

Bi-2223/Ag HTS 장선재의 Ic 특성 향상 공정 연구

하동우, 양주생, 황선역, 이동훈, 최정규, 하홍수, 오상수, 권영길
한국전기연구원 초전도응용연구그룹

Study on fabrication process of long length of Bi-2223/Ag HTS wires for high critical current

D. W. Ha, J. S. Yang, S. Y. Whang, D. H. Lee, J. K. Choi,
H. S. Ha, S. S. Oh and Y. K. Kwon
Korea Electrotechnology Research Institute

dwha@keri.re.kr

Abstract - Long length of Bi-2223 superconducting wires were fabricated by stacking, drawing process with different precursor powders and different heat-treatment histories. The precursor powders were 2 kinds of Pb content. And a part of the tapes were experienced pre-annealing process which caused tetragonal structure of Bi-2212 phase to orthorhombic structure of it was during drawing process. We confirmed the transformation of Bi-2212 phase from tetragonal structure to orthorhombic structure and reduction of second phases.

We designed and made a continuous Ic measurement system for Bi-2223/Ag HTS tape. We could achieve best Ic of 65 A at the Bi-2223/Ag tape using low Pb content of precursor powder and experienced pre-annealing process.

1. 서 론

고온 초전도체를 이용하여 실제 시스템에 응용하기 위해서는 임계전류밀도가 높아야 할 뿐 아니라 선재의 장선화가 요구된다. 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 재료로서 powder-in-tube (PIT) 공정에 의한 Bi-2223/Ag 고온초전도 테이프가 주목을 받고 있으며 이를 실용화하기 위해 세계적으로 여러 회사에서 많은 노력을 기울이고 있다[1-3].

고온초전도의 장선재화를 위해서는 단선, 소세징과 같은 가공 결합이 없이 균일한 가공 기술이 확보되어야 하며 또한 열처리에 의해 선재 전체에서 미세조직이 균일하게 이루어진 초전도 필라멘트를 가지도록 하여야 한다. Bi-2223/Ag 선재는 열처리에 의해 Bi-2212 초전도상과 Ca_2PbO_4 , CuO, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ 상으로 이루어진

어린 전구체 분말의 고상반응에 의하여 만들어진다. Bi-2223상은 열처리 시 생성속도가 매우 느리고, 좁은 온도 영역에서만 일어나기 때문에 Bi-2223 상의 생성이 용이하지 않지만 높은 분율의 Bi-2223 상을 얻을 수 있도록, 그리고 결정입계에서의 불순물 상을 줄여 입자간 결합력을 개선하고, 또한 결정립의 배향성을 향상시킴으로 초전도 선에서의 임계전류 Ic 값을 높일 수가 있다[4,5].

또한 전구체 분말의 대부분을 차지하는 Bi-2212의 결정 구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시킨 다음 가공을 하여 입자배열 및 임계전류 특성을 향상시켰다는 보고가 있다[6]. 본 연구에서는 Bi-2223상 생성 열처리 이전인 가공 도중에 열처리를 하여 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시켰으며, 이후의 가공 및 소결 열처리를 통하여 초전도 특성의 변화를 관찰하였으며 미세조직과 임계전류와의 관계를 조사하였다.

일반적으로 초전도 선의 임계전류(Ic)를 측정하기 위해서는 4 단자법을 사용하고 있으며 이때 각 단자를 납땜에 의해 접합을 하고 있다. 이러한 납땜 방법은 길이가 짧은 선재 또는 선재 전체의 특성을 평가하기 위해서는 유용하지만 장선재에서의 단위 길이별 특성을 측정하기 위해서는 납땜 방법이 적절하지 못하다. 즉 납땜을 하게 되면 많은 시간이 소요될 뿐 아니라 납땜에 의한 흔적이 남게 되어 이후의 바니시 절연 공정에서 문제를 발생시키게 된다는 것이다. 따라서 장선재의 단위 길이별 임계전류를 측정하기 위해서는 납땜 방법이 아닌 각 단자의 물리적인 접촉에 의해 전류를 흘리면서 전압을 측정하는 접촉식 Ic 측정 방법이 도입되어야 한다.

