

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C25D 13/02

(45) 공고일자 1992년11월 10일
(11) 공고번호 특1992-0009993

(21) 출원번호	특 1989-0700429	(65) 공개번호	특 1989-7001803
(22) 출원일자	1989년03월09일	(43) 공개일자	1989년12월21일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 88/000648	(87) 국제공개번호	WO 89/00617
(86) 국제출원일자	1988년06월29일	(87) 국제공개일자	1989년01월26일

(30) 우선권 주장 62-177016 1987년07월 17일 일본(JP)
63-6860 1988년01월 18일 일본(JP)
(71) 출원인 고우라 노부유키
일본국 지바켄 가시와시 다까다 1172-22

(72) 발명자 고우라 노부유키
일본국 지바켄 가시와시 다까다 1172-22
(74) 대리인 정우훈, 박태경

심사관 : 서병령 (책자공보 제3039호)

(54) 초전도체의 제조법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

초전도체의 제조법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 초음파교반(ultrasonic stirring)후 1분간 전해한 경우의 인가전압과 초전도체전석량의 관계를 나타낸 그래프이고,

제2도-제4도는 실시예에서 제조된 초전도체의 특성을 나타낸 것으로,

제2도는 x선 회절패턴(x-ray diffraction pattern)을,

제3도는 자화율(magnetic susceptibility)을 나타내는 도표를,

제4도는 전기저항의 도표를 각각 나타낸다.

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은, 여러가지 형상의 추진도체를 쉽게 제조할 수 있는 산화물계초전도체의 제조법에 관한 것이다.

[배경기술]

근년, 산화물초전도체의 개발이 활발하게 이루어지고 있으나, 산화물초전도체는, 가공성이 떨어지기 때문에, 실용적인 선재(線材), 박막 또는 판재등을 어떻게 제조하느냐하는것이 중요한 과제로 되어 있다.

종래의 초전도체의 제조방법으로는, 초전도체 원료를 소성(fire), 분쇄한 다음 프레스성형시킨것을 기재(基材)로하여 스퍼터링(sputtering)하는 스퍼터링법, 초전도체 원료를 소성, 분쇄한 다음, 페이스트(paste)상태로 혼련하여(knead) 기재에 스크린인쇄(screen print)를 한다음, 다시 소성하는 스크린인쇄법(screen printing process), 초전도체원료를 소성, 분쇄한다음, 용매중에 분산시켜 기재에 도포하고, 다음에 또다시 소성하는 용매도포법(solvent coating process)등이있다.

그러나, 그 스퍼터링법으로는, 기재의 형상에 관계없이 균일한 두께의 초전도체를 제조할 수

있으나, 기재의 특성에 크게 영향을 받을뿐만 아니라, 스퍼터링 재료와 제품의 조성이 달라져 연속 작업성도 떨어진다. 반면에 그 스크린 인쇄법이나 용매도포법은, 이와 같은 문제가 없으나, 기재에 요철(irregularities)이 있으면 두께가 균일한 초전도체를 제조할 수 없고, 또, 재소성(refiring)할 경우, 예비건조하여 용매를 거의 완전하게 제거시킬 필요가 있다.

[발명의 개시(開市)]

본 발명은 소성한 세라믹초전도체 재료(fired ceramics superconductive material)를 미분쇄하여 용매중에 현탁시킨 다음, 전기영동법(electro-phoretic means)에 의해 전극에 그 재료를 석출시키든가, 또는 전극에 그 재료를 석출시킨 다음 다시 소성시키든가, 그렇지 않으면 이들의 방법으로 제조한 초전도체를 금속으로 피복시키는 방법으로 제조한다.

본 발명은 산화물계초전도체를 전기영동법에 의해 제조하는 방법으로, 기재에 요철, 홈(groove), 구멍등이 있어도 이와 같은 부분에 균일한 두께로 석출시킬수가 있고, 치수가 제한도 없으며 초전도체의 두께도 자유롭게 조절할 수 있다.

또, 전기영동을 선재도금(wire plating), 코일도금(coil plating), 배럴도금(barrel plating)과 같은 방법으로 하면, 연속작업도 할 수 있다.

