storage system
- 2) High Tc superconducting magnet manufacture
  - Coil type high Tc superconducting magnet
  - Manufacture of ring type high Tc superconducting magnet and measurement of its properties
- 3) Synthesis of high Tc superconductors
  - Y-Ba-Cu-O system and Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system superconductors
  - $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  superconductor added CuO
  - $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  superconductor doped Ag
  - Increase of Tc and Jc properties of superconductor
- 4) Manufacturing process and properties of high Tc superconducting wire
  - Wire manufacturing process  
( Cold working, hot working, drawing )
  - Tape type wire manufacturing process  
( Rolling )

#### IV. Results and future research program

##### 1) Results

- (1) It was investigated to make superconducting wire by cold extrusion with the condition, optimal die cone angle  $25 \sim 60^\circ$ , under 80% reduction ratio, loose powder compaction and graphite mixed grease as lubricants. And the plastic deformation in superconducting wire extrusion is effected by those extrusion condition.
- (2) In hot extrusion over  $700^\circ\text{C}$ , there was fracture of sheath material because the difference of superconducting core and Ag sheath material's strength made non uniform deformation of superconducting wire.
- (3) The tape type superconducting wire has  $700 \text{ A/cm}^2$  critical current density.
- (4) The magnet of 7  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  superconducting rings has 4 gauss magnetic field.
- (5)  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  grain has planary type with addition of excess CuO, and the grain size is most large at the point of 20 wt % excess CuO was added.

##### 2) Future research program

In this project, the coil-type magnet of high  $T_c$  superconducting ceramic with Ag sheath metal was manufactured through the results of the 1st year research, but it had not superconductivity because of mechanical deformity by bending.

Magnetic property in ring-type magnet of ceramic superconductor was studied. As its result, the magnetic field intensity of 7-ring magnet with  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  sintered ceramics was 4 gauss.

In the future, manufacture of the high  $T_c$  superconducting magnet as the coil type needs to be investigated systematically for bending properties of superconducting wire. And finally our immediate research plans for the next fiscal year are the developmental research of high  $T_c$  superconducting magnet with high magnetic field and superconducting wire with high current density  $J_c$ .

## CONTENTS

<b>Chapter 1 . Introduction</b> .....	15
<b>Chapter 2 . Superconducting Magnet Energy Storage (SMES)</b> ...	18
Section 1 . Principle of the SMES .....	18
Section 2 . Construction of the SMES .....	22
1 . Outline and characteristics of the SMES .....	22
2 . Construction of the SMES .....	23
Section 3 . Operating properties .....	26
Section 4 . Efficiency of the SMES .....	29
Section 5 . Technological confidence .....	33
Section 6 . Trends of domestic and foreign research .....	36
<b>Chapter 3 . High <math>T_c</math> Superconducting Magnet</b> .....	39
Section 1 . Criterion of magnetic stability .....	40
1 . Magnetic instability .....	40
2 . Adiabatic stability .....	43
3 . Dynamic stability .....	44
Section 2 . Research trends of high $T_c$ superconducting magnet .....	46
1 . Superconducting magnet using the tape of high $T_c$ superconductor .....	47
2 . Superconducting coil with binder mixture .....	51
Section 3 . Manufacture of ring type high- $T_c$ superconducting magnet .....	52
1 . Principle .....	52

2 . Experiments and discussion .....	54
<b>Chapter 4 . High <math>T_c</math> Superconducting Wire</b> .....	61
Section 1 . Extrusion .....	63
1 . Cold extrusion .....	64
2 . Hot extrusion .....	69
Section 2 . Drawing .....	71
Section 3 . Rolling .....	72
<b>Chapter 5 . Research on the high <math>T_c</math> Superconductor</b> .....	78
Section 1 . Bi - system superconductor .....	78
Section 2 . $Y_1Ba_2Cu_3O_x + CuO$ system superconductor .....	81
Section 3 . $Y_1Ba_2Cu_3O_x + Ag$ system superconductor .....	88
<b>Chapter 6 . Conclusion</b> .....	91
<b>Reference</b> .....	93

# 목 차

<b>제 1 장 서 론</b> .....	15
<b>제 2 장 초전도 에너지 저장 장치 ( SMES )</b> .....	18
제 1 절 SMES의 원리 .....	18
제 2 절 SMES의 구조 .....	22
1. SMES의 개요 및 특징 .....	22
2. SMES의 구조 .....	23
제 3 절 운전특성 .....	26
제 4 절 SMES의 효율 .....	29
제 5 절 기술적 신뢰성 .....	33
제 6 절 국내외의 연구 동향 .....	36
<b>제 3 장 고온 초전도 자석</b> .....	39
제 1 절 자기 안정성의 기준 .....	40
1. 자기 불안정 .....	40
2. 단열 안정성 .....	43
3. 동적 안정성 .....	44
제 2 절 고온 초전도 자석의 개발 동향 .....	46
1. 고온 초전도 tape 를 이용한 초전도 자석 .....	47
2. Binder 를 사용한 초전도 코일 .....	51
제 3 절 Ring 형 고온 초전도 자석 제작 .....	52
1. 원리 .....	52
2. 실험 및 검토 .....	54

<b>제 4 장</b>	<b>고온 초전도 선재</b>	61
제 1 절	압출	63
1.	냉간 압출	64
2.	열간 압출	69
제 2 절	인발	71
제 3 절	압연	72
<b>제 5 장</b>	<b>고온 초전도체 특성 연구</b>	78
제 1 절	Bi 계 초전도체	78
제 2 절	$Y_1Ba_2Cu_3O_x + CuO$ 계 초전도체	81
제 3 절	$Y_1Ba_2Cu_3O_x + Ag$ 계 초전도체	88
<b>제 6 장</b>	<b>결 론</b>	91
<b>참 고 문 헌</b>		93

# 제1장 서론

인류문명의 발달과 더불어 에너지 소비량이 급격히 증가하고 있는 반면, 석유 및 화석원료등과 같은 에너지자원은 점차적으로 고갈되어 감에 따라 원자력, 핵융합, 수소에너지등과 같은 대체에너지의 개발과 함께 그 에너지의 효율적 운용과 관리의 중요성은 점차 높아가고 있으며, 특히 에너지중에서도 전기에너지는 깨끗한 에너지로서 고효율 변환성 및 우수한 제어특성 등으로 인하여 전기에너지에 대한 의존도는 더욱 가속화될 것으로 보인다.

최근, 이와같은 전기에너지수요의 급증에 따라 전기에너지를 생산하고 수송하는 기술과 함께 효율적으로 운용하고 관리하기 위한 방법의 일환으로 전기에너지저장 기술개발의 필요성이 강력히 대두되고 있으며 이에 대한 연구는 어느때 보다도 활발하게 진행되고 있다.

전기를 저장하는 방법으로는 콘덴서, 배터리 및 플라이휠 등이 생각되고 있으나 일부하조정용 및 전력계통 안정화를 위한 대규모의 전력저장방식으로서 현재 실용화되고 있는 것은 양수발전에 의한 저장방식이 유일하다. 그러나 양수발전의 경우, 발전소까지의 송전손실등을 고려하면 에너지저장에 따른 양수 발전소의 전환효율이 65% 정도로 아주 낮은 결점이 있다. 이에 비해 초전도 코일에 전류를 흘려 인덕턴스에 자계의 형태로 에너지를 저장하는 초전도 에너지 저장장치 ( Superconducting Magnet Energy Storage : SMES )는 양수발전에 의한 저장방식보다 저장 에너지 밀도가 높을 뿐만 아니라 주변 환경에 대한 영향력이 적으며 대형화에 의한 경제적인 이점도 꾀할 수 있으므로 장래의 가장 유망한 전력 저장법으로 기대되고 있으나 이의 실현을 위해서는 대형의 초전도 코일 제작기술 개발

이 최대의 관건이라 할 수 있다.

이와 같은 면에서 해외의 선진기술국에서는 대형 초전도 자석 개발 연구에 박차를 가하고 있으며, 현존하는 양수발전소의 규모를 고려할 때 1,000 ~ 10,000 MWh 급 이상이 되어야만 실용화가 가능한 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 기존에 개발되고 있는 초전도 자석은 액화 온도가 4.15 K이고 잠열이 작은 액체 헬륨을 냉매로 사용함으로써 범용적인 실용화를 위한 그 경제성과 규모에 있어서 큰 제약을 받고 있다. 그러나 1987년, Bednorz 와 Müller 에 의해 oxide 계 고온 초전도체의 발견이후 알려진 Y - 계, Bi - 계 및 Tl - 계의 산화물 초전도체를 이용할 경우는, 냉매로서 값이 싸고 높은 액화 온도와 높은 잠열을 가진 액체질소의 사용이 가능함으로써 저온 초전도체를 이용할 경우의 문제점들이 개량 될 것으로 보이나 액체질소 온도 이상에서 사용 가능한 산화물계 고온 초전도체 자석의 개발을 위해서는 무엇보다도 우수한 가공성과 더불어 높은 임계전류 밀도를 가진 고온 초전도 선재의 개발이 선결과제이다.

본 연구에서는 이상의 고온 초전도 자석 개발을 위하여 기존의 저온 초전도 자석에 대한 설계, 해석, 시험, 안정화등의 제반기술을 축적함과 더불어 고온초전도체의 높은 전류밀도를 가진 선재나 tape 의 개발연구를 병행함으로써 위의 두 기술을 서로 접합하여 새로운 고온 초전도 자석의 제작·실용화를 목표로 하고 있으며, 이를 위해 현재까지 진행된 기초 요소 기술 연구 결과를 고찰하고자 한다.

그 내용으로서 2 장에서는 목적으로 하는 SMES에 대해 그 원리 및 구조, 운전특성을 고찰함으로써 추후 개발될 것으로 기대되는 고온 초전도 자석을 이용한 SMES의 설계, 제작에 필요한 제반 기술을 축적하고자 하였으며, 3 장에서는 SMES 개발에 있어서 가장 중요한 요소인 고온 초전도

자석에 대한 설계 기준과 실제 제작하여 본 자석에 대해 고찰 하였다.

4장에서는 고온 초전도 자석 개발에 있어 필요한 고온 초전도 선재 제작 방법과 특성을 검토 하였으며, 5 장에서는 가장 근본적으로 요구되는 선재의  $J_c$  향상과 가공성 향상을 위해 행하였던 실험에 대하여 논하였다.

끝으로 6 장에서는 지금까지 얻은 결과를 요약하였다.

## 제2장 초전도 에너지 저장 장치(SMES)

### 제 1 절 S M E S 의 원리 <sup>1),2)</sup>

1911년 초전도 현상을 발견한 Omnes 는 그림 2-1 과 같은 회로를 구성하여 영구전류를 측정하였다. 그 원리를 설명하면 우선  $S_1$  을 닫고  $S_2$  를 열면, 전지는 초전도코일 L에 전류를 흘리게 된다. 이 전원의 공급에 의해 전류는 서서히 증대하여 소정의 전류치에 도달했을 때 충전이 완료된 것으로 보고  $S_1$  을 열고  $S_2$  를 닫는다. 이 상태에서 전류는  $S_1$  에 의해 차단되어  $S_2$  와 코일 L에 의해 형성된 폐회로를 흐르게 된다. 즉, 순환 전류가 되어 회로를 주회하게 된다. 이 코일이 냉매에 의해 충분히 냉각되어 초전도 상태가 되면 전류는 순환회로를 영구히 흐르게 되고 코일에

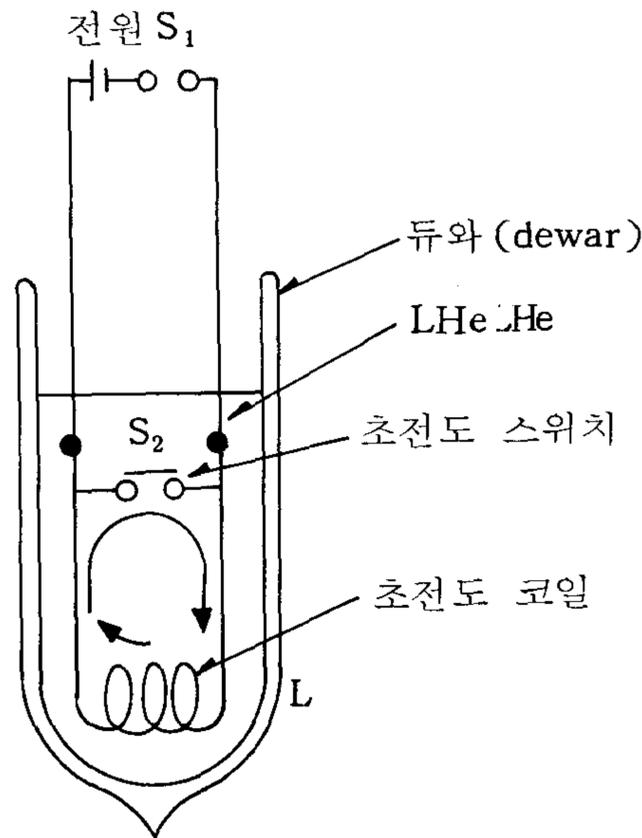


그림 2-1. 초전도 에너지저장의 원리

전류가 흐르게 되면 이 코일은 주변의 공간에 전자기 에너지를 저장하게 된다.

이러한 원리를 전력저장이라는 문제에 적용해 보자. 초전도코일에 의한 전력저장 시스템에 있어서는, 초전도코일에 에너지를 충전할 경우 교류를 일단 직류로 변화해 직류전류로서 초전도코일을 여과하지 않으면 안되기 때문에 그림 2-2에서 보는바와 같이 코일과 교류송전선 사이에 싸이리스트 변환기를 둘 필요가 있다. 즉, 교류전력계통의 여송전력을 싸이리스트 변환기로 교류에서 직류로 변환하여 코일을 충전, 다음으로 초전도 스위치를 닫고, 초전도 코일과 초전도 스위치의 루프에 전류를 흘려 코일내에 전력을 저장한다. 또한, 이 저장된 에너지를 교류상용선에 방전할 경우, 이 싸이리스트 변환기는 전자기에너지로 저장되어 있는 초전도 코일의 직류전류를 교류로 변환하는 역변환기의 기능을 하게 된다.

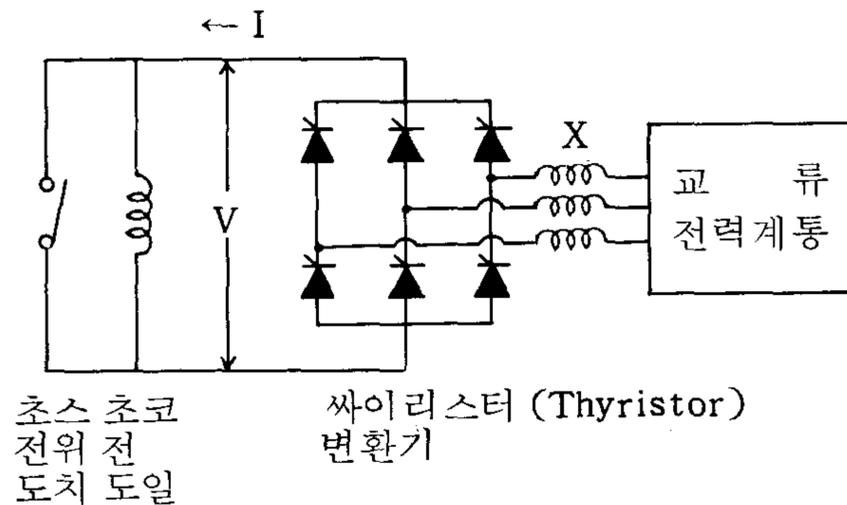


그림 2-2. 초전도 코일 전력저장 시스템

한편, 그림 2-3은 초전도 코일에서 부하코일로 에너지 이송과정의 원리를 나타내고 있는 것으로 전원에 의해 초전도 코일에 저장된 에너지는 다음과 같이 부하코일에 이송된다. 먼저 스위치  $S_1$ ,  $S_2$ 를 열어둔 상태에서  $S_3$

를 닫아 루프  $l_1$ 에 전류를 흘리면 초전도 코일이 충전된다.

초전도 코일의 전류가 규정치  $I_0$ 에 도달했을 때  $S_1$ 을 닫고  $S_3$ 를 연다.  $S_1$ 이 초전도 스위치이므로 루프  $l_2$ 에 있어서의 에너지 손실이 없기 때문에 초전도 코일의 전류는  $I_0$ 를 유지하게 된다. 다음으로  $S_2$ 를 닫고  $S_1$ 을 열어 전류를 루프  $l_3$ 에 옮겨 부하코일에 전류를 흘린다고 볼때 부하코일에 이용되는 에너지를 수식화하면 다음과 같다. 지금 초전도 코일과 부하코일의 인덕턴스를 각각  $L_s, L_1$ 라 하고,  $S_2$ 를 닫을 때 루프  $l_3$ 에 Kirchhoff의 법칙을 적용하면,

$$(L_s + L_1) dI / dt = 0 \dots\dots\dots (1)$$

$$(L_s + L_1) I = \text{일정} \dots\dots\dots (2)$$

인 관계가 얻어지며,  $S_2$ 를 닫은 직후의  $(L_s + L_1) I$ 의 값은  $L_s I_0$ 이므로

$$(L_s + L_1) I = L_s I_0 \dots\dots\dots (3)$$

가 성립한다. 따라서  $L_1$ 에 이송되는 에너지  $W_1$ 은 다음과 같다.

$$W_1 = \frac{1}{2} L_1 I^2 = \frac{1}{2} L_s I_0^2 \frac{L_1 L_s}{(L_s + L_1)^2} \dots\dots\dots (4)$$

즉, 초전도 코일에 저장되어 있던 에너지의  $[(L_1 L_s) / (L_s + L_1)^2]$  배의 에너지가 부하코일에 이송되고  $[L_s^2 / (L_s + L_1)^2]$  배가 초전도 코일에 남으며 나머지는 손실이 된다. 손실에너지는 부하코일의 전류가 0에서 갑자기  $(L_s I_0) / (L_s + L_1)$ 까지 증가해 스위치  $S_1$ 에 고전압이 발생하여 아크가 출현함에 의해 생긴다. 부하에 이송된 에너지의 저장에너지에 대한 비율을 이송효율이라 하는데, 이송효율을 높이기 위해서는  $S_1$ 을 열 때  $S_1$ 에 걸리는 전압을 0에서 서서히 상승시켜 아크발생을 방지하는 회로를 구성

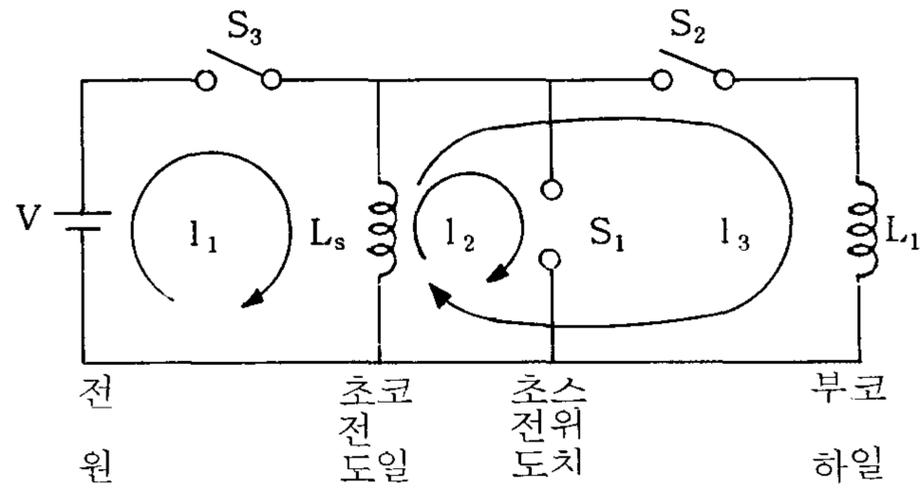


그림 2-3. 초전도 코일에서 부하코일로의 에너지 이송회로의 원리

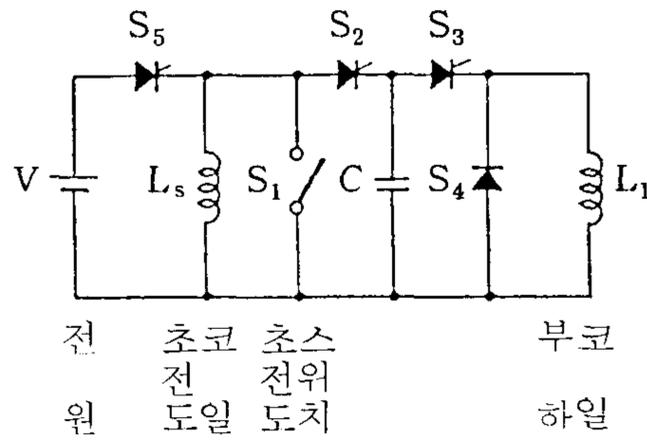


그림 2-4. 초전도 코일에서 부하코일로의 에너지 이송회로의 예

해 주면 된다. 그림 2-4는 그 예를 나타낸 것으로 스위치 대신 싸이리스터소자를 사용하고 있다. 이 회로에서 C의 전하가 처음 0이면 S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>를 on, S<sub>1</sub>을 off로 해도 S<sub>1</sub>의 양단의 전압은 0에서 상승하므로 아크의 발생에 의한 손실은 없어져 90% 정도의 이송효율이 기대된다.

## 제 2 절 SMES의 구조

초전도 에너지 저장은 주로 일부하조정용으로서의 사용이 기대되고 있으나 단시간에 충방전이 가능한 점과 입출력용 싸이리스터 변환기의 순동성이라는 점을 살려 전력계통의 안정화로의 이용에도 주목되고 있다. 따라서 초전도 에너지 저장 시스템은 사용용도에 따라서 그 구조가 다르며, 본 절에서는 그 개요 및 구조에 대하여 기술하고자 한다.

### 1. SMES의 개요 및 특징

일반적으로 에너지 저장 설비가 갖추어야 할 기본 조건으로서는 값싼 저장원가, 높은 저장밀도, 큰 저장 에너지량, 긴 저장시간, 높은 입출력 효율, 입출력시의 높은 속응성, 고효율 저장 및 안전성과 신뢰성등을 들 수 있으며 현재 채용되고 있는 유일의 실용전력저장장치로는 양수발전을 들 수 있다. 그러나 이 양수발전은 전력이라고 하는 에너지에 의해 물이 높은 위치로 양수되어 중력의 위치에너지를 저장되고, 발전시에는 이 위치에너지가 다시 전기에너지로 변환되는 2가지의 과정을 거치고 있으므로 그 저장 효율이 65~70% 밖에 되지 않는다.<sup>3)</sup> 이에 비해 전선을 초전도 코일상으로 하여 인덕턴스에 에너지를 저장하는 초전도 에너지 저장장치의 경우, 교류에서 직류로의 변환과정은 있으나 전기적 에너지를 역시 전기적 에너지로 저장하는 방법을 이용하므로 양수발전소 및 다른 저장설비처럼 복잡한 변환과정을 거치지 않아 효율이 아주 우수한 점이 최대의 장점으로 꼽히고 있다.<sup>4)</sup> 이하에서 그 개요를 설명하면,

1) 저장에너지의 량은  $1/2 \times \text{인덕턴스} \times (\text{통전전류})^2$ 이며 본질적으로는 코일 주변에 발생하는 자계중에 에너지가 저장된다.

2) 에너지의 저장 밀도는 축전지등의 화학적 에너지 저장과 비교하면 저 밀도이나 초전도 코일 주변의 공간에 에너지가 축적되므로 넓은 공간을 이용하면 대규모의 에너지 저장이 가능하다.

3) 장치외의 공간의 이용가능한 점은 에너지 저장량의 면에서 장점이 되지만 입지점의 제약이 문제시된다.

4) 전자력의 지지에는 구조재료를 사용하는 것도 생각되나 경제적인 측면에서 코일의 변형을 막는 구조재로서는 지반을 이용하게 된다. 전자력의 강도에 의해 강고한 암반이 필요하며 땅속 깊이 매설하는게 요망된다.

5) 에너지의 입출력에는 교직변환기가 사용된다. 저장장치로서의 입출력특성은 교직변환기에 의해 결정되어 직류송전과 마찬가지로 고속응답성과 양호한 제어성을 가진다.

6) 초전도 코일은 전체를 수 K의 극저온으로 유지해야 한다. 극저온에서는 냉동기의 효율이 떨어지므로 열절연으로 저온을 갖기 위한 동력을 소멸시킬 필요가 있다.

## 2. SMES의 구조

초전도 에너지 저장 장치 연구는 대형초전도 마그네트를 제작하는 기술적인 면에서 아직 기초단계이며 금후의 연구 진행에 의해 기본적 구성이 바뀔수도 있다. 여기에서는 여태까지 수행된 설계예에 의해 제안되고 있는 SMES의 구조에 대해 언급하겠다.

### 1) 초전도 마그네트

초전도 에너지 저장은 그 규모의 대형화에 의해 경제적인 이점이 생긴다. 즉 필요한 초전도 재료의 양, 액체 헬륨 용기 및 진공용기 등은 저장 에너지양에 일정하게 반비례하므로 필요한 단열재료의 양 및 용접선장

등도 대형화에 의해 상대적으로 감소한다. 따라서 대형의 초전도 코일 제작 기술이 SMES의 실현을 위한 최대의 열쇠가 된다고도 하겠다. 현존하는 양수발전소의 규모가 1000 MWh에서 10,000 MWh 정도이므로 이러한 기존의 전력계통에 초전도 에너지 저장 장치를 적용할 경우, 그 규모도 1,000 ~ 10,000 MWh 급을 목표로 해야한다.<sup>1)</sup> 현재 초전도 마그네트가 그 대부분의 경우 자계발생용으로 사용되고 있으나 SMES와 같은 광범위한 자계가 필요한 응용에는 없으며, 최대급이라고 하더라도 수천 MJ의 저장에너지에 불과해 에너지 저장용과는 그 크기에 있어서  $10^4$  정도의 차이가 있다.

한편, 장치 전체의 특성이나 건설문제에 큰 영향을 미치는 코일의 형상에 대하여는 아직 연구중에 있으나 저 애스펙터 비 (aspect ratio)<sup>注)</sup>를 갖는 반경이 큰 솔레노이드코일을 땅속에 매설하는 방식이 제안되고 있다. 즉 반경이 크면 1층당 저장 에너지가 크기 때문에 권수를 줄일 수가 있고, 코일의 높이도 낮출 수 있어 제작상 유리하며, 코일축 방향의 응력을 받치는 구조재가 절감될 수 있다.

## 2) 구조재

SMES에 있어서 대형의 마그네트 제작과 더불어 또 하나의 관점으로 생각되는 것이 전자력의 지지문제라 하겠다. 즉, 대형초전도 마그네트에서 발생하는 전자력을 저온에서 어떻게 지지하는가가 문제가 된다. 일반적으로 어떠한 형식의 에너지를 저장하는 경우라도 그 에너지를 임의의 공간에 저장할 때 그 공간내의 변형을 견딜 수 있는 구조물이 필요하다. 즉 양수발전의 경우 위치에너지를 가진 물이 그 에너지를 잃지 않도록 하기 위해 토목공사에 의해 강화하는 것과 마찬가지로 SMES에서도 코일의

注) aspect ratio : 원통상의 솔레노이드코일의 높이를 직경으로 나눈 값.

부에 팽창하려고 하는 전자력, 즉 어떤 공간에 있는 에너지가 코일의 팽창에 의해 잃어버리려고 하는 힘을 외부에서 보강하지 않으면 안된다. 만약 이 초전도 코일의 보강을 위해 코일의 외주를 스테레스 스틸로 강화하려면 1000 MWh의 경우 약 20 만톤 이상의 재료가 필요하게 되어 경제적인 면에서 SMES의 계획이 불가능하게 된다.

또한 콘크리트를 구조물로 쓸 경우, 일반적으로 콘크리트 자체는 인장강도가 약하기 때문에 콘크리트 내부를 보강할 필요가 있다. 이 철근 또한 거대한 양이 되어 경제적인 난점이 된다.

이러한 장애에 대해 초전도 코일을 천연의 암반에 구축하는 방법이 제안되어 현재, 양수발전을 대신하는 초대형 초전도 코일의 지지에는 이 방법이 최선으로 생각되고 있다.

### 3) 단열층

지금까지 설명 되어 온 것처럼 자장을 지지하는 방법으로 암반이 최적의 방법으로 생각되나 암반은 일반적으로 온도가 실온에 가깝기 때문에 초전도체와 암반사이에 단열층이 필요하게 된다. 이 단열의 효과는 SMES의 경제성에 직결될 정도로 중요한 의미를 가진다. 이 단열층은 통상의 저온용 듀와 원리와 마찬가지로 진공층이 필요하나 암반과 초전도체와의 사이에 단열특성을 갖게하기 위해, FRP가 사용된다.

즉, 실온에서의 열침입은 냉매(액체 헬륨)를 증발시켜 이 헬륨가스를 다시 액화시키기 위해서는 큰 전력이 다시 필요하게 된다. 또한 일반적으로 헬륨 액화기에 있어서 헬륨액화에 필요한 일량을 1이라고 하면 그 250~400 배의 일이 액화기를 구동시키는데 필요하다. 따라서 이 열의 침입을 최소화한 작게하여 액화기에 필요한 전력을 최소화시키지 않는 한 SMES의 효율은 극대화될 수 없다고 할 수 있다.

이에 그림 2-5의 암반지지 초전도 코일의 부분적인 구조에서도 볼 수 있

는 바와 같이 가장 경제적인 시스템의 설계를 위해 액화효율이 뛰어난 액체질소와 액체수소를 사용하게 된다. 즉, 실온(암반)과 액체헬륨의 사이에 액체질소와 수소의 냉각계를 삽입하여 실온에서 액체헬륨온도에 직접 침투되는 열을 없애고 일단 액체질소 및 수소에 침입시키고 남은 소량의 열이 액체헬륨에 전달된다면 종합적인 액화기의 전력을 절약시킬 수 있다.

