

Bi-2223/Ag 고온초전도선재의 Jc와 미세조직에 미치는 저온압연의 영향

최정규, 황선역, 하동우, 오상수, 권영길, 이세종
한국전기연구원, 경성대학교

The effect of cryogenic rolling on critical current density of Bi-2223/Ag HTS tapes

J. K. Choi, S. Y. Hwang, D. W. Ha, S. S. Oh, Y. K. Kwon, S. J. Lee
KERI, Kyungsoong Uni.

skill2852@hotmail.com

Abstract - In order to investigate the effect of cryogenic rolling on the critical current density (J_c), 54 and 55-multi-filament Bi-2223/Ag tapes have been fabricated using a PIT process including two different types of cooling methods. The densification of oxide filament was found to occur due to the cryogenic rolling, and this enhanced the critical current density. However, when the wire was fully immersed in liquid nitrogen used as the coolant in cryogenic rolling, J_c degradation appeared caused by the nitrogen penetration into the filament. The cryogenically rolled tape with an improved type of cooling showed approximately 10% J_c 's increase.

1. 서론

임계전류밀도(J_c)는 고온초전도 선재의 응용에 가장 중요한 인자이다. PIT(Powder-In-Tube)공정으로 Bi-2223/Ag 선재를 제조할 때, 가공공정과 열처리의 최적화를 통해 임계전류밀도(J_c)를 향상시킬 수 있다.[1-3]

Dou는 Bi-2223/Ag 선재의 저온 변형공정을 조사하였으며, J_c 변화를 보고하였다.[4] 그러나, Dou의 실험은 Cryogenic pressing에 초점이 맞춰 있었다. 본 연구는, Bi-2223/Ag 다심선재의 제조에 저온 압연(Cryogenic rolling)을 주공정으로 실험하였다.

2223상의 부피분율은 불순물의 입자크기와 분산영역, 필라멘트 밀도, 결정립 배열(texturing)과 micro crack들과 관계가 있으며, 이 인자들은 임계전류밀도(J_c)에 영향을 미치는 주된 상수들이다.[5] 이러한 상수들 가운데, 압연공정에 있어 wire 내부 필라멘트의 밀도는 중요하며, Bi-2212와 Bi-2223 모두 판상이기 때문에 이것은 결정 배향성에 큰 영향을 준다. powder의

형상과 입자크기는 압연기 롤러와 테이프사이의 테입 두께와 접촉길이의 freedom parameter로 한정되고, 기계적인 하중은 산화물 필라멘트에 주된 상수가 된다.[6] 이와 같이, 저온압연을 함으로써 재료의 강도는 증가하고 그 재료의 온도는 감소한다. 압연과정 동안은 시스의 강도가 증가하므로 선재의 분말 밀도도 증가할 것으로 예측된다. 현재 저온압연은 Bi-2223/Ag 테이프의 순은시스나 합금시스의 기계적 강도를 증가시키는데 주목적으로 한다.[7] 본 연구에서는 Bi-2223/Ag 초전도 선재의 임계전류밀도와 필라멘트 밀도사이의 상관관계를 통해 저온압연이 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 본론

2.1. 실험방법

Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재를 PIT법으로 54심과 55심 두 종류로 제조하였다. PIT법에는 전구체 분말을 은튜브에 충전하는 방법과 CIP법으로 미리 압축 성형한 봉재를 은튜브에 삽입하는 두 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 전구체 분말을 은튜브에 충전하는 방법을 이용하여 실험하였다.

조성이 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1.87}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 인 전구체 분말을 순은 튜브에 충전한 후, 이 단심 빌렛을 인발하여 최종 육각 선재로 가공하였다. 제조된 육각단심선재 54, 55개 두 종류를 Ag-0.3wt%Mn 튜브에 적층한 후 650°C 진공 분위기에서 전처리를 하였다. 전처리를 마친 다심 선재를 다시 인발하여 최종직경 1.23 mm ϕ 로 만들었으며 가공 도중 저산소 분압하에서 수회 전처리를 하였다. 압연과정에서 일반적인 압연(Normal rooling)과 저온압연(Cryogenic rolling)의 두 가지 종류의 압연공정으로 실험하였다.

