

1km급 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재 개발 연구

하동우, 오상수, 김상철*, 양주생, 황선역, 이동훈, 최정규, 하홍수, 권영길
한국전기연구원 초전도응용연구그룹
*넥상스코리아 기술연구소

Development of km class Bi-2223/Ag HTS tapes

D. W. Ha, S. S. Oh, S. C. Kim*, J. S. Yang, S. Y. Hwang, D. H. Lee,
J. K. Choi, H. S. Ha, and Y. K. Kwon
Korea Electrotechnology Research Institute
*Nexans Korea, Choungwon, Korea

dwha@keri.re.kr

Abstract - 1 km length of Bi-2223/Ag superconducting wires were fabricated by stacking, drawing process with advanced heat-treatment schedules. Intermediate annealing was carried out to increase the homogeneity and uniformity of the superconducting filaments embedded in the silver matrix. Phase modification from tetragonal to orthorhombic Bi-2212 by pre heat treatment(PHT) was executed to improve the texture and phase transformation of Bi-2223. Drawing stress was measured to predict the sausageing and stress limit. Rolling parameters such as thickness, width and winding tension were investigated to roll the tape with uniformity. Critical current of 1 km length of superconducting tapes was measured about 50 A continuously after final sintering.

1. 서 론

초전도 시스템의 실용화를 위해서는 초전도 선의 임계전류밀도, 교류손실과 같은 초전도 특성이 향상되어야 기존 시스템과의 경쟁력을 확보할 수 있으며, 또한 권선 및 시스템의 운전 동안 대전류에 의한 전자기력을 견딜 수 있는 기계적인 강도를 필요로 한다. 현재까지 고온초전도 선의 개발 과정에서 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 산화물로 PIT 법으로 제조한 것을 제1세대 초전도선, $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 산화물로 박막 코팅 프로세스를 이용하여 만든 것을 제 2 세대 초전도선이라고 부르고 있으며 제조기술 및 특성에 있어서 서로 간 장단점을 갖고 있다. Bi-계 초전도체의 자장에 대한 낮은 I_c 특성을 극복하고 Ni-기 금속 기판을 사용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 Y-계 2

세대 초전도선이 차세대 초전도선으로 각광을 받고 있지만 현재로서는 짧은 시료에서만 성공적인 결과를 얻고 있으며, 실제 초전도기에 응용하기 위한 길이가 긴 장선은 연구 단계에 있기 때문에 실제 초전도 시스템에 응용하기에는 시기상조이다. 따라서 고온 초전도체를 이용하여 실제 시스템에 응용하기 위한 선재의 장선화 요구를 충족시킬 수 있는 재료로서 powder-in-tube (PIT) 공정에 의한 Bi-2223/Ag 고온초전도 테이프가 선택되고 있으며 이를 실용화하기 위해 세계적으로 여러 회사에서 많은 노력을 기울이고 있다[1-3].

고온초전도의 장선화를 위해서는 단선, 소세징과 같은 가공 결함이 없이 균일한 가공 기술이 확보되어야 하며 또한 열처리에 의해 선재 전체에서 미세조직이 균일하게 이루어진 초전도 필라멘트를 가지도록 하여야 한다. Bi-2223/Ag 초전도선은 열처리에 의해 Bi-2212 초전도상과 Ca_2PbO_4 , CuO , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ 상으로 이루어진 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 향상시킴으로써 초전도 선에서의 임계전류 I_c 값을 높일 수가 있다[4,5].

본 연구에서는 초전도 시스템의 실용화를 위한 km 급 Bi-2223/Ag 초전도선의 균일한 가공 공정과 소성변형 동안 단선이 발생하지 않는 조건들을 조사하였다. 또한 전구체 분말의 대부분을 차지하는 Bi-2212의 결정 구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시킨 다음[6] 압연 가공을 하여 최종 소결 열처리 후 도체의 임계전류 특성을 향상시키기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

Bi-2223 조성의 하소분말을 Merck에서 구입하여 은(Ag) 튜브에 충전한 다음 인발하여 육각 필라멘트 형상의 단심 선을 제조하였다. 단심 선 55개를 필라멘트로 하여 은 합금 튜브에 적층 후 다시 인발, 압연하여 선재를 제조하였다. 인발 공정에서 복합 초전도선에서의 인발 응력을 측정하였는데 그림 1에 응력 측정 시스템을 나타내었다. 이 장치를 사용하여 가공의 균일성 및 중간 열처리의 필요성을 결정할 수 있었다. 신선 가공 후 초전도선의 전구체 분말의 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시키기 위해 760 °C에서 열처리를 행하였다.