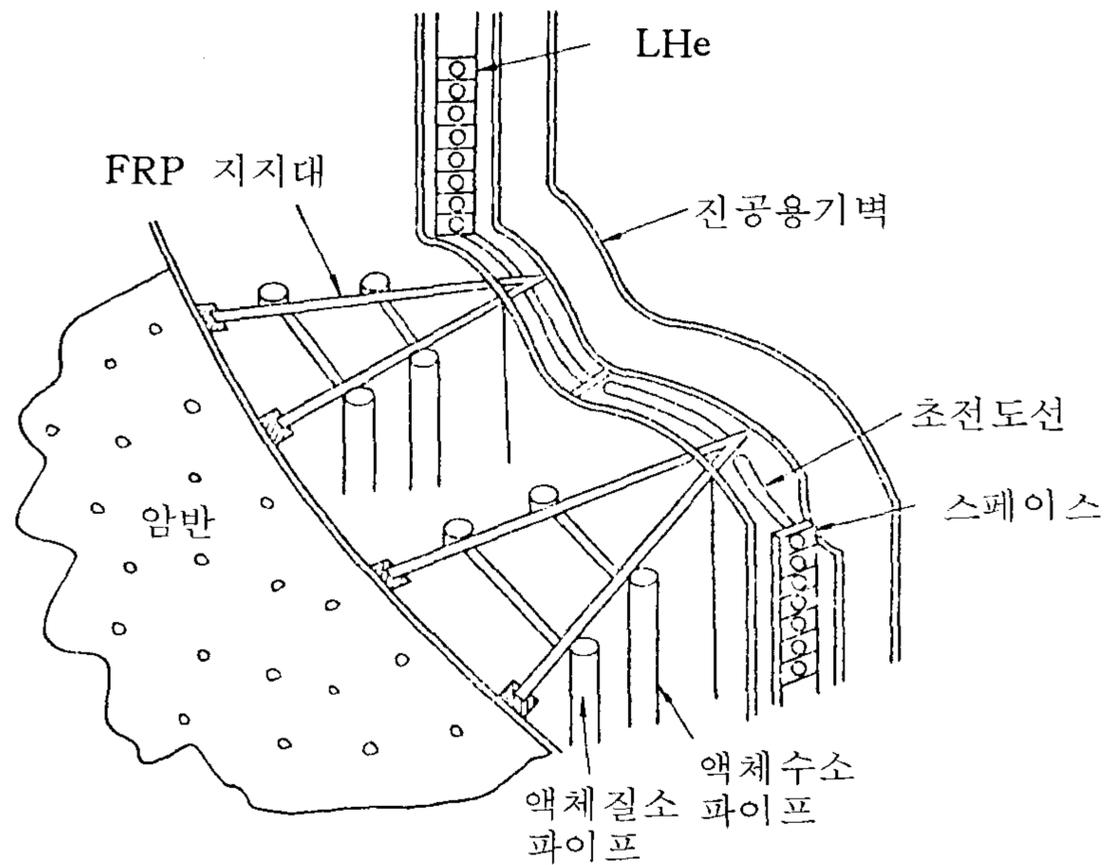


그림 2-5. 암반지지 초전도 코일 구조도

### 제 3 절 운전특성

SMES의 운전특성에 대해서는 2장 1절에서도 간단히 설명했지만 교류계통에서 전력에너지를 초전도 코일에 도입할 경우 교직변환기가 필요하며 이 변환기에는 현재 싸이리스터가 주역을 이부고 있다. 그림 2-6에 SMES와

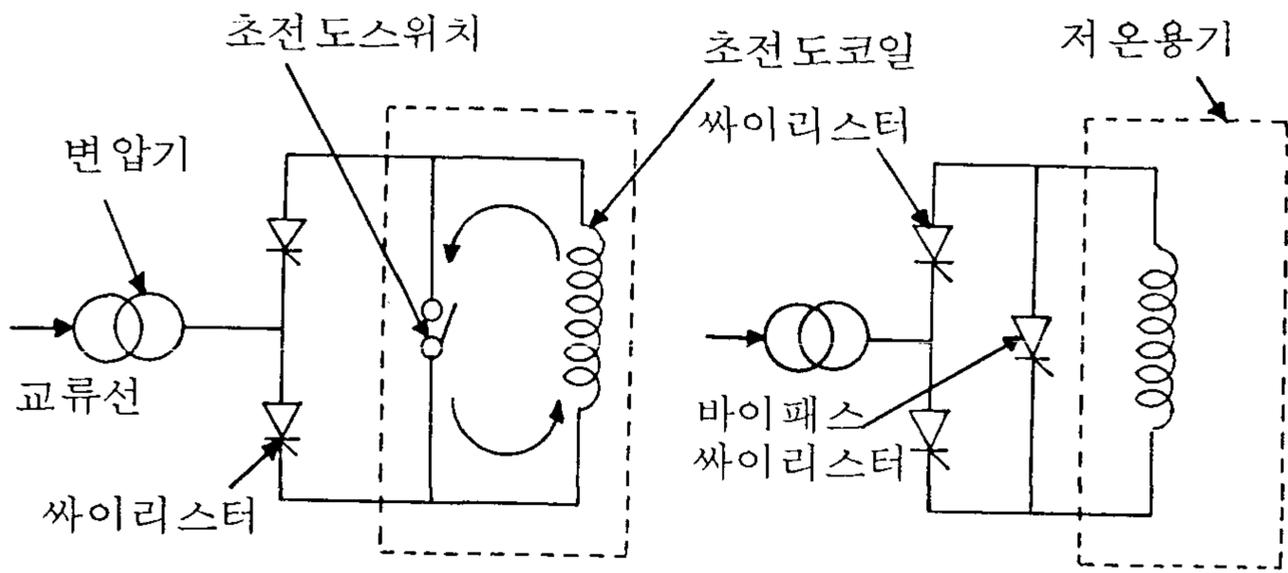
싸이리스터 변환기의 구성을 나타낸다. 이 그림에 의해 SMES의 운전특성을 상세히 설명하겠다. 우선 스위치 S를 열어둔 상태에서 싸이리스터를 점호시키면 교류는 싸이리스터에 의해 직류로 변환되어, 변환기 출력을 V, 초전도 코일의 인덕턴스 및 전류를 각각 L 및 I, 충전시간을 t라 하면 초전도 코일은 다음식에 의해 충전된다.

$$V = L \cdot I / t \dots\dots\dots (5)$$

윗식에서 알 수 있는 바와 같이 빠른 시간내에 충전할 경우, 큰 변환기출력이 필요하게 되어, 시간에 상응하여 변환기 출력전압이 필요하게 된다. 예를 들어 야간전력을 충전할 경우 t는 4~8시간 정도이며 만약 1,000 MWh의 경우, L = 292 [H], I = 15 만 [A], t = 8 [시간] 이라면, V = 1,520 V가 된다. 즉, 1520 V를 초전도 코일에 인가해주면 전류는 시간과 함께 비례적으로 증가해, 8시간후, 15 만 암페어의 전류가 흐르게 되어 싸이리스터 변환기의 출력전력은 228 MW가 된다. 지면관계상 싸이리스터 변환기의 원리, 싸이리스터의 위상각 제어, 무효전력 및 고조파 문제등 전문적인 것은 생략하겠으나 SMES에 접속될 싸이리스터로서는 그림 2-7에 제시한 바와같이 더블브릿지 접속이 현실적으로 제안되고 있다.

이러한 싸이리스터 변환기는 그 소자를 점호하는 시간을 적당히 조정함으로써 직류를 교류로 역변환할 수 있다.

그림 2-6 (a)의 회로에서 충전을 완료한 후에는 스위치 S를 닫고 싸이리스트의 점호를 멈춤으로써 초전도 코일에 흐르는 전류는 S를 통해 폐회로가 되어 순회하게 된다. 이 S가 초전도 스위치이고, 또한 그 배선계통도 저온용기 속에서 초전도 상태를 유지한다면 이 순환전류는 영구전류가 되어 장시간 에너지를 코일에 저장할 수 있게 된다. 만약 이 저장된 에너지를 외부에 꺼내고 싶을때, 즉 일부하 조정용 SMES에 있어서 낮은 피크부하에 발전해 줄때, 앞에서 말한바와 같이 역변환기 운전에 의해 조작



(a) 초전도 스위치를 이용한 경우

(b) 바이패스 싸이리스터를 이용한 경우

그림 2 - 6 . SMES 의 회로도

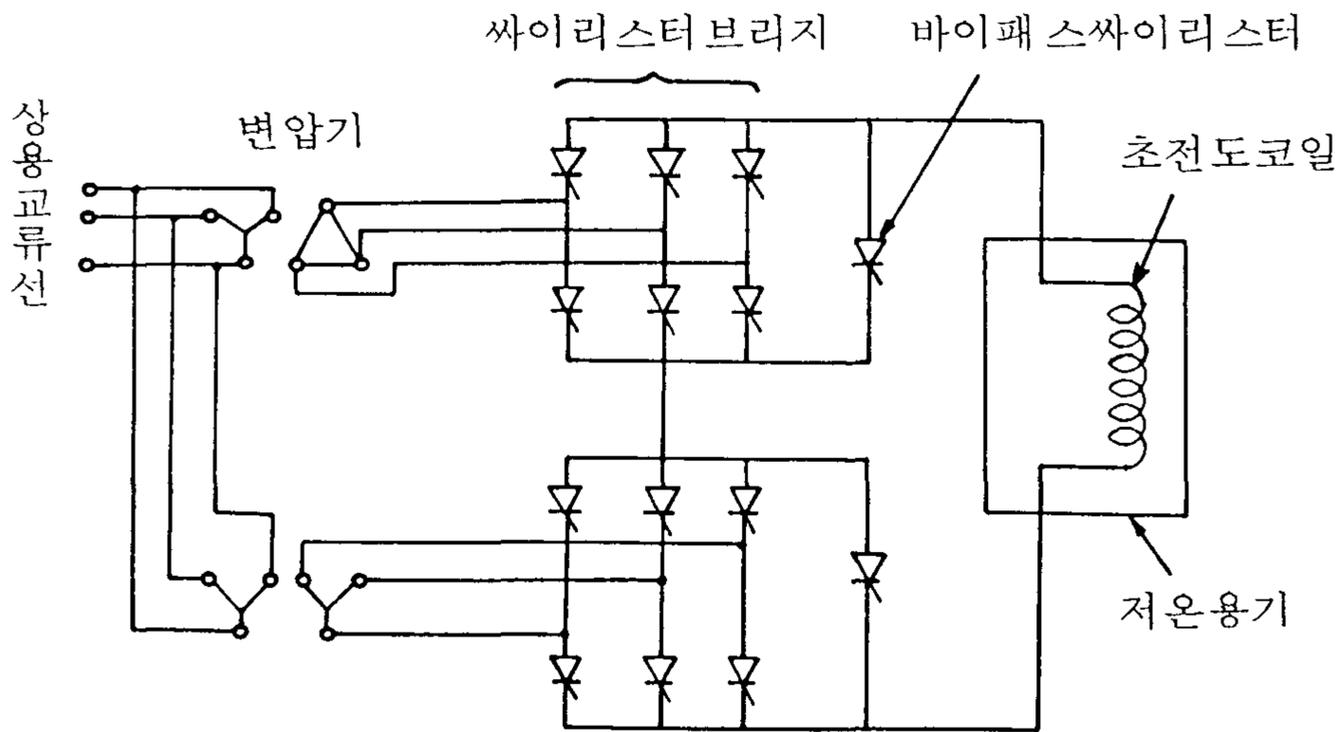


그림 2 - 7 . 현실적인 SMES 회로도

이 가능하게 된다. 이 에너지 이송과정 및 이송효율에 대해서는 2장 1절에서 이미 설명된 바 있다.

한편 그림 2-6 (a)의 현실적인 초전도 스위치로써 생각되고 있는 것은 기계적 스위치이다. 이 스위치라고 하는 것은 저온용기 중에 초전도 재료를 점적으로 스위치를 만들어 이것을 기계적으로 외부에서 조작하는 것으로 문제가 되는 것은 접점이 수십만 암페어의 전류를 견디며, 향후 50년 정도의 반복사용이 가능해야 한다는 점이다. 이러한 점이 가능하다 하더라도 이 조작이 싸이리스터 정도의 민속성을 가질 수 있을까 하는 점도 문제로 남는다. 이러한 문제에 대해 그림 2-6 (b)에서 보는 바와 같이 (a)회로의 초전도 스위치 S대신에 바이패스 싸이리스터가 사용된다.<sup>1)</sup> 이 경우, 영구전류는 S대신에 바이패스 싸이리스터를 흐르게 된다. 그러나 싸이리스터는 본질적으로 최대전류를 흘릴때, “순방향 전압강하”라는 현상이 있어 싸이리스터의 아노더와 캐소더 사이에 약 1 V의 전압강하가 발생한다. 이 전압과 흐르고 있는 전류의 곱은 싸이리스터의 전기적 손실이 되어 초전도 상태라 하더라도 회로가 이미 영구전류상태로 될 수 없다고 할 수 있겠다.

이 SMES의 싸이리스터 손실은 충분히 검토되어 대형이 될수록 상대적으로 작아져 저장에너지가 약 270 MWh 이상인 경우 싸이리스터 손실은 무시 가능하며 이 손실을 고려하여 SMES를 야간 전력저장에 사용할 경우 앞 식에서의  $t = 8$ 시간이 가장 현실적이라고 결론지어져 있다.<sup>1)</sup>

## 제 4 절 SMES의 효율

양수 발전을 대신하는 SMES 만이 갖는 최대의 장점은 역시 저장 효

율이 뛰어난 점이다. 즉, 현재 고려되고 있는 저장장치중 90% 이상의 효율을 기대할 수 있는 것으로는 SMES가 유일하며 이러한 고효율이 얻어질 수 있는것은 직관적으로 에너지의 변환과정이 적기 때문이다.<sup>5)</sup>

일반적으로 에너지에는 자유로이 일할 수 있는 자유에너지와 엔트로피에 관계되어 있는 속박에너지가 있다. 엔트로피가 무질서를 나타내는 척도라고 하면 에너지 변화를 행할 때에는 엔트로피는 증대하여, 증대하는 만큼, 전체 에너지에서 속박에너지를 상실하게 되어 효율이 떨어지게 된다. 한편 현재 생각되고 있는 에너지 저장의 에너지 변환 과정을 살펴보자. 그림 2-8에서 알 수 있는 바와 같이 에너지 형태에는 일반적으로 핵에너지, 열에너지, 기계에너지, 중력에너지, 전자파에너지 및 전기에너지가 있다. 이 에너지들의 변환과정을 겪을 수록 앞에서 말한 이유에 의해 효율이 나빠진다.

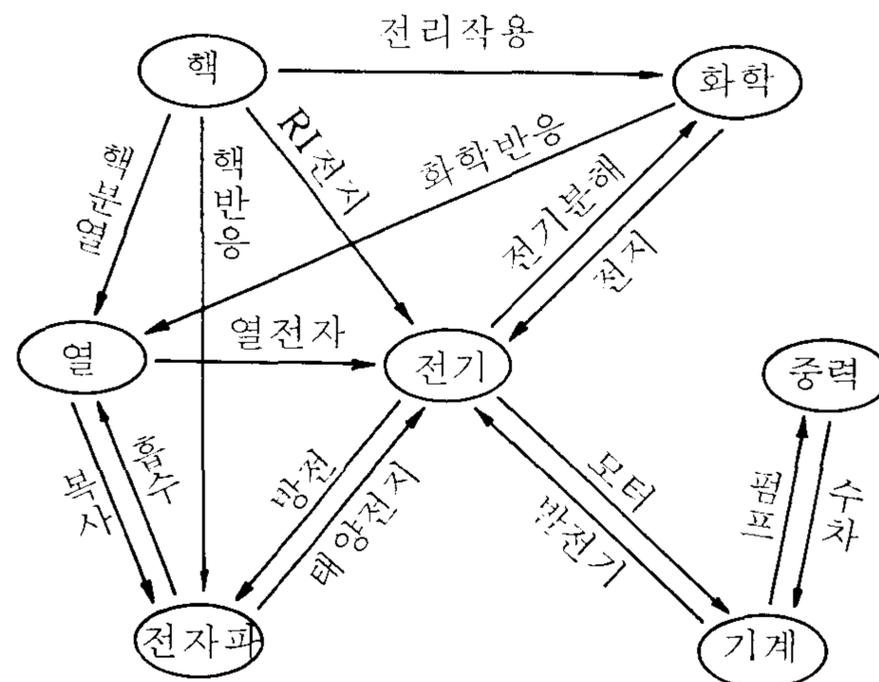


그림 2-8. 에너지 형태 및 변환

우선 양수발전소의 경우 전기→기계→중력→기계→전기라고 하는 복잡한 변환과정을 겪고 있으며, 배터리의 경우에는 전기→화학→전기, 또한 플라이 휠에는 전기→기계→전기의 변환과정이 있다. 이에 비해 SMES는 전기→전자기→전기의 변환과정에 불과해 엔트로피의 변화분이 굉장히 작은 변화를 하

고 있다고 할 수 있다. 물론 SMES에 있어서는 가장 엔트로피가 낮은 상태인 초전도를 이용하고 있으므로 본질적으로는 효율이 100%에 가까울 것으로 생각되나 SMES에는 그 부속부분인 싸이리스터 및 냉동기의 손실 문제가 따른다. 그러면 지금부터 SMES의 손실문제 및 그에 따른 효율에 대해 상세히 알아 보자.

어떤 저장장치에 있어서도 저장효율이라는 것은 저장된 에너지 ( $E_s$ )에 대해 손실에 의해 소비되는 에너지( $\Delta E$ )를 뺀 것과의 비를 말한다. 즉, 효율  $\eta$  (%)는,

$$\eta = (E_s - \Delta E) / E_s \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

이다. 따라서 효율을 크게하기 위해서는  $\Delta E$ 를 줄이면 되는데 E에는 일반적으로 충전시, 에너지 저장시, 발전시, 정지시의 4가지 과정의 손실을 생각할 수 있다. 다른 저장장치가 정지시의 손실을 고려할 필요가 없는것에 대해 SMES에 있어서는 운전정지중에도 초전도 코일을 냉각하지 않음으로 냉동기를 운전하기 위한 전력이 필요하다. 즉, 다음에 논하게 될 SMES의 운전 및 저장에 따른 손실에 덧붙여 정지시의 전력손실도 고려에 넣어야 한다.

SMES의 손실을 크게 분류하면,

- 1) 싸이리스터 변환기의 손실 : 싸이리스터, 변압기 및 배전의 손실
- 2) 냉각계의 손실 : 마그네트의 열부하, 듀와의 열부하 등이다.

싸이리스터 변환기의 손실에 대해서는 앞절에서도 설명 되었으며 전체의 저장에너지의 2~3%의 손실에 묶을 수가 있다. 여기에서는 냉각계의 손실에 대해 설명하겠다. 냉각계의 손실은 코일에서의 발열, 듀와의 열침입과 냉각을 위한 냉동기의 전력등이 있다. 코일의 발열은 정상적인 전류에 의해서는 발열하지 않으나 충전 및 방전을 반복하는 동적인 전류에 의해 교류손실이 발생하며 이것은 복합선 안정화재 료에 있어서의 과전류손, 초전도

선재의 히스테리시스손, 초전도선의 트위스트손 및 기계적 히스테리시스손실 등으로 분류된다. 또한 듀와의 열부하에 대해서는, 앞서도 언급한 바와같이 거대한 전자응력은 FRP 지지대를 통해 암반으로 지지하는데, 이 FRP는 강도적인면을 고려해 충분히 두꺼운 것을 사용하지 않으면 안된다. 이 경우 재료단면을 통해 열이 침입해 냉각계의 부하가 된다. 이외에도 300 K의 암반에 붙어 있는 진공용기벽에서부터 초유동 헬륨용기에 대한 복사에 의한 열침입이 발생할 수도 있다. 이에 대비한 열복사효과를 감소시키는 초단열재로써 고분자 필름의 표면에 금속성 반사층을 sputtering 한 것을 몇겹 쌓아 사용하게 된다. 또 한가지의 열침입경로로는 리드선에 의한 것이 있다. 일반적으로 초전도 코일과 전력을 출입시키는 싸이리스터 변환기등 설비간에는 power lead 선을 설치하나 이것은 초전도를 사용할 수 없고 구리도체를 사용하는데 이 도체를 통해 실온에서 액체헬륨 온도에서의 열침입이 있다. 열발생 및 열침입의 경로를 그림 2-9에 나타낸다. 이들의 열

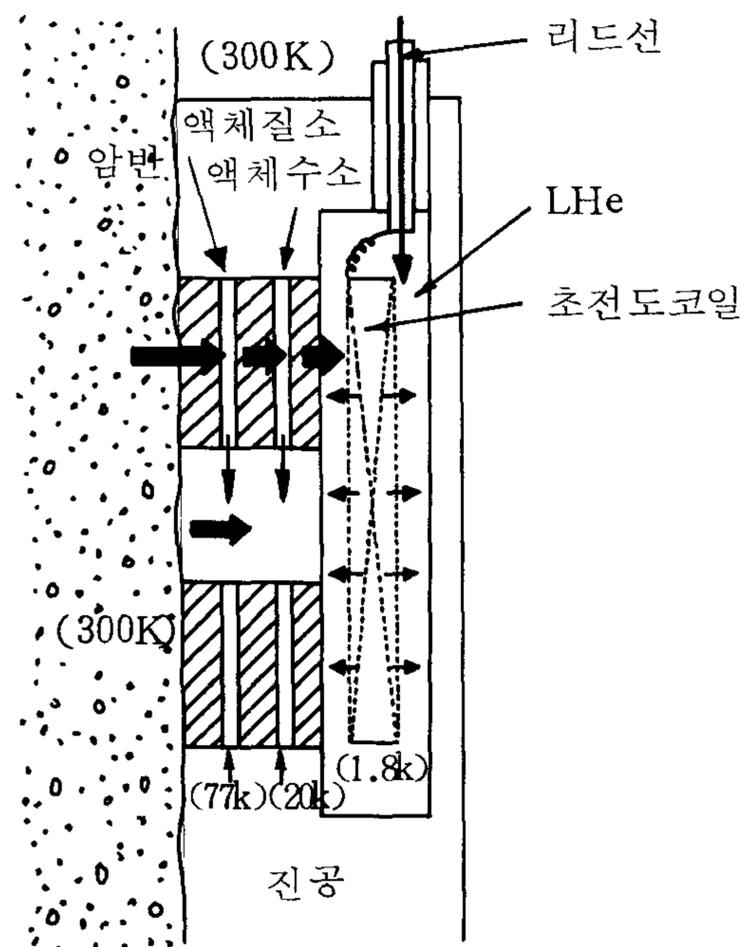


그림 2-9. SMES에 있어서 열발생 및 침입경로

은 전부 액체헬륨의 증발잠열 및 가스온도 상승으로 변환되어 이 가스를 다시 액화시키는데 필요한 전력이 손실이 된다.

## 제 5 절 기술적 신뢰성

일반적으로 SMES의 기술적 신뢰성이란 문제는 대형설비의 안정성 및 보수를 고려한 경제성등으로 압축할 수 있다. 이러한 2가지의 관점에서 볼 때 신뢰성에 대한 평가는 모델의 건설 및 운전실적 후 내리는 것이 당연하나 소형의 실험설비를 통한 안정성 고찰의 결과, 초전도 코일의 내켄치성이 최대의 문제가 되고 있다. 또한 전기의 인체 및 환경에 미치는 영향, 출력단락시의 전기적 안정성도 고려해야 할 문제로 대두되고 있다.

켄치는 뭔가의 원인에 의해 초전도 선재의 일부에 상전도 부분이 발생하여 흐르고 있던 전류가 상전도 부분의 저항에 의해 발생부분을 발열시키게 되며 당연히 발열부분의 열은 인접지에 전변해 나가게 되어 상전도 영역이 확대됨을 말한다. 이러한 현상은 어떤 외적 조건에 의해 강하게 그 전변을 억제하지 않는 한 상전도전이는 아주 빠른 속도로 전체에 전변하게 된다.

이 켄치시의 에너지 거동을 보면 우선 국소적으로 상전도 전이를 발생시킨 에너지는 아주 작아 문제시 되지 않지만 코일에 저장되어 있는 에너지는 신규 발생저항에 의해 소비되고 이렇게 소비된 에너지가 다시 열로 변환되어 상전도 전변으로 발전하게 된다. 이 상전도에 의해 발생전열량은 액체헬륨을 기화시켜, 최종적으로 코일전체의 에너지가 액체헬륨의 기화에 기여하게 되며, 헬륨의 100% 가까이가 손실로 사라지고 만다.

이 켄치시의 문제점은 액체헬륨의 폭발적 기화뿐만이 아니고 코일내부의

온도상승에 의해 초전도 선재가 절단될 위험이 있으며 또한 신규발생저항에 의한 이상전압의 출현과 함께 코일내의 절연과피등도 예상될 수 있다.

그림 2-10에 켄치시의 코일내의 전압분포를 나타낸다.<sup>6)</sup> 즉 상전도부의 발생과 함께 회로중에  $dI/dt$ 의 전류변화가 생긴다. 여기에서 상전도부의 저항을  $R_Q$ , 코일의 자기 인덕턴스를  $L$ , 상전도부와 초전도 코일간의 상호 인덕턴스를  $M$ 이라면 상전도 코일중의 전압강화  $V_Q$ 는

$$L_Q = IR_Q - M \cdot dI/dt \quad \dots\dots\dots (7)$$

이다. 또 코일의 여자전압은  $V_{cs} \approx 0$  이므로

$$L \cdot dI/dt = IR_Q \quad \dots\dots\dots (8)$$

가 성립한다. 따라서

$$V_Q = IR_Q (1 - M/L) \quad \dots\dots\dots (9)$$

켄치가 시작될때  $M$ 은 아주 작으므로  $V_Q$ 는 매우 큰 값이 되어 마그네트의 대부분의 전압강화가 상전도 부분에서 발생한다는 것을 알 수 있다.

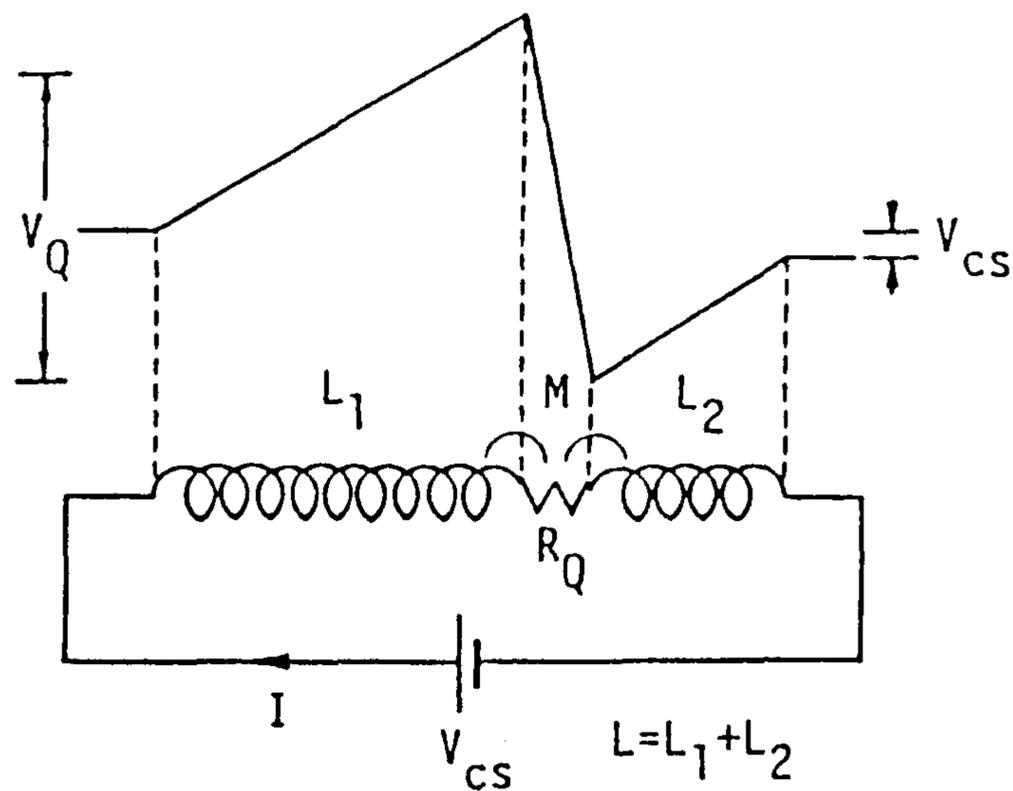


그림 2-10. 초전도 마그네트의 켄치시 발생하는 전압분포

다음으로 이러한 이상전압의 발생을 과도적으로 생각해 보자. 퀘치시 발생하는 이상전압은 초전도선의 재질, 안정화재등에 의해 변화한다. 지금 표 2-1에 표시한 Type I~III의 3종류의 초전도 마그네트에 대해 그 이상전압을 다음과 같이 계산했다.<sup>7)</sup> 초전도 마그네트에 발생하는 이상전압은 상전도부의 전변이 1차원적이라고 할때 다음식으로 표현될 수 있다.

$$V_q = L \frac{dI}{dT} = \frac{LI_0}{T_0} 3t^5 \exp(-0.5t^6) \dots\dots\dots (10)$$

단,  $t = T/T_0$ .

