

Ceramic 코팅된 BSCCO 선재의 미세구조와 전기적특성 평가

장석현, 임준형, 김정호, 김규태, 주진호, 나원수*, 류경우**
성균관대학교 금속재료공학부, 전기전자컴퓨터공학부*
전남대학교 전기공학과**

Microstructure and electrical properties of BSCCO tapes with ceramic barriers

Seok Hern Jang, Jun Hyung Lim, Jung Ho Kim, Kyu Tae Kim, Jinho Joo,
Wansoo Nah*, Kyung-Woo Ryu**
School of Metallurgical and Materials Engineering
School of Electrical and Computer Engineering*, Sungkyunkwan University
Department of Electrical Engineering**, Chonnam National University

E-mail : shjang@mail.skku.ac.kr, jinho@skku.ac.kr

Abstract - BSCCO tapes with insulating ceramic barriers such as ZrO_2 , Al_2O_3 , and $SrCO_3$ were fabricated and their electrical properties were evaluated. Each filament was dip coated with ceramic slurries and then made 19 multifilamentary tapes by the "powder-in-tube" process. Microstructural investigation showed that filaments were completely decoupled each other and had a significant sausage effect. The critical current of coated tapes was reduced compared to that of non coated one, and its reduction was varied with the coating materials. For tapes with coated with $SrCO_3$, the critical current was measured to be 7.2 A which was 44% reduction to that of non coated one. This reduction is believed to be due to the formation of sausage effect and non-uniform microstructure.

1. 서 론

발전기, 모터, 송전케이블 등과 같은 전력기가 교류환경에서 운행될 때 교류손실이 발생하게 된다. 교류손실은 냉동장치의 과부하를 유발시켜 초전도체의 열적, 전기적 안정성에 영향을 미치므로 고온초전도 선재를 전력기에 적용시키기 위해서는 교류손실을 최소화시키는 연구가 필수적이다. 초전도 선재의 교류손실을 감소시키기 위해 BSCCO 다심 초전도선재의 filament를 ceramic 코팅하여 filament의 decoupling을 유도하는 연구가 최근 보고되고 있다[1]. Ceramic 절연 코팅층은 높은 산소투과율, 초전도체와의 무반응성, 미세한 입자크기, 변형성, 균질성, 열처리 후 다공성이 되지 않을 것 등이 요구된다. 일반적으로 코팅된 다심선재를 제조할 때 코팅층의

불균일성이 유발되어 sausage 현상과 같은 기계적 결합이 발생하며 또한 열처리 과정에서 확산에 의해 초전도체가 오염되어 임계특성이 저하되는 것으로 보고되고 있다[2]. 그러나 코팅 다심선재의 공정변수와 이에 따른 미세구조 변화, 그리고 임계전류값의 상호관련성에 대한 연구가 체계적으로 이루어지지 않는 상황이다. 그러므로 본 연구에서는 19심의 코팅된 다심선재를 다양한 코팅물질(ZrO_2 , Al_2O_3 , $SrCO_3$)과 두께로 제조하여 코팅층과 filament의 균일성을 관찰하였다. 또한 미세구조의 변화와 임계전류값과의 연관성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

$Bi1.8Pb0.4Sr2.0Ca2.2Cu3.0O10+\delta$ 조성을 갖는 초전도 분말을 고상소결법으로 제조하여 Ag tube (O.D.=10 mm, I.D.=8 mm)에 충전시킨 후 단면적 감소율을 10% 이하로 스웨이징과 인발공정을 반복하였다. 최종 직경이 1.75 mm의 wire에서 면간거리가 1.54 mm인 육각형 단면을 가지는 단심선재로 가공하였으며 이후 ceramic slurry로 코팅하여 19심 다심 초전도 선재를 제작하였다.

