

Bi-2223 고온초전도 전류리드의 제조

하동우^o, 오상수, 류강식
장현만

한국전기연구소 초전도용융연구사업팀
경상대학교 전기공학과

Fabrication of Bi-2223 high-Tc superconducting current lead

D. W. Ha, S. S. Oh., K. S. Ryu
H. M. Chang

KERI, Applied Supercond. Lab.
Kyungsang Univ., Dep. of Electric Eng.

Abstract

Superconducting current lead is one of the promising applications of the oxide high-Tc superconductors, because they have the advantage of decreasing heat conduction to low temperature region, comparing with a conventional cooper alloy lead. High critical current density is a key factor for the applications such as current lead. $(\text{Bi}_x\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ high Tc superconductor hase been investigated in terms of critical current density. Bi-2223 superconducting current lead made by CIP and solid state sintering process. Bi-2223 current lead that heat treated at 836 °C for 240 h in 1/13 P_{O_2} had over 500 A/cm² of critical current density at 77K. We knew that the superconducting properties of tube type current leads were better than rods type of them. And we investigated the relation of Bi-2223 formation and heat treatment condition by XRD and SEM analysis.

1. 서 론

초전도 기기에 사용되는 전류도입선은 필연적으로 대용량의 전류를 통전하면서 상온으로부터 극저온까지의 온도분포가 전류도입선내에 생기게 되어 상온으로부터 극저온으로의 열침입이 생기게되고, 대전류를 통전함에 따라 Joule열의 발생으로 인한 발열도 생기게된다. 4 K 영역에서 운전하는 초전도자석 시스템에 있어서 많은 경우, 전류도입선이 열부하의 최대 요인이 되고 있다. 따라서 각종 초전도 기기의 경제성이 극저온 냉매로 사용되는 액체헬륨의 소모량에 따라 좌우됨으로 전류도입선에 의한 헬륨소모량을 최소화하기 위하여 전류도입선의 개발 연구가 진행되고 있다.

고온초전도체는 액체질소온도인 77K 이상의 높은 온도까지 초전도상태가 유지되므로 대전류에서도 주울 발열이 없고 열전도율이 낮기 때문에 전류도입선으로서는 이상적인 재료라고 할 수 있다. 또한 비교적 낮은 자장중에서 사용하는 조건, 고전류밀도를 필요로 하지 않는 조건 그리고 길이가 짧은 상태에서 사용하는 환경 등은 초전도체의 벌크 상태에서의 응용에 아주 유리한 조건이다. 본 연구에서는 Bi계 고온초전도체 중 105K 정도로 가장 높은 임계온도의 특성을 가지는 $(\text{Bi}_x\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 즉 Bi-2223계의 분말을 압축성형하여 고상 소결 열처리에 의해 전류도입선을 제작하고자 하였다.

2. 실험방법

Bi계 전류도입선을 제작하기 위해 먼저 조성이 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 인 하소분말을 준비하였다. 전류도입선은 직경에 비해 길이가 비교적 긴 형상으로 되어 있다. 그래서 통상의 다이를 이용한 압축성형법으로는 길이가 긴 전류도입선을 성형하기가 어렵다. 우리는 정수압 프레스(CIP: cold isostatic press)를 사용하여 봉재 및 투브 형태의 전류도입선을 성형하였다. 그림 1은 정수압프레스의 원리를 보여주며 본 실험에서는 약 1000 bar의 압력을 가하여 시료를 성형하였다. 시료의 형상을 3 가지로 만들었는데, 봉재 2 가지 중 하나는 직경 12 mm, 길이 120 mm와 다른 것은 이보다 소형으로 직경 6 mm, 길이 550 mm 였다. 그리고 투브 형태로 압축성형한 시료는 외경 26 mm, 내경 18 mm, 길이 130 mm였다. 이와같이 CIP로 성형한 시료들을 산소분압이 1/13 atm인 분위기에서 836 °C에서 80 시간 열처리를 하였으며 이것을 다시 CIP 가공을 한 다음 같은 열처리 조건으로 열처리를 하였으며 또 다시 가공-열처리를 반복하여 최종 3 번 가공-열처리를 반복하였다. 이와 같은 공정으로

제작한 전류도입선을 그림 2에 나타내었는데, 이것은 봉 형상의 큰 시료의 경우이다.

가공-열처리 공정을 반복한 시료에서 4 단자법을 이용하여 77K에서 정류밀도를 측정하였으며 또한 각 단계별로 X-ray와 SEM 분석을 통하여 Bi-2212상, CuO 상 등 그 외의 상으로 구성된 하소분말에서 Bi-2223 단일상으로의 합성에 대한 반응기구를 조사하였다.