Figure 1. 은 두 종류의 압연공정 모식도이다. 저온압연 시 선재 전체를 액체질소에 담겨서 압연한 A-type, 전체 중 중앙부분만 액체질소에

이러한 B-type으로 분류하였다. A, B 모두 액체 질소 내에서 2분간 유지하였던 롤러를 빠져나온 시간은 약 15초 정도가 걸렸다.

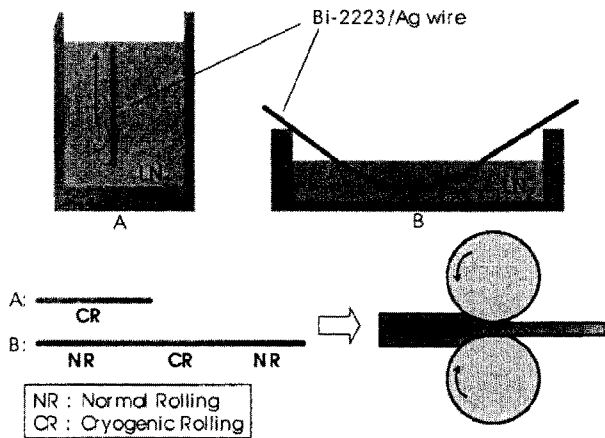


Fig. 1. Schematic layout of cryogenic rolling

Table 1. Preparation conditions of Bi-2223/Ag tapes.

| Sample ID | Rolling type | Reduction ratio | TMP |
|-----------------|--------------|-----------------|---------------|
| 54(55)NRL1 | NR | L | NR-HT1 |
| 54(55)NRH1 | " | H | " |
| A(B)-54(55)CRL1 | CR | L | CR-HT1 |
| A(B)-54(55)CRH1 | " | H | " |
| 54(55)NRL2 | NR | L | NR-HT1-NR-HT2 |
| 54(55)NRH2 | " | H | " |
| A(B)-54(55)CRL2 | CR | L | CR-HT1-CR-HT2 |
| A(B)-54(55)CRH2 | " | H | " |

Bi-2223/Ag 선재의 시편 조건을 Table 1.에 나타내었다. NR(normal rolling), CR(cryogenic rolling), TMP(thermo-mechanical processing), HT(heat-treatment)를 표시하였다. 압연 감소율을 낮은 감소율로 압연(30%-30%-20%-20%)한 L-type과 높은 감소율로 압연(60%-60%)한 H-type으로 분류하였다. 54, 55는 필라멘트 수이며, Fig 1.에 나타낸 바와 같이 저온압연 방법에 따라 A, B로 분류하였다. 압연된 선재를 대기 중에서 835℃부근에서 50시간 1차 열처리하였다. 1차 열처리를 마친 선재를 10%정도로 압연하고

8% O₂ 분위기에서 780-830℃부근에서 3-step 최종 열처리를 하였다. Ag-Mn 시스와 테이프의 필라멘트 부분을 미소 경도기로 측정하였고, 테이프의 합금시스 부분을 기계적으로 제거한 부분의 XRD를 측정하였다. 시편의 종단면을 SEM 촬영하였고, 최종 열처리가 끝난 선재의 임계전류를 77K, 0T에서 4단자 법으로 측정하였다.

2.2. 결과 및 고찰

미소 경도기로 각 조건별 테이프의 필라멘트의 경도를 측정하였다. Fig 2. 는 미소경도기 5회 측정치의 평균값을 나타내었다. 전체적으로 저온 압연을 한 선재의 경도값이 높게 측정되었다. 일반적으로, 밀도는 경도와 비례한다. 따라서 저온 압연을 함으로써 주상인 Bi-2223의 결정립이 증가하고 결론적으로는 필라멘트의 밀도가 향상되어진다. 저온압연을 통해 압연시 선재가 받는 열이 일반압연보다 낮으므로 필라멘트 내 산화물 powder의 밀도는 증가하였다.