본 연구에서는 길이가 긴 고온초전도 테이프의 단위 길이별 연속적으로 임계전류를 측정하기 위한 장치를 제작하였으며 이 장치를 이용하여 Bi-2223/Ag HTS 장선재의 임계전류를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 초전도 선재 제조

Bi-2223 조성에서 Pb 함량이 다른 2가지 조성의 하소 분말을 은(Ag) 튜브에 충전한 다음 인발하여 육각필라멘트 형상의 단심 선을 제조하였다. 단심 선 55개 또는 61개를 필라멘트로 하여 은 합금 튜브에 적층 후 다시 인발, 압연하여 선재를 제조하였다. 이때 전구체 분말의 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시키기 위해 760 °C에서 열처리를 행하였다.

열처리 는 공기 중 그리고 8% O₂ 분압하의 2가지 분위기로 실시하였으며, 820 ~ 835 °C의 온도 범위에서 소결 열처리를 2 회에 걸쳐 수행하였다. 가공 도중 열처리가 선재의 초전도 특성에 미치는 효과를 비교하기 위하여 열처리 전의 시편을 함께 준비하였다.

표 1에는 Bi-2223/Ag HTS 테이프 선의 종류 및 열처리 조건을 나타내고 있으며 최종 가공 후 테이프의 길이는 20 m 정도였다.

초전도 선재의 임계전류는 77K, 1 μ V/Cm 전압 기준으로 4단자 법으로 측정하였다. Bi-2212 전구체 분말 및 열처리 후 Bi-2223 초전도체의 조성 분석을 위해 XRD를 사용하였다. 또한 임계전류 특성과 단면형상과의 관계를 알아보기 위하여 SEM 및 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

2.2. 연속 I_c 측정 장치 제작

접촉식 I_c 측정에서의 전류, 전압 각 단자의 형상과 압력을 달리하였을 때의 특성 변화를 조사하여 가장 적합한 단자 형상 및 압력을 알고자 하였다. 또한 Bi-2223 초전도 테이프에 사용되는 Ag 합금의 강도에 따라 이러한 조건이 달라질 수 있기 때문에 각 단자에서의 압력 변화에 따른 민감성을 조사하였다. 이러한 결과를 바탕으로 장선재의 연속 I_c 측정 장치를 제작하였는데, 그림 1에서처럼 전류 및 전압 단자를 가변식으로 제작하여 고온 초전도 테이프의 측정 거리를 달리 할 수 있도록 장치를 제작함으로써 측정의 효율성을 높일 수 있도록 하였다. 또한 전류 단자의 접촉 면적을 증가시키기 위하여 고온초전도 테이프의 상하에 전류단자가 위치하도록 구성하였다. 따라서 측정 중 공기와 접촉하고 있는 전류단자에 성애가 생겨 접촉이 완전하지 못하다

Table 1. Bi-2223/Ag HTS 테이프 선의 종류 및 열처리 조건

Symbol	precursor powder	pre-annealing	1st sintering	2nd sintering
PL-A	low Pb	yes	air	8% O ₂
PL-N	low Pb	no	8% O ₂	8% O ₂
PH-A	high Pb	yes	air	8% O ₂
PH-N	high Pb	no	8% O ₂	8% O ₂

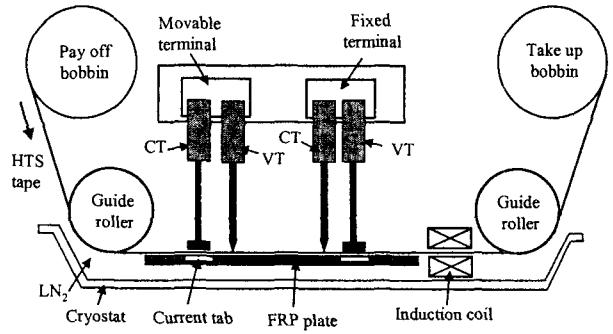


Fig. 1. Lay out of continuous I_c measurement system.

