

열처리 가스유량에 따른 Bi-2223/Ag 초전도 테이프의 특성에 미치는 영향

양주생, 하동우, 이동훈, 최정규, 황선역, 오상수, 김상철^a, 김명호^b
한국전기연구원, ^a넥상스 코리아, ^b창원대학교

The effect of heat treatment mass flow on superconducting property of Bi-2223/Ag Tapes.

J. S. Yang, D. W. Ha, D. H. Lee, J. G. Choi, S. Y. Hwang, S. S. Oh,
S. C. Kim^a, and M. H. Kim^b

Korea Electrotechnology Research Institute, changwon, Korea

^aNexans Korea Co. Led. changwon, Korea

^bChangwon National University, changwon, Korea

Angelpusan@lycos.co.kr.

Abstract - Many of research efforts have been focused on the improvement of critical current density J_c of silver-sheathed Bi-2223 tapes for practical applications of material. Bi-2223 superconducting wires with 55 filaments were fabricated by stacking, drawing process with different heat-treatment histories. After rolling process, Bi-2223 tapes were heat-treatment at 780~826°C with variable mass flow rate of mixed gas. In this study, the effect of changes in the variable mass flow rate of mixed gas during the heat treatment of Bi-2223/Ag tapes has been investigated. Distinct differences were observed in the Bi-2223 phase and critical current as flow rate of mixed gas. We could achieve proper conditions of mass flow rate of mixed gas for Ag-alloy clad Bi-2223 superconducting tapes.

1. 서 론

Bi-2223/Ag 고온 초전도체는 PIT (powder-in-tube) 공정으로 제조하여 대부분 테이프 형태의 선재로 제조되어 케이블, 모터, 발전기, 변압기 등의 초전도 응용분야에 이용되고 있다. Bi-2223/Ag 고온 초전도선재의 상용화를 위해 가장 중요한 것 중의 하나가 높은 임계전류밀도, J_c 를 확보하는 것이다. 고온 초전도 선재의 J_c 는 초전도체의 결정립 간의 약한 결합력과 낮은 결정 배향성에 크게 의존하는 것으로 많이 알려져 있다[1-3]. 최근에는 열처리 공정 동안 다양한 산소분압으로 열처리하여 초전도 특성에 미치는 영

향과 특성을 향상시키기 위해 연구가 진행되고 있다[4, 5].

그래서 산소분압을 공기 중의 분압보다 낮은 비율로 혼합한 가스를 사용함으로 임계전류 값을 향상시키고 있다. 하지만 장선재의 경우 대형로에서 열처리를 행하기 때문에 흘리는 가스 흐름이 균일하지 않은 경우가 있으며 따라서 초전도 특성에 차이를 보인다. 본 연구에서는 초전도 전구체 분말을 사용하여 선재를 제조한 다음, MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 혼합가스유량을 변화시키면서 소결 열처리를 한 다음 Bi-2223/Ag 초전도선의 임계전류 특성 및 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 결과를 토대로 장선재 열처리 공정에 있어서 최적화된 혼합가스유량을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

조성이 $Bi_{1.8}Pb_{0.33}Sr_{1.87}Ca_2Cu_3O_x$ 인 초전도 전구체 분말을 이용하여 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재를 제조하였다. 전구체 분말과 순은 튜브로 이루어진 단심 빌렛을 인발하여 최종 육각 선재로 가공하였으며, 제조된 육각단심선재 55, 61심을 은합금(Mg, Mn) 및 순은 튜브에 적층하여 다심 선재를 제조한 후 다시 인발하여 최종직경 1.3~1.2mm로 인발하였다.

소결 열처리 동안 가스 유량에 따른 초전도 특성을 평가하기 위하여 여러 가지 조건으로 제조한 선재를 사용함으로써 분석 결과의 정확성을 높이고자 하였다.

표 1에 각 시료의 전열처리 유무 및 횟수, 압연 조건을 나타내었다. 초전도 선재의 특성향상을 위해 600 ~ 800°C의 온도범위와 1~6h의 시간 및

Table 1. Conditions of the pre-annealing and rolling.