여기에서  $T_0$ 는 마그네트의 축적에너지가 상전도부에서 소비되는데 필요한 시간,  $L$ 은 코일의 자기 인덕턴스,  $I_0$ 는 도체를 흐르는 전류이다. 이 식을 이용해 얻어진 결과를 표시하면 그림 2-11과 같다. 이 그림에서도 알 수 있듯이 SMES용의 초전도 선재로 이용이 기대되고 있는 Type III의 이상전압은 적어도 ms 이상의 시간을 갖으며 수십 kV의 이상전압이 발생하여 절연파괴의 원인이 될 수 있다. 실제 마그네트는 이러한 퀘치에 대비하기 위해 완전 안정화도체를 사용하는 것이 요망되고 있다.

표 2 - 1 . 초전도 자석의 설계 파라메타

	Type I	Type II	Type III
Conductor	NbTi	Nb <sub>3</sub> Sn	compound wire of NbTi and Nb <sub>3</sub> Sn
Current density (A/m <sup>2</sup> )	2.17×10 <sup>8</sup>	2.07×10 <sup>8</sup>	6.9×10 <sup>7</sup>
Self inductance (H)	1.83	0.1	259/24
Magnetic field (T)	6	8	12
Characteristic time T <sub>q</sub>	0.3	3.4	4.9
Stored energy (J)	5.7×10 <sup>4</sup>	2.5×10 <sup>7</sup>	1.56×10 <sup>11</sup>

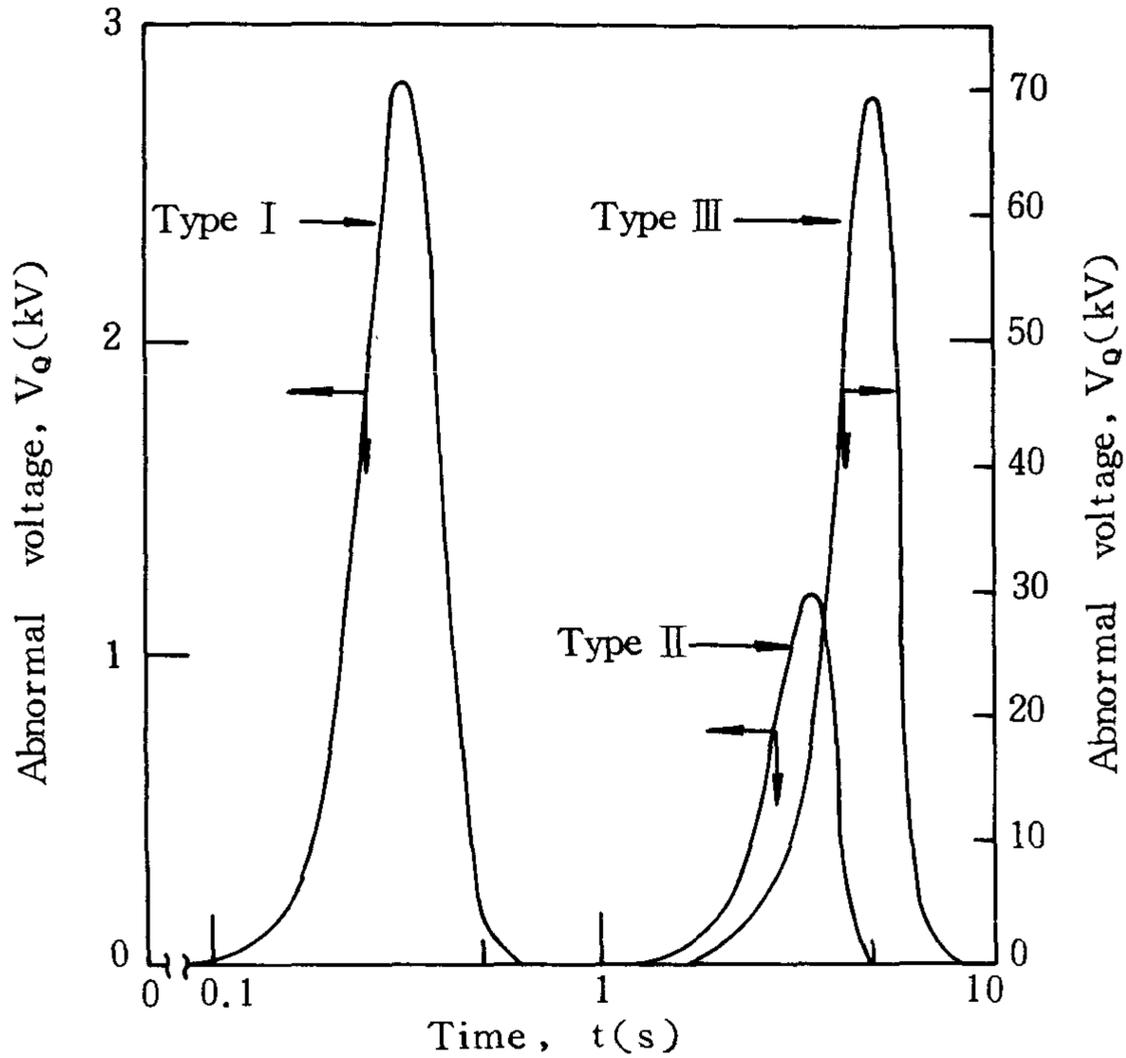


그림 2-11. 켄치시 발생하는 이상전압

## 제 6 절 국내외의 동향 <sup>3), 8)</sup>

초전도 에너지 저장은 그 아이디어가 제안된 이래 25년 가까이 경과되는 동안 미국을 중심으로 활발한 연구가 진행되어 오고 있다. 미국의 위스콘신 대학에서는 1970년 Boom, Peterson 두 교수를 중심으로 초전도 재료, 구조재료, 저온기술, 암반역학 및 교직변환기등 초전도 에너지 저장에 관련된 각 기초연구분야에 대한 연구를 개시한 이래 일부하조정용의 대규모 장치에 대해 활발히 연구를 진행시켜왔다. 특히, 위스콘신대학에서는

최적 코일형상에 대해 상세한 검토를 행하고 있으며 이를 바탕으로 미국 전력연구소 ( Electric Power Research Institute , EPRI )에 의해 5.5 GWh 장치의 상세한 개념설계연구와 경제성 검토연구도 실시된 바 있다. 또한 전력계통의 안정화에의 이용을 목적으로 한 소규모의 장치로서는 미국 Los Alamos National Laboratory에 의해 개발 제작된 저장용량 30 MJ , 최대 입출력 전력 10 MW의 장치를 Bonneville Power Administration의 Tacoma 발전소 계통내에 설치해서 실증시험을 통한 실용가능성을 검토하여 SMES가 90% 이상의 고효율 저장방식일 뿐만 아니라 전력계통 운용상의 이점도 분명히 하는 한편 대략적인 건설비도 평가하고 있다. 일본의 고에너지 물리연구소도 전력중앙연구소와 공동으로 100 kJ의 초전도 코일을 이용해서 모의송전선에 의한 실험을 행하여 그 실용의 가능성을 검토했다.

한편 국내에서는 서울대팀이 SMES에 의한 전력계통 안정도 향상연구를 통하여 25 kJ 급의 소형초전도 전력에너지 저장장치가 설계, 제작하여 전력계통과의 연계운전 특성에 대한 시험을 실시한 바 있으나 아직 연구자체가 광범위하고 체계적이지 못하여 영세성을 면치 못하고 있다.

이상 국내외의 연구동향을 간단히 기술했지만 SMES의 초대형화에 의해 그 경제적인 이점이 얻어질 수 있다는 점에서 초전도 에너지 저장은 아직 기초연구 단계에 지나지 않는다. 금후의 중요한 연구과제로서는 다음을 들 수 있다.

#### 1) 입지점, 최적규모의 검토

우선 토지사정을 고려하여 초전도 에너지 저장장치가 유효하게 사용될 수 있는 전력계통내에서의 입지점이나 그 지점에 적합한 저장용량에 대한 검토가 필요하다.

#### 2) 다목적 이용의 검토

계통안정화 뿐만 아니라 저장장치가 갖는 동적기능을 유효하게 사용

한 운용방법을 검토하여 초전도 에너지 저장장치의 경제성을 높일 필요가 있다.

3) 최적 개념 설계의 검토

입지점 혹은 저장용량에 맞는 초전도 코일 및 주변장치의 최적설계의 검토가 뒤따라야 한다.

4) 요소기술의 개발

초전도 코일의 대형화 및 이상시의 보호방식등의 요소기술의 개발도 개념설계와 병행하여 진행되어야 한다.

## 제3장 고온 초전도 자석

산화물 초전도체의 초전도 현상은 현재 이론적 규명이 되지 않은 상태이며 재료의 물성 및 특성치 향상을 위한 연구와 선재 및 박막 가공 연구가 진행중이다. 에너지 저장 장치, 자기 부상 열차, MHD 발전 등과 같은 초전도의 전기적 응용을 위한 가장 중요한 분야는 강력한 자장을 발생시킬 수 있는 초전도 자석을 제작하는 것으로, 이를 위해서는 고온 초전도체의 선재화 연구가 절대적으로 필요하다.

본 연구에서는 이와 같은 견지에서 초전도 선재를 coil 형태로 만들어 고온 초전도 자석을 제작하는 방법을 선택하였으나, 현재의 고온 초전도체는  $J_c$ 가 낮고 선재화 하였을 때 유연성이 없어 실용화에는 많은 문제점을 내포하고 있으므로 이같은 방법과는 달리 초전도체를 ring 형태로 소결한 다음 각 ring 사이에 고분자 필름을 이용하여 절연시키는 방법으로 ring 을 적층으로 쌓아 초전도 자석을 제작하는 방법도<sup>9)</sup> 병행하여 시도하였다.

그러나 고온 초전도 선재를 코일형태로 감은 후 열처리하여 자석을 제작하는 실험에서는 초전도 선재 자체의 특성이 낮을 뿐만 아니라 coil 형태로 감는 과정에서 기계적 응력이 원인이 되어 초전도 core에 균열이 발생하여 임계전류밀도  $J_c$ 가 저하되고 초전도 상태가 깨어져서 완전한 자석제작이 용이하지 못했다. 차기년도부터 초전도 선재를 단면이 둥근 wire 뿐만 아니라 tape 형태로 제작하여 초전도 선재의 bending test를 통해 특성이 우수한 초전도 자석을 제작하고자 한다.

한편 YBCO 초전도체로 고자장을 발생시키는 자석을 만들기 위해서는 먼저 도체부의 크기를 계산할 필요가 있으며, 그 기준에 대해 몇가지 살펴

보고 고온 초전도체를 이용한 자석 개발의 세계적 동향과 ring 형 고온 초전도 자석에 대해 언급하고자 한다.

## 제 1 절 자기안정성의 기준

임계온도 이하에서 초전도성을 나타내는 물질이 임계온도 이상으로 온도가 상승하면 저항을 갖게 되므로 초전도 응용에 있어서는  $T_c$  이하의 온도로 유지하는 것이 매우 중요하고 내부 온도 상승의 원인을 줄이도록 설계되어야 할 것이므로 먼저 외부로부터의 열교란에 의한 자기불안정을 고려하고자 한다.

### 1. 자기 불안정

자기적으로 안정하기 위한 초전도체의 최대 허용 크기를 결정하기 위해 그림 3-1에서와 같이 몇가지 가정을 하고자 한다. 즉, 폭 2a의 초전도 판이 넓은 판에 나란한 방향을 갖는 자장하에 있으며, 자장은 양자화된 자속의 형태로 침투하고 그 분포는 결정의 비균질성과 상호작용으로 결정된다. 이때의 자속 밀도의 형태는 그림 3-1의  $B_1$  과 같다. 다음으로 초전도체를 열적으로 단열시키고 단위체적당 열  $\Delta Q_s$  ( $Jm^{-3}$ )을 공급하면 그 결과 온도상승  $\Delta T$ 가 일어나고 임계전류밀도  $J_c$ 는  $\Delta J_c$  량 만큼 감소하여 자장을  $B_1$ 에서  $B_2$ 로 변화시키고 이에 따른 자속침투  $\Delta \phi$ 는

$$\Delta Q = \frac{\mu_0 J_c^2 a^2}{3(T_c - T_0)} \cdot \Delta T \dots\dots\dots (11)$$

만큼의 열손실을 유도한다. 여기서  $\mu_0$ 는 진공의 투자율,  $T_c$ 는 자장하에서

의 임계온도,  $T_c$ 는 용기의 온도이다.

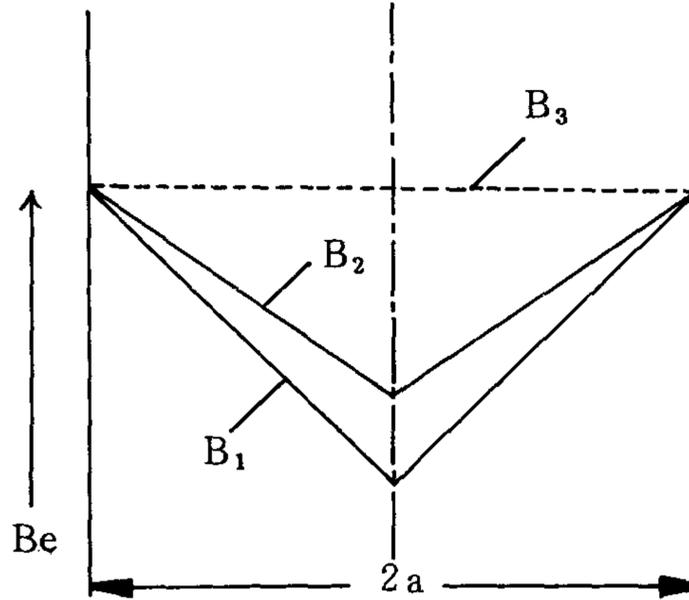


그림 3-1. 외부장이 넓은판에 평행하게 걸릴때 폭  $2a$ 의 초전도 판에서 자장의 형태. 열교란이 자장형태를  $B_1$ 에서  $B_2$ 로 변화시킨다. 만약 과정이 급격하면, 온도는  $T_c$  이상으로 올라가고 자속은 시편속을  $B_1$ 에서  $B_3$ 로 갑자기 변한다.

결론적으로 외부교란이  $\Delta Q_s$ 로부터 출발하면 부가되는 열손실  $\Delta Q$ 에 이르게 되며 이와 같은 관계는 그림 3-2의 feedback loop와 같이 생각할 수 있다. 여기서 만약 feedback 과정이 충분히 빠르게 진행된다면 열손실과 자속운동의 사태 즉 자기 불안정을 유발할 것이며 온도는 임계온도 이상으로 올라가고 자력선은 그림 3-1의  $B_3$ 처럼 시편속을 통과할 것이다 자기 안정성의 기준은 feedback 과정 동안의 열평형을 고려하면 외부교란에 의한 열발생  $\Delta Q_s$ 와 손실되는 열  $\Delta Q$ 의 합은 초전도체의 온도를 상승시킨다고 볼 수 있으며 이와 같은 관계는 다음과 같이 수식화 된다.

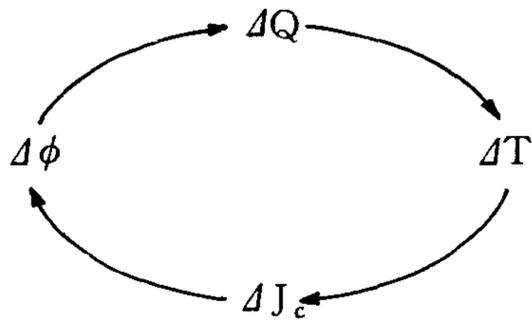


그림 3-2. 고자장 초전도체 고유의 feedback 과정 개략도

$$\Delta Q_s + \frac{\mu_0 J_c^2 a^2}{3(T_c - T_0)} \cdot \Delta T = \gamma C \Delta T \dots\dots\dots (12)$$

여기서  $T_c$ 는 자장하에서의 임계온도,  $T_0$ 는 용기의 온도 그리고  $\gamma C$ 는 초전도체의 비열이다. 따라서 유효비열  $\gamma C_{eff}$ 는

$$\gamma C_{eff} = \frac{\Delta Q_s}{\Delta T} = \gamma C - \frac{\mu_0 J_c^2 a^2}{3(T_c - T_0)} \dots\dots\dots (13)$$

으로 정의될 수 있으며 여기서  $\gamma C_{eff}$ 가 “0”으로 되면 궁극적으로 초전도 현상이 파괴되는 사태가 일어난다. 따라서 초전도체의 자기 안정기준은  $\gamma C_{eff} > 0$  이어야 하고 (13)식으로 부터

$$\frac{\mu_0 J_c^2 a^2}{\gamma C(T_c - T_0)} < 3 \dots\dots\dots (14)$$

인 관계를 얻을 수 있다. 이상에서 초전도체 내부에서의 온도분포는 균일하다고 가정되었으나 실제의 초전도체는 보통 매우 낮은 열전도도를 가지므로 부분적으로 단열시키는 것이 유용할 것으로 생각된다. 그러나 Junod

등<sup>10)</sup>에 의해 보고된 바에 의하여 식(14)는 다음식으로 보정될 수 있다.

$$\frac{\mu_0 J_c^2 a^2}{\gamma C (T_c - T_0)} < \frac{\pi^2}{4} \dots\dots\dots (15)$$

## 2. 단열 안정성

앞에서의 자기불안정을 제거하지 않고서는 YBCO의 고자장 도체를 설계할 수 없으므로 위의 식(15)를 기초로 하여 YBCO의  $T_c$ 를 90 K로 가정한 후 YBCO의 단열 안정성을 고찰하면 다음과 같다. 지금 액체 질소 온도인 77 K에서 응용이 가능하고 미래에 실현 가능할 것으로 기대하는  $J_c$ 의 값을

$$J_c (77 K) = 1.0 \times 10^9 \text{ A}/\text{m}^2 = 1.0 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2 \dots\dots\dots (16)$$

로 가정하고, YBCO의 임계자장 ( $H_{c2}$ )은 매우 높으므로 자장에는 무관하다고 본다. 표 3-1에 YBCO의 특성값들이 주어져 있는데 여기서  $k_s$ 는 초전도 상태에서의 열전도도,  $\rho_Y$ 는 정상상태의 비저항<sup>11)</sup>,  $\gamma C$ 는 비열이다.<sup>12)</sup>

표 3 - 1. YBCO와 구리의 특성값

T = 77 K	
YBCO :	
$\rho_Y (\Omega\text{m})$	$5 \times 10^{-6}$
$k_s (\text{WmK}^{-1})$	6.7
$\gamma C (\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1})$	$0.96 \times 10^6$
Copper :	
$\rho (\Omega\text{m})$	$2.3 \times 10^{-9}$
$k_c (\text{W mK}^{-1})$	$5.5 \times 10^2$
$\gamma C (\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1})$	$1.70 \times 10^6$

따라서 YBCO의 안정한계 크기는 (15), (16)식과 표 3-1에 주어진 값들로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$a ( 77 K ) = 4.95 \text{ mm} \dots\dots\dots (17)$$

금속계 초전도체인 Nb - Ti 와 Nb<sub>3</sub> Sn 은 4.2 K에서 안정성 한계 크기 a가 100 μm 인데, 이것은 주로 저온에서 비열이 작기 때문이며 실제의 YBCO의 경우는 높은 운전온도에서 비열이 크기 때문에 한계크기가 금속계와는 달리 매우 크다. 그러나 YBCO의 열전도도는 구리의 값의 10<sup>-2</sup> 배 정도로 작으므로 식(17)로 주어진 크기가 자석이 충전되는 동안 필연적으로 발생하는 열을 밖으로 전달하기에 충분히 작은지를 검토해야만 한다. 자석이 매우 느리게 여기된다고 할지라도 가능한 도체운동이나 내부마찰 등과 같은 동적인 상황은 항상 YBCO의 온도를 올리려는 경향이 있으므로 아울러 이러한 관점에서의 동적인 안정성도 조사되어야만 한다.

### 3. 동적 안정성

전술한 바와 같이 YBCO의 열전도도는 매우 작으므로 효율적으로 열을 방출하기 위해서 YBCO는 가급적 박막이나 세선의 형태로 제조하여 높은 열전도도를 갖는 구리나 다른 금속들 사이에 끼우는 것이 좋다.

만약 YBCO의 크기가 작다고 하면 주위의 금속은 YBCO에서의 온도가 과도하게 상승하기 전에 YBCO에서 발생된 열을 밖으로 전달할 수 있다. 금속은 항상 낮은 전기 저항 즉 낮은 자기확산을 가지고 있는데 반해 YBCO 초전도체는 시간의존형 자장에 놓여 있을 때 자장 침투가 완화된다. 달리 말하면 YBCO에서 자장변화율은 작고 단위 시간당 손실되는 열이 줄어드는 것을 의미한다. 그러므로 금속을 통해 열을 밖으로 전달하

는데 적당한 시간을 가진다면 YBCO의 온도를 낮게 유지하는 것이 충분히 가능하다. 동적 안정성의 특성길이  $d$ <sup>13)</sup>는

$$d^2 = \frac{k_s (T_c - T_o) (1 - \lambda)}{\lambda J_c^2 \rho} \dots\dots\dots (18)$$

로 주어지고 여기서  $\lambda$ 는 YBCO의 총진율,  $\rho$ 는 금속의 비저항이다. 안정성 기준은 slab와 filament의 경우 각각

$$\begin{aligned} a_s &< \sqrt{3} d \quad (\text{slab}) \dots\dots\dots (19) \\ a_f &< \sqrt{8} d \quad (\text{filament}) \end{aligned}$$

로 주어진다.  $\lambda = 0.4$ 로 하면 구리 금속의 경우 액체질소온도(77 K)에서

$$d = 0.24 \text{ mm} \quad (77 \text{ K}) \dots\dots\dots (20)$$

이므로 (19)식에 (20)식을 대입하면

$$\begin{aligned} a_s &= 0.41 \text{ mm} \quad (77 \text{ K}) \dots\dots\dots (21) \\ a_f &= 0.68 \text{ mm} \quad (77 \text{ K}) \end{aligned}$$

로 주어지며 실제 타당한 선택은 이 한계값의 1/3이다. 따라서 동적 안정성의 크기는

$$\begin{aligned} a_s^* &= 0.14 \text{ mm} \quad (77 \text{ K}) \dots\dots\dots (22) \\ a_f &= 0.26 \text{ mm} \quad (77 \text{ K}) \end{aligned}$$

이며 이 결과들을 요약하면 표 3-2와 같다.

단열안정성 요구를 만족하는 YBCO 초전도체의 한계크기가 좀 크지만 동

표 3-2. 안정성 요구로 부터 결정된 도체의 크기  
( $T_0=77\text{K}$ ,  $J_c=1.0 \times 10^9 \text{A/m}$ 라 가정)

$T_0 = 77 \text{ K}$ $J_c =$ $1.0 \times 10^9 \text{ Am}^{-2}$	
Adiabatic stability limit :	
$a$ ( mm )	4.95
Dynamic stability limit :	
$a_s$ ( mm )	0.41
$a_f$ ( mm )	0.68
Dynamic stability :	
$a_s^*$ ( mm )	0.14
$a_f^*$ ( mm )	0.23

적 안정성의 요구를 만족시킬 수 없으며 단열안정성은 초전도체의 비열에 의해 결정되는 반면 동적안정성은 초전도체의 열전도도 및 금속의 비저항에 의해 결정되므로 두 조건을 적절히 만족시키기 위해서 (18)식의 충진율과 금속의 비저항에 따른 동적안정성을 검토할 필요가 있다.

결론적으로 YBCO는 정상상태에서의 비저항이 너무 크므로 퀘치 과정 동안 발생하는 엄청난 Joule 열에 대해 자석을 보호하기 위해서 금속을 안정화재로 사용할 필요가 있다.

## 제 2 절 고온초전도 자석의 개발 동향

Magnet 를 개발하기 위해서는 어떠한 형태로든 전류밀도  $J_c$  를 크게 한 선재를 만드는데 있는데 현재 연구발표된 고온초전도체의 종류는 많이 있으나 선재를 제작하여 소형 고온 초전도 magnet 를 만들었는 재료로서 Y-

계 초전도체를 주로 사용하였다.

현재 고온초전도 magnet 코일을 제작한 연구팀은 일본 Sumitomo Electric Industries, Ltd. 의 M. Nagata 팀<sup>14)</sup> 과 The Furukawa Electric Co. Ltd. 의 Y. Tanaka 팀<sup>15)</sup> 정도이다. 이 두 연구팀이 만든 고온 초전도 코일에 사용된 재료는 공통적으로 Y계 123 초전도체 이지만 그 제작 방법에 있어 차이가 크다. 이러한 연구를 조사한것을 기술하고 검토를 통하여 적절한 magnet 제작공정을 선택, 최적화 조건을 찾고자 한다.

### 1. 고온초전도 tape 를 이용한 초전도 자석<sup>14)</sup>

고온초전도 선재를 개발하기 위해 은(Ag) 튜브를 사용한 powder method 로 선재제작을 했다. 이 방법을 통해 인발, swaging, 압연의 일반 금속가공 과정을 이용했다. 은 피복산화물 초전도체  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  와  $Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_2O_x$  계는 압연 과정으로  $J_c$  를 증가시킬 수 있음을 알았다.

선재제작을 위해  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  와  $CuO$  분말을 Y:Ba:Cu 를 1:2:3 mol 비로 칭량하여 섞은 후 900 °C에서 수시간 하소하여 산소분위기에서 950 °C, 24 시간 소결 열처리를 하였다. 분쇄한 산화물 초전도 분말을 은 튜브에 넣고 이 복합체를 금속인발기를 사용하여 길이 20 m, 직경 0.2 ~ 3.0 mm 되는 선재로 인발했다. 둥근 선재를 90% 이상의 powder density 로 하기 위해 냉간압연하여 tape 형태로 만들었다. 이 tape 를 다시 약 950 °C 공기중에서 수 내지 50시간 소결한 다음 산소분위기 열처리를 하였다.

Bi 계의 경우  $Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_{1.5}O_x$  조성의 초전도체에 대하여 연구하였는데 소결한 초전도체를 분말로 만들어 은(Ag) tube 에 충전한 다음 인발로 지름을 줄인후 냉간압연과정을 거쳐 최종적으로 다시 annealing 했다.

임계전류밀도는 은피복의 바깥쪽에서 공급되는 직류 전류를 사용하여 4 단자법으로 액체질소 속(77.3K)에서 측정하였으며 임계전류밀도는 은피복을 제외한 산화물의 단면적에 대해서 계산했다.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  분말의 결정방향이 특히 표면에서 일축압력으로 인해 정렬된다는 것으로 알려져 있으며 결정정렬의 방향으로  $J_c$ 의 향상이 기대되어 냉간 압연으로 은피복의 바깥으로부터 내부의 분말을 압축하는 것이 필요하다.

결정방향의 정렬은 grain boundary를 줄이고 grain들 사이의 접촉을 향상시키는 것으로 보이며 냉간압연에 의한 grain들의 치밀함과 방향성 때문에  $J_c$ 의 향상을 기대한다.

그림 3-3에서 은피복된  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와  $Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_{1.5}O_x$  초전도

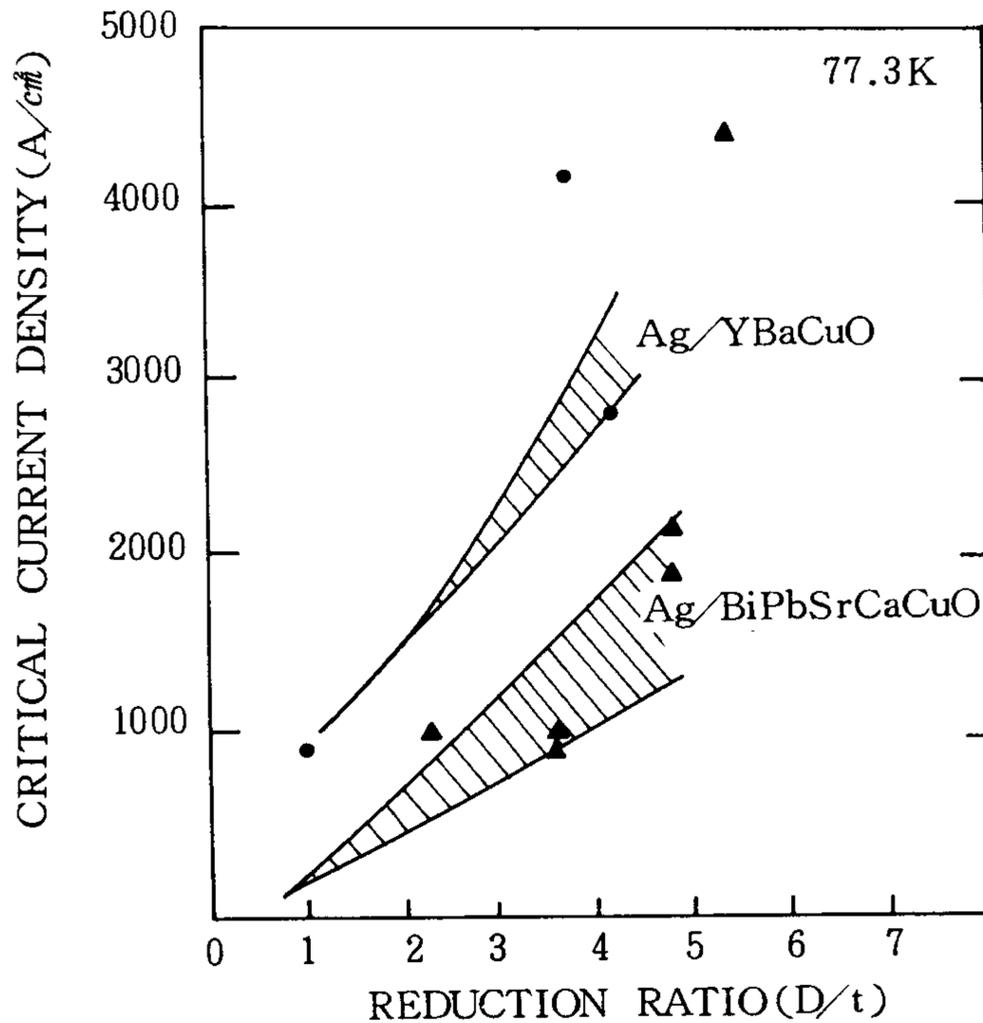


그림 3 - 3. 초전도선재의 단면 감소율에 대한 임계전류 밀도  $J_c$ 의 변화

tape 의 압연가공율이 증가함에 따라 급격히  $J_c$  가 증가함을 보여준다. 가로축은 가공율  $D/t$  이고 여기서  $D$  는 압연공정전의 선재의 직경이고  $t$  는 압연후의 tape 의 직경이다.

