

고온 초전도체의 산화물 코팅 조건 변화에 따른 초전도 특성의 변화

Superconducting properties through ceramic coating condition on high-T_c superconducting tapes

이남진^{*}, 하동우^{*}, 하홍수^{*}, 장현만^{**}, 오상수^{*}, 손명환^{*}, 권영길^{*}, 김상현^{**}, 류강식^{***}

(N. J. Lee, D. W. Ha, H. S. Ha, H. M. Jang, S. S. Oh, M. H. Shon, Y. K. Kwon, S. H. Kim, K. S. Ryu)

Abstract

Currently, Bi-2223 HTS tape is capable of being fabricated in longer than 100m length by industrial processes. But there are some problems in heat treatment of the degree of longer than 100m tape, which is in term of volume occupied with specimen in furnace. The effects of ceramic coating with variable slurry states were studied in Bi-2223 high-temperature superconductor. The HTS tapes coated with oxide were prepared by using dip-coating method on slurry state. Critical current(I_c) of tapes coated with ceramic materials were equal with 11.5A at 77K after first heat treatment as different slurries. For final heat treatment, Critical current of HTS tapes coated with zirconia oxide mixed in PMMA and PVA organic solute were 20.8A at 77K. The breakdown voltage of HTS tapes coated with zirconia oxide were 3kV in air and 4~7kV in LN₂.

Key Words(중요용어) : Superconducting tape, Bi-2223, Zirconia coating, Breakdown voltage(절연내력)

1. 서론

전력산업에 있어서 전송 케이블, 초전도 마그네트, 변압기, 모터 등과 같은 초전도 분야에서의 응용은 장 선재화가 필수적이며, 그리고 낮은 AC loss를 가지는 초전도 선재를 요구한다 [1-2]. Bi-2223 선재는 높은 전류 밀도와 장 선재화가 가능하므로 긍정적으로 받아들여지고 있으나 열처리에 있어 100m 급 이상의 초전도 선재를 열처리할 경우 대형로가 필요하며, 가공된 테이프형 선재를 취급 시 Ag-sheath 내부의 세라믹 코어에 물리적 손상을 주어 초전도 특

성을 저하시키기 쉽다. 따라서 소형로에서 100m 급 이상의 초전도 선재를 열처리 할 수 있는 기술이 요구된다.

Ag-sheath Bi-2223 고온 초전도체 선재를 코일처럼 감아 열처리 하게되면 시편이 차지하는 용적을 줄일 수 있으며 균일한 온도 분포에서 열처리가 가능하다. 그러나 고온에서 선재를 포개어 열처리 할 경우 선재간의 확산에 의한 접합부분이 발생하므로 접합을 막기 위해 산화물 층을 형성할 필요가 있다. 산화물 층으로는 일반적으로 지르코니아, YSZ 가 사용되며, 이는 졸-겔 법에 의해 초전도 선재에 코팅된다 [3-5]. 하지만 졸-겔 코팅은 여러번 코팅하여야 한다는 단점이 있으므로 지르코니아, 알루미늄과 같은 분말을 사용하며, 분산매로는 PMMA [5], PVA 등과 같은 유기물질과 혼합하여 슬러리 상태로 제조하여 한번에 dip-coating 함으로서 공정을 간편화 할 수 있을 것으로 기대된다. 그리고 산화물 층과 분산

* 한국전기연구소 초전도응용 연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1,
Fax: 0551-280-1696
E-mail : cartoon@cecc-1.gsnu.ac.kr)

** 경상대학교 전기공학과

*** 한국전기연구소 전략기술연구단

매로 사용되는 유기용매는 Bi-2223 고온 초전도 선재의 전기적 특성에 영향을 미치지 않아야 한다. 그리고 현재 산화물에 의한 절연 코팅에 대한 연구와 개발은 NST(Nordic Superconductor Technologies)에 의해 상용화되고 있으며, Erdal Celik et al. 등에 의해 연구되고 있다 [3-4].

본 연구에서는 Bi-2223 고온 초전도 도체에 산화물과 바인더의 조건을 달리하여 후막을 제조한 다음, 열처리에 의해 산화물 층을 형성한 후 도체의 초전도 특성과 절연 특성을 평가하였다. 이러한 연구 결과를 토대로 장 선재의 균일한 열처리가 가능한 최적의 코팅 조건을 찾고자 하였으며, 산화물 코팅 층이 절연 피복 재료로 사용할 수 있는 가능성을 판단 하고자 하였다.

2. 실험방법

유기 용매에 따른 고온 초전도체의 특성 변화를 관찰하기 위해 초전도 선재의 사양은 두께 0.297mm, 폭 2.89mm인 19심 Bi-2223 고온 초전도 선재를 사용하였다.