Sample	Pre-annealing	Rolling ratio(%)	Outer sheath
A	X	60-30-30-30	Ag-Mg
B	0.1% O ₂ -1회	60-30-30-30	Ag
C	0.1% O ₂ -2회	60-30-20-10	Ag-Mn
D	0.1% O ₂ -1회	30x3-20x3	Ag-Mn

0.1% O₂분위기의 전열처리 조건으로 처리한 후 10%~60%의 압연율로 압연하였다. 전열처리 및 압연된 Bi-2223/Ag 초전도 선재를 780~826°C의 온도 및 50~200h의 시간 범위에서 8% O₂의 혼합 가스의 유량을 변화시키면서 2회에 걸쳐 소결 열처리를 수행하였다. 표 2에 Bi-2223/Ag 테이프를 소결 열처리 할 때의 혼합가스유량과 유속을 나타내었다. 소결 열처리는 알루미늄 튜브 관상로에서 시행하였으며 이때 사용한 튜브의 내경은 6.9cm, 길이 122cm였다. MFC에서 흘릴 수 있는 유량의 범위 내에서 실험을 하였는데, 가스유량을 0 ~ 100 SCCM(cc/min) 범위에서 조절하였다. 1차 열처리를 마친 선재를 다시 압연한 다음 2차 열처리를 할 때에도 같은 조건으로 혼합 가스를 흘렸다.

열처리가 끝난 선재를 액체 질소 내에서 4단자법으로 자기자장 하, 1μV/cm 기준으로 임계전류를 측정하였다. 열처리 후 Bi-2223의 결정변화 및 미세구조, 선재표면을 관찰하기 위해 XRD와 SEM, 광학현미경을 사용하였다.

3 결과 및 고찰

열처리 공정에서 혼합가스유량을 변화시켜 선재를 소결 열처리하여 임계전류를 측정하여 그 결과를 그림 1에 나타내었다. I_c 측정결과를 분석해보면 표 1에 나타낸 모든 시료에서 가스 유량에 따른 비슷한 I_c 특성을 나타내었다. 즉 열처리 공정 동안 G > F > H > E 조건의 혼합가스유량에 따라 열처리된 순으로 초전도 임계전류특성을 향상시키는 효과가 크다는 것을 알 수 있었다.

가스의 흐름이 없는 'E' 경우에 I_c 특성이 가장 나빴으며, 이후 유속의 증가로 I_c 특성이 증가하다가 유속이 가장 빠른 'H'의 경우 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로 미루어 혼합 가스가 열처리 동안 정체되어 있는 경우 가장 초전도 특성에 나쁜

Table 2. Conditions of mass flow of mixed gas.

Sym bol	Mass flow (cc/min)			Flow rate (cm/min)
	O ₂	N ₂	Total	
E	8%	92%	0	0 (non-flow)
F	2	23	25	0.668
G	4	46	50	1.337
H	8	92	100	2.675

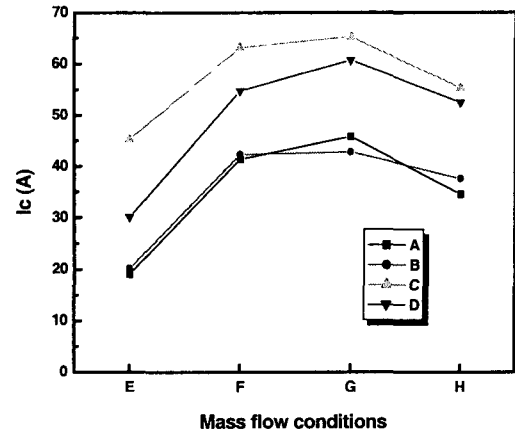


Fig. 1. Critical current of the sample at conditions of variable mass flow of mixed gas.

영향을 미치며, 유속이 빠른 경우에는 관상로 내부의 온도가 낮아져 초전도 특성이 감소하는 것으로 추측된다.