라도 액체 질소에 잠겨있는 아래의 전극에 의해 충분한 접촉 면적을 확보할 수 있어 측정의 정밀성을 높일 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

Bi-2223/Ag 테이프의 지지금속은 Ag 또는 Ag 합금이기 때문에 열처리 후에는 강도가 매우 약해진다. 장선재에서 접촉식에 의한 임계전류를 측정하는 과정에서, 전류 또는 전압 단자에 의한 테이프의 손상이 생기지 않도록 하여야 한다. 그래서 연속 전압 및 전류 단자의 형상과 압력을 변화시켰을 때 초전도 테이프의 I_c 값에 미치는 영향을 조사하였다. 그림 2는 Ag-Mg 합금의 Bi-2223 테이프에서의 전압 단자의 형상 및 무게 변화에 따른 임계전류 변화를 나타내고 있다. 대체적으로 0.3 kg 이상의 하중에서부터 I_c 값이 감소하기 시작하여 1.5 kg 에서는 약 70% 수준으로 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 전압 단자가 점 접촉인 경우에 비해 선 접촉인 경우에서 I_c 값의 감소가 더 급격하다는 것을 알 수가 있었다. 또한 단자의 끝이 뾰족할수록 (R이 작은 경우) I_c의 감소는 더욱 두드러졌다.

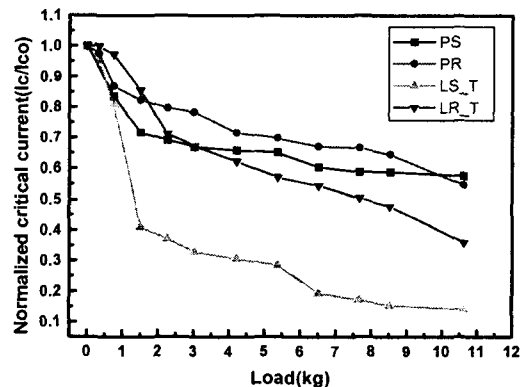


Fig. 2. I_c of Bi-2223 tape with Ag-Mg sheath according to voltage terminal shape and load. (PS : small point contact, PR : large point contact, LS_T : small line contact, LR_T : large line contact)

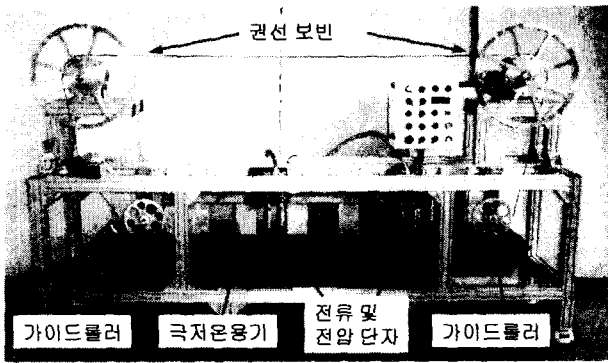


Fig. 3. View of continuous I_c measurement system.

이러한 결과를 기초로 하여 연속 I_c 측정 장치를 제작하였으며 이를 그림 3에 보이고 있다. 전압 단자 간 거리는 8 cm에서 100cm까지 가변할 수 있도록 하였으며 1 km 길이의 도체를 측정할 수 있는 용량으로 제작하였다. 이 장치를 사용하여 본 연구에서 제조한 초전도 테이프의 임계전류를 측정하였다.

