

## BSCCO 초전도선재의 twisting 공정연구

임준형<sup>a</sup>, 지봉기<sup>a</sup>, 박형상<sup>a</sup>, 주진호<sup>a</sup>, 장미혜<sup>b</sup>, 고태국<sup>b</sup>, 하홍수<sup>c</sup>, 오상수<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 경기도 수원시 성균관대학교 금속재료공학부

<sup>b</sup> 서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 전기 컴퓨터공학과  
한국전기연구소 초전도응용연구사업팀

### Abstract

The effect of twisting on the microstructural evolution and critical current of BSCCO superconductor tape has been evaluated. Twisting pitches of the tapes are in the range of 8-70 mm and uniformly deformed. The critical current of twisted tape was dependent on the twist pitch. Specifically, it was observed that the critical current decreased with decreasing twist pitch, and only 50% of critical current was retained when the tape was twisted to a pitch of 8 mm. This reduction of the critical current may be related to the interface irregularity, smaller grain size, worse texture and the presence of cracks due to the induced strain during the twisting processing.

*Keywords* : BSCCO multi-filaments, twisting, twist pitch(pitch), AC losses, critical current(Ic)

### I. Introduction

지난 수년간 임계전류값의 향상과 더불어 장선화가 실현이 되면서 Bi-2223(BSCCO) tape의 실제 응용의 범위를 발전기, 한류기, cable, magnet 등에 까지 확대하려는 노력이 활발하다. 실제로 직류전류에서와는 달리 교류전류에서 사용시 초전도체에서 전류손실이 발생하게 된다. 이는 시변자계(time-varying fields)나 혹은 통전전류의 상호관계에 의해 발생하게 되는데 이는 에너지의 손실을 가져온다. 따라서 교류손실은 장비의 부하를 크게 하거나 초전도체의 열적, 전기적 안정성의 문제를 야기하게 된다. 그러므로 고온초전도 선재를 교류환경에서 사용하기 위해서는 교류손실의 정확한 이해와 감소방법에 대한 연구가 선행되어야 한다.

일반적으로 도체에 있어서 교류손실은 시변자계나 통전전류의 상호관계에 의해 발생하게 된다. 이러한 교류손실은 크게 세가지로 구성되는데, 시변자계와 통전전류에 의해서 초전도체에 발생하는 hysteresis 손실, 금속 매트릭스

나 구조재에만 발생하는 eddy current 손실, 초전도 filament 사이에서 발생하는 coupling current 손실이 있다. 일반적으로 다심 초전도체의 경우에는 Ag matrix의 비가 단심초전도체에 비해 작아지므로 hysteresis 손실과 coupling current 손실이 주인자가 된다. Hysteresis 손실은 filament의 단면적을 감소시킴으로써 완화시킬 수 있고, coupling current 손실은 다심 초전도체의 filament를 decoupling 시켜서 감소시키며 주로 이것은 다심 초전도체를 twisting 함으로써 유도할 수가 있다. 최근에는 다심선재의 경우 각 세심의 구조적인 배열을 달리하거나 구조재의 비저항을 높이는 방법으로 교류손실을 감소시키는 연구가 활발하다.

다심선재의 경우에는 교류손실의 주인자가 hysteresis 손실과 coupling current 손실인데 twisting 공정을 통해 두 인자의 손실을 효과적으로 경감시킬 수 있다. 초전도 선재에서 filament의 단위회전 당 길이를 twist pitch(pitch)라 하는데 앞선 연구에 의하면 8~10 mm정도가

최적이라 보고한 바 있다.[1,2] 그러나, 다심 초전도체를 twisting 하게 되면 twisting 공정 중의 matrix의 가공경화(strain hardening) 현상에 의한 국부적인 불균일한 변형과 파단을 일으키게 되고 더 나아가 filament 내에 초전도 결정립의 연결성이나 집합조직을 손상시켜 임계전류(critical current,  $I_c$ )값이 감소될 수 있다. 이때 교류손실의 감소보다 더 큰 임계전류값의 감소는 응용의 어려움이 따른다.

Bi-2223 고온 초전도선재의 교류손실을 감소시키기 위해서 선재를 twisting 시키는 연구 [1-6]가 최근 보고되고 있으나, twist pitch와 미세조직 변화, 임계전류값 간의 상호관련성에 대한 연구가 체계적으로 이루어지지 않는 상황이다. 특히 회전인가로 filament에 수반되는 변형정도와 손상유무에 의한 미세조직 변화에 대해 명확하게 관찰되지 않았으며, 공정변수에 따른 임계전류값과의 연관성이 평가되어야 한다.