더우기, 전기영동은 현탁시킨 초전도체 입자를 그대로 전석(electro-deposition)시키기 때문에 초전도체 재료와 제품의 조성이 동일하게 된다

또, 용매중의 입자를 전압의 인가에 의해 기재에 석출되므로 도금(plating)과 동일한 상태를 나타내며 그 입자는 기재에 밀착되고 또, 입자와 입자 사이에도 밀착된다. 따라서 전기영동에 의해 제조된 그 초전도체는 프레스(press molding)에 의해 성형한 제품과 거의 같은 상태, 또는 소결(sintering)에 의해 얻어진 제품과 동일한 상태로 된다.

[발명을 실시하기 위한 가장 좋은 형태]

본 발명의 초전도체 제조는 종래의 방법과 같이 먼저 초전도체원료를 주어진 비율로 혼합하여 이것을 소성에 의해 반응시켜 초전도체 재료로 하고, 이 초전도체재료를 볼밀(Ball Mill)등으로 분쇄시켜 분말로 만든다.

이 분말은 용매에 균일하게 현탁할 수 있게 입자직경을 0.1-50 μ m으로 하는것이 바람직하다.

그 다음으로 이와 같이 하여 얻어진 미분말을 용매에 현탁시켜, 전기영동법에 의해 기재를 전극으로 하여 석출시킨다. 미분말을 현탁시키는데 사용되는 용매로는 통상적으로 비도전성 유기용매, 예로서 알코올계, 케톤계, 에스테르계, 저급카르본산계 용매를 사용하나, 알코올계 또는 케톤계용매가 바람직하다.

또, 용매중에 그 미분말을 균일하게 분산시켜 보존하기 위하여 분산안정제(dispersion stabilizer)를 사용할 수도 있다.

이 분산안정제로서 니트로셀룰로오스, 카르복시니트로셀룰로오스, 에틸레글리콜, 폴리비닐알코올, 피롤리돈 등을 사용할 수 있다. 미분말의 분산은 초음파조사(ultrasonic irradiation)를 실시하면 균일하게 분산시킬 수 있다.

전기영동에 의해 미분말을 전극에 석출시키기 위해서는 대전제(charging agent)를 첨가한다. 이 대전제로는, 요드, 요드와 물, 무기산(예:황산), 저급카르본산(예:초산), 할로겐산(예:히드로플루오르산), 수산화물(예:암모늄히드록옥시드), 알칼리금속, Al, Y, La의 질산염(nitrates)또는 할루겐화물(halides), 희토류원소 또는 Fe의 이온 등을 사용할 수 있다.

전극은 도전성이 있으면 어떠한 형상이라도 가능하다. 초전도체를 형성하는 기재로는 지르코니아(zirconia), 실리카 등을 일반적으로 사용해 왔으나, 이와 같은 기재는 도전성이 없다.

이와 같은 재료 또는 알루미늄, 마그네시아, 석영유리 등을 전극에 사용할경우 무전해도금(electroless plating)등의 방법에 의해 금속으로 피복함으로써 도전성을 부여할 수 있다. 또, 전기영동후 소성공정의 경우, 전극과 초전도체와의 반응성이나 열팽창계수에 문제가 된다면 전극을 이와 같은 문제가 발생하기 않는 재료(예:은)로 피복할 수 있다. 또 전기영동후 소성을 하지 않아도 도전성이 양호한 초전도체를 제조할 경우에는 가공이 용이한 재료, 예로서 알루미늄등의 금속, 도전성 플라스틱, 도전성을 부여한 플라스틱, 그 복합재료등을 사용할 수도 있다.

전기영동은 균일할뿐만 아니라 조밀한 전석을 얻을 수 있도록하기 위하여 100V 이상의 전압을 인가시켜 실시하는 것이 바람직하다.

전석량은 개시후 45-50초까지 급격히 증가하나, 그이상 경과하면 완만하게 증가한다. 또 전해를 할 때 욕조를 교반하면 그 전석량은 교반하지 아니한 경우와 비교하여 현저하게 증가시킬 수 있고, 인가전압을 증가시키면 전석량도 더 많아진다. 예로서 1분간 교반하면서 전해시킬때 인가전압을 높이면 전석량은 제1도에서와 같이 증가한다.

산화물 초전도체에는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계와 같이 수분에 대하여 안정성이 있는 것과, Y-Ba-Cu-O계와 같이 불안정한 것이 있으나, 전자는 전기영동에 의해 초전도체재료를 전극에 석출시킨 결과로서 상당한 초전도성을 나타낸다.

그러나, 후자는 용매에 현탁시킬 경우, 미량의 수산화물이 생성되고, 양호한 초전도성을 나타내지 않는 경우가 있어 전기영동후 다시 소성하는 것이 바람직하다. 이와 같은 소성을 실시할때 초전도체에 산소가 부족하면 서냉(annealing)시에 산소를 흡수시킬 수 있다.