Ceramic slurry는 입자크기가 $1 \mu m$ 이하의 미세한 ZrO_2 , Al_2O_3 , $SrCO_3$ 분말을 혼합용매(trichloroethylene을 94 wt%, poly vinyl butyral을 6 wt%)에 각각 4 mol/l, 1 mol/l, 2 mol/l 씩 첨가하고 6시간 교반하여 제조하였다. 3 종류의 slurry를 육각단면의 단심선재에 1, 2회 dip-coating하여 상온에서 건조하였으며 각각 20~40 μm , 30~100 μm 의 코팅층이 형성되도록 하였다. 19개의 코팅된 선재는 Ag tube (O.D.=10 mm, I.D.=8 mm)에 장입하고, 감압 분위기에서 550°C, 36시간 탈기처리를 하였다. 마지막으로 단면/두께감소율 10% 미만으로 인발 및 압연하였으며, 최종 tape 두께 250 μm 의 다심선재를 대기분

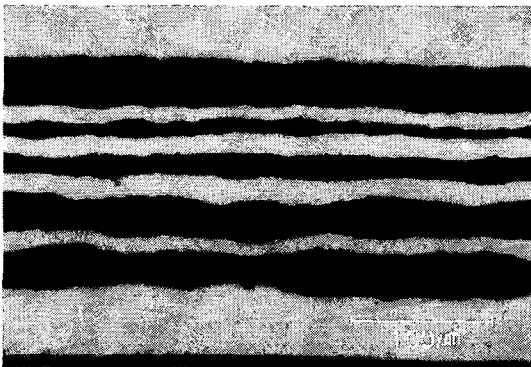
위기, 838°C에서 50 시간 소결처리 하였다.

코팅층 형성이 초전도선재의 임계전류에 미치는 영향을 비교 조사하기 위해 코팅되지 않은 기준시편을 포함하여 임계전류를 측정하였으며, 측정은 4 단자법(four-point probe method)을 이용하여 77 K에서 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 기준으로 하였다. 미세구조는 OM(optical microscopy)과 SEM(scanning electron microscopy)를 이용하여 관찰하였다.

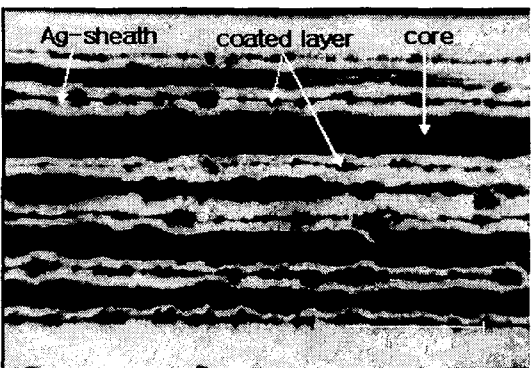
3. 결과 및 고찰

ZrO₂, Al₂O₃, SrCO₃ 를 각각 1, 2회 코팅하여 19심 다심선재를 제조하고 코팅층과 filament의 균일성을 평가하기 위하여 길이방향의 단면을 광학현미경(OM)으로 관찰하였다. 그림 1(a)는 코팅층이 없는 19심 기준 다심선재의 미세조직이며, 그림 1(b)는 ZrO₂를 2회 코팅한 19심 다심선재의 미세조직 사진이다.

그림에서 보듯이 기준선재와 비교하여 상대적으로 코팅선재에서 sausage 현상이 전 구간에 걸쳐서 심하게 나타났다. 이러한 현상은 분말형태의 코팅층이 filament 계면에서 밀착력과 치밀성이 좋지 못하고 또한 코팅층의 불균일한 두께로 인해



(a)



(b)

Fig. 1. OM micrographs of (a) non-coated tape and (b) ZrO₂-coated tape

인발과정에서 Ag sheath와 코팅층의 유동성 및 변형거동이 차이가 나기 때문으로 사료된다. 특

히 코팅층의 두께가 증가함에 따라 이러한 불규칙성이 뚜렷하게 증가함을 알 수 있으며 이는 선재의 임계전류뿐 아니라 기계적인 특성에도 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[3]. 일반적으로 Ag/초전도심 사이의 계면이 불규칙한 sausage 현상에 의해 국부적인 filament의 단면적을 감소시켜 임계특성을 저하시키고, 또한 불규칙한 계면은 응력집중점(stress raiser)으로 작용하여 균열(crack) 또는 미세균열(microcrack)을 발생시킬 수 있다. 그러므로 코팅 두께의 증가에 따른 filament 형상의 불규칙성은 임계 전류값과 기계적인 특성을 저하시킬 것으로 사료된다.