열처리가 끝난 선재 중 임계전류특성이 가장 좋은 시료 'C'를 선택하여 Bi-2223상의 결정배향을 조사하기 위해 XRD로 분석하여 결과를 그림 2에 나타내었다. 혼합가스유량에 따른 시료 'C'의 XRD 피크를 보면 다른 조건들에 비해 'G' 조건에서 Bi-2223의 결정 배향과 관련이 있는 (0,0,10), (0,0,12), (0,0,14)의 피크의 강도가 상대적으로 크게 나타났으며, 또한 초전도 특성 저하에 영향을 미치는 Bi-2212상과 다른 불순물 상들의 피크가 약하다는 것을 알 수 있었다.

또한 I_c 특성이 낮게 나타났던 'E'와 'H'의 시료에서는 Bi-2223 상 외에 미반응한 Bi-2212와 그 외의 상들의 피크가 상대적으로 더 크게 나타났다. 이러한 XRD 결과는 I_c 특성과 잘 일치하였는데, 정제된 가스 분위기 또는 지나치게 빠른 가스 유속은

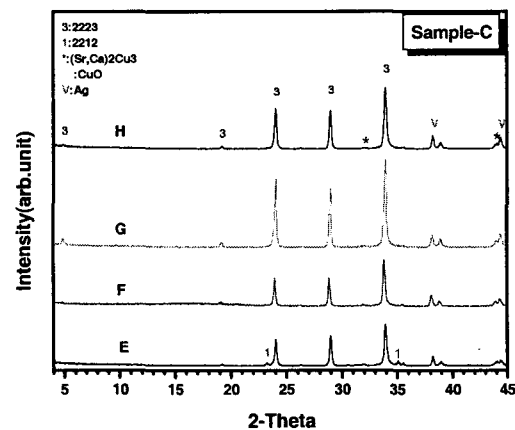


Fig. 2. XRD patterns of heat-treatment Bi-2223/Ag superconducting tapes.

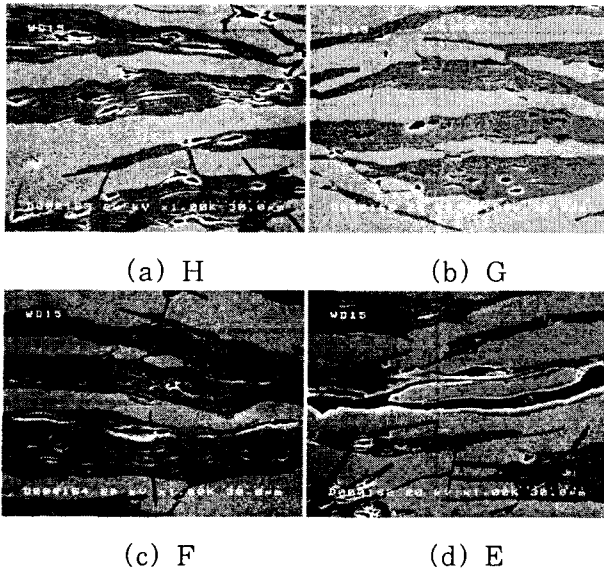


Fig. 3. SEM photographs of the heat-treatment sample 'C' of variable mass flow of mixed gas.

Bi-2223 상의 합성 반응에 나쁜 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 특히 정제된 가스 분위기인 조건 'E'에서는 Bi-2223 상의 피크가 다른 조건으로 열처리된 것보다 상대적으로 작고 Bi-2212 상과 2차상들이 잔류하고 있어 초전도선의 열처리에서는 반드시 이러한 환경은 피해야 함을 알 수 있었다. 이러한 XRD data를 비교분석해 보면 Bi-2223 상의 결정배향 변화와 잔류 2차상들의 제거하기 위해 가장 좋은 열처리 혼합가스유량은 'G' 조건임 알 수 있었다.