그러므로 본 연구에서는 37심의 다심 초전도선재(wire)를 제조하고 twisting 하여 다양한 pitch를 가진 선재(tape)로 가공하였으며, 미세조직과 pitch의 균일성을 관찰하였다. 또한 pitch에 따른 임계전류값을 측정하여 공정변수와 미세조직변화, 그리고 임계전류값과의 연관성을 살펴보았다

## II. Experimental procedure

초전도 Bi-2223의 조성이  $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.2}Cu_{3.0}O_{10+6}$ 가 되도록  $Bi_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $CuO$ 를 적당량 혼합하고 메탄올,  $ZrO_2$  불과 함께 혼합한 후 24시간 ball mill 처리를 하였다. 분말을 건조, 미분쇄한 후  $700\sim 855^\circ C$ , 대기 분위기에서 24시간, 3회 하소 처리를 하였다. 하소가 끝난 분말을 다시 대기 분위기에서 24시간,  $800^\circ C$ 로 탈기처리를 하였다. 이 분말을 Ag tube(O. D.=14 mm, I. D.=12 mm)에 장입하여 충전시킨 후 스웨이징과 인발공정을 반복하였다. 인발시 단면적 감소율은 10%이하로 유지하였으며, 최종직경 1.75 mm가 되도록 하였다. 제조된 단심 Bi-2223 초전도 wire를 최종 육각형의 단면을 가지는 선재로 가공하고 Ag

tube(O. D.=14 mm, I. D.=12 mm)에 37개의 육각형 선재를 삽입한 다음 단면 감소율 10%미만으로 최종 직경 1.54 mm까지 인발하였다.

제조된 37심 Bi-2223 wire 상태의 filament를 twisting 시키기 위하여 적정 회전수를 인가하였다. 장치는 실험실에서 제작하였으며 회전속도는 rpm 32로 wire 상태의 초전도체에 균일한 회전인가가 가능하도록 인장력을 인가하였다. 회전인가 공정 중에 야기되는 가공경화현상을 제어하기 위해 각 단계별로 중간소둔( $400^\circ C$ , 30분)을 하였다. 원하는 회전수를 인가한 후 두께 감소율 10%미만으로 최종 tape 두께 250  $\mu m$ 까지 압연하였으며 최종 tape의 twist pitch는 70, 50, 30, 24, 13, 10, 8 mm가 되도록 제조하였다. Twisting 된 선재는  $840^\circ C$ , 대기 분위기에서 50시간 소결 처리하였다.

임계전류는 4 단자법(four-point probe)을 이용하여 77 K에서  $1 \mu V/cm$  기준으로 측정하였다. 미세조직과 twist pitch를 관찰하기 위해  $H_2O_2 : NH_3 = 1 : 1$ 의 부식액(etchant)을 사용하여 Ag sheath를 완전히 제거한 후 SEM(scanning electron microscopy) 분석을 하였다.

## III. Result and Discussion

외경 1.54 mm, 길이 200 mm인 wire 형태의 37심 다심 선재를 twisting 시키고 회전인가의 균일성을 평가하기 위하여 부식처리하여 피복 재료(Ag)를 완전히 제거한 후 SEM으로 관찰하였다. 그림 1 (a)는 twisting 하기 전의 미세조직이며, 그림 1 (b)는 200 mm의 wire에 55번의 회전수를 인가한 후의 조직사진이다.

Twisting 시 wire의 양 끝단에 일정한 인장력을 가해주었고, twisting 공정 중간에 소둔(intermediate annealing)을 함으로 인해 twisting

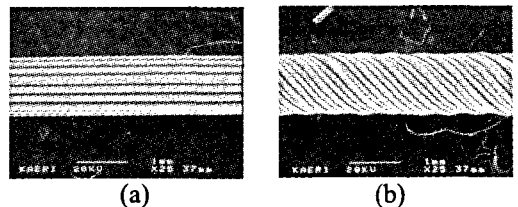


Fig. 1 SEM photomicrographs of (a) non-twisted wire and (b) 55 turn-twisted wire after Ag sheath etching

공정 중에 filament의 손상이나 파단이 일어나지 않았고 전체 시편에 걸쳐 비교적 균일한 회전인가가 가능함을 알 수 있다. 그림에서 관찰된 filament들은 twisting 공정 시 가장 많은 응력과 변형이 일어나는 최외각의 18개 filament들로서, 내부의 19개 filament에는 상대적으로 더 작은 응력과 변형을 받는다. 따라서 wire 시편 전체에서 filament들은 불균일한 변형이나 파단이 일어나지 않은 것으로 추측된다.