그림 2는 직경 2 mm의 초전도 wire에 형성된 ZrO₂ 코팅층의 단면 미세조직 사진으로서 코팅층이 불균일하게 형성되었음을 알 수 있다. 즉, 코팅층이 치밀하지 못하고 기공율이 높아 filament 계면에 완전히 밀착되지 않았으며 또한 두께가 균일하지 못한 것을 관찰할 수 있다. 기공은 주로 dip-coating 공정으로 인하여 발생되며, 일부는 탈기처리에 의하여 생성되는 것으로 사료된다. 그림에서 보듯이 코팅층에서 형성된 불균일성으로 인하여 이후 인발 및 압연공정 동안에 sausage 현상은 심화되는 것으로 판단된다.

그림 3은 Al₂O₃를 각각 1회 (a) 및 2회 (b) 코팅한 tape 단면의 미세조직 사진이다. 1회와 2회 코팅한 tape에서 코팅층의 두께는 모두 1~2 μm 로 관찰되었다. 이는 1, 2회 코팅한 코팅층의 초기 두께가 각각 20~40 μm , 30~100 μm 임을 감안하면 코팅 횟수에 따른 최종두께는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그리고 코팅 횟수에 관계없이 ceramic 코팅층이 filament의 외관을 비교적 균일하게 둘러싸고 decoupling 시킴을 알 수 있었으며, ZrO₂와 SrCO₃ 코팅한 선재에서도 유사한 미세조직을 관찰하였다. 그러므로 코팅 횟수와 초기 코팅두께를 감소시켜 최적화하면 인발과정에서 발생하는 sausage 현상이 어느 정도 억제될 것으로 판단된다.

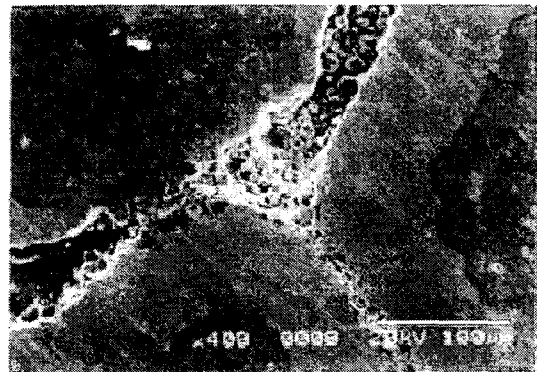
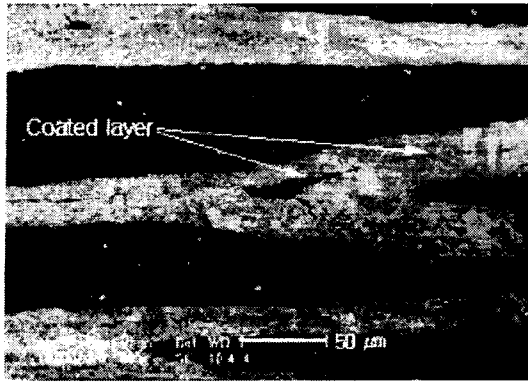
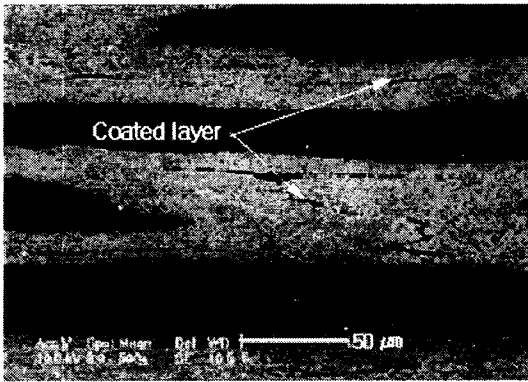


Fig. 2. SEM micrograph of a cross section of a 19 filament wire with ZrO₂-barriers