시스템 제작자들은 정밀한 마그네트 또는 케이블을 제작하는데 있어 초전도선의 두께 및 폭을 매우 중요시 하므로 초전도선의 품질검사가 매우 중요하다. 따라서 본 연구를 위하여 압연기에 테이프의 두께 및 폭을 측정하는 장치를 부착하였으며 이를 그림 2에서 보이고 있다. km급의 장선을 균일하게 가공하기 위해서는 이러한 계측기가 반드시 필요하며 또한 제품으로서 공급을 하기 위해서도 반드시 이러한 장치를 사용하여 성적서를 발급하여야 하므로 Bi-2223/Ag 테이프의 장선화를 위해서는 이러한 장치를 구축하여 능숙하게 다룰 수 있어야 한다. 압연한 테이프는 8% O₂ 분압하, 820 ~ 835 °C의 온도 범위에서 소결 열처리를 2 회에 걸쳐 수행하였다.

초전도 선재의 임계전류는 77K, 1μV/cm 전압 기준으로 4단자 법으로 측정하였다. 전압 단자간 거리는 1 m로 고정시켰으며 연속으로 계속 측정하기 위해서는 전용의 측정 장비가 필요하다. 그림 3은 접촉식으로 연속으로 임계전류를 측정하는 장치를 나타내었다. 그림 1에서처럼 전류 및

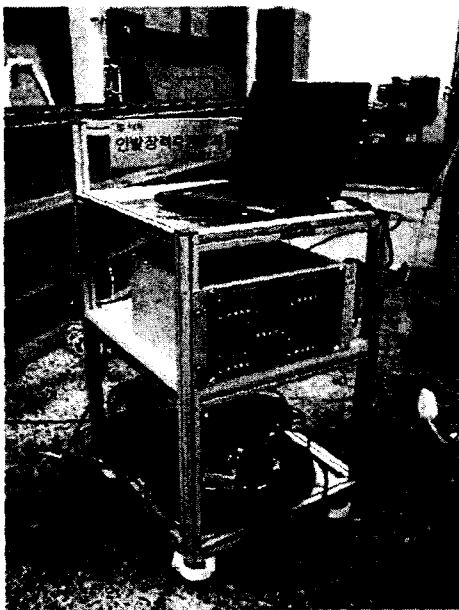


Fig. 1. View of stress measurement system for drawing process.

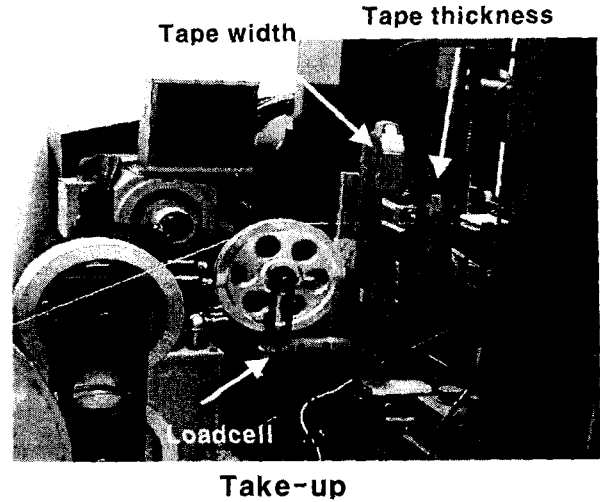


Fig. 2. View of thickness and width measurement system for rolling process.