열처리에 의한 Bi-2212 상의 변화를 조사하기 위하여 가공도중 760°C , 저산소 분위기에서 열처리를 한 후 이때의 변화를 XRD로 분석하여 그림 4에 나타내었다. 열처리 전의 시료(CN)에서는 Ca_2PbO_4 상의 피크($2\theta=17.7^\circ$)가 나타난 것을 볼 수 있었으며, 열처리 후에는 이 피크의 강도가 약해짐을 확인할 수가 있었다. 또한 Bi-2212의 orthorhombic 구조와 관련이 있는 23° , 29° , 35° 부근의 피크의 강도가 상대적으로 증가하였음을 나타내고 있다. 즉 tetragonal 구조에서는 이들 피크가 다른 피크들과의 비교에서 큰 차이가 없지만 orthorhombic 구조에서는 이들 피크의 강도가 다른 피크에 비해 상대적으로 크게 나타나게 된다. 따라서 열처리에 의해 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 나타내고 있다. 또한 Ca_2PbO_4

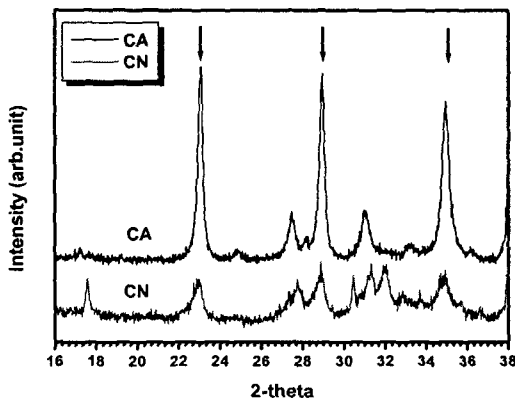


Fig. 4. XRD patterns of pre-annealed round wire (CA) and not annealed round wire (CN).

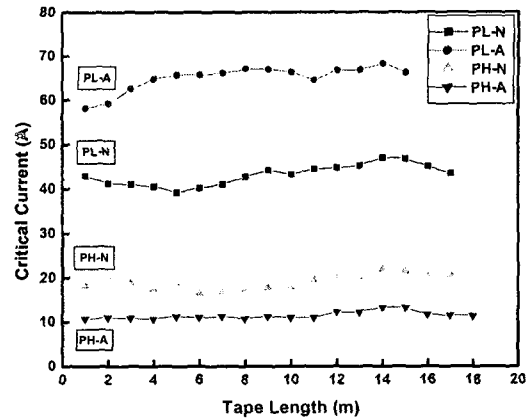


Fig. 5. Critical current (I_c) properties of Bi-2223/Ag tapes

Ca_2PbO_4 피크의 감소 외에 다른 제2상 피크의 감소도 진행되었음을 알 수가 있었다.

그림 5는 연속 I_c 측정 장치를 사용하여 표 1에 나타낸 공정으로 제조한 Bi-2223/Ag 테이프의 I_c 값을 나타내고 있다. 가공 도중 열처리에 의해 Bi-2212의 결정구조를 orthorhombic으로 바꾼 경우(PL-A, PH-A)의 I_c 값이 열처리를 하지 않은 도체(PL-N, PH-N)의 I_c 값보다 더 높게 나타났다. 즉 Pb의 함량이 낮은 선재들을 비교해 보면, 열처리한 PL-A 경우 평균 65 A, 열처리 하지 않은 PL-N 경우 43 A 정도의 값으로 나타나 20 A 이상의 차이를 보였다. 그리고 모든 도체의 크기가 폭 4.1 mm, 두께 0.26 mm를 고려할 때 PL-A 도체의 공학적 임계전류밀도 (J_c) 값이 6000 A/cm^2 이상임을 알 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 소결 열처리 전에 전구체 분말의 Bi-2212 상을 조절함으로써 초전도 선의 임계전류밀도를 향상시킬 수 있다는 것을 알았다. 또한 Pb 함량이 낮은 전구체 분말을 사용한 테이프(PL)에서의 I_c 값이 Pb 함량이 높은 전구체 분말을 사용한 테이프(PH)의 I_c 값보다 더 높게 나타났다. 이러한 원인으로, Pb 함량이 높은 전구체 분말에서의 적합한 열처리 조건을 찾지 못한 것이라고 추측하고 있으며 추후 실험을 통해 이 분말에 적합한 열처리 조건을 조사할 예정이다.