코팅물질과 두께에 따른 임계전류값의 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 코팅되지



(a)



(b)

Fig. 3. SEM micrographs of (a) 1 time- and (b) 2 time-coated tape with Al₂O₃

얇은 선재의 임계전류값은 12.9 A이며, 코팅물질과 횡수에 따라 각각 상이하게 감소하는 경향을 보였다. ZrO₂, Al₂O₃, SrCO₃를 1회 코팅한 경우 임계전류값은 각각 5.92, 5.25, 7.2 A로 기준 시편에 비하여 약 50%감소하였으며 2회 코팅한 경우에는 3.2, 4.48, 4.48 A로 더욱 감소하였다. 그러므로 코팅 물질에 따라 임계특성값의 변화가 상이하며 SrCO₃를 사용하였을 때 임계특성이 가장 적게 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 코팅 물질에 관계없이 코팅횟수가 증가함에 따라 임계전류값이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 임계전류값의 감소경향은 앞서 언급하였듯이 코팅물질의 filament 계면에서의 거동과 sausage 현상으로 인하여 초전도체의 집합조직 및 입자크기를 감소시키고 또한 미세균열을 발생시키는 것과 연관이 있는 것으로 사료된다. 현재 본 실험에서 사용된 코팅선재의 교류손실은 통전법과 자화법등을 이용하여 측정하고 있다. 임계전류값을 저하시키지 않으면서 교류손실을 제어하기 위해서는 코팅층의 균일성을 향상시키고 filament의 단면적을 균일하게 줄이는 공정변수와 인발시 코팅층과 filament 간의 거동이 함께 연구되어야 할 것이다.

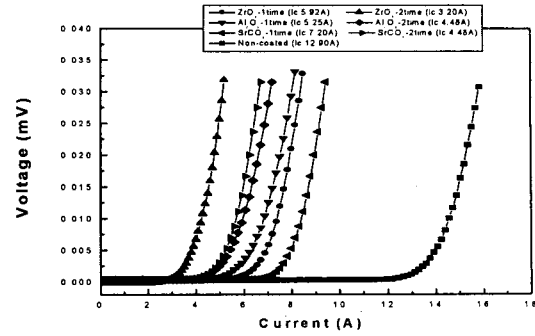


Fig. 4. Critical current according to the different ceramic barriers

4. 결 론

각기 다른 ceramic 물질을 사용하여 19심 다심 코팅선재를 제작하고 코팅물질과 두께에 따른 미세조직의 변화와 임계전류를 관찰하였다. 인발공정에서 단면적 감소율을 10% 미만으로 제어하였으며 중간소둔을 하였음에도 불구하고 코팅두께가 두꺼워짐에 따라 sausage 현상에 의한 코팅층과 filament 사이 계면이 불규칙하게 변형됨을 관찰할 수 있었다. 코팅 물질에 따라 임계특성값의 변화가 상이하게 감소하였으며, SrCO₃를 사용하였을 때 임계특성은 가장 적게 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 코팅 물질에 관계없이 코팅횟수가 증가함에 따라 임계전류값이 감소하는 것으로 나타났다. 코팅선재에서 임계전류값의 감소는 계면의 불균일성으로 인한 sausage 현상과 코팅물질의 거동과 관계가 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2000-00248)지원으로 수행되었음.

[참 고 문 헌]

[1] Y. B. Huang, R. Flükiger, "Reducing ac losses of Bi(2223) multifilamentary tapes by oxide barrier." Physica C, 294, pp.71-82, (1998)
 [2] W. Hässler, M. Schubert, C. Rodig, V. Haas, M. Leghissa, Th. Berthold "Microstructure and Electrical properties of BSCCO Tape with Ceramic Barriers," IEEE Trans. appl. superc., Vol.11, No.1, pp.2951-2954, March(2001)
 [3] Y. Yamada, M. Satou, T. Masegi, S. Nomura, S. Murase, T. Koizumi, and Y. Kamisada, in Critical Current in Superconductors(H. W. Weber, ed.) World Scientific Publishing, Singapore, pp.76-81, (1994)