빗금친 부분은 선재의 크기, 분말의 열처리 혹은 그전 조건의 변화에 의한 최대  $J_c$  를 각각  $4140 \text{ A/cm}^2$  와  $4400 \text{ A/cm}^2$  로 얻었다. 이때 둘다  $77.3 \text{ K}$  의 무자장 상태에서 였다.

은피복된  $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$  선재는 DC susceptibility 측정으로 판단 하건데 저온상을 포함하지 않았다. 임계온도 ( $R=0$ ) 는  $104 \text{ K}$  였다.

열처리 후에  $0.5 \text{ mm}$  두께의 tape 를 휘었을 때 임계전류밀도를 그림3-4에서 보여준다. 소결된 재료의 경우  $J_c$  는 strain 이  $0.3\%$  를 넘었을 때  $50\%$  예상으로 급격히 감소한다. 왜냐하면 소결된 세라믹은 일반적으로 부서지기 쉽기 때문이다.

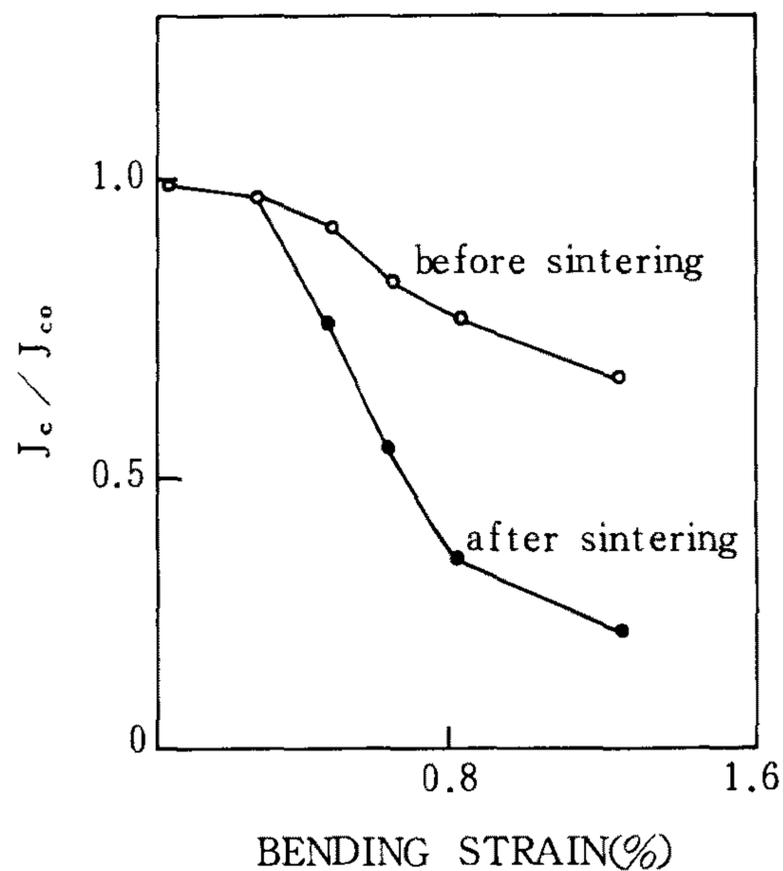


그림 3-4. 소결전후 초전도 tape 의 bending 에 의한  $J_c$  변화

10 m 길이의 tape 에  $I_c$  의 분포를 그림 3-5 에 나타내었다. 은피복된 그리고 한번 소결하고 산소분위기 annealing 한 긴  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  tape 의 4 곳에서 8 개의 시편을 잘랐다. 7.2 A 의 평균값으로부터의 편차는 10 m 길이에서 자른 8 개의 시편의 경우 3% 이하였다.

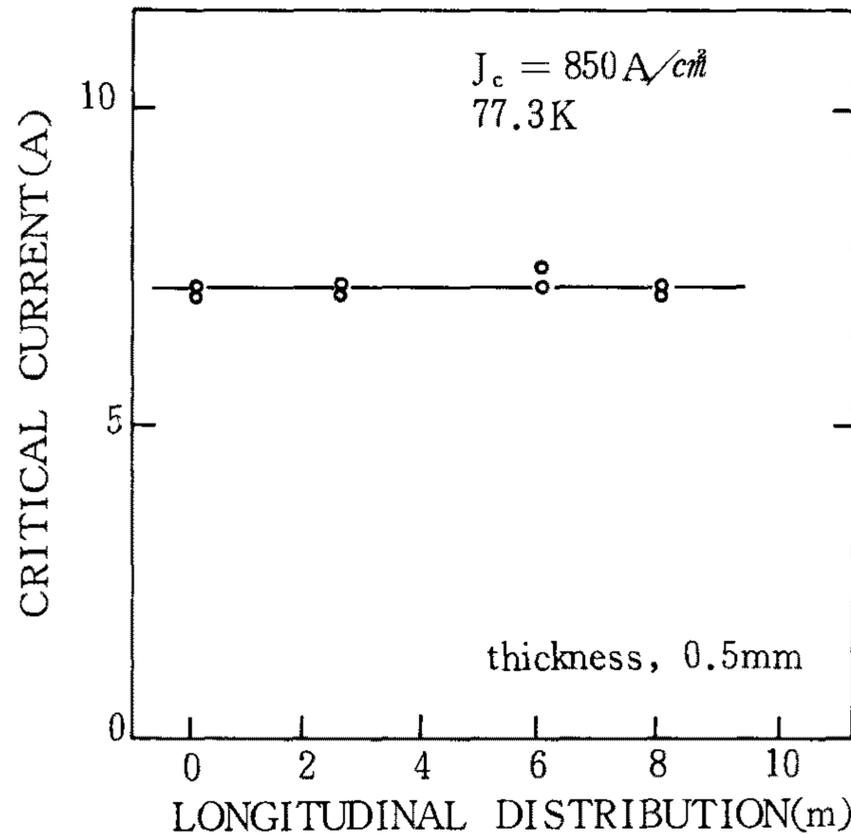


그림 3-5. 초전도 선재의 길이에 대한 임계전류 밀도

고온 초전도 선재를 “wind and react” 기술로 코일을 만들었는데 이것은  $Nb_3Sn$  금속간 화합물 초전도체의 초전도 코일을 만드는데 주로 응용된다. Magnet 는 지름 50 mm 의 세라믹 bobbin 에 은피복된  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  tape 를 12 층으로 7 바퀴 감은 후 35 A 의 전류를 흘렸을 때 코일의 중심부에서는 47 gauss , 도체부에서는 64 gauss 였다. 제로(0) 자장에서 각 tape 의 임계전류밀도의 합은 81 A 이었고 그래서 그 값들은 고온 초전도체의 코일성질이 조그만 시편성질과 부합하는 것을 기대하기에 타당하다.

고온 초전도 magnet 를 만드는데는 절연, 기계적인 지지나 코일의 안정성과

같은 많은 문제들이 남아있다. 그러나 고온 초전도 magnet 의 실현가능성을 이러한 결과들로부터 확신할 수 있다.

## 2. binder 를 사용한 초전도 coil

$Nb_3Sn$  같은 화합물 초전도체는 부서지기 쉽고 잡아늘이기는 쉽지 않다. 이 문제를 Kunzler, Buehler Hsu 와 Wernick<sup>16)</sup> 가 혼합된 분말을 채운 금속튜브를 냉간인발함으로서 해결하였다. 코일을 감은 후 확산으로 화합물 초전도체를 만들기 위해 코일을 열처리 했다. 그래서 그런 초전도선재를 최종 열처리전에 코일로 감아야 한다. 왜냐하면 열처리를 하면 매우 부서지기 쉽게 되기 때문이다. 두가지 기술적인 면이 산화물 초전도체 코일을 제작할 때에 주의되어야만 하는데, 먼저 금속계 초전도체의 결정격자가 대칭이듯이 결정격자가 tetragonal 에서 orthorhombic 대칭으로 바뀌도록 고온 산화가 이루어져야만 하며 둘째는 보호회로를 갖는 코일을 준비하는 것이다. 즉, 이것이 없다면 초전도자석은 상전도 상태로의 뜻하지 않은 전이가 일어나는 동안 과열로 충격을 받을 것이므로 이러한 점을 고려하여 안정화재로서 은(Ag)을 사용하여 반원의 홈에 초전도 코일을 감아 고온에서 열처리 하였다.

( 실험 )

$Y_1Ba_2Cu_3O_x$  혼합비를 갖는 혼합 분말을 850 ~ 950 °C에서 3 ~ 6 시간 그것들을 열처리 하여 초전도 분말을 제조하였다.

분말과 polymer binder 를 섞어 끈적한 혼합물상태에서 일반적인 압출기로 천천히 압출하여 직경이 1 mm 되게 하였다. 나사홈이 파진 은으로 만든 원기둥 모양의 축에 이 선재를 감고 binder 를 분리하기 위해 열처리를 했고 900 °C 산소분위기에서 12 시간 열처리 하였다. 이때 만들어진 코

일의 전류밀도는 77 K에서 1330 A/cm<sup>2</sup> 였고 77 K와 4.2 K에서 얻은 자장의 세기는 각각 21.1 gauss 와 350 gauss 이었다.

지금까지 고온초전도체 magnet 를 만드는데 있어서 하나의 가능성을 제시하는 정도이고 그 실험결과는 미흡한 점이 많으나 절연이나, 기계적인 지지 그리고 코일의 안정성 등 여러 문제를 하나하나 지속적인 연구로 해결해 나갈 때 멀지 않아 고온초전도 magnet 의 응용시대도 도래할 것으로 본다.

### 제 3 절 Ring 형 고온 초전도 자석

#### 1. 원 리

초전도 재료로 만들어진 ring 과 같은 폐회로는 “ 0 ” 저항으로부터 비롯되는 중요하고도 유용한 성질을 갖는다. 무저항 폐회로를 빠져나가는 총 자속은 회로가 “ 0 ” 저항을 유지하는한 변화할 수 없다. 균일한 자속밀도  $B_0$  가 가해진 상태에서 초전도 ring 을 전이온도 이하로 냉각하였을 경우, ring 에 의해 만들어진 면적을 A 라 하면 자속  $\phi = AB_0$  이다. 가해진 자장이 지금 다른 값으로 변화한다고 가정하자. Lenz 의 법칙에 의해 자장이 변화하면 전류가 유도되고 이 유도된 전류는 가해진 자장의 변화에 의한 자속의 변화를 억제하려는 자속을 ring 내부에 만드는 방향으로 ring 둘레를 돈다. 자장이 변화할때 기전력은  $-A \frac{dB_0}{dt}$  이고 유도전류  $i$  는 다음과 같이 주어진다.<sup>17)</sup>

$$-A ( dB_0 / dt ) = Ri + I ( di / dt ) \dots\dots\dots (23)$$

여기서 R 과 I 은 회로의 총저항과 inductance 이다. 보통의 저항을 갖

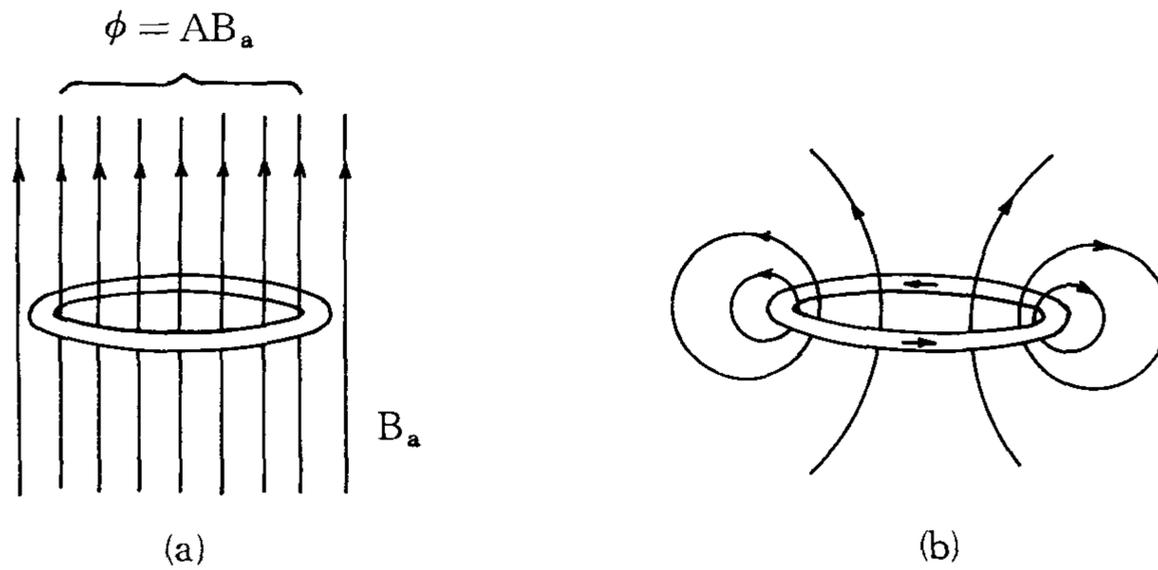


그림 3-6. 무저항 회로

는 회로에서는 유도된 전류가 곧 사라져 버리고 ring 을 지나는 자속은 시간에 따라 감소할 것이다. 그러나 초전도 회로에서는  $R=0$  이므로

$$-A ( dB_a / dt ) = I ( di / dt ) \dots\dots\dots (24)$$

이고 따라서

$$Li + AB_a = \text{일정} \dots\dots\dots (25)$$

이다. 여기서  $Li + AB_a$  는 회로를 통과하는 총자속이다. 즉, 무저항회로를 통과하는 총자속은 변화할 수 없다. 만약 가해진 자장의 세기가 변한다면 가해진 자장으로부터의 자속에서의 변화를 정확히 보상하는 자속을 만드는 크기 만큼의 유도전류가 증가한다.

회로는 저항이 “ 0 ” 이므로 유도된 전류는 영원히 흐르고 원래의 자속량은 무한히 유지된다. 비록 외부자장이 “ 0 ” 까지 줄어들었지만 내부자속은 유도된 전류에 의해 계속 유지될 것이다.

## 2. 실험 및 검토

Ring 형  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  소결체는  $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 의 조성으로  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ 를 ball mill 로 섞어  $900^\circ C$ , 24 시간 공기중에서 하소한 다음 분쇄하여 같은 조건으로 하소를 반복하였다. 하소한 분말을 외경  $34 \phi$ , 내경  $22 \phi$ 의 ring 형태로 시편을 제조하여  $950^\circ C$ , 24 시간 산소분위기에서 소결하였다. 이때의 ring 은 그림 3-7 과 같다. Ring 의 두께는 약 2.8 mm 였다.  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  ring 형 소결체 사이에 극저온용 고분자 절연 film 인 kepton 을 사이에 끼워 절연시키고 소결체를 적층하였으며 지지대는 베크라이트를 가공하여 사용하였다. 이렇게 제작한 ring 형  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도 자석의 외형을 그림 3-8 에 나타내었다. Ring 형 초전도 자석의 전류 공급은 초전도 자석의 외부에 위치한 솔레노이드 자석으로 부터 자기에너지 를 유도하는 방법으로 하였다. 그림 3-9 는 초전도 자석에 유도자장에 의한 전류공급 장치의 단면도이며 그림 3-10 은 실제 실험장치를 보이고 있다.

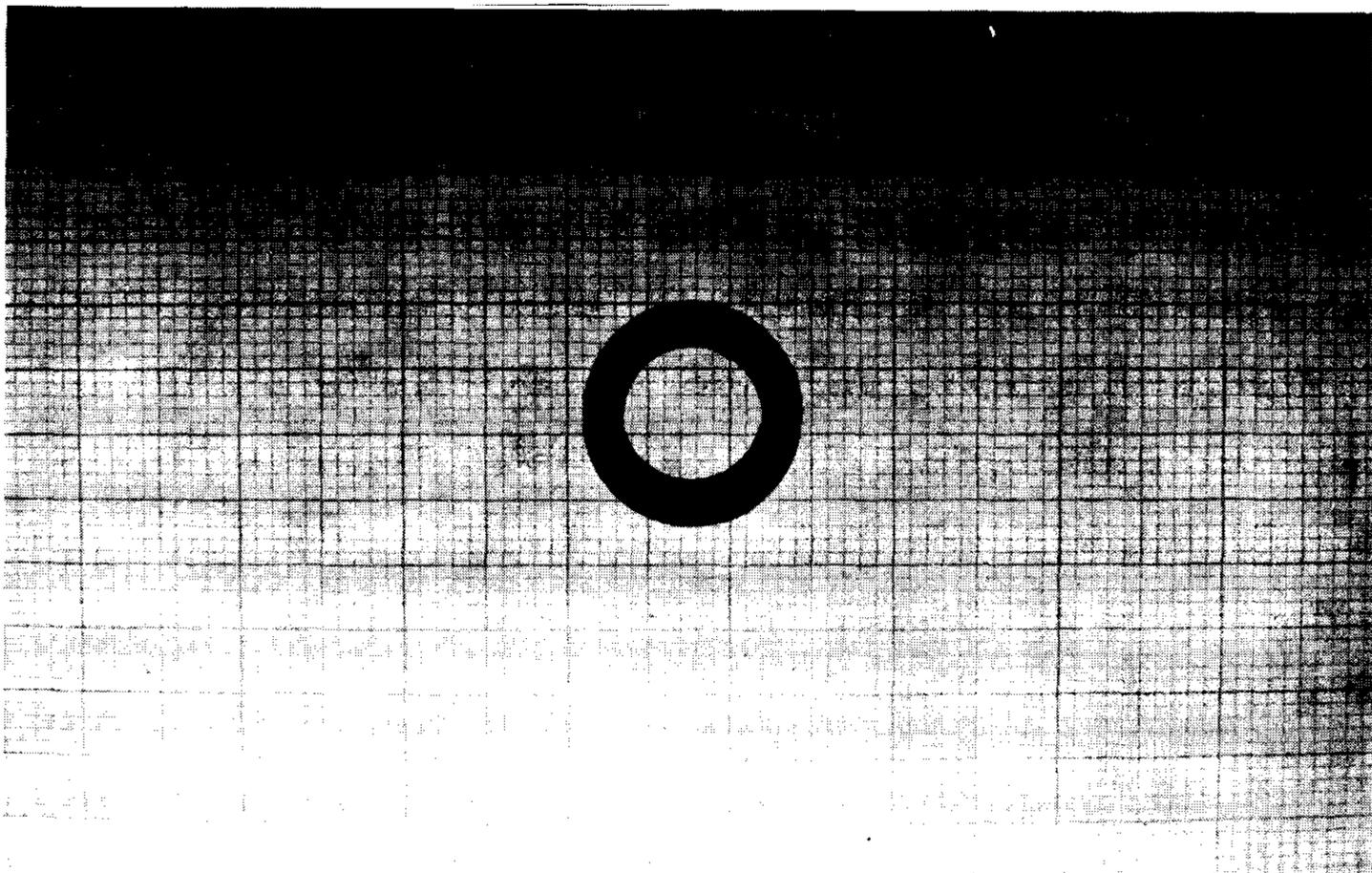


그림 3-7. 초전도 ring 내경 :  $22 \phi$ , 외경  $34 \phi$ , 두께 0.28 cm

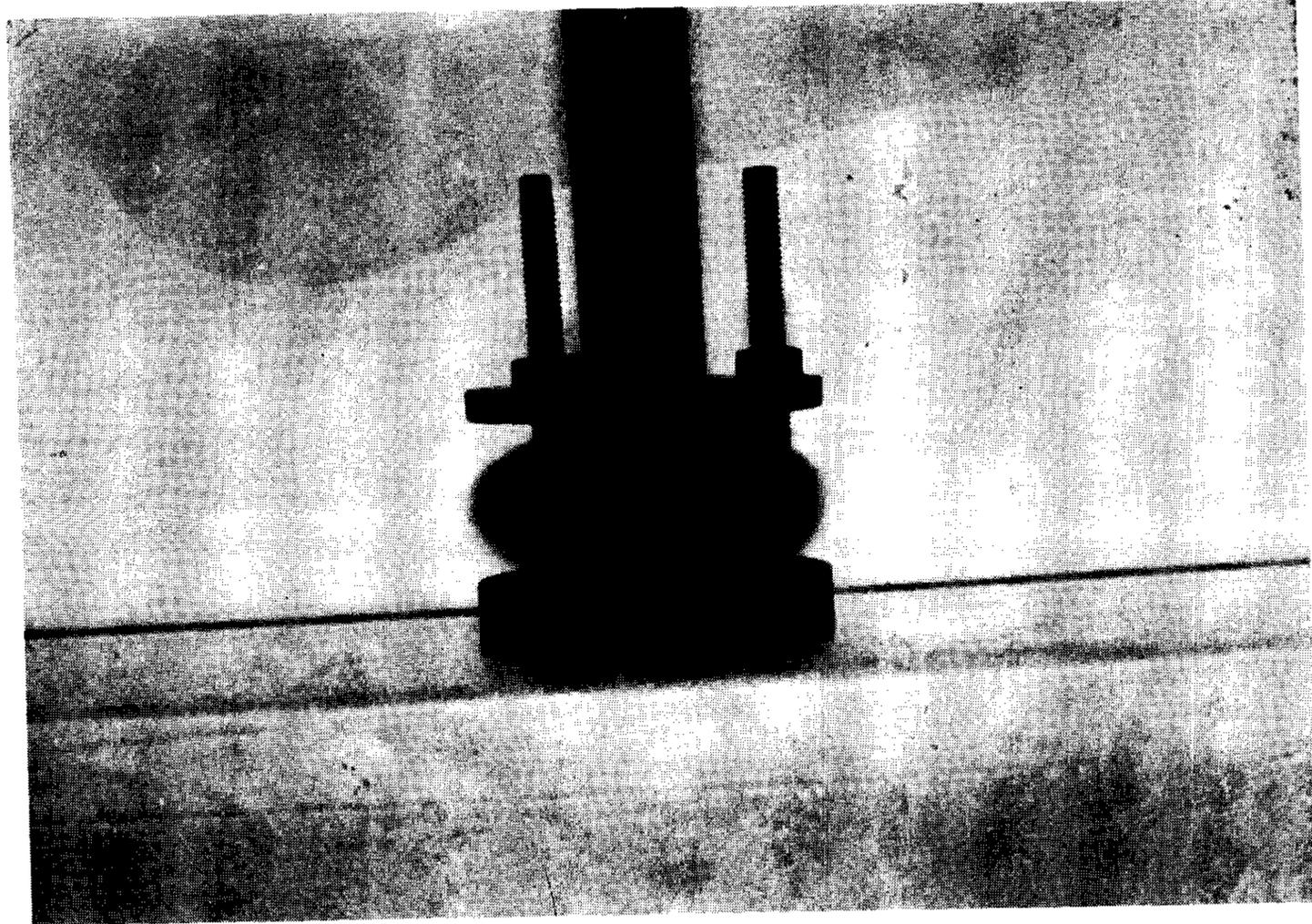


그림 3 - 8 . 7 개의 ring 으로 구성된 Magnet

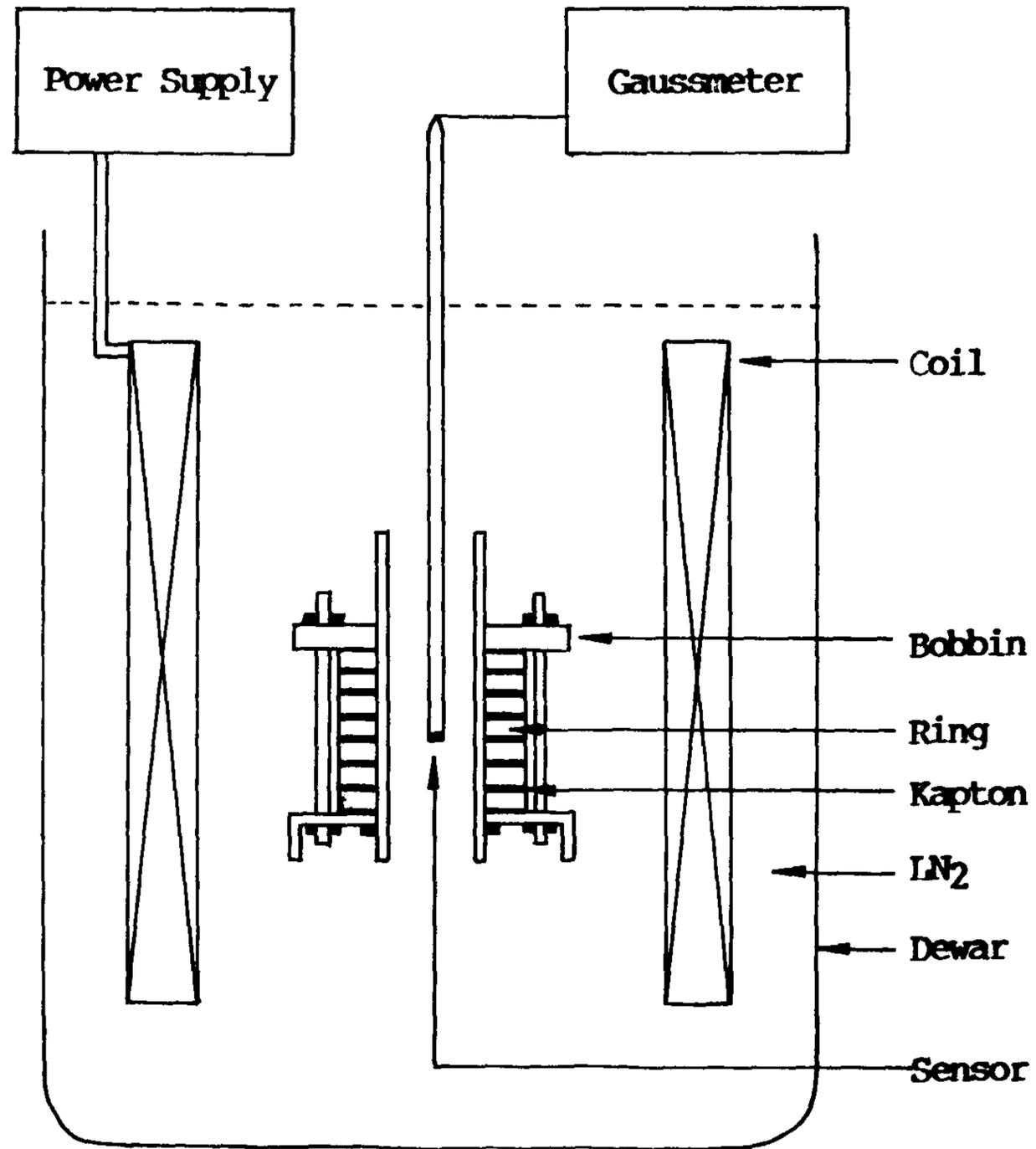


그림 3-9 외부유도 자기장에 의해 초전도 자석에 전류가 유지되는 실험장치의 개략도



그림 3 - 10 액체질소 온도에서 외부 coil 에 의해 초전도 자석에 유도 전류를 공급하는 모습

각 ring에 에너지 공급은 다음과 같다. 먼저 동선으로 감긴 외부 솔레노이드 자석 내부에 초전도 자석을 놓은 후 외부코일에 전류를 흘려 자기장을 발생 시킨다. 이때 자기장은 “0”에서  $B_a$ 로 변했지만 코일 중앙에 놓여진 ring형 자석은 초전도 상태가 아니기 때문에 유도된 전류는 곧 사라져 버린다. 이 상태에서 전체를 임계온도 이하인 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음 외부코일의 전원을 차단하게 되면 외부자장은  $B_a$ 에서 “0”로 변하고 초전도 자석의 각 ring에는 초전도 전류가 유도된다. 이것을 액체 질소온도에서 계속 유지하면 각 ring에서 전류가 손실없이 계속적으로 흘러 초전도 자석이 된다. 즉 임계온도 이하에서는 영구자석으로 작동한다. 외부 솔레노이드 코일에 전류를 흘렸을 때 자기장은 약 300 gauss 였으며, 7개의 ring을 적층한 초전도 자석에 전류가 유도되어 발생한 자기장은 4 gauss 였다.

자장 측정을 위해 사용한 장비는 F.W. Bell사의 극저온용 Gauss Meter 였다. 초전도 자석에 유기된 전류의 크기를 알아보기 위해 앞에서 측정한 자기장 값을 이용하여 다음과 같이 계산하였다.