Tape 형태의 초전도 선재에서 twist pitch가 70 mm - 8 mm가 되도록 wire 상태에서 계산에 의한 회전수를 인가시킨 후 두께 250  $\mu\text{m}$ 까지 압연하여 tape을 제조하였다. 이러한 tape에서의 twist pitch의 균일성과 정확성을 살펴보기 위해서 앞에서와 같이 Ag를 제거한 후 미세조직을 관찰하였다.

그림 2는 twisting 하지 않은 선재와 pitch가 각각 70, 30, 8 mm가 되도록 twisting 한 선재의 미세조직 사진이다. 실제 관찰된 twist pitch는 68.1, 27.1, 7.0 mm였고, 원하는 pitch가 비교적 정확하게 제어되었음을 알 수 있었다. 그러나 압연공정에서 단계당 두께감소율을 10%미만으로 제어했음에도 불구하고 tape의 중심부는 비교적 큰 변형으로 인해 filament에서 계면의 형상이 불규칙하게 나타났다(그림 2 (d) 참조). 특히 pitch가 짧아짐에 따라 이러한 불규칙성이 뚜렷하게 증가함을 알 수 있으며 이는 선재의 임계전류값뿐 아니라 기계적인 특성에도 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 사료된다. 일반적으로 Ag/초전도심 사이의 계면이 불규칙하면 (sausaging 현상) 국부적인 filament의 단면적을

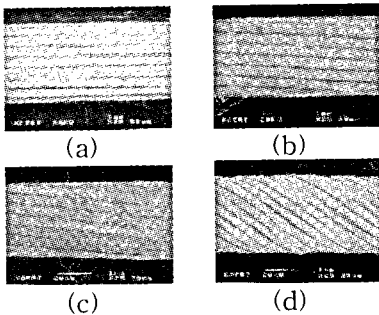


Fig. 2. SEM photomicrographs of (a) non-twisted tape and twisted tapes with pitches of (b) 70 mm, (c) 30 mm, and (d) 8 mm

감소시켜 임계특성을 저하시킨다. 또한 불규칙한 계면은 응력집중점(stress raiser)으로 작용하여 균열(crack) 또는 미세균열(microcrack)을 발생시킬 수 있다. 그러므로 pitch가 짧아짐에 따라 나타나는 filament형상의 불규칙성은 임계전류값과 기계적인 특성을 저하시킬 수 있을 것으로 추측된다.

그림 3는 twisting 되지 않은 tape과 pitch 10 mm로 twisting 된 tape의 미세조직을 확대한 SEM 조직 사진이다. 그림에서 보듯이 twisting 되지 않은 tape(그림 3 (a))에서는 결정립의 크기가 14~32  $\mu\text{m}$ 로 측정되었으며, 결정립의 배열이 다소 규칙적이다. 반면에 pitch 10 mm로 twisting 된 tape(그림 3 (b))에서는 결정립의 크기가 5~13  $\mu\text{m}$ 로 상대적으로 더 미세하고, 결정립의 연결성과 집합 조직이 저하된 것으로 관찰되었다.

Twisting 한 시편에서 결정립의 크기가 더 미세하고 배열이 불규칙적으로 관찰된 이유는 계면의 불균일성과 연관이 있는 것으로 사료된다.

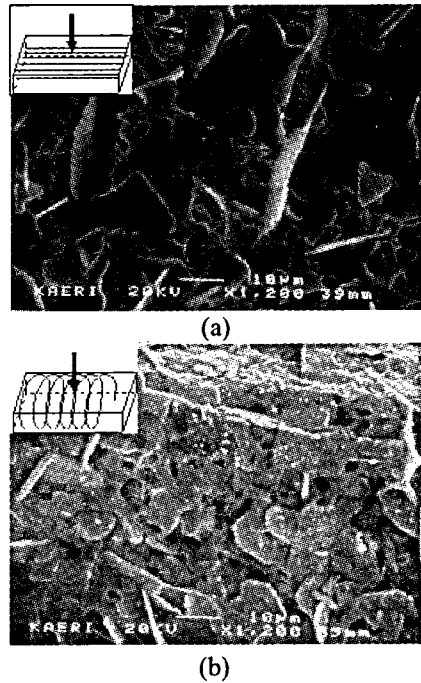


Fig. 3. Microstructure of (a) non-twisted tape and (b) twisted tape with pitch of 10 mm