슬러리의 제조는 Trichloroethylene을 80wt%, Poly vinyl butyral을 10 wt%, Sorditantrieleivate를 10wt%, 그리고 소량의 2-butanol의 혼합 용액 제조 - (S1), PMMA (Poly (methyl methacrylate)의 양이 5 wt%가 되도록 아세톤과 혼합 - (S2), PVA(Poly vinyl alcohol)의 양이 5wt%가 되도록 증류수에 용해 - (S3) 이들 각각 용액이 Zirconia 분말과 혼합하여 zirconia 분말의 몰농도가 2mol/l가 되도록 마그네틱 교반기에서 약 3시간 동안 교반하여 제조하였다. 그리고 일반 기성품인 알루미나 시멘트(Zirconia) - (S4)를 각각 Bi-2223 고온 초전도 선재에 도포하였다. 이하 유기 용매에 따른 슬러리 종류를 S1), S2), S3), S4)로 표시하였다. 그 다음 세라믹 분말에 코팅된 초전도 선재를 150℃의 온도에서 24시간 건조한 후 일반적인 고온 초전도 열처리 스케줄인 시간당 200℃로 840℃까지 승온하여 50시간 유지 한 후 시간당 400℃ 속도로 상온까지 냉각하여 1차 열처리를 행하였다. 1차 열처리가 끝난 시편을 코팅된 채로 15% 두께 감소비로 압연 후 2차 열처리는 1차 열처리와 동일한 스케줄로 열처리 시간만 100시간 열처리하였다.

준비된 시편들의 산화물 층이 절연 피복재로 사용할 수 있는지 여부를 판단하기 위해 SEM으로 산화물 층의 횡단면의 균일성과 입자의 치밀화 정도를 관찰하였으며, 구 대 평판 전극계를 이용하여 DC 절

연내력을 측정하기 위해 공기중과 액체 질소 중에서 측정하였다 [6]. 그리고 유기 용매가 초전도 특성에 영향을 미치는지를 조사하기 위해 임계 전류를 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

절연 피복재로 사용되는 산화물 층은 계면에 밀착력이 좋아야 하며 코팅 층의 두께가 일정하여야 한다. 그리고 절연 내력의 향상을 위해서는 미세구조가 치밀하여야 한다. 따라서 유기 용매에 따른 세라믹 코팅의 치밀화 정도를 관찰하기 위해 그림 1.에 각종 유기용매에 따른 산화물 코팅 층을 SEM 사진으로 나타내었다. 유기 용매에 따른 산화물 층의 두께는 대체로 일정 하였으며, 지르코니아 및 알루미나 산화물 층이 치밀하지 못하고 기공율이 높다는 것을 SEM 사진으로 관찰하였다. 이는 유기 용매를 태운 뒤 남은 기공이며 지르코니아와 알루미나의 소결 온도는 Bi-2223 열처리 온도보다 훨씬 높아 840℃의 온도에서는 세라믹 입자의 결정성장이 일어나지 않았기 때문으로 생각된다. 산화물 층의 두께는 S1, S4는 7 μ m이고 S2와 S3는 약 1.9 μ m와 3.2 μ m 정도이었다. 두께의 차이는 유기 용매의 점도에 따라 코팅 층의 두께가 결정되었던 것으로 보여진다.

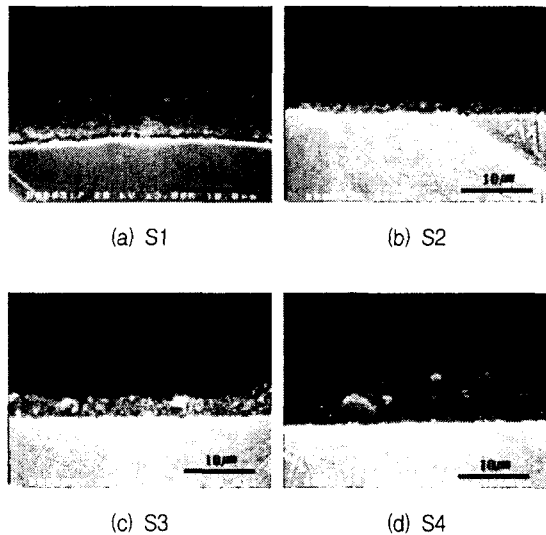


그림 1. 1차 열처리 후 슬러리에 따른 산화물 층의 횡단면 사진.

Figure 1. SEM image(lengthwise cross-sectional surface) of oxide layer according to the different slurry, after first heat treatment.