그림 6은 상기의 4 가지 종류의 Bi-2223/Ag 테이프의 최종 열처리 후 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. Pb 함량이 높은 도체에서는 미반응한 Bi-2212 상과 다른 제 2 상이 남아 있음을 알 수 있었다. 그리고 열처리를 하지 않은 시료에서 그러한 경향이 더 뚜렷하게 나타났다. Pb 함량이 낮은 도체에서는 비교적 Bi-2223 상으로 잘 반응이 된 것으로 나타나고 있으나 열처리를 한 도체에서의 피크가 열처리를 하지 않은 도체에서의 피크에 비해 더 깨끗한 피크를

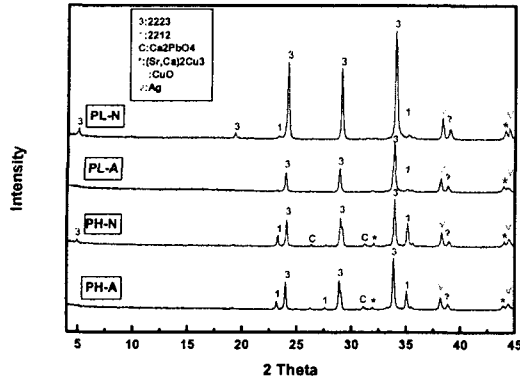


Fig. 6. XRD patterns of Bi-2223/Ag tapes.

볼 수 있었다. 따라서 전열처리 과정은 Bi-2223 합성 반응을 용이하게 이루어지도록 도와, 전열처리를 하지 않은 도체에 비해 결정입계에서의 미 반응 상이 적게 남아 있도록 하는 것이라고 고려하였다.

일반적으로 길이가 수백 m 급의 Bi-2223/Ag 초전도 테이프를 만들었을 때의 I_c 값은 이와 같은 공정으로 제조한 20 m 급의 도체에서의 I_c 결과와 비슷하거나 이보다 약간 낮은 정도의 값을 가지므로 추후에는 본 연구의 실험에서 가장 특성이 좋은 조건으로 상용화용 장선재를 제조할 수 있을 것이라고 고려하였다.

4. 결 론

전류 및 전압 단자를 접촉에 의해 4단자법으로 I_c 측정을 하기 위해 각 단자의 형상과 적절한 압력 값을 조사하였다. 이러한 결과를 기초로 하여 8 ~ 100 cm까지 전압 단자의 간격을 가변할 수 있는 연속 I_c 측정 장치를 제작하였다.

길이가 약 20 m급인 Bi-2223/Ag 테이프의 가공 도중에 760°C, 0.1%O₂ 분위기에서 전열처리를 하여 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 확인하였으며 전열처리한 도체에서의 I_c 값이 전열처리를 하지 않은 도체에서의 I_c 값보다 더 높은 값인 평균 65 A를 얻을 수 있었다.

압연율이 J_e 값에 미치는 영향은 그다지 크지 않았으며, 공기중보다는 저 산소 분위기에서의 열처리에서 더 높은 J_e 값을 얻을 수 있었다. 1차 열처리에서의 과열 공정의 도입으로 6500 A/cm² 이상의 J_e 값을 얻을 수 있었다

[감사의 글]

본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] L. Masur et al., "Long length manufacturing of high performance BSCCO-2223 tape for the Detroit Edison power cable project" IEEE Trans. on Appl. Supercon., September 17-22, 2000.
- [2] Z. Han et al., "The mechanical deformation of superconducting BiSrCaCuO/Ag composites", Supercond. Sci. Technol., Vol. 10, p. 371, 1997.
- [3] Private discussion with Sumitomo electric Co. researcher.
- [4] W. G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 291, 1-7 (1997).
- [5] J. Horvat, Y. C. Guo, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 300, 43-48 (1998).
- [6] Li et al. United States Patent, US 6247224 B1 (2001)