Bi-2223 초전도 선재에서 핵생성, 결정립의 성장 및 집합조직의 기구(mechanism)들은 아직 명확하게 밝혀지지 않았으며, 계면에서의 조직 변화도 여러 가지 학설이 주장되고 있다.[7-10]

Ag와 Bi-2223 상과의 상호작용에 의한 용융온도의 감소[8], 확산속도나 반응속도(kinetics)의 향상[9] 등에 의해 Ag/초전도심 사이의 계면 주위에서 결정립이 초전도심 내부보다 더 크고 집합조직이 우수하게 관찰되는 것으로 보고되고 있다[7,8]. 또한 Ag/초전도심 사이의 계면이 균일한 경우에 피복재료인 Ag가 기판(template) 역할을 하여 초전도 결정립의 성장 및 집합조직을 촉진한다고 보고되었다.[7]

그러므로 twisting 되지 않은 선재에서는 Ag와 filament 사이의 계면이 균일하므로 filament 내부보다 계면주위에 결정립의 크기가 큰 것으로 판단된다. 반면에 twisting 된 시편에서는 불균일한 계면의 존재에 의해 Ag의 기판 역할이 미비하여 결정립이 상대적으로 균일하게 성장되지 않은 것으로 추측된다. 미세조직 관찰결과 pitch가 짧은 시편일수록 계면에서의 결정립 크기는 더 미세하게 나타났으며 집합조직의 정도도 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 임계전류값을 감소시키는 인자로 작용될 것이며, 특히 37심의 filament 중 큰 변형을 받는 최외각 filament의 수가 많은 점을 감안한다면 임계전류값의 감소에 미치는 영향이 있을 것으로 판단된다.

그림 4는 pitch 10 mm로 twisting 된 tape의 a-b면 가장자리 부분에서 관찰한 filament의 미세조직 사진으로서 그림 3(b)와 비교하여 결정립의 크기는 차이가 없으나 균열이 형성되어 있는 것으로 관찰되었다. 이는 twisting과 압연 공정에서 최외각 filament에 큰 전단응력이 인가되며, 특히 가장자리 filament의 바깥표면에 굽힘변형률에 의한 인장응력이 인가되는 것과 연관이 있는 것으로 판단된다. 즉, 이 부분에서 인장응력에 의해 균열이 생성(crack initiation) 및 전파(crack propagation)되며, 형성된 균열이 소결처리동안 완전히 치유되지 않았거나, 잔류응력에 의한 변형을 수반하면서 균열이 형성되는 것으로 사료된다.

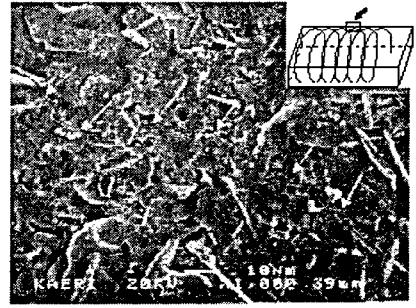


Fig. 4. Microstructure of twisted tape showing crack/microcrack

Pitch에 따른 임계전류값의 변화를 그림 5에 나타내었다. 임계전류값은 각각 3개의 시편으로부터 측정하여 평균값으로 표시하였다. 그림에서 보듯이 twisting 하지 않은 선재의 임계전류값은 12.5 A이며, twisting 한 선재에서는 pitch가 감소할수록 임계전류값이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 pitch가 70 mm에서 13 mm로 감소함에 따라 임계전류값이 12.5 A에서 9.6 A로 완만하게 감소하였으며, twisting 되지 않은 선재에 비해 약 23%의 감소를 보였다. 이후 pitch가 감소함에 따라 임계전류값은 급격히 감소하여 pitch가 8 mm일 때 임계전류값은 6.5 A로서 twisting 되지 않은 선재보다 약 48% 감소한 것으로 나타났다. 이러한 임계전류값의 감소경향은 앞서 언급하였듯이 계면의 불균일성으로 인한 suasage 현상, 결정립의 집합조직 및 입자크기의 감소, 미세균열의 존재 등과 관계가 있는 것으로 판단된다.