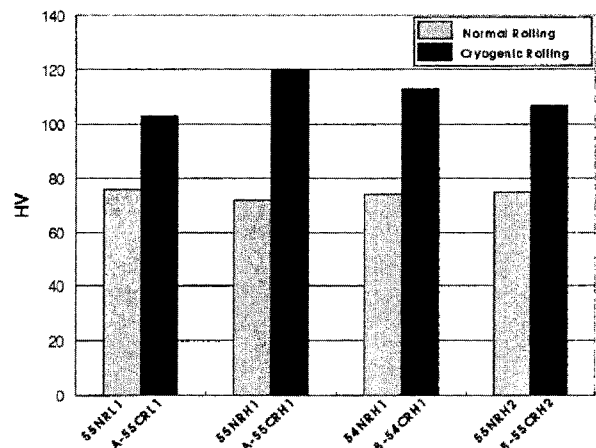


Fig 2. Microhardness of oxide filaments in the various kinds of tapes.

Fig 3. 은 일반적 압연과 B-type 저온압연을 한 Bi-2223/Ag 선재의 임계전류밀도를 비교해 나타내었다. 압연 조건에 상관없이, 1차 열처리를 마친 선재의 임계전류밀도보다 최종열처리를 마친 선재의 임계전류밀도가 큰 수치를 보였다. 또, 일반압연보다 저온압연을 한 선재의 임계전류밀도가 높게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 임계전류밀도 향상은 Fig 2.의 미소경도기 통해 필라멘트의 밀도 향상을 예측할 수 있다.

Fig 4. 는 일반 압연과 저온 압연 선재의 측정 데이터이다. 일반 압연과 저온 압연의 XRD 측정결과를 볼 때, 예상 했던 바 일반압연의 효과를 관찰 할 수 없었다. 오히려 압연의 (00l) 면의 peak이 더 샤프하게 결정 배향이 잘 된 것으로 관찰 되었다.