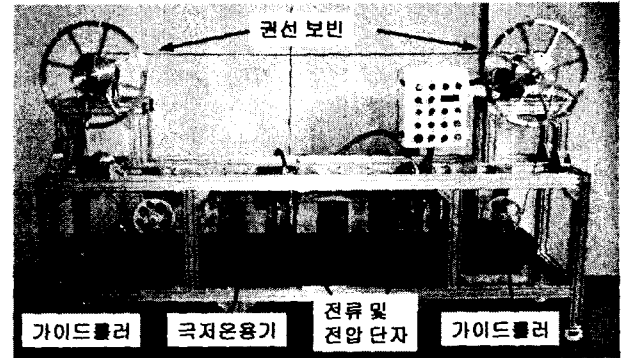


Fig. 3. View of continuous I_c measurement system.

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

3. 결과 및 고찰

그림 4에 Bi-2223/Ag 복합체의 인발 가공 동안 길이 방향에 따른 응력의 변화를 나타내었다. 중간 열처리를 하지 않았을 때의 변형력이 중간 열처리를 하였을 때의 값에 비해 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 인발 및 신선 가공 도중 적절한 연화처리가 필요함을 의미하였고, 가공 도중 중간 열처리를 행함으로써 1 km의 잔선에서도 단선 없이 초전도선을 가공할 수 있었다. 그림 5는 압연 공정 동안 장력을 적절히 조절하여 Bi-2223/Ag 테이프의 폭과 두께를 허용범위 내에 가공할 수 있었음을 나타내고 있다. 압연공정

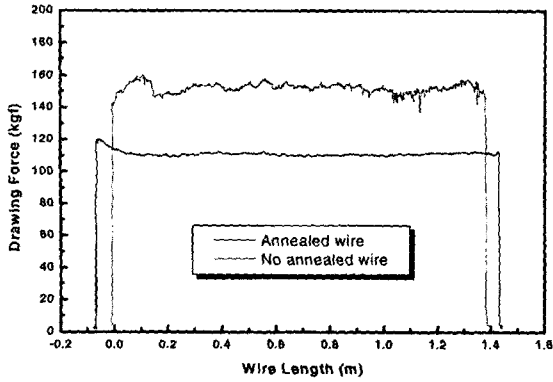


Fig. 4. Variation of drawing force of Bi-2223/Ag rod during deformation.

에서 이러한 변수를 잘 조정하여 제품화할 수 있는 균일한 테이프로 가공하는 것은 매우 중요하다. 이러한 특성을 더 향상시키기 위해서는 압연 과정동안 롤러의 청결 상태가 중요함을 알았다. 1 km와 같은 장선의 압연에서는 작업 과정 동안 특히 롤러의 청결을 유지하도록 지속적인 처리를 유지한다면 이 결과보다 더 나아질 것이라고 추측하였다.

그림 6은 신선 가공을 완료한 다음 압연과 열처리 공정을 반복하여 완성한 길이 1 km의 Bi-2223/Ag 초전도선의 연속 임계전류를 측정 한 결과를 나타내고 있다. 그림 3에서 보이고 있는 연속 I_c 측정 장치를 사용하여 1 m 간격으로 액체질소 온도에서 임계전류를 측정하였다. 비교적 균일한 임계전류 특성을 보였으며 특별히 특성이 저하하는 부분은 발생하지 않았다. 평균 임계전류는 약 50 A로 나타나 km 급 길이의 초전도선을 제조하는 세계적인 회사의 특성과 비슷한 수준을 가지고 있음을 확인하였다. 하지만 측정 초기에 비해 뒷부분으로 갈수록 I_c 값이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 점으로 미루어 더 균일한 I_c 특성을 얻기 위하여는 전기로의 온도 분

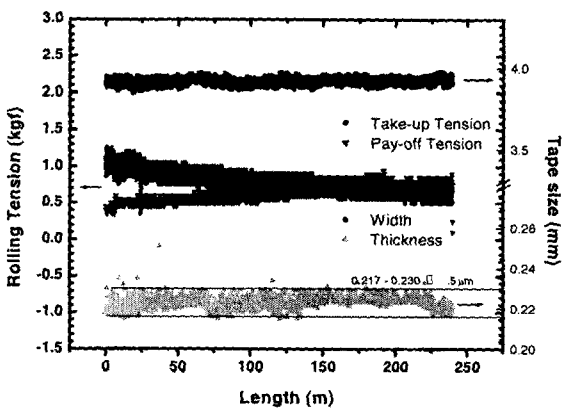


Fig. 5. Variation of thickness and width of Bi-2223/Ag rod during rolling process.