고온 초전도 선재에 세라믹 코팅 후 건조된 시편을 840℃에서 50시간 동안 1차 열처리한 시편에 대한 슬러리 종류에 따른 임계전류를 변화를 그림 2에 나타내었다. 산화물 층이 없는 시편의 임계 전류는 11.6A 이었으며 유기용매에 상관없이 산화물 층이 형성된 초전도 도체의 임계전류는 약 11.5A로서 유기 용매가 임계전류에는 아무런 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

본 실험에서 세라믹 코팅의 응용 목적은 첫째는 산화물 층이 Ag-sheath 간의 접합을 방지하여 코일 형식으로 감음으로서 100급 이상의 장 선재를 열처리하는 것과, 두 번째로는 산화물 층이 전기적 절연체로서 절연 피복재로서 사용 가능한지 여부를 판단하는 것이다. 따라서 각종 유기 용매 변화에 따른 산화물 층에 따른 임계 전류가 변화되지 않았으므로 초전도 선재 자체나 spacer로서 Ag-tape에 산화물 층을 코팅하여 100급 이상의 선재를 소형로에서 열처리 할 수 있을 것으로 기대된다.

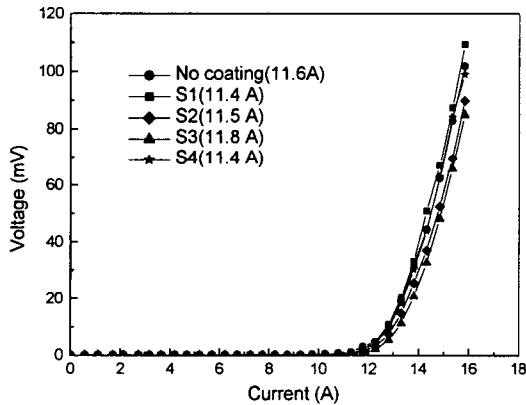


그림 2. 1차 열처리 후 슬러리에 따른 임계전류 변화.

Figure 2. Critical current according to the different slurry, after first heat treatment.

그림 3.은 1차 열처리된 시편을 15%의 두께 감소 비로 압연 후 840℃에서 100시간 최종 열처리된 시편에서의 산화물 코팅 층의 SEM 횡단면 사진을 나타내었다. 최종 열처리된 시편의 두께는 1차 열처리 시편과 비교하여 산화물 층의 두께가 대략 S1과 S4는 1.6 μ m 2.4 μ m, S2와 S3는 1.3 μ m~1.5 μ m 정도로 약 반 정도가 감소하였다. 이는 압연 공정으로 인해 세

라믹 입자들이 치밀해진 것으로 사료되며, SEM 사진에서도 확인 할 수 있었다.

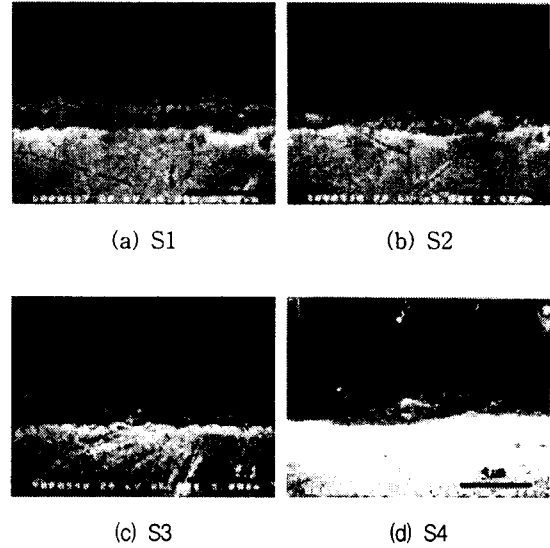


그림 3. 2차 열처리 후 슬러리에 따른 산화물 층의 횡단면 사진.

Figure 3. SEM image(lengthwise cross-sectional surface) of oxide layer according th the different slurry, after second heat treatment.

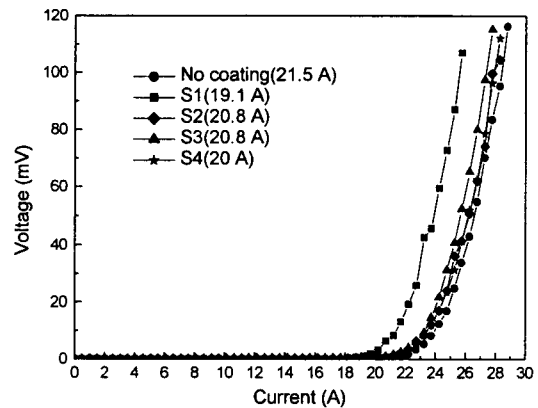


그림 4. 2차 열처리 후 슬러리에 따른 임계전류 변화.

Figure 4. Critical current according to the different slurry, after second heat treatment.