이상적인 솔레노이드의 경우 다음의 식이 만족된다.

$$B = \mu_0 \cdot n \cdot i \dots\dots\dots (26)$$

여기서 B는 자장의 세기,  $\mu_0$ 는 진공의 투자율, n은 단위 길이당 감은 수이며 i는 전류이다. Ring형 자석의 7개 ring에 모두 같은 크기의 전류가 흐른다고 가정하면 B는 4 gauss ( $= 4 \times 10^{-4} T$ ) 이므로 ring 하나에 흐르는 전류 i는

$$i = \frac{B}{\mu_0 \cdot n} = \frac{4 \times 10^{-4} T}{4 \pi \times 10^{-7} T \cdot m/A \times 7 / 0.02m} \dots\dots\dots (27)$$

이다. 여기서 ring의 단면적 S를 계산하면

$$S = 0.28 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm} = 0.17 \text{ cm}^2 \dots\dots\dots (28)$$

이므로 ring의 전류밀도는

$$J_R = \frac{i}{S} = \frac{0.91}{0.17} A/cm^2 = 5.35 A/cm^2 \dots\dots\dots (29)$$

임을 알 수 있었다.

ring에 흐르는 초전도 전류 5.35 A/cm<sup>2</sup>는 bulk 초전도체의 임계전류밀도 값인 수백 A/cm<sup>2</sup>에 비해 아주 낮은 값이다. 이러한 결과의 원인으로서는 외부 솔레노이드 코일의 자기장이 낮아서 유기되는 전류가 충분하지 못하기 때문이며 ring 형태로 시편을 성형하는 과정에서 압력이 균일하게 작용하지 못하여 생기는 균열과 기공의 발생에 의해 전류가 흐를 수 있는 단면적을 감소시키기 때문이라 판단된다.

Ring형 고온초전도 자석의 특성을 향상시키기 위해서는 ring형 소결체의 결함을 제거하는 방법, 외부 자장의 크기를 증가하는 방법, 전류 공급을 위한 외부자장의 운전 방법등에 대해 체계적으로 조사하여야 할 것으로 사려된다.

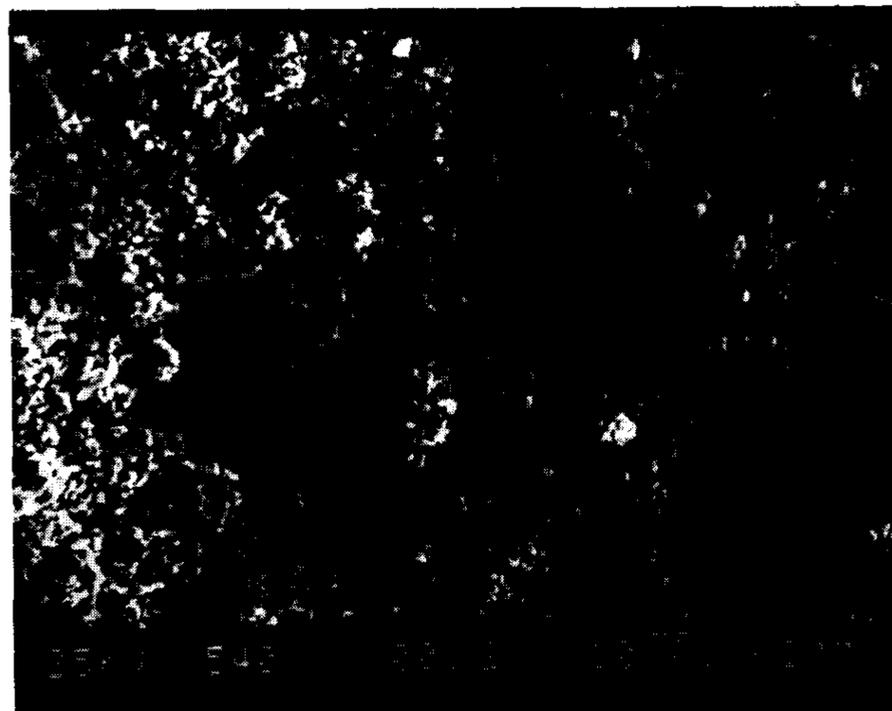


그림 3 - 11 . SEM으로 관찰한 ring의 파면

특히 현재 ring 을 제조하는 die 의 결함에 의해 ring 형 소결체에서 균열이 발생하여 특성이 저하되고 있다. 그림 3-11 은 ring 파면을 관찰한 SEM 사진인데 검게 보이는 기공 때문에 파괴강도가 낮아졌다. 차기의 연구에서는 ring 의 결함을 제거하는 연구뿐만 아니라 다중구조의 자석을 설계하고 제작하여 실험하고자 한다.

## 제4장 고온 초전도 선재

고온 초전도체를 응용하기 위해서는 우선적으로 선재화가 이루어져야 하나 고온 초전도체는 ceramic계로서 ceramic 특유의 난가공성과 취성등의 어려움이 많다. 따라서 이러한 취성 및 난가공성을 해결하기 위한 연구가 세계각처에서 행하여지고 있다. 본 연구에서도 이 문제의 해결을 위한 방안으로 금속 tube 속에 초전도 산화물 분말을 충전시킨 후 기계가공에 의해 소성가공시키는 금속-ceramic 복합가공법을 사용하였다.<sup>14)~18)</sup> 이와 같은 금속 ceramic 복합 가공법으로 제조된 초전도 선재의 경우 선내부의 초전도체에서 초전도상태가 파괴될 때 표면인 금속피복재에 전류가 흐르기 때문에 대전류에 의한 coil의 단락을 방지하는 안정화재 역할을 할 수 있는 잇점이 있다.

본 연구에서 이용한 선재화 실험방법은 초전도체 분말을 제조한 다음 금속 tube에 충전시켜 가공한 것으로 그 과정을 고찰하여 보면 다음과 같다. 먼저 Y계의 경우 99.9%이상의 순도를 가진  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 이용하여 Y:Ba:Cu를 mol 비로 1:2:3으로 칭량하여 24시간 ball mill 하였으며, 혼합한 분말을  $900^\circ C$ ,  $930^\circ C$  공기중에서 24시간 하소를 반복한 후  $950^\circ C$ , 산소분위기에서 24시간 소결하여  $600^\circ C$  산소분위기에서 5시간 열처리하였고 이렇게 하여 얻어진 소결된 초전도체를 분쇄하여 초전도 복합선재의 core 재료로 사용하였다. 한편 Bi계 초전도체의 경우는 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu의 mol 비를 0.7:0.3:1:1:1.8로  $800^\circ C$ 에서 24시간 하소한 다음  $850^\circ C$ , 168시간 소결한 시료를 분쇄하여 선재의 초전도체 core로 사용하였다.

다음으로 금속피복재는 은(Ag)를 사용하였는데 그 이유는 금속과 초전도체와의 계면반응이 특별히 보고되지 않았을 뿐 아니라 고온에서 금속상태가 안정하여 산화반응이 생기지 않고 산소용해도가 높아서 내부 초전도체 core 로의 산소의 확산이 다른 금속에 비하여 비교적 크기 때문이다. 마지막으로 은 피복재 내부에 초전도체분말을 충전시킨후 선재화를 위한 기계적인 공정과정은 그림 4-1에서와 같으며, 이하에서는 그 과정 하나하나에 대해 고찰하기로 한다.

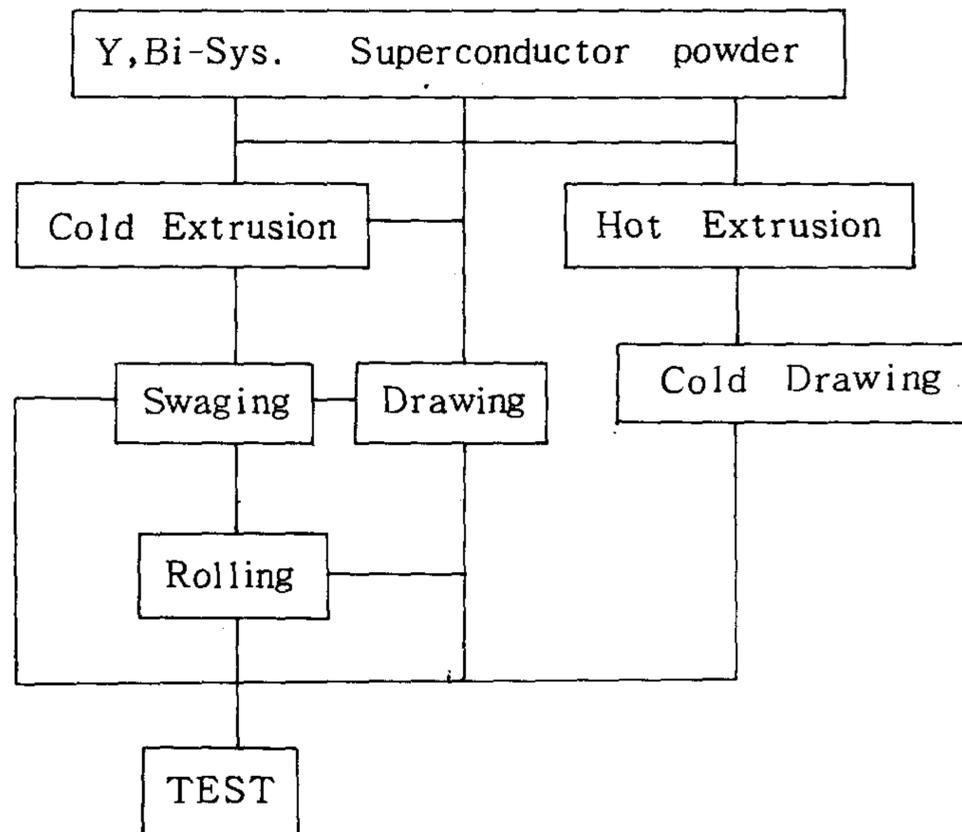


그림 4-1 선재화 공정

## 제 1 절 압 출

압출의 기본개념은 단면적이 큰 재료(billet)를 가압하여 공구(die)를 통하여 빠져나오게 함으로써 단면적의 감소와 일정형상을 갖는 제품의 길이를 길게하기 위한 소성가공법이다. 그림 4-2는 본 연구에서 사용한 복합선재의 압출장치를 개략적으로 도시한 것으로서 초기 금속피복재의 반경  $R_o$ 와 초전도체 core 반경  $R_i$ 가 압출가공에 의해 각각  $R_f$ 와  $R_{fi}$ 로 변형될 것이며 여기서 die 사이의 경사진 면의 각도를 die 각도라고 한다.

한편 금속-초전도 분말의 복합압출시 가장 문제시 되는 것은 일반적인 냉간 압출시의 소성유동이 소재(billet)의 중심부에서 부터 일어나게 되는데 비해 복합 압출시는 core fracture, pinch-off 등의 결함을 방지하기 위해서 core와 외피금속의 flow가 거의 동시에 일어나야 하므로, 각종 조건의 변화등으로 그 가공조건이 매우 복잡하게 된다.<sup>19)</sup>

이하에서는 이와같은 점을 고려하여 시험한 압출방법에 대해 검토한다.

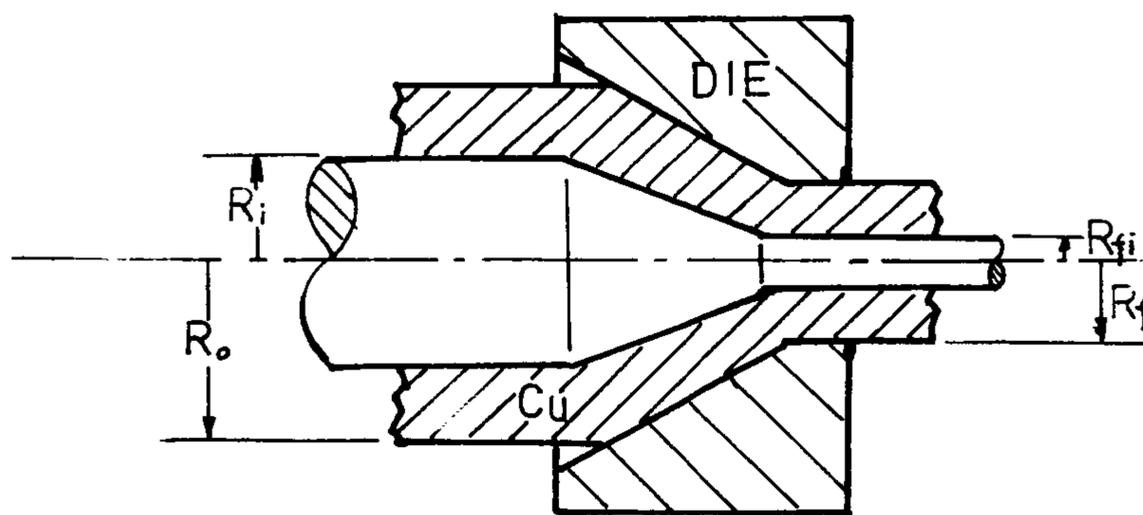


그림 4-2 화합물 선재의 압출 개략도

## 1. 냉간압출

본 연구에서는 표 4-1에서와 같이 각종 조건을 변화시키면서 실험을 행하였는데 이 같은 조건으로 실험한 결과 내부직경이 15.5 ~ 17.5  $\phi$  및 18 ~ 19.5  $\phi$ 인 두가지의 조건에서 die 각도가 Bi-계인 경우는 60°, Y-계인 경우는 25, 30°에서 내부 core의 결함이 없이 양호하게 압출되었는데 이 경우도 또다른 충전조건의 영향을 받았다. 복압선재 압출에서 내부 core 재료로서  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  와  $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ 를 선택하여 core 재료의 변화에 따른 가공특성의 차이를 살펴보았다.

표 4-1 냉간 압출에서 die 각도 및 내·외부직경 변화에 따른 항복응력의 변화

core 내경 (mm)	Die 각도 (deg)	Die 최종 직경 (mm)	초기 항복 (ton)	후기 항복 (ton)
10 ~ 12	60,90	7,12	88 ~ 94	98 ~ 127
15.5 ~ 17.5	30,60	12 ~ 13	64 ~ 72	76 ~ 88
18 ~ 19.5	25,30,60	12 ~ 13	64 ~ 72	80 ~ 92
21 ~ 22	60	12	64 ~ 72	84 ~ 98

core에서의 결함발생 유무를 알아보기 위하여 압출시의 하중을 조사해보았는데 이경우 punch head에 또다른 strain gage를 부착하여 X-Yrecorder에 나타나는 punch의 이동거리에 따른 응력변화를 고찰함으로써 core에서의 변화를 예상할 수 있었다.

그림 4-3은 이와같은 방법을 이용하여 응력의 변화를 검토한 것으로서

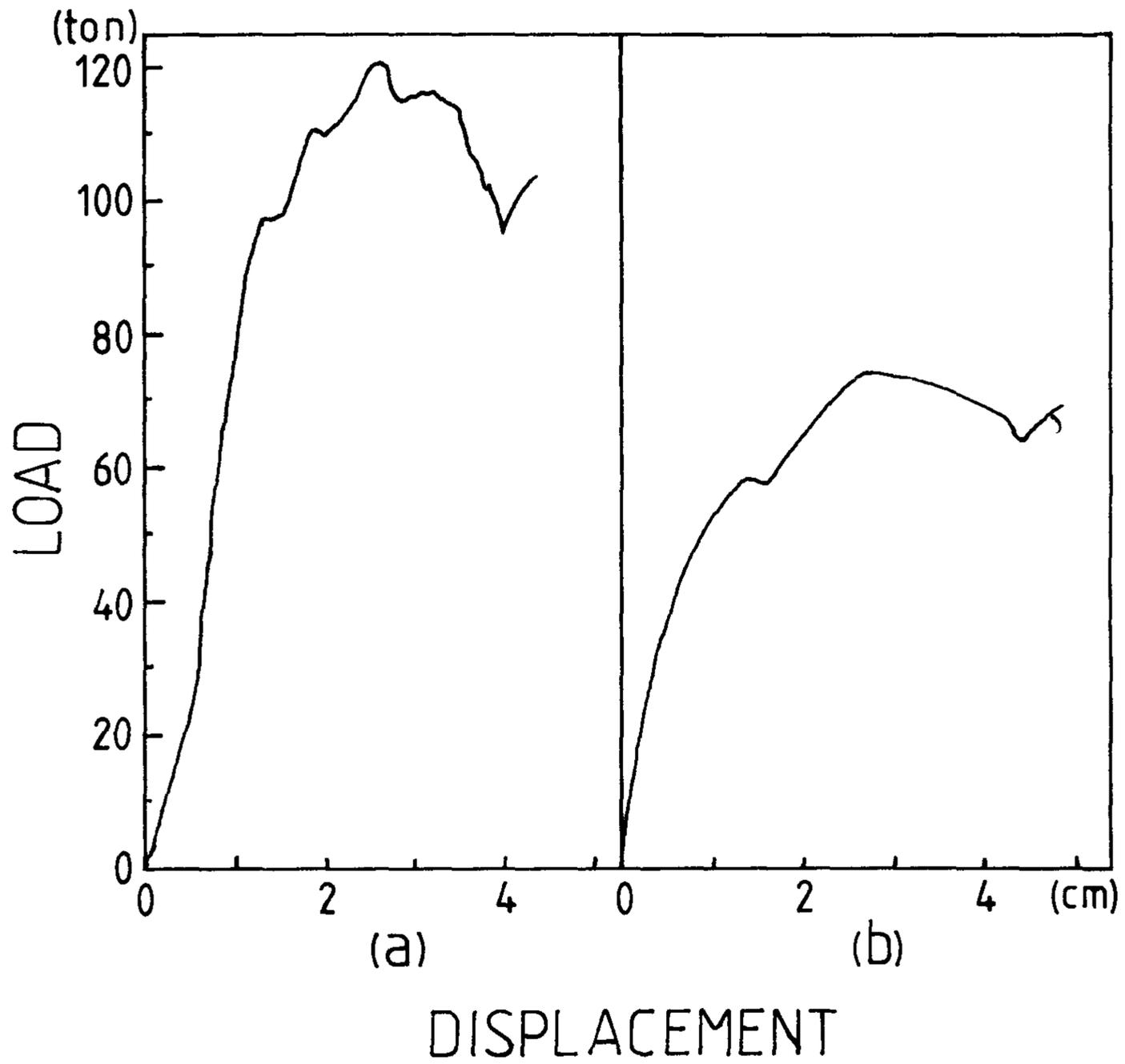


그림 4-3 Strain gage에 의한 측정하중

(a)  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$

(b)  $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$

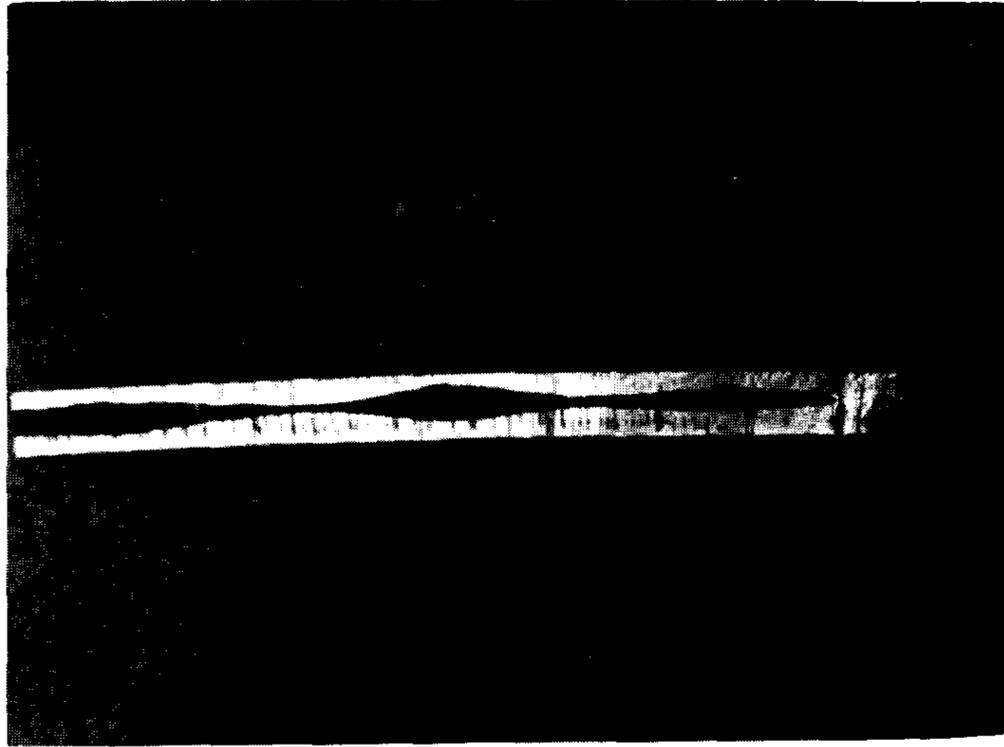
Y계에서의 하중변화인 그림 4-3 (a)를 보면 초기에 coining 단계를 거쳐서 초기항복이 일어나고 다시 하중이 증가하다가 어느 peak 치에 도달하

면 하중이 다시 감소하게 되며, 그후 하중이 매우 불규칙하게 증가, 감소하는 현상이 나타남을 알았다. 여기에서 이와같은 현상이 일어나는 것은 순차적으로 볼때 초기항복은 외피금속(Ag)의 압출에 의해, 하중이 증가하는 것은 내부 core의 coining 단계에 의해, peak 치가 나타나는 것은 압출시 core와 외피금속의 상대량의 변화에 따른 응력의 불균일을 나타내는 것으로 core fracture 혹은 pinch-off 현상의 원인으로 예상된다. 그림 4-4 (a)는 이와같은 방법에 의해 압출된 시료를 종단으로 절단한 사진으로서 core fracture 혹은 pinch-off 현상이 잘 나타나고 있다.

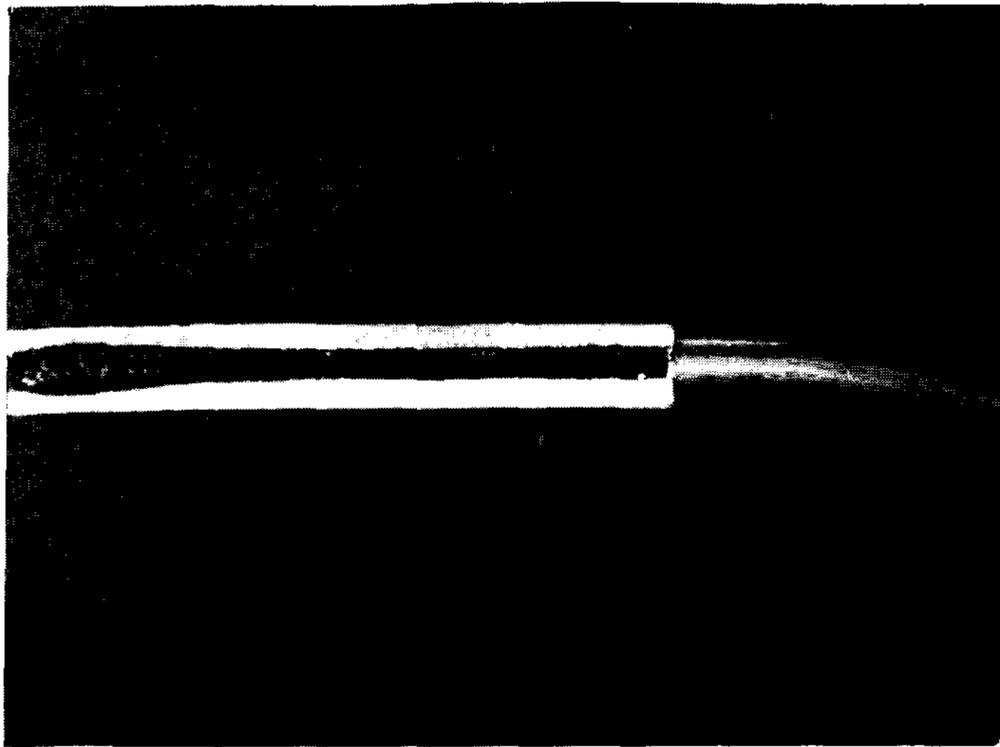
반면에 Bi계 core 복합선재의 압출하중변화인 그림 4-3 (b)의 경우 하중이 서서히 증가하는 것은 (a)의 경우와 같으나 초기 peak 치를 지난 후부터는 하중이 약간 감소하다가 다시 완만하게 증가하고 이어서 다음 peak 치에 도달한 후 거의 하중의 변동이 없이 완만히 감소됨을 알았는데 이것은 그림 4-4 (a)와는 반대로 그림 4-4 (b)에서 보는 것처럼 내부core와 외피금속이 거의 동시에 변형되어 양호하게 압출되었음을 의미한다.

한편 die 및 단면 감소율등이 동일한 조건하에서도 분말의 충전, die의 윤활 및 die 상태등에 의해 매우 민감하게 영향을 받음을 알 수 있었다.

즉 core 내경 10~12 mm와 최종 die 직경 7~9 mm의 경우 strain gauge에 의해 하중을 조사해 본 결과 매우 하중변동이 심하였으며 실제 압출후 단면을 조사해 보니 그림 4-5 (a)와 같이 매우 심한 wave 현상을 볼 수 있었다. 반면에 core 내경 10~12 mm와 die 최종직경 12 mm를 사용하여 압출한 경우는 하중이 증가하다가 갑자기 하중이 감소함으로써 외피금속이 완전히 파괴되어 내부 core 물질이 금속피복재 바깥으로 흘러나옴을 알았다.(그림 4-5 (b)) 따라서 압출조건은, die 각도가 25~60° 일 때, 내부 core

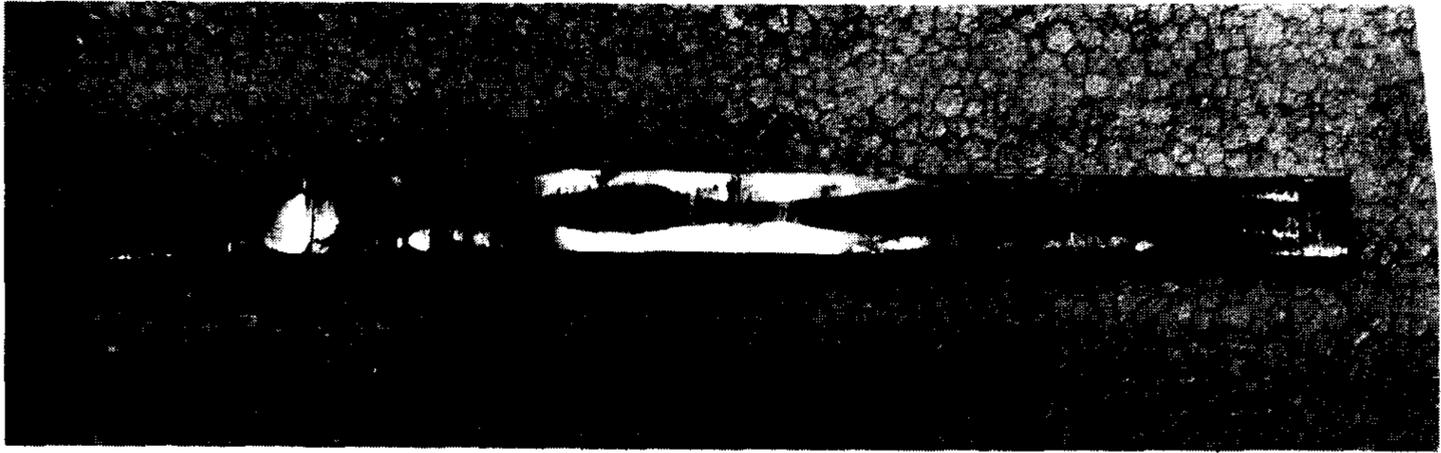


(a)

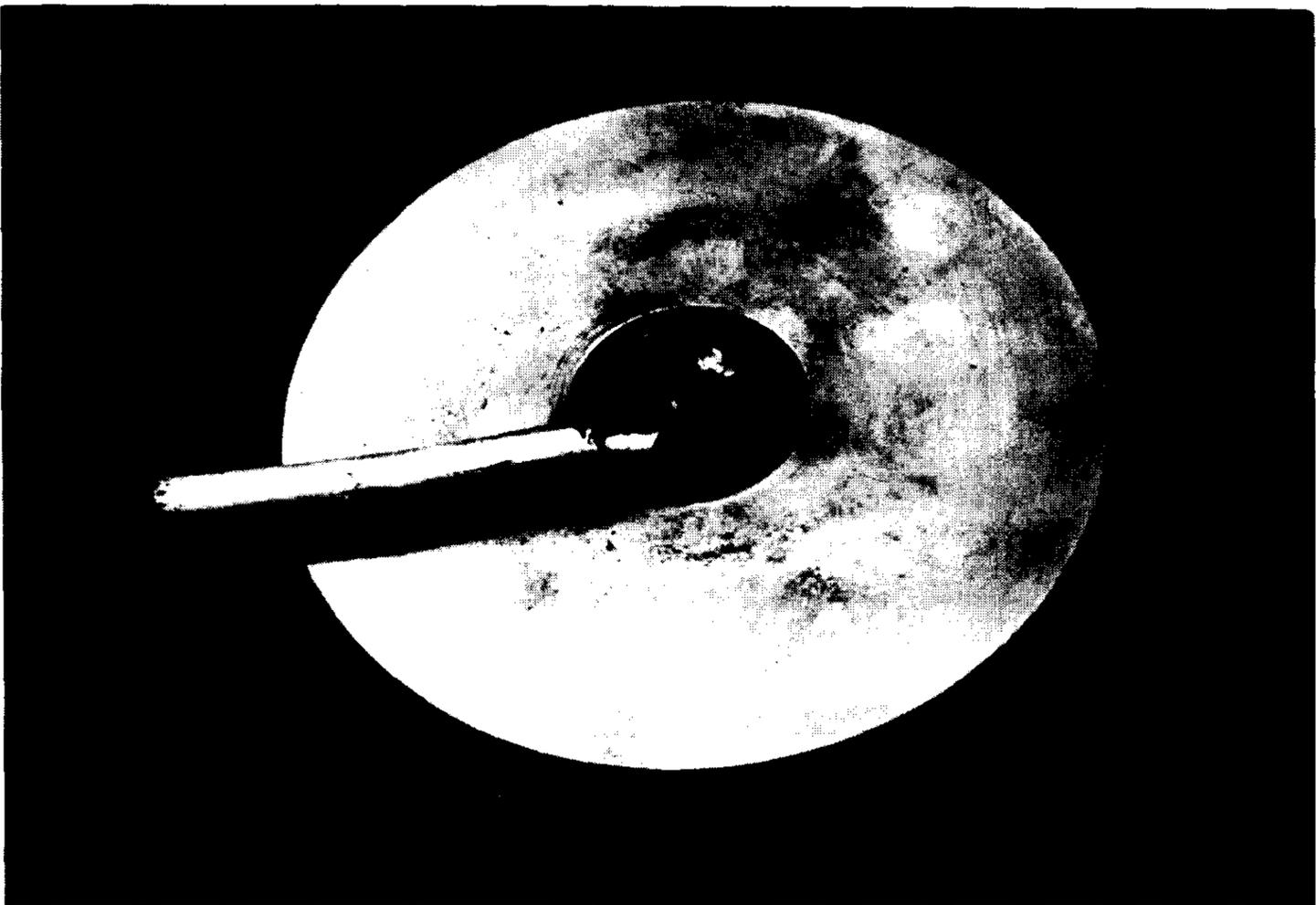


(b)

Fig 4-4 압출한 초전도 선재의 단면적  
(a)  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  core  
(b)  $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$  core



(a)



(b)

그림 4-5 Core가  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체인 압출선재의 결합

(a) 압출된 선재에서의 wave와 pinch off

(b) 압출중에 발생한 fracture

직경이 15.5 ~ 18.5 mm로하여 die 최종직경 12 ~ 13 mm로 압출하는 것이 적당할 것으로 생각되며 이 경우에서도 윤활정도 및 분말 충전도등의 인자도 중요할 것으로 생각되나 이것에 대해서는 추후에 다시 검토할 예정이다.