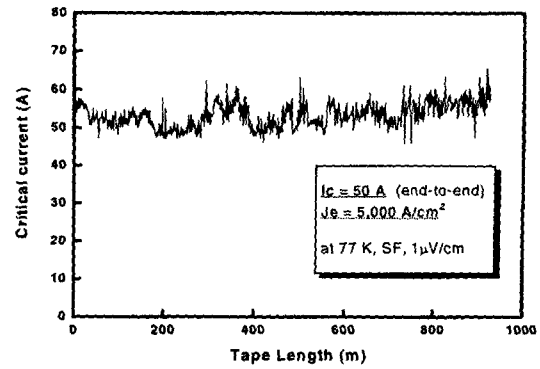


Fig. 6. Continuous critical current (I_c) properties at 1 km length of Bi-2223/Ag tapes.

포가 더 균일할 필요가 있었다.

그림 7에서는 1 km급 Bi-2223/Ag 초전도선을 제조하여 short sample 형태로 열처리 하여 얻은 임계전류 특성을 나타내었다. 최대 임계전류 특성이 89 A로 나타났으며, 공칭임계전류밀도 J_c 는 10000 A/cm²을 넘는 값을 기록하였다. 이러한 결과로 미루어 short sample과 같은 수준으로 전기로의 온도 및 가스 분위기의 조절 정밀도를 향상시키게 된다면 장선에서도 더 높은 I_c 값을 얻을 수 있을 것으로 기대할 수 있었다.

4. 결 론

1 km Bi-2223/Ag 고온초전도 장선재를 제조하기 위하여 초기 대형 빌렛에서부터 최종 테이프까지 단선 없이 가공하였다.

인발가공 도중 중간어닐링을 실시하여 초전도 선재내부의 소세징 및 브릿징 발생을 현격하게 감소시킴으로서 선재길이방향 균일성을 향상시키고 단선을 방지 하였으며, 이러한 결과는 인발장력을 측정하여 알 수 있었다.

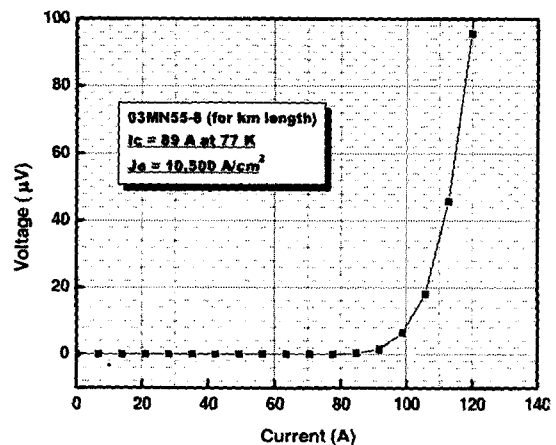


Fig. 7. Critical current (I_c) properties at short sample of Bi-2223/Ag tapes.

압연가공전후의 권선장력을 일정하게 유지하므로 인해 높은 두께 및 폭 균일성을 가진 테이프 선재를 제조할 수 있었으며 1km 가공시 롤러 표면의 오염으로 인한 표면마찰변화로 인해 선재의 폭이 불균일 하게 나타났다.

최종 1 km 길이의 장선재를 제조하였으며 평균 임계전류 50 A, 공칭전류밀도 5,000 A/cm²의 결과를 나타내었다.

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

(참 고 문 헌)

[1] P.Vase, R.Flukiger, M.Lleghissa and B. Glowacki, Supercond. Sci. & Technol.(2000) 13, 71.

[2] J. Clerk Maxwell, A.P. Malozemoff, W. Carter et al. , IEEE Trans. Appl. Supercond. (1999) 9, 2469.

[3] L. Marsur et al., Proc. of ICMC conference, Montreal, Canada 1999

[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)