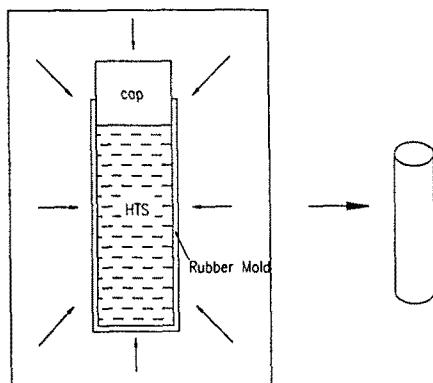


그림 1 정수압프레스에 의한 전류도입선 성형

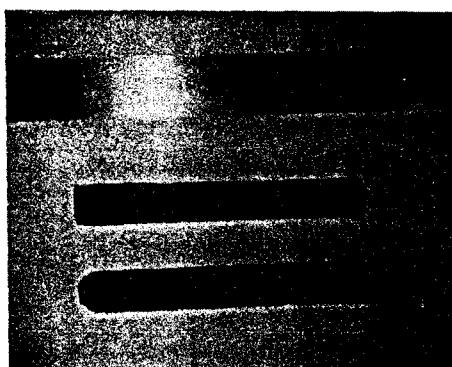


그림 2 길이 120 mm의 전류도입선의 외형

3. 결과 및 고찰

전류도입선의 형태로 고려한 것이 봉 형과 투브 형이었다. 봉 형은 성형하기가 용이하며 투브 형은 전류도입선으로 사용할 때 중발한 헬륨가스가 투브 내로 흐르게 하여 전류도입선의 냉각효과를 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 반면에 봉 형은 열처리 동안 Bi-2223 고온상으로의 합성반응 동안 두께가 두꺼워 반응이 완전히 이루어 지기가 힘들며, 투브 형은 그러

한 형태로 성형하기가 어려운 단점을 가지고 있다. 그림 3은 직경 6mm의 봉과 투브 시료를 CIP 후 산소분압이 1/13 atm인 분위기에서 833 °C에서 80 시간 열처리하는 공정을 반복하였으며 각 단계에서 약 1.5 x 1.5 x 30 mm 크기로 시료를 취하여 77 K에서 임계전류밀도를 측정한 결과를 보여주고 있다. 봉 형태에 비해 투브 형태의 시료에서 더 높은 임계전류밀도를 가져 최고 612 A/cm²의 값을 얻었다. 이러한 이유로는 봉에 비해 투브의 두께가 얇기 때문에 열처리 동안 고온상의 생성 반응이 활발하였던 것이라 생각된다. 또한 본 실험에 있어 전류 도입선의 단자 제조가 상당히 중요한 역할을 했음을 알았다. 전류 도입선의 전류밀도를 측정하기 위해 Ag paste를 사용하였는데 이때 고온초전도체에 대전류를 흘리기에는 부적합하였다. 즉 고온초전도체와 Ag paste 사이의 접촉저항이 커서 흐르는 전류가 증가하게 될수록 접합부에서의 발열에 의해 액체 질소가 급격히 비동하는 현상이 발생하였다. 그래서 접합부에서의 저항을 줄이기 위해 Ag 테이프 또는 플라즈마 스프레이법 등을 이용해 접합부의 저항을 줄이고자 하고 있다. 이렇게 한다면 임계전류밀도가 1000 A/cm² 상회하는 전류리드의 제조가 가능할 것이다.

열처리의 회수가 증가할수록 전류밀도가 증가하는 이유를 조사하기 위해 X-ray 분석을 하였다. 이 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 위에서부터 가공-열처리를 1회, 2회, 3회 반복한 시료에서의 피크를 보여주고 있다. 처음 80 시간 열처리한 시료에서는 Bi-2212(●)와 CuO(□)가 미반응 상태로 존재하며 그리고 비록 Bi-2223과 Bi-2212상이 함께 섞였으나