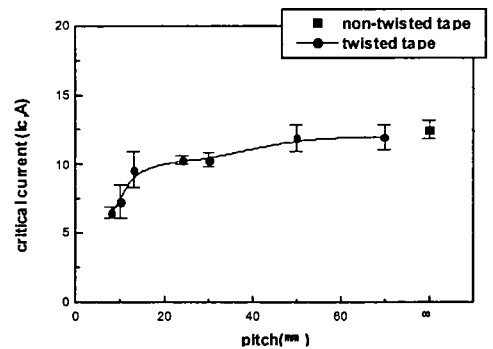


Fig. 5. Variation of critical current with various twist pitches

일반적으로 초전도 다심선재에서 높은 비저항의 피복재료를 사용하고 또한 filament의 단면적을 줄이거나 pitch를 짧게 하면 효과적으로 교류손실의 감소를 유도할 수 있다. 초전도 선재에서 교류손실과 pitch의 연관성은 다음의 식으로 나타낸다. [11]

$$Q_c = \frac{l_p^2 f \Delta B_c}{8\lambda \rho_{ef}} \quad (1)$$

식 (1)에서  $Q_c$ 는 coupling current 손실,  $l_p$ 는 twist pitch,  $f$ 는 전류의 주파수,  $\rho_{ef}$ 는 유효저항이다. 따라서 식 (1)에 의해 교류손실은 pitch의 감소에 의해 줄어들 것으로 기대되나 반면에 twisting으로 수반되는 미세조직의 불균일에 의해 임계전류값이 감소되는 단점이 있다. Y. Yang[6] 등의 최근 연구에 의하면 교류손실을 감소시키는 최적의 pitch는 약 10 mm로 보고되고 있으며, 현재 본 실험에서 사용된 twisting된 선재의 교류손실 정도를 통전법을 이용하여 측정하고 있다. 임계전류값을 감소시키지 않으면서 교류손실을 제어하기 위해서는 피복재료인 Ag에 제 2상을 첨가한 Ag-합금을 사용하고 filament의 단면적을 균일하게 줄이는 공정이 함께 연구되어야 할 것이다.

#### IV. Conclusions

37심 Bi-2223 고온초전도 선재를 twisting시키고 미세조직과 임계전류값의 변화를 관찰하였다. Twisting 공정 중의 중간소둔을 통해 균일한 회전수와 twist pitch의 제어가 가능했다. 하지만 twist pitch가 감소함에 따라 회전인가에 의해 Ag와 filament사이 계면이 불규칙하게 변형되어 결정립의 크기와 집합성이 감소하는 것으로 나타났다. 또한 pitch가 8 mm로 감소함

에 따라 임계전류값은 6.5 A로써 twisting되지 않은 선재(12.5 A)보다 약 48% 감소한 것으로 나타났다. 이러한 임계전류값의 감소는 계면의 불균일성으로 인한 suasage 현상, 결정립의 집합조직 및 입자크기의 감소, 미세균열의 존재 등과 관계가 있는 것으로 판단된다.

#### Acknowledgments

본 연구는 교육부(학술진흥재단)의 학술연구 조성비에 의해 수행되었습니다.

#### References

- [1] T. Fukunaga, S. Maruyama and A. Oota, Adv. in Supercond., VI, 633-636 (1994)
- [2] Tetsuya Fukunaga, Toshihiro Itou, Akio Oota, Junya Maeda and Makoto Hiraoka, IEEE Trans. appl. superc., 7, 1666-1669 (1997)
- [3] W. Goldacker, H. Eckelmann, M. Quilitz, and B.Ullmann, IEEE Trans. appl. superc., 7, 1670-1673 (1997)
- [4] Y. Yang, T. J. Hughes, C. Beduz, F. Darmann, Physica C 310, 147-153 (1998)
- [5] Jaimoo Yoo, Jaewoong Ko, Haidoo Kim, Hyungsik Chung, IEEE trans. appl. superc., 9, 2163-2166 (1999)
- [6] Yifeng Yang, T. J. Hughes, E. Martinez and C. Beduz, IEEE trans. appl. superc. 9, 1177-1180 (1999)
- [7] P. Majewski, S. Kaesche and F. Aldinger, J. Amer. Ceram. Soc., 80(5), 1174 (1997)
- [8] J. Joo, J. P. Singh T. Warzynski, A. Grow and M. D. Hill, Amer. Ceram. Soc. Bull., 71, 8, 1261 (1992)
- [9] D. C. Larboalestier, X. Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A. Umezawa, G. N. Riely Jr. and W. L. Carter, Physica C, 221, 299 (1994)
- [10] B. A. Glowacki, W. Lo, J. Yuan, J. Jackiewicz and W. Y. Liang, IEEE Trans. on Appl. Supercond. 3, 953 (1993)
- [11] W. T. Norris, J. Phys. D 3, 489 (1970)