그림 3에서는 여러 조건의 혼합가스유량으로 최종 열처리를 마친 Bi-2223/Ag 초전도 선재의 종단면을 SEM 촬영한 사진이다. SEM 사진을 분석해 보면 (d) 선재에서는 종단면 전체에 있어서는 은시스와 필라멘트 계면 사이에 큰 공극이 발견되었다. 또한 (b) 선재에 비해 (a), (c) 선재에서는 2차상들이 잔류하고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 공극과 잔류 2차상들이 초전도 특성을 저하하는 한 원인이 된다.

특히 다른 조건들에 비해 'E' 조건으로 열처리된 선재의 임계전류특성과 XRD 결과 보면 특성 저하가 상대적으로 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 일정량의 비율로 가스가 혼합되어 흘러가야 하는

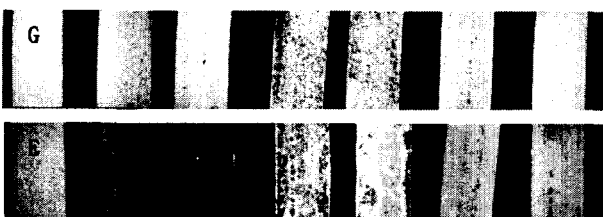


Fig. 4. Surface of heat-treatment Bi-2223/Ag tapes : Mass flow condition 'G' and 'E'.

데, 'E' 조건으로 열처리하면 혼합비율이 달라져 같은 조건 'H'와 같은 8% O₂ 라도 흐름이 균일하지 않기 때문에 초전도 특성에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 그림 4를 보면 열처리 후 표면에 다른 조건으로 열처리된 시료표면보다 초전도체가 더 많이 녹아 나옴을 알 수 있었다. 이러한 측정결과를 분석해보면 'G' 조건의 혼합가스유량으로 열처리하면 다른 조건들에 비해 초전도에 미치는 영향과 특성을 향상시키는 효과가 크다는 것을 알 수 있다. 또한 같은 열처리 조건에 있어 혼합가스유량이 변화되면 유량이나 유속에 따라 반응하는 온도 및 속도에 차이를 보여 초전도 특성에 영향을 미친다.

4. 결 론

8% O₂ 조성의 혼합가스 유량을 변화시키면서 소결 열처리한 Bi-2223/Ag 초전도선의 임계전류를 측정하였을 때 가스의 유량이 증가할수록 I_c가 증가하여, 조건 'G', (O₂/N₂ = 4/46)에서 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상의 유량에서는 I_c가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 XRD 및 SEM 분석결과 조건 'G'에서 Bi-2223 상의 결정배향 변화 및 잔류 2차상들의 제거에 있어 가장 좋은 효과를 보였다. 특히 8% O₂ 정제분위기의 혼합가스 유량으로 열처리한 시료에서는 표면에 초전도체가 녹아 나오는 현상이 심했으며, 특성도 현저하게 감소하였다.

소결 열처리 동안 혼합가스의 유량을 변화시켜 초전도 특성에 미치는 영향과 장선재 열처리에 있어 가장 적당한 혼합가스 유량을 확인하였다.

"본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다."

[참 고 문 헌]

- [1] P.M. Grant, "Superconductivity and electric power: promises, promisespast, present and future," IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 7, pp. 112-133, 1997
- [2] K. Osamura, M. Sugano, "Mechanical property of mono- and multi-filamentary Bi-2223 tapes" seminar in Keri, 2001
- [3] W.G. Wang, J. Horvat, J.N. Li, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C297(1998)1-9
- [4] T.G. Holesinger, J.F. Bingret, J.O. Willis, V.A. Maroni, A.K. Fischer, K.T. Wu, "The effects of variable oxygen partial pressures during Bi-2223 tape processing" J. Master. Res., Vol, 12 No. 11 Nov 1997
- [5] Judith L. MacManus-Driscoll, Zhuan Yi, "Phase equilibria near (Bi, Pb)-2223, As a function of oxygen partial pressure" J. Am. Ceram. Soc., 81 [5] 1322-28 1998