이상으로부터 알 수 있듯이 Y-계와 Bi-계 초전도체를 비교해 보면 Bi-계가 Y-계보다 가공성이 우수함을 알 수 있었다. 즉 Bi-계가 Y-계에 비해 항복응력이 낮아서 피복재인 은과의 압출과정 동안 비교적 균일하게 변형되었으나 Y-계의 경우 core 부분이 피복재에 비해 강도가 커서 압출과정동안 피복재와 같이 균일하게 단면적이 감소되는 변형은 일어나지 않았다.

## 2. 열간압출

Ag tube 외경을 33 mm, 내부 core 직경은 8 ~ 17 mm<sup>2</sup> 변화시켜  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체 분말을 충전시켜 열간압출을 하였는데 그림 4-6는 초기의 billet 형태와 압출후의 형태를 보여주고 있다.

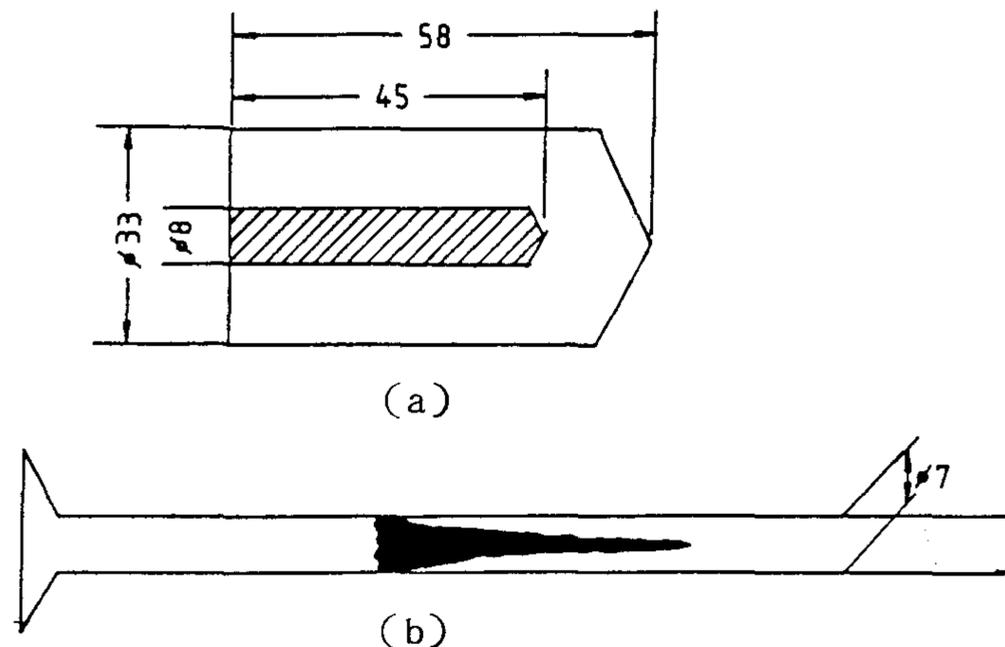


그림 4-6 열간압출 선재의 단면

(a) 열간압출 전

(b) 열간압출 후

초기 billet 를 900 °C에서 일정시간 예열한 후 열간압출한 결과 그림 4-7 에서와 같이 외피금속이 파괴된 상태로 압출되었다.

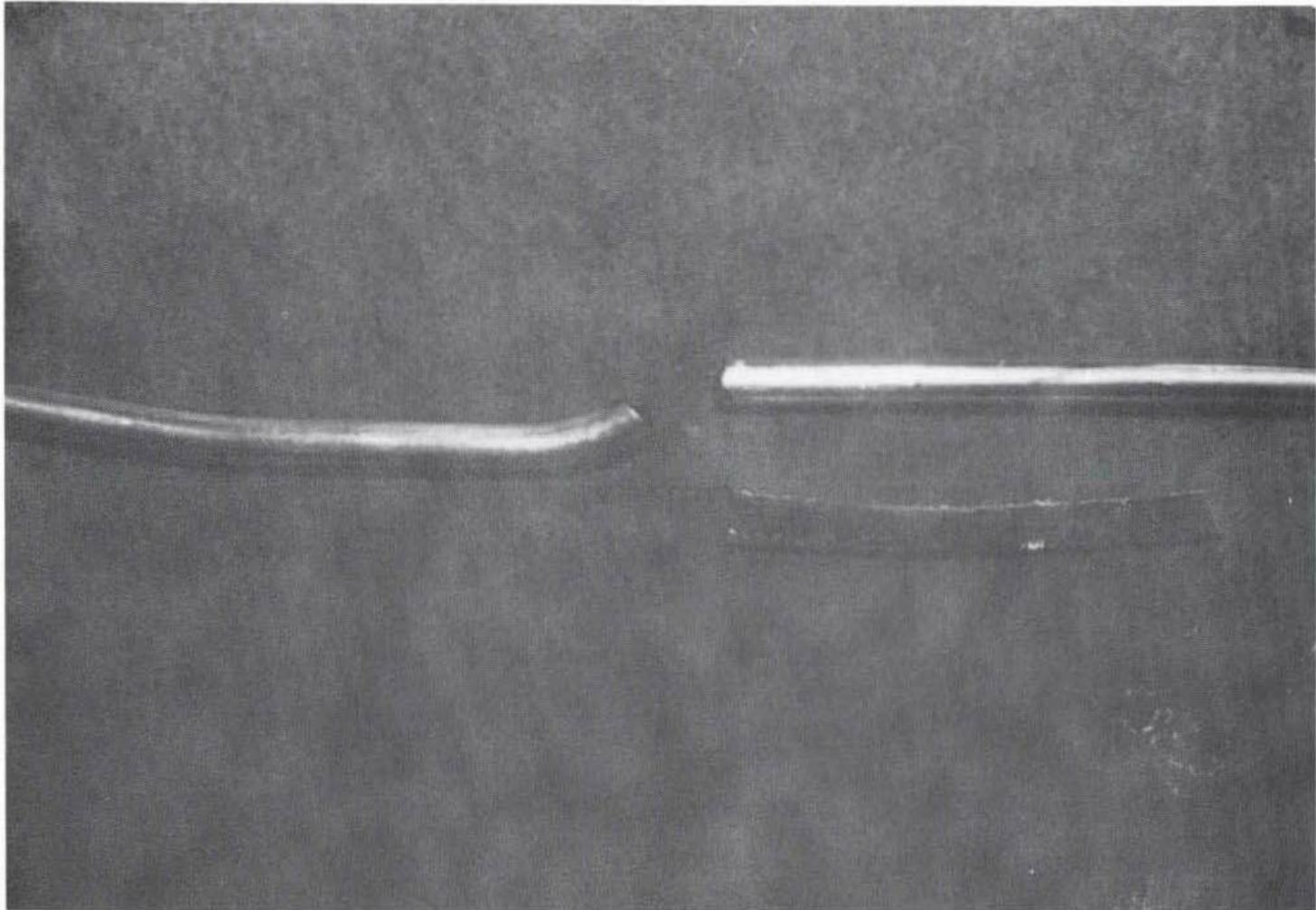


그림 4-7  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도 선재의 열간압출 후 파괴된 선재와 단면

이는 온도상승에 따른 높은 외피금속과 core 재료의 변형률 차이에 기인한 것으로 오히려 ceramic core에의 압력효과는 냉간압출에 비해 감소하기 때문으로 생각되며, 이 관계를 알아보기 위해 열간압출 온도를 900 °C에서 700 °C까지 감소시켜 보았더니 압출한 선재에서의 파괴현상이 감소하였다. 그러나 시간관계상 더 낮은 온도영역에서의 압출시험은 해보지 못했

지만 차기연구에서는 700 °C이상의 열간가공보다 300 ~ 600 °C 사이의 온간가공에 중점을 둬으로써 선재의 결함을 줄일수 있을 것으로 생각되며 core에서의 texture 조직이 나타날 수 있는 조건도 조사하고자 한다. 이와 아울러 압출시 billet의 die에서의 응력분포 분석에 기초한 보다 바람직한 billet의 설계제작 및 압출시의 billet에서의 열구배 유도에 따른 core와 피복금속의 동등한 변형을 유도등의 보다 세심한 연구를 계획하고 있다.

## 제 2 절 인 발(drawing)

인발실험은 본 연구소에서 보유하고 있는 draw-banch에서 인발이 가능한 외경 12 mm의 Ag tube를 가공한 후 여기에 초전도 분말을 충전시켜 압출과정없이 바로 인발하는 방법과 냉간에서 압출된 봉을 반복 열처리를 통해 다시 압출과정을 반복한 후 인발하는 방법, 압출한 후 이를 열처리한 다음 swaging하여 인발하는 3가지 방법을 이용하였다.

위의 어느경우에서도 똑같이 인발에 의한 소성변형을 받아 외피금속의 가공경화가 심하게 일어나기 때문에 중간 열처리과정이 필요하였다. 인발조건은 단면 감소율을 5~10%로 하고 die 각도를 줄이기 위해 곡선 die(trumpet shaped die)를 사용하였으며 열처리 조건은 600 °C에서 1시간 유지시켜서 공냉시켰다.

압출후 열처리된 초전도 봉재를 각 단계당 2 mm씩 직경을 줄이면서 swaging하였다. 이 경우도 인발에서와 마찬가지로 600 °C에서 30분 동안 열처리하였다. Swaging 가공은 충격하중에 의하여 소성변형을 받게되고 또한 본 연구에서 사용한 swaging die의 단면감소율이 너무 과도하여 가공시 심한 가공경화를 받아 선재의 길이방향 crack이 심하게 발생하였으며 crack이 없이 swaging된 선재로 한두번의 인발공정을 거치면 crack이 발

생하여 가공상 문제가 많음을 알 수 있었다.

### 제 3 절 압 연 (rolling)

압연은 1차년도에는 봉재 roll 을 사용하여 봉재압연을 하였으나 2차년도에서는 압출하여 swaging 혹은 인발한 선재를 압연하여 tape 상으로 제작하였다. 그림 4-8 는 이렇게하여 얻어진 초전도 tape 의 외형으로서 폭 11mm 이다.

그러나 이렇게 제작된 tape 상의 선재를 최종 열처리한 결과 그림 4-9 에서와 같이 Ag 와 초전도체가 분리되면서 심하게 부풀림 현상이 나타났다. 이는 압연공정중에 열처리를 하지 않았기 때문에 압연시 소성변형에 의한 심한 가공경화를 받았기 때문으로 생각되며 이를 해결하기 위해 각 압연 공정마다 열처리를 반복함으로 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

고온초전도 wire 및 tape 의  $T_c$  는 모두 80K 이상의 값을 가지나  $J_c$  는 가공상태에 따라 많은 차이가 생겼다.

그림 4-10 에서는 wire 형태와 압연에 의한 tape 형태의 초전도 선재의 저항과 임계온도  $T_c$  를 측정한 graph 로서 bulk 시료에 비해  $T_c$  값이 약

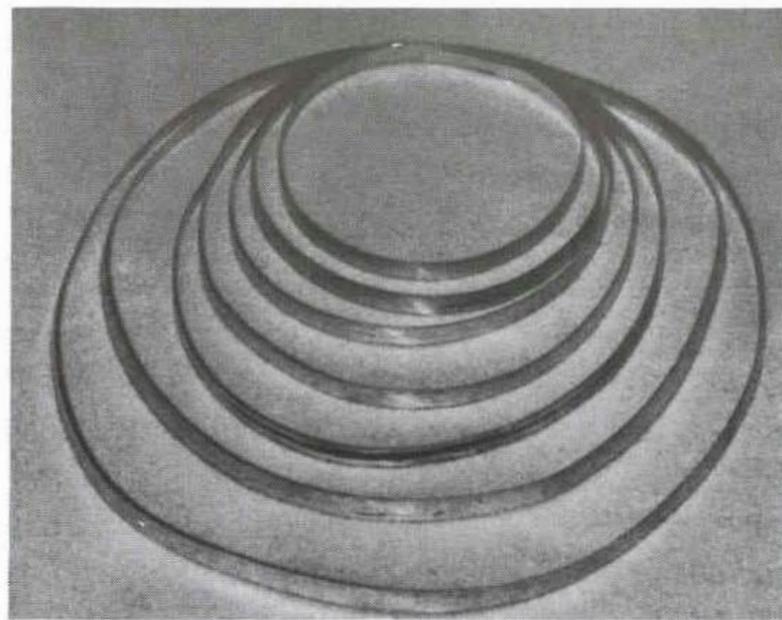


그림 4-8 tape 형 초전도 선재

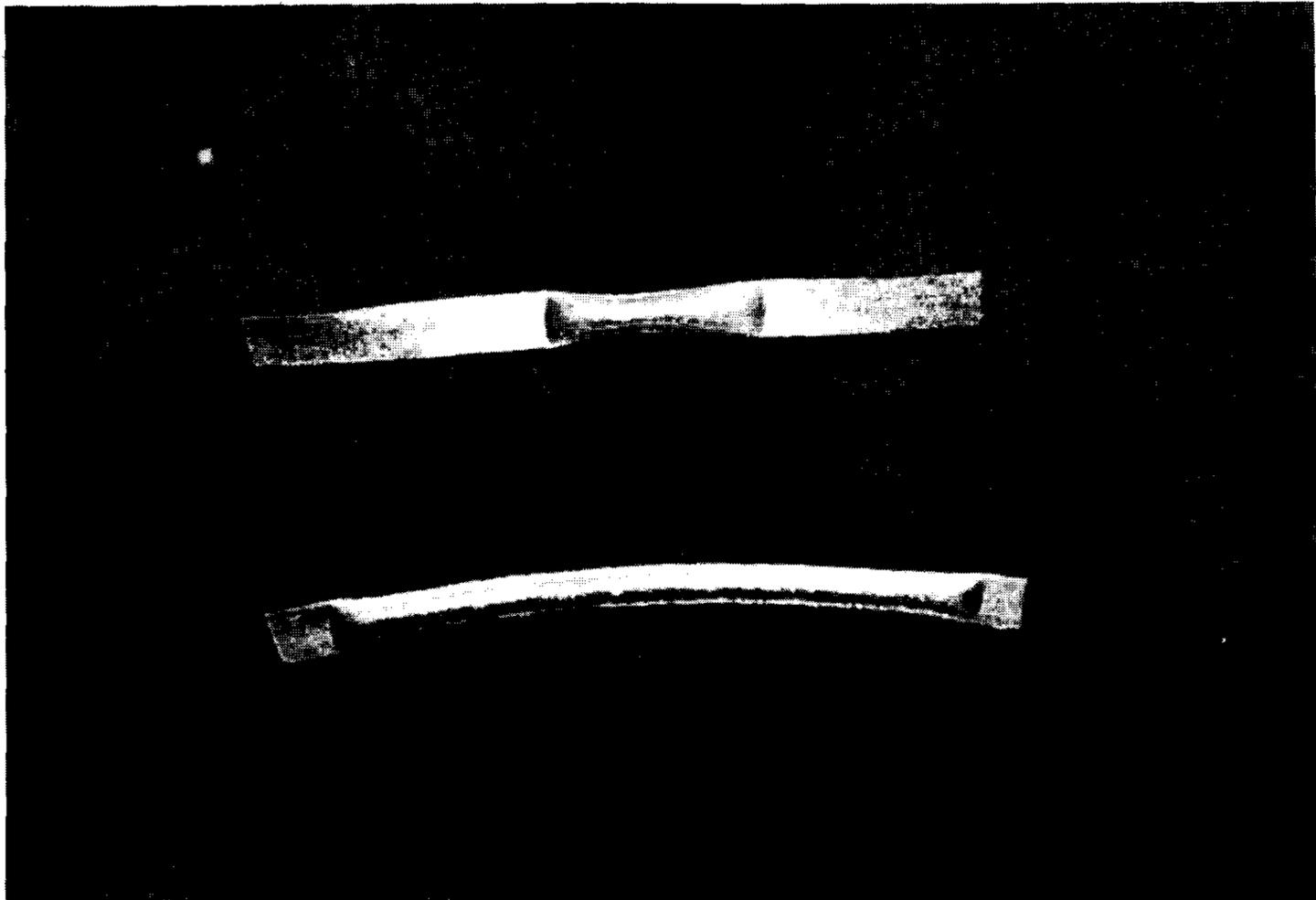


그림 4-9 열처리후 초전도 tape의 변형

10 K정도 감소하였는데 가공에 따른 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 액체질소에서 wire와 tape의 임계전류밀도를 측정하였을 때 tape 선재가 wire에 비해 더 큰값을 가졌다. 4 단자법에 의해 측정된 시료의 길이는 5 ~ 25 cm였으며, 같은 조건에서 가공한 선재라도 선택한 부분에 따라 많은 차이가 생겼다. 한 예로서 tape의 경우  $J_c$  값이  $700A/cm^2$ 인 시료가 있는 반면 초전도 현상이 나타나지 않은 시료가 같이 존재하는데, 그림 4-11은 총단면적  $0.064 cm^2 (0.8 \times 0.08)$ , 초전도체 core부 단면적  $0.01 cm^2$ 인 tape에서 4 단자법에 의해 임계전류밀도  $J_c$ 를 측정된 결과이다. 전압변화가  $1\mu V$  일때의 전류를 계산하였을 때 임계전류밀도  $J_c$ 가 약  $700A/cm^2$ 가 되었다.

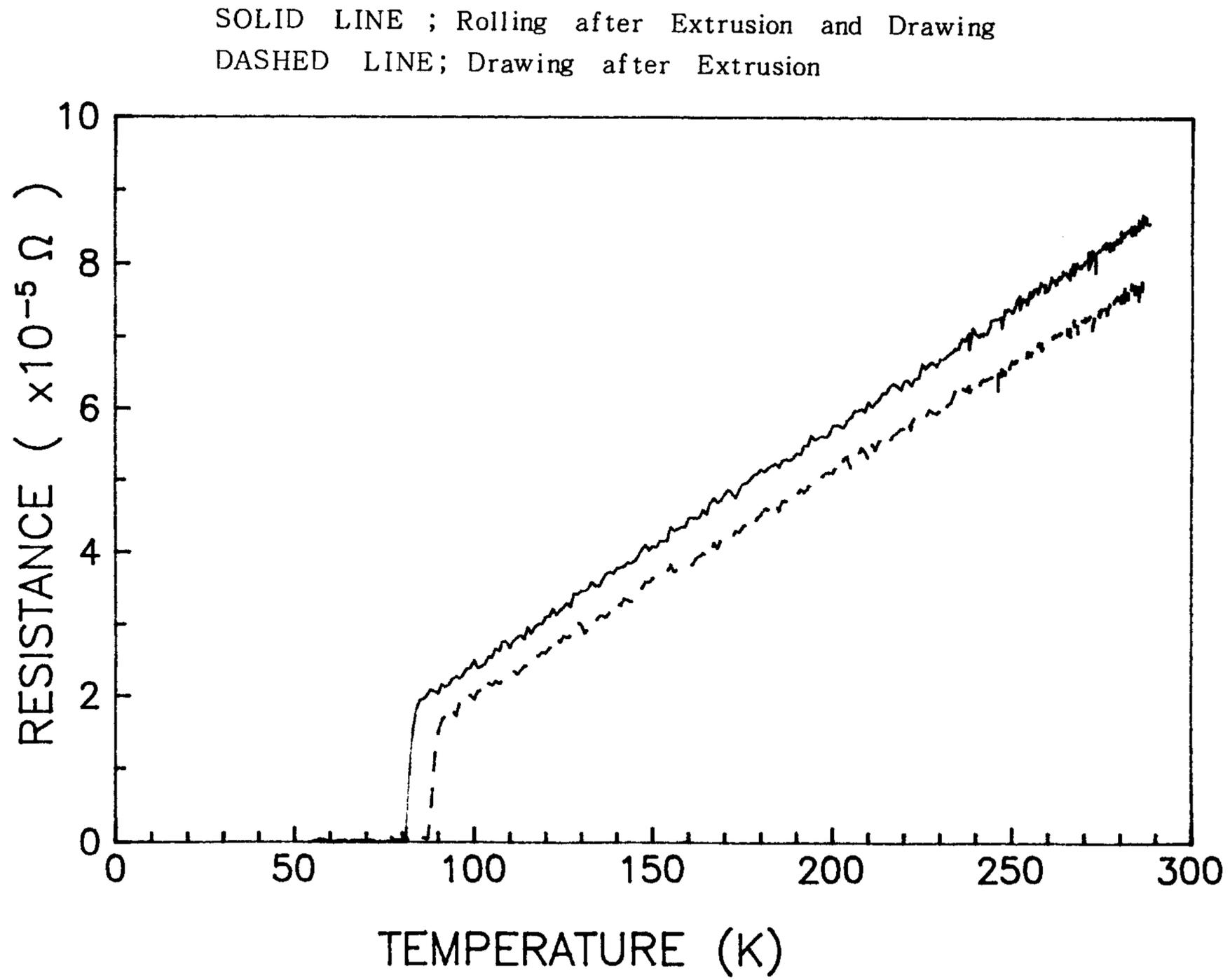


그림 4-10 등근형태의  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체 선재와 이를 압연한 tape 의 온도에 따른 저항변화

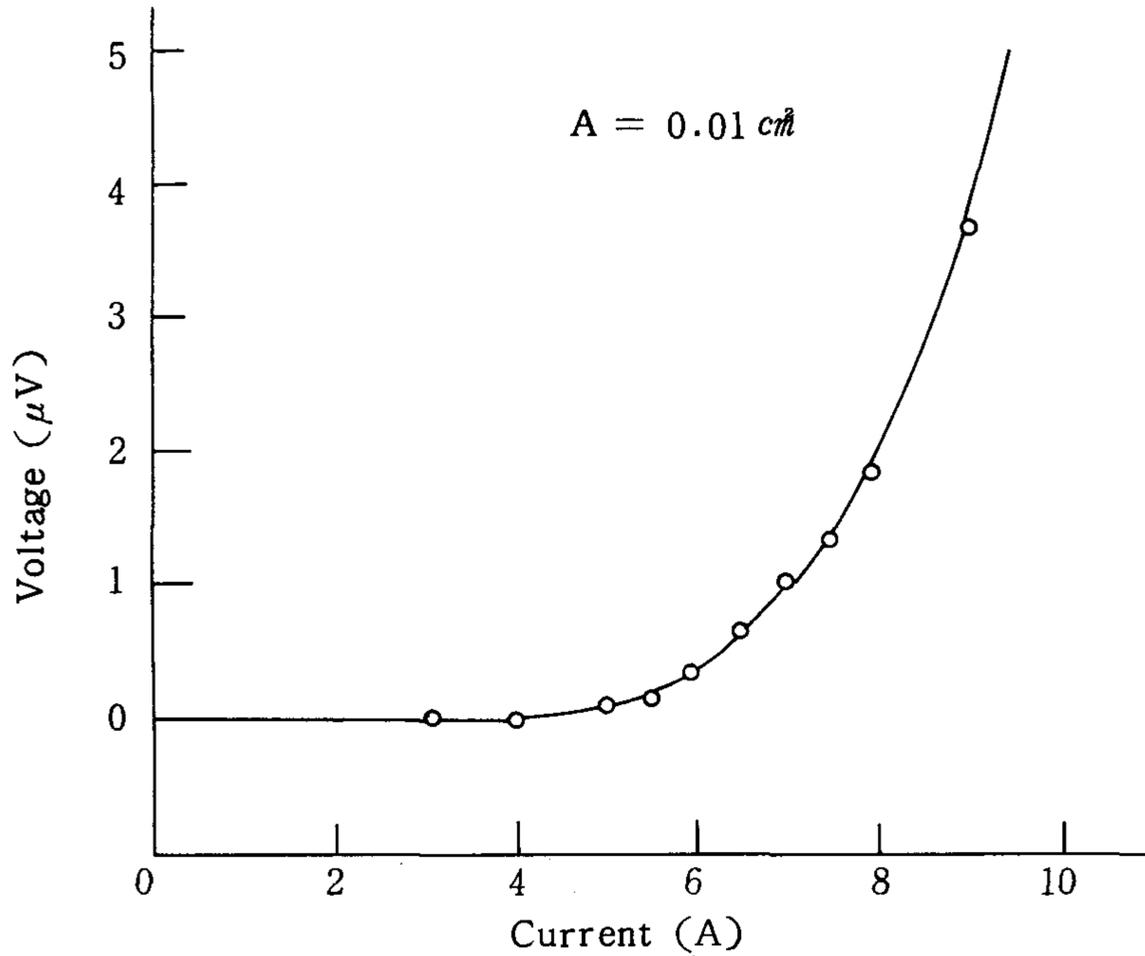
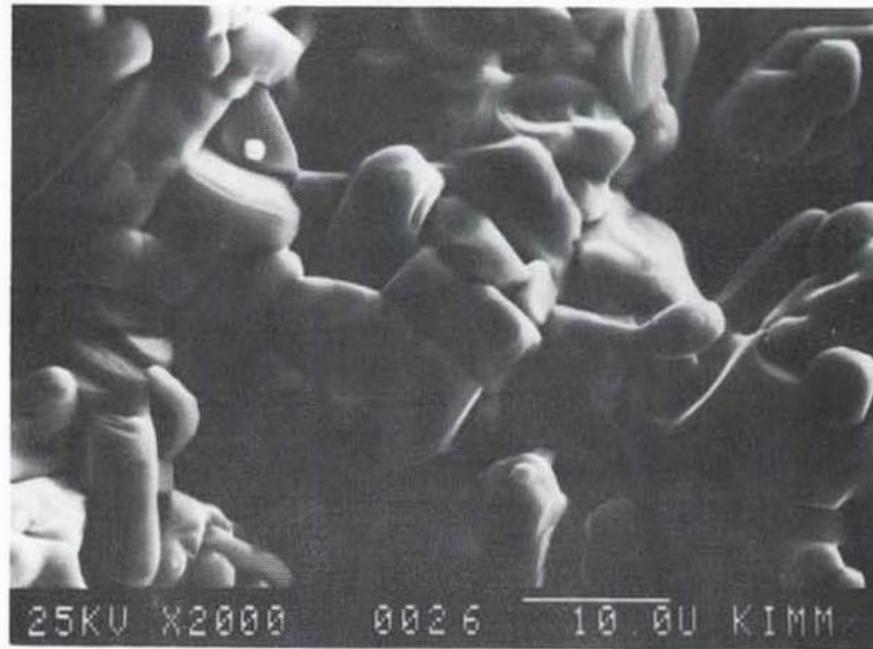


그림 4-11 Ag 피복된  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체 tape의 I - V 곡선

일때의 전류를 계산하였을 때 임계전류밀도  $J_c$ 가 약  $700A/cm^2$ 가 되었다.