[실시예 1]

Y_2O_3 , $BaCO_3$ 및 CuO 를 몰비(molar ratio)로 $Y:Ba:Cu=1:2:30$ 이 되도록 혼합하여 혼합물을 공기중에서 $950^\circ C$ 로 12시간 소성하고, 냉각후 마노유발(Agate mortar)을 사용하여 미분쇄 하였다.

그다음으로 초음파조사(ultrasonic irradiation)하에 이 분말 10g을 요드(iodine) 40mg을 첨가한 아세톤 200ml에 충분히 현탁시켰다.

그다음에 이 전해액을 사용하여 A선(wire)을 작용극(working electrode), Pt판을 대극(opposite electrode)으로 설치하고 200V로 10분간 전해를 하였다. 전해를 실시한 후에는 작용극을 빼내어 아세톤을 세정하고 (wash)건조시켜 공기중에서 $950^\circ C$ 로 12시간 소성시킨 다음, 10시간에 걸쳐서 $400^\circ C$ 까지 서냉시키고, 그다음으로 실온까지 냉각시켰다.

다음으로 Ag선으로부터 전착물(electrodeposits)을 벗겨내어 X선회절을 한 결과, 제2도에 나타난 바와 같은 회절패턴을 얻었으며 완전한 초전도특성을 나타내는 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ($x=0.1-0.2$)의 회절패턴과 완전히 일치하였다. 또 자화율(magnetic susceptibility)을 측정하면, 제3도는 나타난 바와 같이 93k에서 급격한 반자성(diamagnetism : 反磁性)을 나타내었으며 마이스너효과(Meissner Effect)를 나타낸다.

더우기 10mA의 전류를 흐르도록하여 전기전항을 측정하면, 제4도에서와 같이 약 90k에서 전류저항이 영(zero)으로 되었다.

[실시예 2]

저해액에 첨가한 요드 대신에 니트로셀룰로오스 20ml, 테트라메틸 암모늄하이드록시드(tetramethyl ammonium hydroxide)의 알코올용액 20ml를 사용하고 또, 전기영동의 전해를 500V로 30분간 실시하는 것을 제외하고 다른 조작은 실시예1과 같이 실시하여 초전도체를 제조한 결과, 실시예1과 같은 초전도체가 얻어졌다.

[실시예 3]

초전도체 원료의 소성을 $950^\circ C$ 로 12시간 실시하는 사이클을 2회 반복하고 또, 전해액 중의 요드를 100mg으로 사용하며 전기영동의 전해를 500V에서 10분간 실시하고, 전기영동후 소성을 하지 않는 것을 제외하고, 다른 조작은 모두 실시예1과 같이 실시하여 초전도체를 제조하였다.

그결과, 얻어진 초전도체는 실시예1과 그 특성이 동일하였다.

[실시예 4]

실시예3에서 제조한 초전도체를 $950^\circ C$ 에서 2시간 소성하였다. 강도가 향상되었다.

[실시예 5]

실시예2에서 용매로서 아세톤 대신에 메틸이소부틸케톤 180ml와 에틸에테르 30ml를 사용하고, 니트로셀룰로오스를 3g으로 중량하여, 300V에서 1분간 전기영동을 하였다. 그 다음으로 작용극을 빼내어 에틸에테르로 세정후, 실시예1과 같은 조건으로 소성을 하였다. 그결과 얻어진 초전도체의 특성은 실시예1과 동일하였다.

[실시예 6]

실시예2에서 전해액의 용매로서 아세톤 대신에 이소프로필알코올 120ml와 아세톤 80ml를, 또, 니트로셀룰로오스 대신에 에틸아세테트 1g을, 또, 농황산 대신에 HF 2 μ l를, 대극의 Pt판 대신에 Ti판을 각각 사용하여 300V에서 1분간 전해하여 전기 영동을 행하고, 에틸에테르로 세정한 다음 실시예1과 동일한 조건으로 소성을 하였다.

이때의 초전도체의 특성도 실시예1과 동일하였다.

[실시예 7]

실시예 1-6에서 제조한 초전도체에 염화알루미늄과 N-부틸피리디늄 용융염(molten salt bath)을 사용하여 전기 알루미늄도금을 실시한 결과, 황에 대한 경도를 나타내는 초전도체를 제조하였다.