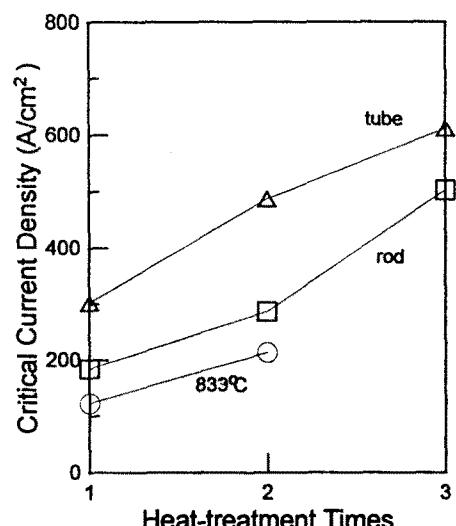


그림 3 가공-열처리 공정에 따른 전류밀도 변화

피크가 낮게 나타나야 할 ▲ 표시의 피크가 비교적 크게 나타났다. 그러나 2차, 3차 열처리에서는 Bi-2212 상이 많이 줄어들었으나 CuO상은 여전히 존재하고 있었다. Bi-2223 합성이 가능한 열처리 온도를 조사하기 위해 지금까지의 열처리 온도보다 6 °C 높은 842 °C에서 CIP 가공 후 같은 조건으로 열처리 하였다. 이때 X-ray 피크를 조사하였는데, 이 결과는 그림 4의 가공-열처리를 3회 반복한 시료와 비슷하게 나타났다. 그러나 77K에서 전류밀도를 측정하였으나 초전도 상태가 아니어서 이 시료의 임계온도를 측정한 결과, T_c 의 on-set은 105 K였으나 off-set 온도는 95 K 이하로 초전도 변이폭이 넓게 나타났다. 그래서 열처리의 온도가 높아 단시간에 Bi-2223 상이 합성되어 X-ray 분석에서는 Bi-2223 단일상처럼 보였으나 XRD에서는 측정이 불가능한 Bi-2223 상 입자들의 계면에 비초전도상이 존재하여 임계전류치가 낮게 나타난 것으로 추측된다. 따라서 열처리 온도는 합성반응 중에 액상이 개체하지 않는 이 보다 낮은 온도를 찾아야 함을 알 수 있었다. 그럼 5에 가공-열처리를 3회 반복한 시료에서의 SEM 조직 사진을 보이고 있다. Bi-2223 상의 특징인 판상조직(2차원으로는 침상조직)이 뚜렷하게 보이며 열처리 회수가 증가한 (b) 시료에서의 판상이 더 조밀함을 알수 있었다.

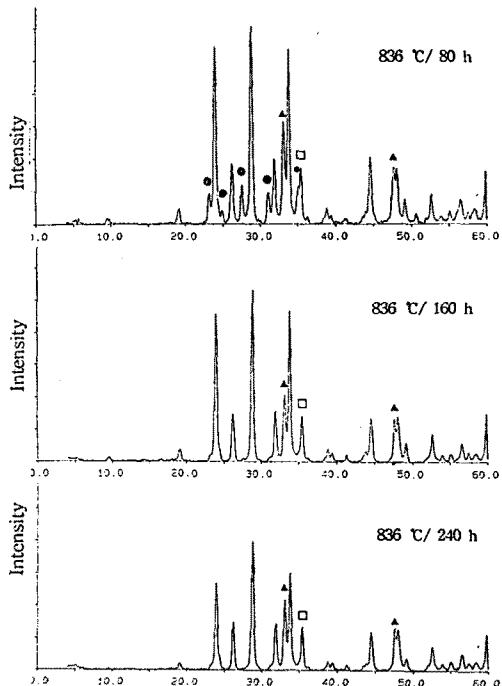


그림 4 가공-열처리 공정에 따른 XRD 분석

835 °C, 80h 1회(a), 2회(b), 3회(c)

● Bi2212, □ CuO, ▲ Bi2212+Bi2223



그림 5 CIP 성형과 저산소 분위기, 835°C에서 80 시간 열처리를 반복한 Bi2223 시료에서의 SEM 조직 (위:1회, 아래:2회)

4. 결 론

CIP 성형과 열처리 공정을 통해 Bi-2223 전류도입선을 제작하였다.

봉형보다는튜브형의 전류도입선에서 임계전류밀도가 더 높게 나타났음을 확인하였으며 CIP-열처리를 반복한 시료에서 J_c 값이 증가하여 최고 612 A/cm²의 전류치를 얻었다.

Bi-2223 전류리드에서 최적의 열처리 온도는 835 °C였으며 단자부의 접합저항을 낮추는 조건을 찾으면 임계전류밀도가 더 높은 전류도입선을 제작할 수 있을 것이다.

Reference

1. K. Ueda : 低温工學 Vol. 30 No. 12 (1995) 552
2. K. Hoshino et. al : ISS'94 Vol. 2 863 (1995)
3. 山田 豊 et. al : 低温工學 28 (1993) 86
4. 宇野直樹 et. al : 古河電線時報 No. 91 (1992) 6