그림 4 - 12 는 bulk 시료 및 tape 의 단편을 SEM 으로 관찰한 것을 나타내는데 그림 4 - 12(a) 는 초전도 선재제작을 위하여 소결된 bulk 시료의 미세조직으로 초전도 입자특유의 형상인 판상형태로 성장하였다. 이것을 분쇄하여 tape 선재로 가공한 후의 단편모습이 그림 4 - 12 (b)로서 선재로 가공한 다음  $890^{\circ}C$ , 24 시간 열처리를 하였어도 초전도 입자들이 거의 분쇄하였을 때의 깨어진 형태로 이루어져 있으며 이때 임계전류밀도  $J_c$ 가 약  $700A/cm^2$ 로 측정되었다. 그러나 그림 4 - 12(c) 처럼 core 부분에 균열이 발생한 현상을 관찰할 수 있었으며 이러한 시료에서는 4 단자법에 의한 저항측정에서 초전도 현상을 볼 수 없었다. 고온 초전도체의 기계적 가공에 의한 초전도선재 제작에서 가장 어려운 점은 ceramic 인 초전도체의 소성변

(a)



(b)

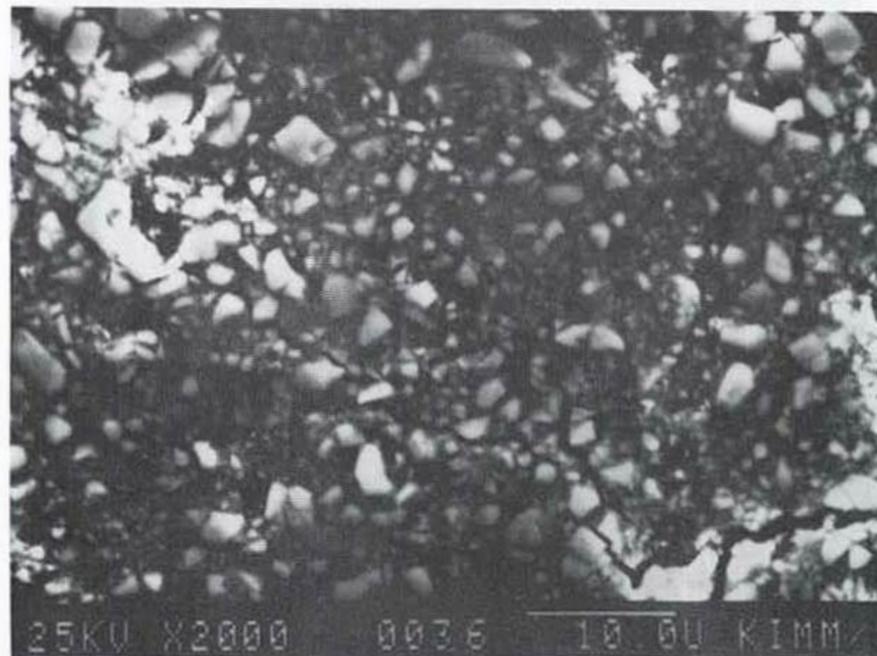
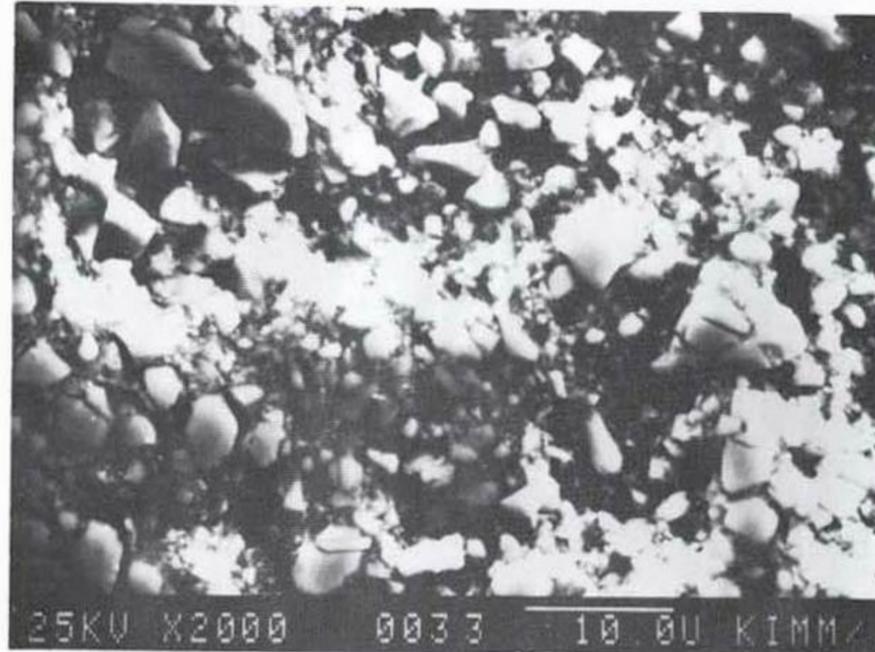


그림 4-12  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  의 SEM사진

(a)  $950\text{ }^\circ\text{C}$  산소분위기에서 24시간 열처리한 시편

(b) tape 선재의 core 부분

(c) tape 선재의 crack 이간 core 부분

형이 어려워 가공중 또는 열처리 과정에서 균열이 발생하게 되는 것이다  
따라서 차기연구에서는 고온초전도체를 선재로 가공할 때 전영역에 걸쳐 결  
함이 없는 균일한 변형이 될 수 있는 조건을 조사하고, 온간가공연구 및  
기계적 성질이 Y계 보다 나은 Bi계 초전도체의 선재화 연구를 추진할  
계획이다.

## 제5장 고온 초전도체 특성 연구

### 제 1 절 Bi계 고온 초전도체

$Y_1Ba_2Cu_3O_x$  고온 초전도체 발견이후 희토류 원소인 Y (이트륨) 대신에  $Gd^{20)Er^{21)Ho^{22)}$  등의 다른 희토류 원소로 대치한 시료들의 특성에 대한 보고들이 있었으며 Y계 고온 초전도체는 산소의 함량에 크게 영향을 받고 또한 수분에 약하다는 것이 일반적으로 알려져 있다. 일본 국립금속연구소의 Maeda 연구팀<sup>23)</sup>은 희토류 원소를 포함하지 않는 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계의 고온 초전도체를 개발했으며 이는 Y계 초전도체와는 달리 물(수분)에 매우 강하고 기계적 가공성이 매우 뛰어나다고 알려져 있다.

그림 5-1은 Maeda 등이 실험한 결과이다. 또 Inoue<sup>24)</sup> 등은  $BiSrCaCu_2O_x$  초전도체의 anealing 효과에 대해 연구하였는데 그림 5-2와 같다. 여기서 저항값의 변화를 보면 (a), (b), (c) 모두 80K 근방의 low  $T_c$  phase와 100 K 이상의 high  $T_c$  phase를 갖고 있음을 알 수 있다. 최근에 Bi 대신 Pb를 치환하여 100K 이상의 high  $T_c$  phase 양을 증가시키는 연구가 많이 보고되며 본 과제의 선재연구에 사용된 Pb가 첨가된 Bi계 초전도체는 한국에너지연구소의 원동연 박사팀이 제조하여 제공한 것이다.<sup>25)</sup>

실제 본 연구팀이 행했던 Bi계 초전도체 제조실험은 다음과 같다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 화합물의 경우 열처리 과정에서 직경 20 mm인 pellet은 직경이 22 ~ 23 mm까지 커지는 현상을 관찰할 수 있었으며, 또한 이 시편은  $T_c$ 는 비록 낮았으나 선재가공의 경험을 쌓기위해 선재화하고 이를 다시 열처리하여 보니 초전도체가 sheath metal (이 경우 Ag) 밖으로 빚어 나오는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 열처리 과정에서  $CO_2$ 가 충분히 빠져나가지 못하고 초전도체 내부에 기공을 형성하는 것으로 사료된다. 이러한 관

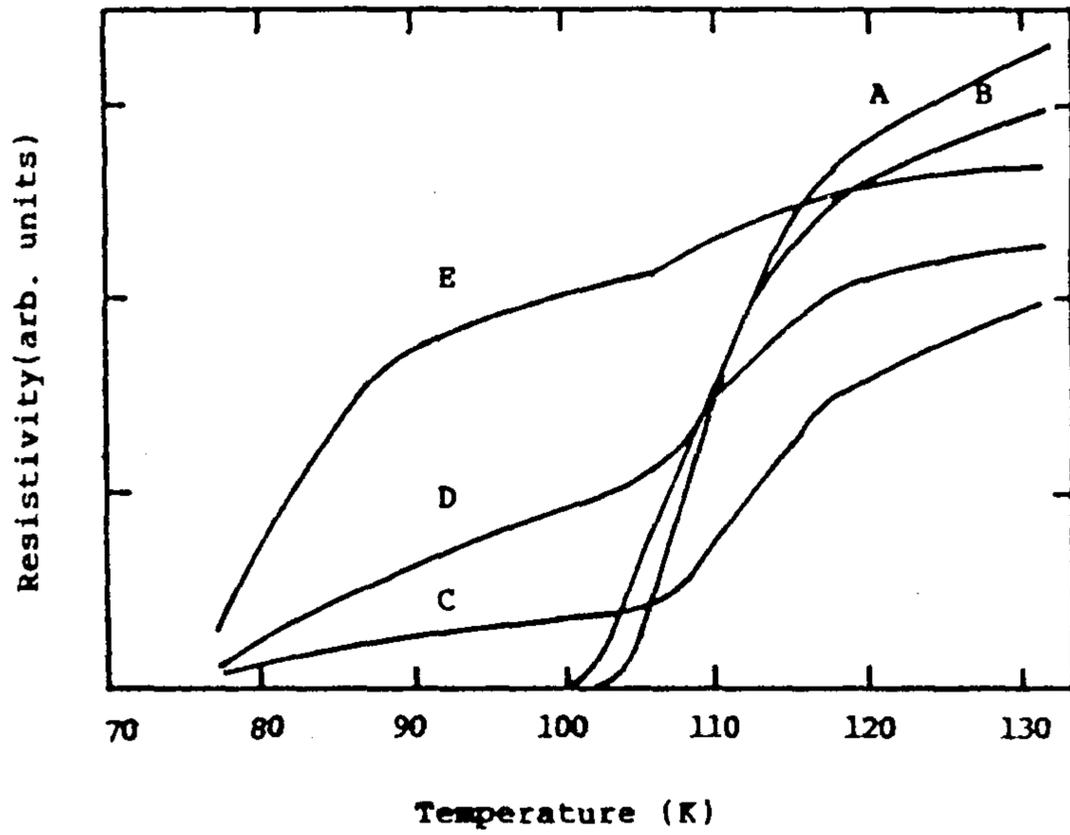


그림 5-1  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$  의 온도에 따른 비저항  
 A:  $870^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ ,  $1.0 \text{ mm}^t$ , B:  $870^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ ,  $0.5 \text{ mm}^t$   
 C:  $870^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ ,  $0.25 \text{ mm}^t$  D:  $860^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ ,  $0.25 \text{ mm}^t$   
 E:  $850^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ ,  $0.5 \text{ mm}^t$

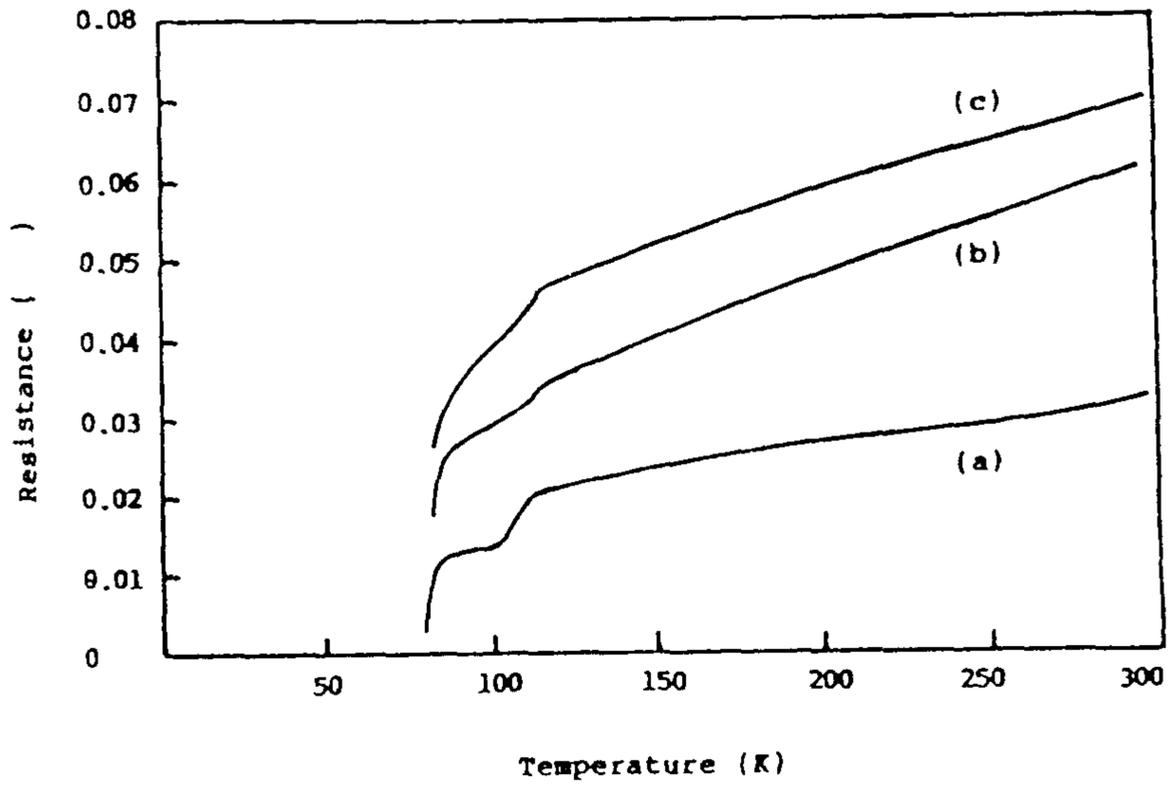


그림 5-2  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$  초전도체의 열처리효과  
 (a) ceramic sintered at  $850^\circ\text{C}$  in air for 5h (no annealing). (b) ceramic annealed at  $750^\circ\text{C}$  in air for 60h. (c) ceramic annealed at  $650^\circ\text{C}$  in air for 60h.

점에서 Pb를 섞어제조했던 시편의 원료분말은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$  및 C(탄소)가 들어있지 않는  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ 를 사용했다.  $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 0.7:0.3:1:1:1.8$ 의 비로 각 분말을 척량하고 분쇄하여 직경 20 mm의 mold를 이용하여 pellet을 만들었다. 이 pellet를 quartz 판 위에 얹어 850 °C에서 108시간 열처리하여  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.8}\text{O}_x$ 의 초전도체를 얻을 수 있었다. 그러나 pellet의 아래 부분은 quartz와 반응하여 약간 melt되었고 위 부분은 직경이 20 mm 정도로 유지되어 있었다. melt된 아래부분을 어느정도 제거한 다음 시편의 온도에 따른 저항을 4-probe 방법으로 측정한 결과를 그림 5-3에 실었다. 여기서 on set 지점은 약 105K이고 off set 지점은 90 K임을 알 수 있고 low phase는 존재하지 않고 high phase로 이루어 졌음을 확인할 수 있다.

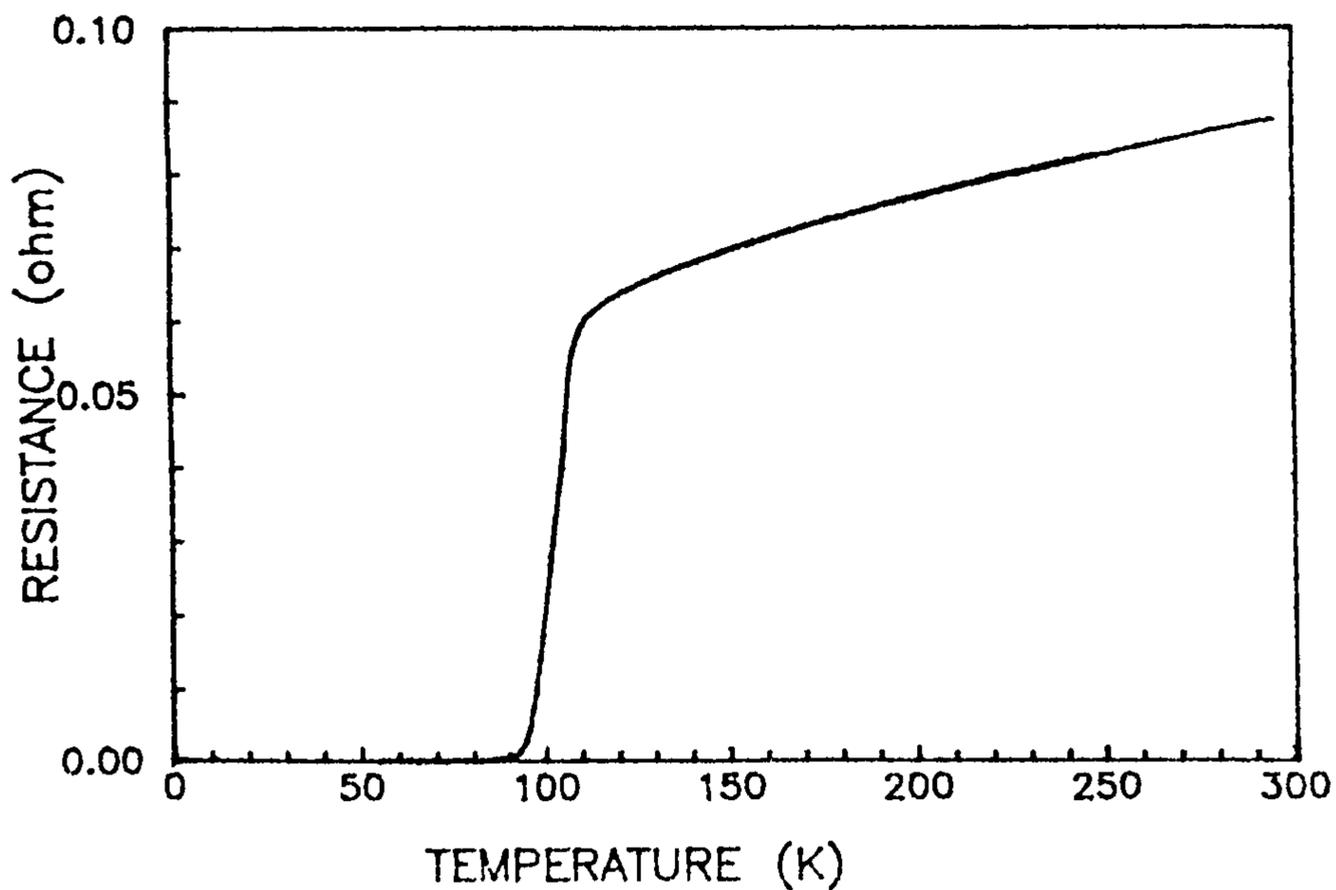


그림 5-3 850 °C 공기분위기에서 108시간 소결한  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.8}\text{O}_x$ 의 온도에 따른 저항

## 제 2 절 $Y_1Ba_2Cu_3O_x + CuO$ 계 초전도체 제조

고온 초전도체를 실용화하기 위해서는 자기장하에서 임계전류밀도 ( $J_c$ )가  $10^5 A/cm^2$  이상이어야 한다. 현재 선재 또는 tape 형태로 고온초전도체를 가공하고 있지만 임계전류밀도가  $10^4 A/cm^2$  이하의 값을 가지고 있다. 이러한 낮은  $J_c$  값을 가지는 이유는 산화물 고온초전도체의 미세결정구조에 따라  $J_c$ 의 변화가 크기 때문이다. 미세결정구조의 연구를 통한  $J_c$ 의 감소 요인으로는 1) 조성의 불균일 2) 기공, 결정입계 변형장등의 결함의 존재 3) 결정입계를 따라 제 2 상의 존재 4) 산소결핍과 그 분포의 불균일등을 들 수 있다.<sup>26)</sup> 산화물 초전도체의 미세결정구조 연구는 선재가공연구와 병행하여 계속되어야 하며 재료의 물성향상이 선재가공에 바로 기여할 수 있어야 한다.

90K 부근에서 초전도 전이를 하는  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체의 발견이후 이계의 상태도의 연구가 많은 팀에 의해 이루어 졌다. 그림 5-4는 이 산화물계의 3원계 상태도이다.<sup>27)</sup>

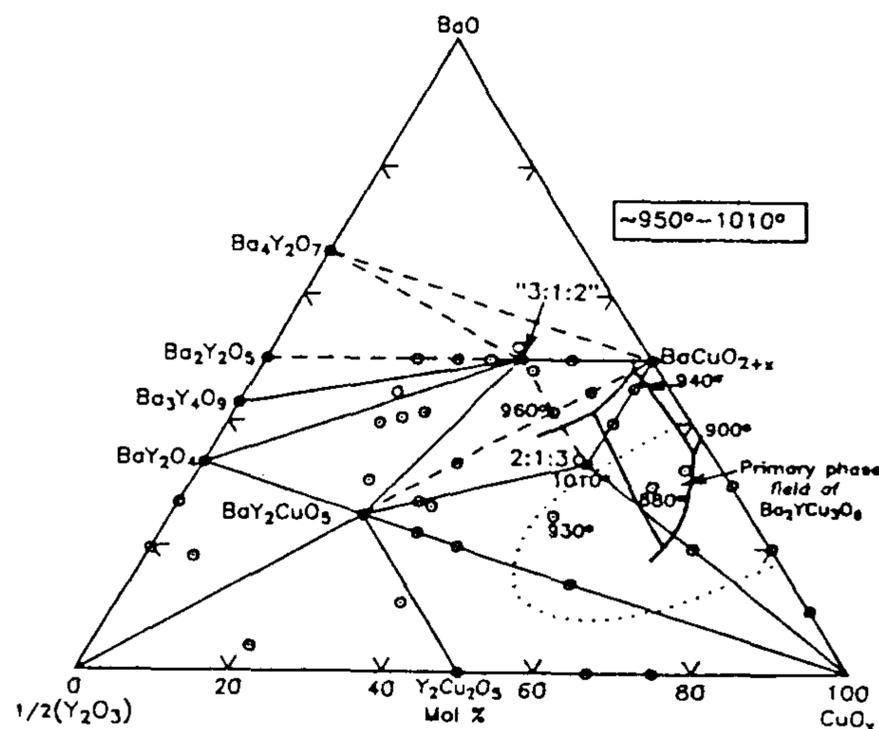


그림 5-4 Y-Ba-Cu-O계의 상태도

초전도상인  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  조성으로 혼합한 분말을 소결하게 되면 1/2/3 상 외에 쉽게 다른상이 함께 존재할 가능성이 크다. 특히 하소온도가 높으면 공정반응에 의한 액상이 생길수 있는데, 가장 낮은 온도에서 액상이 생길수 있는 점은  $880\text{ }^\circ\text{C}$  3원공정이다.

이 화합물은 공기중에서  $930\text{ }^\circ\text{C}$  이하에서는  $BaCuO_2$ ,  $CuO$ ,  $Y_2BaCuO_5$  등과 공존할 수 있다. 그러나  $950\text{ }^\circ\text{C}$  이상이 되면 부분용융 때문에  $CuO$ 와는 공존하지 못한다.  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체에 과량의  $CuO$ 가 있을때 소결후의 입자 형태가 방향성을 가지며 성장한 것에 착안하여<sup>28)</sup> 본 연구에서는 Y계 1/2/3 초전도체에  $CuO$ 를 첨가하여  $CuO$ 의 분율에 따라  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체의 입자크기 및 변화를 관찰하고자 하였다.

$Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상의 미세구조에 대한 연구에 의하면  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상은 대부분 직사각형 모양의 입자형태를 갖고 있으며 직사각형 입자의 작은 변에 평행하게 {110} 쌍정이 존재한다.<sup>29)</sup> 따라서  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상 입자의 긴 방향이 C축과 수직함을 알 수 있다. 본 실험에서는 과량의  $CuO$  첨가에 따른 액상소결시  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상의 결정성장 속도와 입자형태의 변화를 조사하였다.

본 연구에 사용된  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말의 순도는 99.9%였다. 조성을  $Y:Ba:Cu = 1:2:3$  으로 한 분말을  $Zr_2O_3$  ball과 ethyl alcohol을 넣어 24시간 milling 하였다. 혼합한 분말을 건조한 다음 공기중에서  $890\text{ }^\circ\text{C}$ , 24시간 하소를 2번반복 하였다. 하소한 1/2/3 분말에  $CuO$ 를 10, 20, 30, 40wt %조성으로 첨가하여 잘 섞었다. 이 혼합분말들을 pellet 형태로 만들어 산소분위기에서  $960\text{ }^\circ\text{C}$ , 24hr 소결한 다음  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리 하였다.

그림 5-5는  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체에  $CuO$ 가 각 10, 20, 30, 40 wt% 첨가된 소결체의 전기저항 측정결과이다.

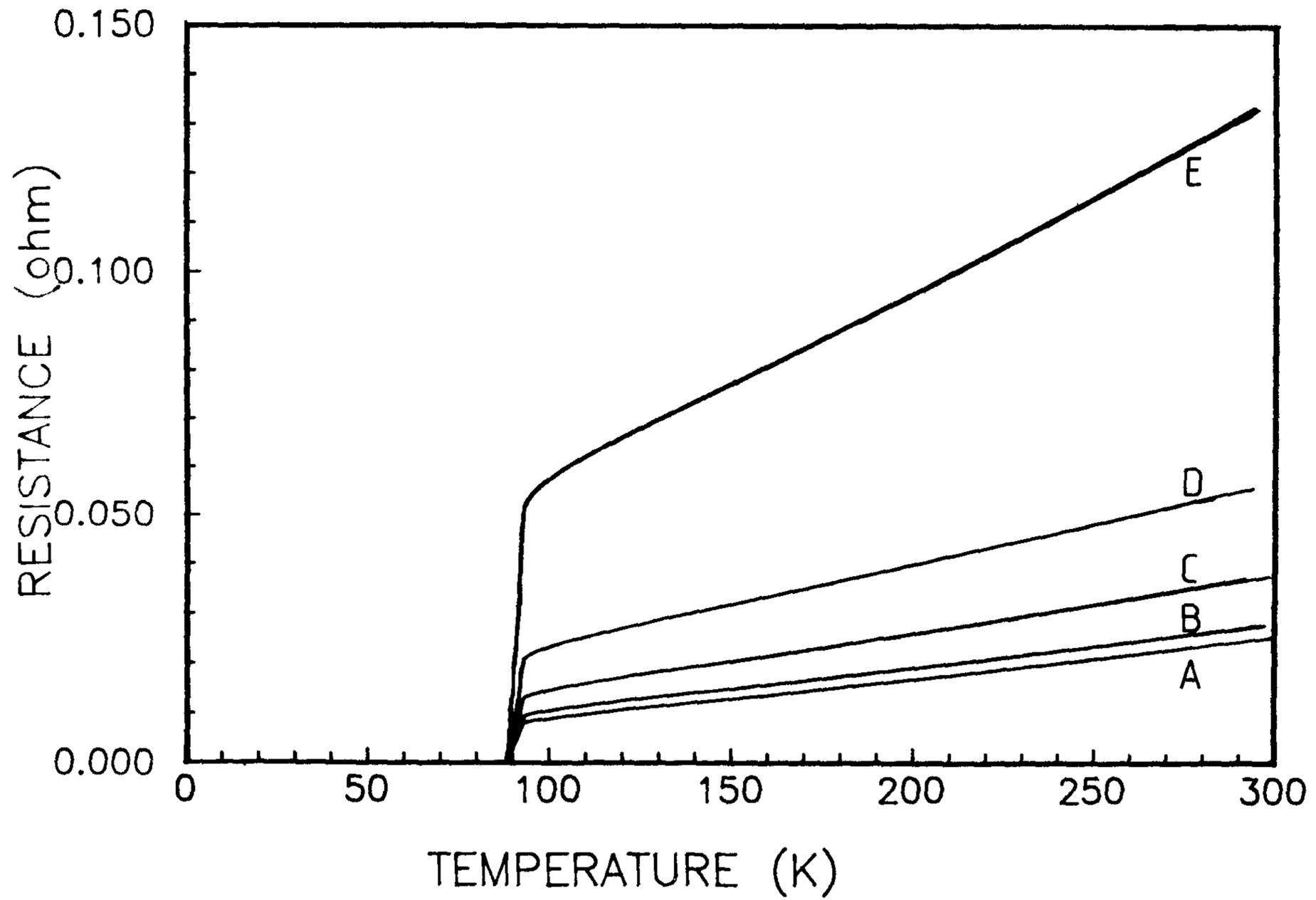


그림 5-5 과량의 CuO가 첨가된  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 온도에 따른 저항  
A:0 B:10 C:20 D:30 E:40 wt% CuO

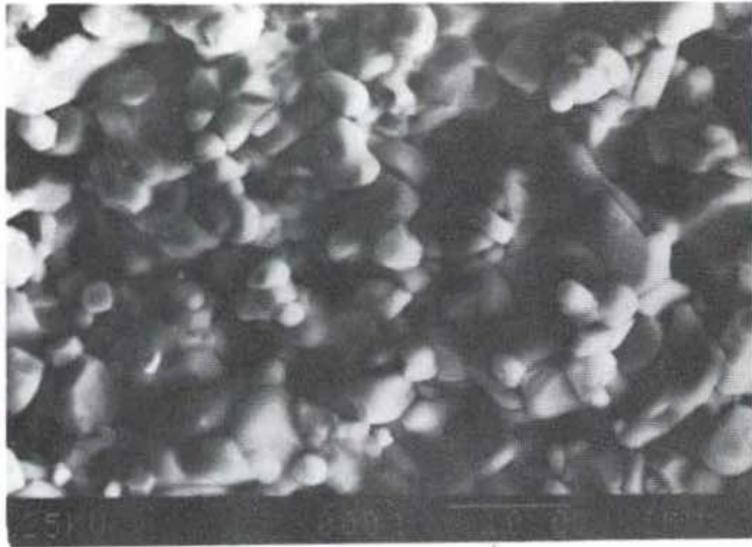
저항이 “ 0 ”이되는  $T_c$ 는 CuO가 첨가되지않은 경우가 90K 이상으로 가장 높았으나 40wt % CuO가 첨가된 경우의  $T_c$ 는 약 86K의 값을 가져  $T_c$ 의 변화는 크게 나타나지 않았다. 그러나 상전도 상태에서 가지는 저항은 과량의 CuO의 분율이 높을수록 높은 저항값을 나타내었다. 이 현상은 소결과정에서 액상상태였던 CuO가 1/2/3 초전도 입자사이에 존재하게 되어 초전도체 사이에서 CuO가 얇은 절연층을 이루게 된다. 이러한 절연층은 초전도 전류가 흐르는 경로를 감소시키며 weak-link 현상을 초래하여 저항이 더욱 증가된다.

그림 5-6은 1/2/3 초전도체에 CuO가 첨가된 소결체의 표면조직으로서 주사전자현미경으로 관찰하였다.

$Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상은 대부분 긴 직사각형모양의 입자형태를 갖고 있으며 EDS 분석을 통해 확인하였다. CuO가 첨가되지 않은 (a)에서의  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자의 모양은 둥글었으며 그 크기는 상대적으로 작았으나 CuO가 10 wt % 20wt % 첨가된 (b), (c)에서의  $YBa_2Cu_3O_x$  입자형태는 직사각형 판상이며 크기는 증가하였다. CuO가 30wt% 이상인 시편에서의  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자는 직사각형 판상이었지만 크기는 20 wt % CuO 경우보다 작았다.

일반적으로 입자성장속도는 고상소결 경우보다 액상소결일때 더 크기 때문에 과량의 CuO가 증가할수록  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자가 더 커지지만 30 wt % CuO 이상에서는 입자크기가 감소하였다. 그리고 과량의 CuO가 증가할수록 둥근형태의 입자가 증가하는데 이것은  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  상이 아닌 제 2 상으로 보인다. 입자의 형태는 성장속도가 빠른 방향에 수직인 면은 작아지고 성장속도가 느린 방향에 수직인 면은 넓어진다.<sup>30)</sup>

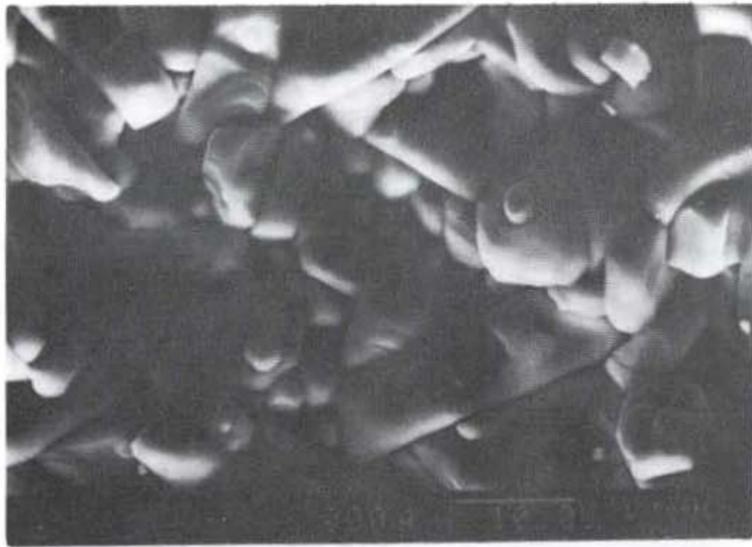
$Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자형태는 a 축과 b 축 방향의 성장속도는 크고 c 축 방향의 성장속도는 작아서 c 축 길이가 짧은 얇은 판상형태를 갖는다. 판상



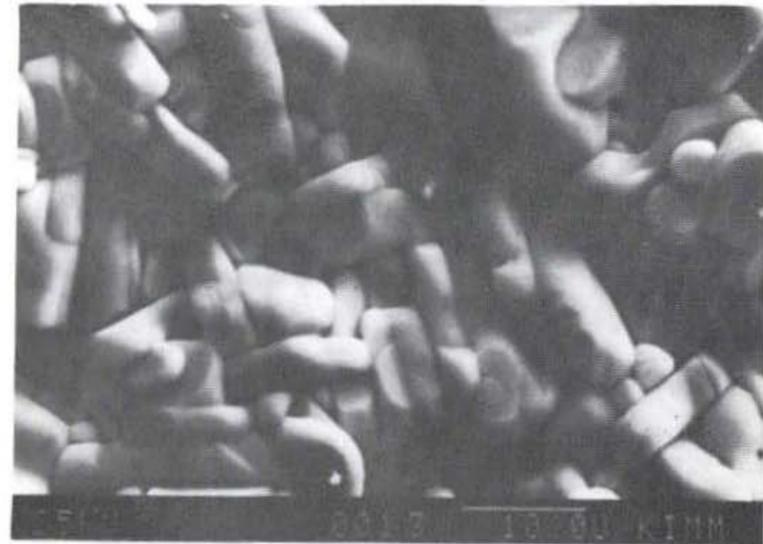
(a)



(b)



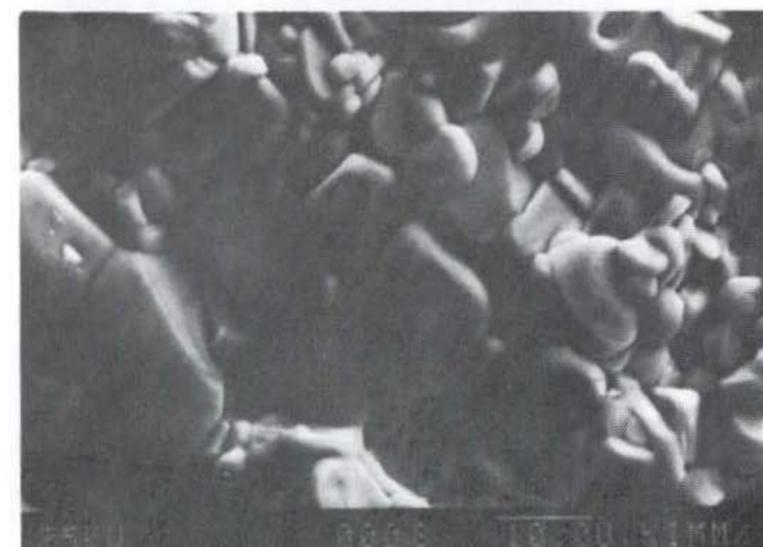
(c)



(d)



(e)



(f)

그림 5-6 과량의 CuO가 첨가된  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 미세구조

(a) 0 (b) 10 (c) 20 (d) 30 (e) 40 (f) 50 wt % CuO

형태의  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자를 크게 만들어 이것을 정제하여 한 방향으로 배열한다면 임계전류밀도를 더욱 높일 수 있을 것이다.

CuO 분율에 따른 1/2/3 초전도체의 소결후 입자의 크기는 그림 5-7 과 같다.

과량의 CuO가 첨가되지 않은 고상반응인 경우에 비해 과량의 CuO가 증가할 수록 액상소결의 효과에 의해 1/2/3 초전도체 입자의 크기는 증가

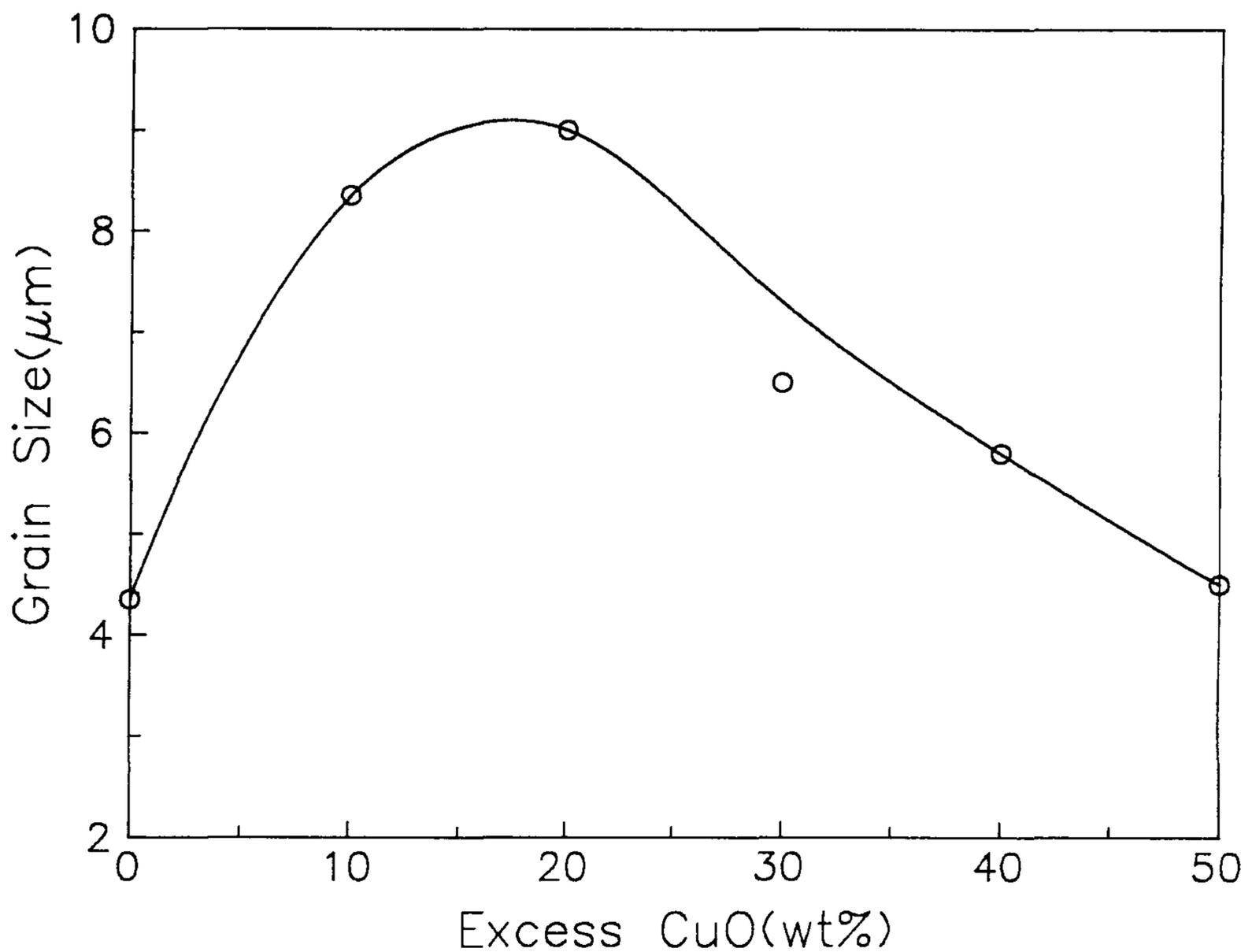


그림 5-7 960 °C 산소분위기에서 24 시간 소결한 과량의 CuO가 첨가된  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  의 결정입자크기

하였다. 그러나 CuO의 량이 어느 한도 이상에서는 1/2/3 초전도상의 입자의 크기가 감소하였고 다른 상의 입자가 많이 분포하였다. 즉 20wt% CuO가 첨가되었을 때 1/2/3 초전도 입자크기가 가장 커졌으며 그 이상에서는 크기가 감소하였다. 다른 제 2 상 입자들이 어떤 조성으로 구성되어 있는지를 분석할 필요가 있어 차기에 분석연구를 할 예정이다.

소결과정동안 CuO의 액상이 실험에 사용된 알루미나 도가니와 반응하여 소결체에서 흘러나오는 현상이 생겨 CuO 액상과 반응을 하지않는 재료선택이 정확한 실험결과를 도출할 수 있으리라 생각된다.

### 제 3 절 $Y_1Ba_2Cu_3O_x + Ag$ 계 초전도체

은(Ag) 과 같은 금속 tube 에 초전도분말을 충전시켜 압출, 인발등에 의한 선재가공<sup>31)</sup> 과 열간정수압 성형<sup>32)</sup> 금속초전도 화합물의 폭발성형<sup>33)</sup> 등의 기계적인 가공에 의하면 시료의 밀도는 증가시킬수 있으나 초전도 상태로의 변위영역이 넓고 임계전류밀도  $J_c$  특성이 저조하다. 비교적 낮은  $J_c$  를 갖는 이유는  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  에서 산소함량  $x$  가  $6.9 \pm 0.1$  의 값을 가져야 하나 이보다 낮은 값을 가지게 되고 초전도체 입자사이에 비초전도 상과 기공이 존재하기 때문이다.  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체에 산소를 공급할 목적으로 은산화물을 첨가하여 선재로 가공한 연구<sup>34)</sup> 외에도 은 또는 은산화물을 첨가하여  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체의 임계전류밀도  $J_c$  를 향상시키고자한 연구가 보고되고 있다.<sup>35)~37)</sup>  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체에 Ag 금속상태로 첨가하는 연구와 Ag 산화물 상태로 첨가하는 연구에서 서로 상반된 결과를 보고하고 있다.

$Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체에 Ag 를 첨가한 실험에서는  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자사이에 Ag 의 편석에 의해 weak link 문제를 감소시키고 기공에 Ag 가 충전되며 결정들의 방향성에도 영향을 미쳐 3wt % Ag 첨가에서  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  으로부터만 구성되었을 때에 비해 약 2배가량 큰  $J_c$  값을 얻었다. Ag 의 wt %에 따른  $J_c$  값의 변화를 그림 5-8에 보여주고 있다.<sup>36)</sup> Ag 산화물을 첨가하게 되면 소결과정동안 Ag 산화물의 분해에 의해 초전도체에 산소는 공급하지만 소결성이 나쁘다고도 하고 있다.

그러나  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  에  $Ag_2O$  를 첨가한 연구에서는  $Ag_2O$  와 같은 불안정한 산화물은 마지막 열처리단계인 소결과정에 첨가시켜 열처리하면 Ag 와 산소로의 분해반응에 의해 초전도체에 oxygen donor 역할을 한다. 분해된 산소는  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체에 산소함량을 증가시키며 Ag 는  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$

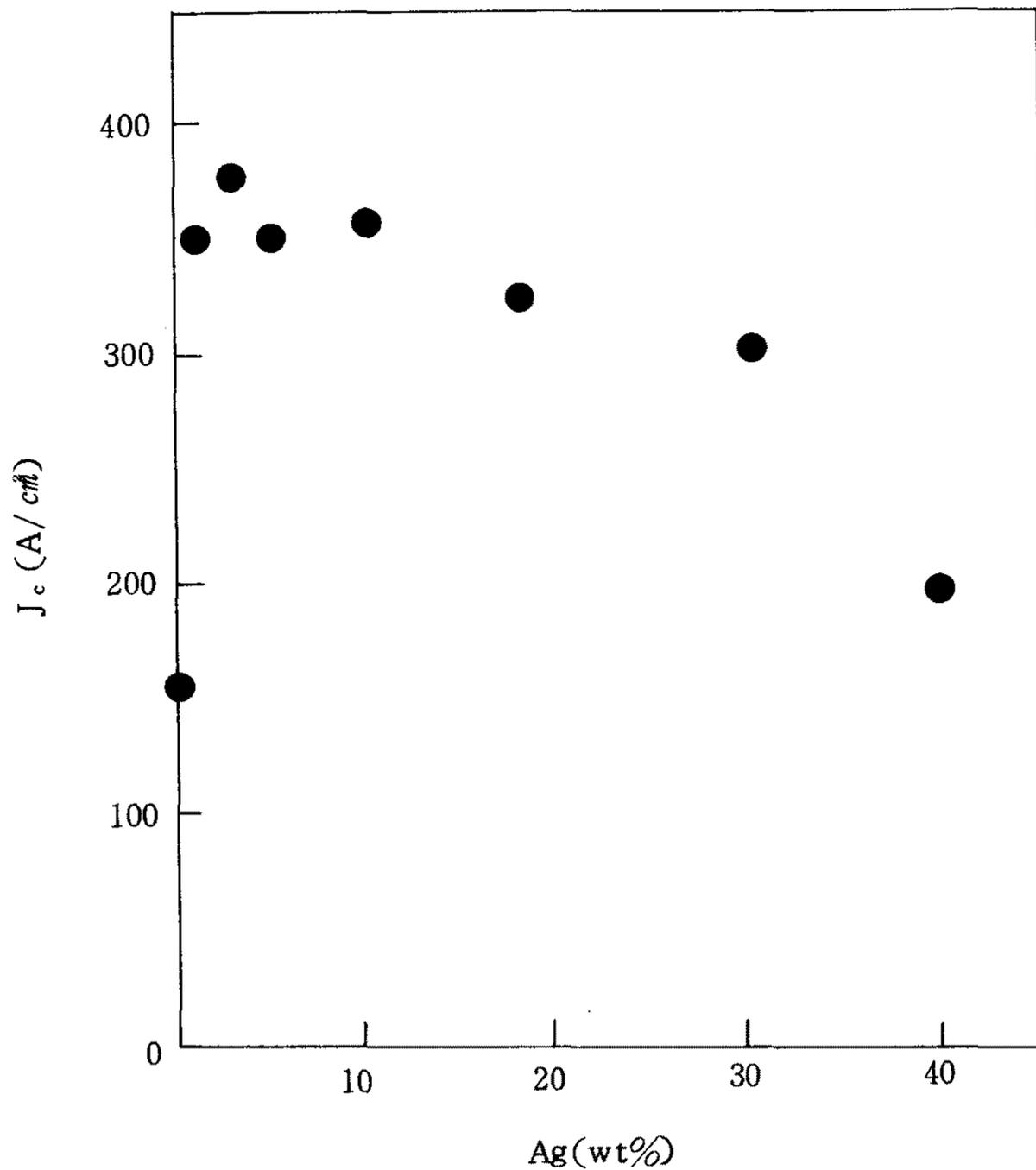


그림 5-8 Ag를 wt %로 첨가한  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체 77K에서의  $J_c$  변화

입자경계에 편석되어 전도성이 좋은 경로를 제공할 뿐만 아니라 입자경계에서 초전도 전류의 재분포를 도울 가능성을 가진다. 이러한 이유로 초전도체의 소결전에 Ag보다  $Ag_2O$ 의 첨가가 더욱 유리하며 그 결과를 그림 5-9에 나타내었다.<sup>38)</sup>

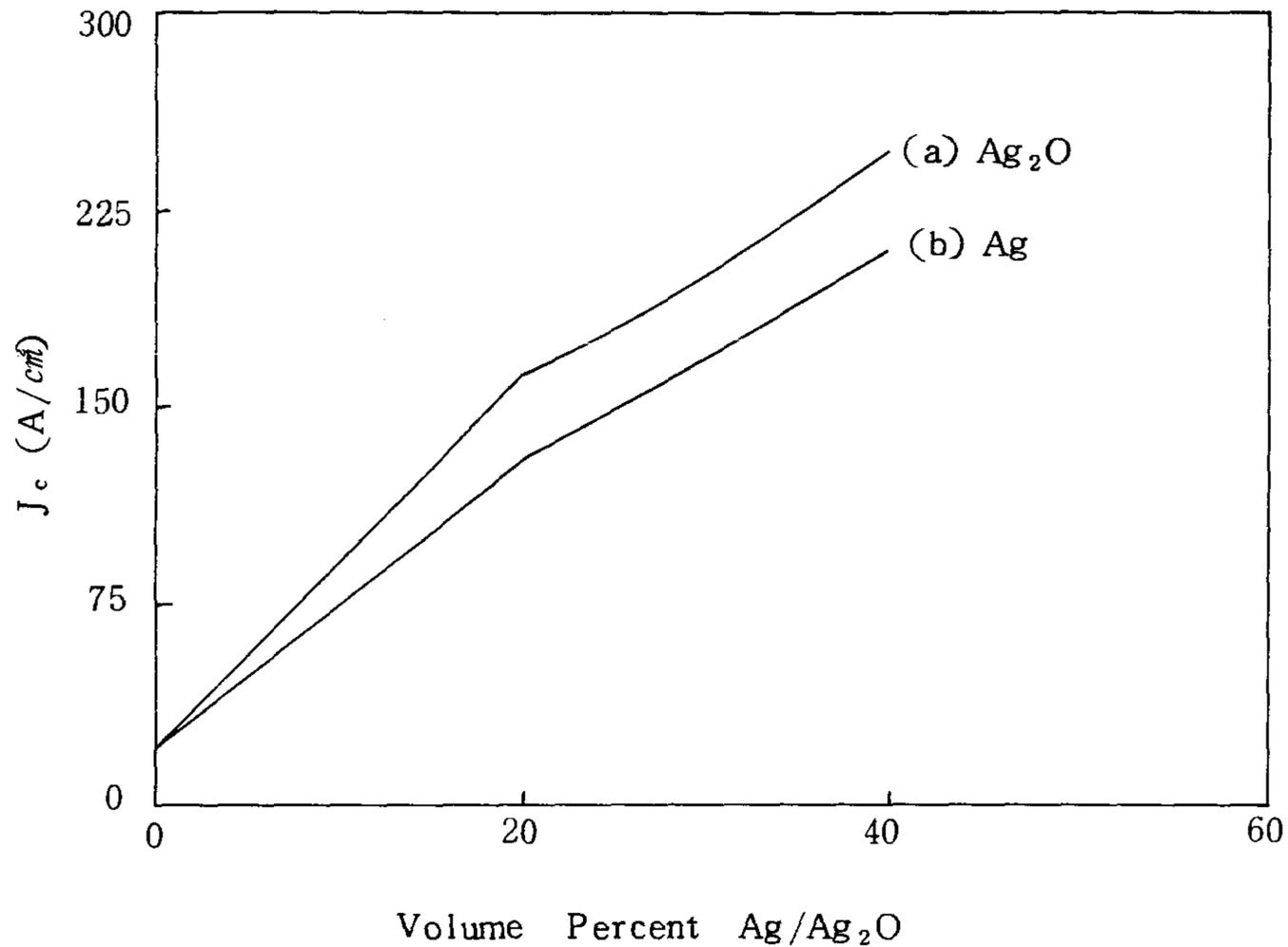


그림 5-9 Al 피복 초전도 core에 (a) Ag<sub>2</sub>O와 (b)를 부피비로 첨가했을 때의 J<sub>c</sub> 측정

Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 초전도체에 Ag 또는 Ag 산화물을 첨가하게 되면 임계전류 밀도 J<sub>c</sub>가 증가하게 되지만 금속상태와 산화물상태의 첨가물이 각각 어떠한 영향을 미치며 어느쪽이 더 우수한지 계속적인 연구가 필요하다. 본 연구에서는 Y계 초전도체에 Ag의 첨가가 미치는 영향을 조사해 보았으며 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 결정구조에 Ag 원자가 치환되어 미치는 영향, 결정입계에 Ag가 존재하여 제 2상의 생성의 억제여부, weak-link 현상을 더욱 구체적으로 규명하기 위하여 앞의 연구결과를 토대로 하여 Ag와 Ag<sub>2</sub>O의 doping 실험을 할 계획이다.

## 제6장 결 론

고온 초전도체의 선재화 및 자석제작 연구를 통하여 얻은 결과와 차기 연구 수행방향을 다음과 같이 요약하였다.

1. 냉간압출에 의한 선재제작은, die의 각도는  $25 \sim 60^\circ$ 사이에서, 단면감소율은 80%이하에서 가능하며, 또한 분말의 충전조건 및 die의 윤활 정도에 따라 선재의 변형에 큰 영향을 미친다. 즉, 분말의 충전률을 너무 높게 하면 압축시 은피복이 얇아져 압출이 되기전에 끊어지는 현상이 일어난다.

2.  $700^\circ\text{C}$  이상의 열간압출에서는 피복재인 은[Ag]의 항복 응력이 급격히 낮아져 core와의 강도차이에 의한 불균일한 소성변형으로 선재의 파괴 현상이 나타났다.

앞으로 냉간과 열간의 중간정도인  $400^\circ\text{C}$ 근처의 온도에서 압출실험을 행할 생각이며 열간에서 사용한 압출 die의 각은  $105^\circ$ 로 냉간에서는 해보지 못했던 큰 각이므로 냉간에서 행했던 die 각 ( $25 \sim 60^\circ$ )에 따른 압출현상도 관찰하고자 한다.

3. 고온초전도 선재는 wire 형태에 비해 tape 형태에서 높은  $J_c$ 를 가졌으며 최고  $700\text{A/cm}^2$ 였다. 그리고 선재 core에서 균일현상이 발견되었지만 tape 선재를 이용하여 초전도 코일을 제작할 예정이다.

4. Ring 형으로 제작한 초전도 자석에 유도 자기장에 의한 유도전류를 공급하여 4 gauss의 자장을 발생시켰다. 이때 각 ring에 흐르는 전류밀도는  $5.35\text{ A/cm}^2$  정도였다. 이 ring형 소결체의 결함을 제거하는 방법, 외부 자장의 크기를 증가하는 방법에 대해 관심을 갖고자 한다.

5. 과량의 CuO가 첨가된 상태에서  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  입자는 판상형태 였으며 20wt% excess CuO 첨가시 결정립 크기가 가장 커졌다. 그리고 가공성 및  $J_c$  향상을 위해  $Y'_1Ba_2Cu_3O_x$  초전도체에 Ag, Ag<sub>2</sub>O 등을 첨가하여 실험할 계획이다.

## 참 고 문 헌

- 1) 増田正美：電力貯藏技術のひみつ，日刊工業新聞社(1981)
- 2) 田中靖三：「超電導とさの應用」産業圖書(1986)
- 3) S.Akita and T.Tanaka：The State of the the Arts on Super -  
conducting Magnetic Energy Storage CRIPI Rep. No.184005, 1984
- 4) T.Ishikawa et al：Power System Stabilization by Superconducting  
Magnet Energy Storage System, CRIPI Rep. No.181044, 1982
- 5) M.Akazaki & M.Hara：「電氣エネルギー工學」朝倉書店, 1986
- 6) M.N.Wilson：「Superconducting Magnet」Cardendon Press Oxford,  
1983
- 7) 原雄則：超電導機器における電氣絶縁，低温工學，Vol.24, No.2(1989)
- 8) 佐藤隆&大亞利只：超電導技術の現状と課題，核融合研究，第54卷 6號，  
664, 1985.
- 9) I.Kirschner, J. Matrai, G. Szentgyorgyi et al., Cryogenics, Vol.29,  
83(1989)
- 10) Swartz, P.S. and Bean, C.P., J.Appl. Phys., Vol.39, 4991(1968)
- 11) Mori, K., Noto, K., Sasagawa, M., Sato, K., Morita, H., Watanabe, K.,  
Kobayashi, N. and Muto, Y.; Proceedings of 1987 Autumn Meeting of  
the Cryogenic Society of Japan 126 (1987)
- 12) Junod, A., Bezing, A., Cattani, D., Cors, J., Decroux, M., Fischer, O.,  
Genoud, P., Hoffmann, L., Jorda, J.L., Muller, J. and Walker, E.; Pro-  
ceedings of the 18th International Conference on Low Tempera-  
ture Physics Kyoto, Japan, 1119 (1987)

- 13) Wilson, M. N.; Superconducting Magnets , Clarendon Press , Oxford, UK  
(1983) 154
- 14) M.Nagata et al.; Proceedings of the 1st International Symposium  
on Superconductivity (ISS'88), August 28-31, 1988, Nagoya, 377
- 15) Y.Tanaka, K.Yamada and T.Sano, JJAP, Vol.27, No5, L799-L801,  
(1988)
- 16) J.E.Kunzler, E. Buehler, F.S.L. Hsu and J.H. Wernick, Phys, Rev.,  
Lett, Vol.6, 89, (1961)
- 17) A.C.Rose-innes, E.H.Rhoderick; "Introduction to Superconductivity"
- 18) O.Kohno, Y. Ikeno, N. Sudakata and K. Goto, JJAP, Vol.27, L77  
(1988)
- 19) B.Avitzur, E.Wu, S-Tabert and Y.T.Chou, Journal of Eng. for  
Ind., Vol.104, 293 (1982)
- 20) M.Matsuda, A. Kikuchi, M.Ishii, M.Takata, T .Yamashita and S.Oka-  
moto, JJAP, Vol.27, No.8, L1439(1988)
- 21) R.Liang and T.Nakamura, JJAP, Vol. 27, No.7, L1277(1988)
- 22) S.Tanaka and H.Itozaki, Vol.27, No.4, L622(1988)
- 23) K.Togano, H.Kumakura, H.Maeda, K.Takahashi and M.Nakao, JJAP,  
Vol.27, L323(1988)
- 24) O.Inoue, S. Adachi and S.Kawashima , JJAP, Vol.27, L347(1988)
- 25) H.G.Lee, C.J.Kim, K.H.Lee, and D.Y. Won, Appl. Phys. Lett,  
Vol. 54, No.4, 391(1989)
- 26) M.Murakami, S.Matsuda, K.Swano, K.Miamoto, A.Hayashi et al.; 'Pro-  
ceedings of the 1st ISS'88', 248(1988)

- 27) K.G.Frase, E.G.Liniger and D.R.Clarke, J.Am. Ceram. Soc., 70 ,  
C204-C205. 1987
- 28) A.C.D.Chaklader, G , Roemer, W.N.Hardy, J.H.Brewer, J.F.Carolan  
and R.R.Parsons , Advan. Ceram. Mater., Vol.2, No.3B, Special Is-  
sue, 556, 1987
- 29) Y.Syono, M.Kikuchi, K.Oh-ishi et al., JJAP,Vol.26,  
1498(1987)
- 30) F.C.Frank, Z. Phys., Vol.77, 84 ~ 92(1972)
- 31) O.Kohno, Y.Ikeno, N. Sadakata and K. Goto, JJAP,Vol.27.  
L77(1988)
- 32) J.K.Tien, J.C.Borofka, B.C.Hendrix, T.Caulfield, and S.H.Reich  
man, Met. Trans. A19A, 1841(1988)
- 33) L.E.Murr, T. Monson, J.Jaradpour, M.Strasik, V.Sudarshan, N.G .  
Erer, A.W. Hare, D.G.Brasher, and D.J.Butler, J. Met. 40,19 (1988)
- 34) R.W.McCallum, J.D. Verhoeven, M.A.Noack, E.D.Gibson, F.C. Laabs  
and D.K.Finnemore, Advan. Ceram. Mater., Vol.2, No.3B, Special  
Issue, 388, 1987
- 35) M.K.Malik, V.D.Nair, A.R.Biswas, R. V. Raghavan, P. Chaddah, P.K.  
Mishra, G.Rari Kumar and B.A.Dasannacharya, Appl. Phys. Lett.  
52, 1525,(1988)
- 36) N. Imanaka, F.Saito, H. Imai, G.Adachi, JJAP., Vol.28,  
No.4, L580, 1989
- 37) S.Sen, I.G.Chen, C.H.Chen, D.M.Stefanescu, Appl. Phys. Lett . 54  
(8), 20, 766, 1989