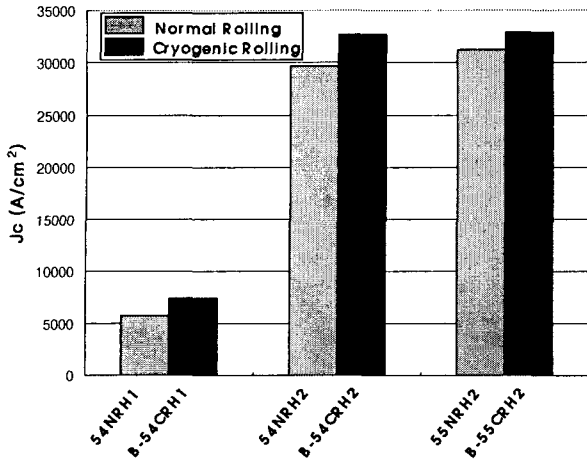


Fig 3. Critical current density of normally and B-type cryogenic rolled tape

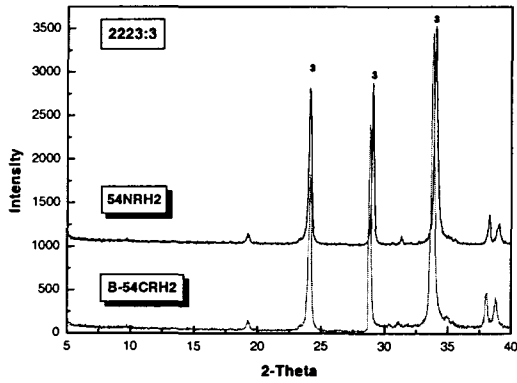


Fig 4. XRD pattern

Fig 5. 는 최종 열처리를 마친 Bi-2223/Ag 초전도 선재의 종단면의 SEM 촬영 사진이다. SEM촬영 시 (a), (b)의 경우, 필라멘트 내부의 결정 배향은 큰 차이가 없었다. 그러나, (c)의 경우에는, 큰 차이를 보였다. 액체 질소에 완전히 담겨 냉각시킨 A-type의 경우, 선재 양끝부분으로 액체질소가 침투하여 팽창한 것으로 사료되었다. 질소 가스는 필라멘트 내에서 버블을 발생시켰고, 열처리를 마친 선재의 은시스와 필라멘트 계면사이에 큰 공극이 발견되었다. Fig 1. 에 나타낸 바와 같이 B-type의 저온압연을 한 경우에는, 선재 양끝부분으로의 액체질소 침투가 없기 때문에 필라멘트 팽창이 크게 감소하였다. B-type의 저온압연을 한 경우에도 몇 개의 시편에서는 필라멘트 팽창이 관찰되었으나, type-A의 경우보다 그 수가 매우 작았다. 이런 팽창은 선재 표면에서 일어난 것으로 보이나, 그 가능성은 매우 희박하다.

3. 결 론

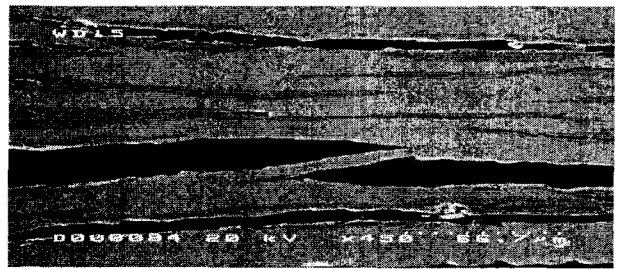
저온압연은 Bi-2223/Ag 초전도선재의 임계



(a)



(b)



(c)

Fig 5. SEM micrograph transverse cross section of normal rolled tape (a), cryogenic rolled tape (b) and A-type cryogenic rolled tape

전류밀도(J_c)를 향상시키는 것으로 확인되었다. 이것은 최종 열처리를 마친 선재의 필라멘트 밀도증가로써 설명할 수 있었다. 그러나, 액체 질소에 선재 전체를 담근 저온압연 type A의 경우는 일반적 압연과 비교해 볼 때 오히려 임계전류밀도(J_c)가 감소하였다. 이것은 필라멘트 양끝부분으로 질소 침투로 인한 내부팽창이 원인이라고 사료된다. 가장 높은 임계전류밀도(J_c)는 저온압연한 선재에서 33kA/cm^2 가 측정되었다.

본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] Huang Y B, Marti F, Passerini W R, Grasso G 1999 Supercond. Sci. & Technol. 9, 2722-2725

- [2] Marti F, Dhalle, Flukiger R, Grasso, Grivel J-C 1999 Supercond. Sci. & Technol. 9, 2766-2769
- [3] Anderson J W, Cai X Y, Polyanskii A, Jiang J, parrell J A, Marken K R, Hong S and Larbalestier D C 1999 Supercond. Sci. & Technol. 12, 617-623
- [4] Dou S X, Hu Q Y, Guo Y C, Horvat J and Liu H K 1998 Supercond. Sci. Technol. 11 781-787
- [5] Oh S S, Choi J K, Ha H S, Ha D W, Park C, Song K J, Kwon Y K and Ryu K S 2003 IEEE on Trans. on Appl. Supercond. 13 2960-2963
- [6] Han Z, Skov-Hansen P and Freltoft T1997 Supercond. Sc. Technol. 10 371-387
- [7] Smith D R and Fickett F R 1995 Journal of Research of the National Institute of the Standards and Technology, 100, 119-
- [8] Osamura K, Kamo M, Oh S S and Ochiai S 1994 Cryogenics, 34, 303-308