1차 열처리 후 산화물 코팅 층이 형성된 채로 15%의 두께 감소비로 행한 압연이 고온 초전도 선재의 임계 전류에 미치는 영향을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 산화물 코팅 층이 고온 초전도의 임계 전류에 심각한 영향을 주지 않는다는 것을 확인하였다. 산화물 층이 없는 시편의 임계 전류는 21.5A 이었으며, S1)과 S4)의 임계 전류값은 각각 19.1A, 20A로 임계전류 값이 20.8A인 S2)와 S3)에 비해 1~2A 정도 저하되었다. 여러번의 실험 결과 유기 용매의 종류에 따라 1차 열처리의 경우에는 임계전류의 변화가 거의 없었으나 2차 열처리의 경우는 S2), S3)에 비해 S1)과 S4)의 임계 전류 값이 약간 낮게 측정되었다.

산화물 층이 절연 피복재로 사용 가능한지를 판단하기 위해 그림 5에 최종 열처리된 시편의 DC 절연 내력을 공기와 액체 질소에서 측정하여 나타내었다. 절연내력을 측정하기 위해 구 대 평판 전극계를 이용하였는데, 구 전극을 시편의 한쪽 면에 닿게 한 후 (+) 전압을 인가하고 시편의 다른 한쪽 면은 절연 코팅을 제거한 후 평판 전극 위에 배치하였다. 공기 중에서의 절연 내력은 평균 3kV로 서로 비슷하였으나, 액체 질소 중에서는 S1)이 6.9kV, S2)는 4.7kV, S3)는 5.2kV 그리고 S4)는 5kV 이었다. 그리고 일반적으로 절연 재료로 사용되는 고분자 필름의 절연 내력은 11.5kV(두께 : 15 μ m) 이었다. 고온 초전도 마그네트의 응용면에 있어서 고온 초전도 테이프

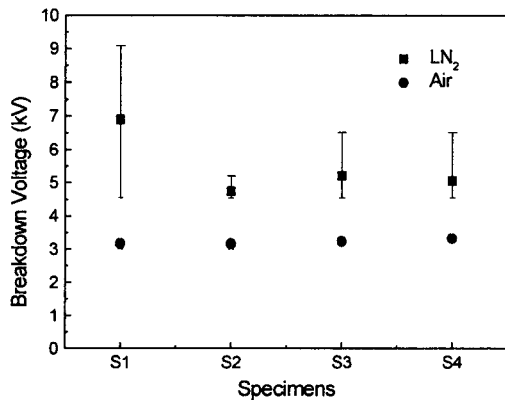


그림 5. 2차 열처리 후 공기중과 액체 질소에서의 슬러리에 따른 절연 내력.

Figure 5. Breakdown voltage according to the different slurry in air and liquid nitrogen after second heat treatment.

에 코팅된 산화물 층 자체가 우수한 절연 피복재의 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

고온 초전도체의 장 선재화를 위한 요소 기술로서 초전도 선재에 슬러리를 이용한 산화물층의 코팅이 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 슬러리 상태의 산화물 코팅으로 균일한 두께의 고온 초전도 선재를 제조할 수 있었다.
2. 산화물 층으로 사용되는 지르코니아 및 알루미늄 나 모두 열처리 시 Ag-sheath 간의 접합을 막을 수 있었다. 따라서 spacer로서 Ag 테이프에 산화물 층을 형성하여 초전도 선재에 코팅을 하지 않고도 100급 이상의 선재를 제조 가능 할 것으로 기대된다.
3. 산화물 층 및 각 종 유기 용매와 압연 공정이 초전도 선재의 임계전류 감소에 큰 영향은 없었다.
4. 공기중에서는 약 3kV, 액체 질소에서는 대략 4~7kV의 절연내력으로 산화물 층이 코팅된 고온 초전도 선재가 절연 피복 재료로서 응용 될 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1]. J. G. Weisend II, "Handbook of cryogenic engineering", Taylor & Francis, 103-112, 1998
- [2]. M. M. Sarker, W. R. Flavell, "Review of application of high-temperature superconductors", J. supercond., V.11, N.2, pp209-212, 1998.
- [3]. NST General product information (www.nst.com)
- [4]. E. Celik, I. H. Mutlu, and Y. S. Hascicek, "Electrical Properties of High Temperature Insulation Coatings by the Sol-gel Method for Magnet Technology", IEEE Trans. Appl. Supercon., Vol.10, N.1, pp1341-1344, 2000.
- [5]. S.H. Messaddeq, S.H. Pulcinelli, "Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic(ZrO₂-PMMA) hybrid coating on stainless steel", J. Non Cryst. Solids, 247, pp164-170, 1999.
- [6]. 김상현, "초전도 케이블용 절연재료의 절연 파괴 특성과 기구에 관한 연구(I)", 한국전기전자재료학회지, Vol.5, N.1, pp43-51, 1992.