[실시예 8]

실시예1에서 전기영동을 인가전압 50V에서 행한 결과, 전석물의 밀착성이 나쁘고, 전석자체도 조밀성과 균일성이 나쁘다.

[산업상의 이용성]

이상과 같이, 본 발명은 전기영동법에 의해 초전도체를 제조하는 방법으로 다량생산이 우수하고, 더우기 크기, 형상, 기관의 특성등의 관계로 인하여 제조가 곤란한 용도의 초전도체 제조에 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

소성한 세라믹 초전도체 재료를 미분쇄하여, 용매중에 그 미분말을 현탁시킨 다음, 전기영동법에 의해 전극에 석출시킴을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 2

제1항에 있어서, 용매 중에 대전제(帶電劑)를 첨가시킴을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 3

제1항에 있어서, 용매 중에 분산안정제를 첨가시킴을 특징으로 하는 초전도체의 제조법.

청구항 4

제1항에 있어서, 세라믹스 초전도체 재료를 0.1-50 μ m로 미분쇄함을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 5

제1항에 있어서, 용매로서, 케톤계 용매를 사용함을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 6

제1항에 있어서, 용매로서, 알코올계 용매를 사용함을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 7

소성한 세라믹 초전도체 재료를 미분쇄하여, 용매중에 현탁시킨 다음, 전기영동법에 의하여 전극에 석출시킨 다음, 금속으로 피복함을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 8

제7항에 있어서, 금속의 피복을 전기도금법에 의해 실시함을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 9

소성한 세라믹스 초전도체 재료를 미분쇄하여, 용매중에 현탁시킨 다음, 전기영동법에 의해 전극에 석출시켜 다시 소성함을 특징으로 하는 제조법.

청구항 10

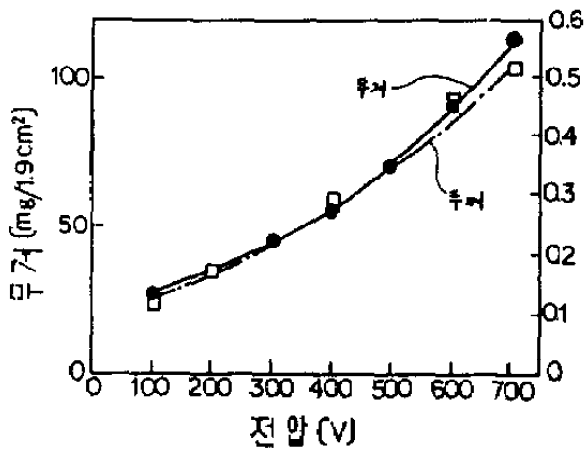
소성한 세라믹스 초전도체 재료를 미분쇄하여, 용매중에 현탁시킨 다음, 전기영동법에 의해 전극에 석출시켜 다시 소성하고 그다음 금속으로 피복함을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

청구항 11

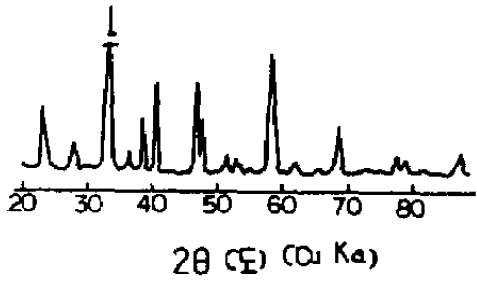
제10항에 있어서, 금속의 피복을 전기도금법으로 실시함을 특징으로 하는 초전도체 제조법.

도면

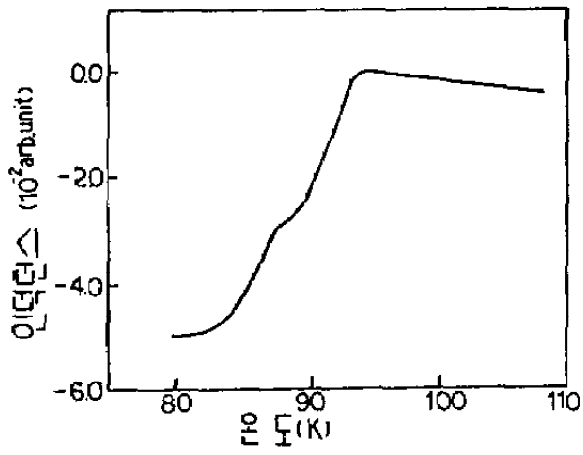
도면1



도면2



도면3



도면4

