

Pb 함량을 달리한 전구체 분말에서의 Bi-2223/Ag 초전도 테이프의 특성 변화

하동우, 양주생, 황선역, 하홍수, 오상수, 이연용, 권영길

한국전기연구원 초전도응용연구그룹

Properties of Bi-2223/Ag HTS tapes prepared using powders of varying lead content

Dong-Woo Ha, Joo-Saeng Yang, Sun-Yuk Hwang, Hong-Soo Ha, Sang-Soo Oh,
En-Yong Lee, and Young-Kil Kwon
KERI, Applied Superconductivity Group

Abstract

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. AC magnetization analysis were performed in order to investigate the fraction of Bi-2223 phase in Bi-2223/Ag HTS tape.

The cross sections of 55 filaments and 61 filaments were investigated after rolled in order to understand deformation mechanism of superconducting cores. We could achieve best I_c of 70 A class at the Bi-2223/Ag tape using low Pb content of precursor powder and experienced pre-annealing process. AC magnetization analysis was useful to investigate the fraction of Bi-2223 phase in the Bi-2223/Ag tape.

Key Words : Bi-2223/Ag HTS tape, pre-annealing, tetragonal, orthorhombic, precursor powder

1. 서 론

고온 초전도 선재를 이용한 초전도 케이블, 초전도 모터, 초전도 에너지 저장장치 등에는 현재 Bi-2223/Ag 초전도 테이프가 사용되고 있으며 이들 도체는 powder-in-tube (PIT) 공정에 의해 제조되고 있다. Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재를 실제 시스템에 응용하기 위해서는 임계전류밀도 (J_c)가 높은 장선재가 요구된다. Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재에서 J_c 를 향상시키기 위해서는 Bi-2223 상의 분율을 높여야 하며 또한 결정입계에서의 불순물 상을 줄여 입자간 결합력을 개선하고, 결정립의 배향성을 향상시켜야 한다[1]-[3]. 하지만 Bi-2223상

의 생성속도가 매우 느리고 좁은 온도 영역에서만 일어나기 때문에 높은 분율의 Bi-2223 상을 얻기가 쉽지 않다. 또한 2차상 즉, 2201, 2212, 3221, $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_x$, Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 , CuO 등이 결정입계에 쉽게 잔류하는 특성에 의하여 초전도 선재에서의 잔류제한 요소로 작용한다. 따라서 이러한 2차상들의 생성을 억제하고 전구체 전체를 Bi-2223 상으로 반응시키는 것이 중요하다[4],[5]. 최근에 전구체 분말의 대부분을 차지하는 Bi-2212의 결정 구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시키는 전열처리를 거친 다음 압연 가공을 하여 입자배열 및 임계전류 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[6].

본 연구에서는 Bi에 대한 Pb의 상대적 조성이 다른 2 가지 조성의 전구체 분말을 사용하여 선재를 제조한 다음 각각의 도체에서 Bi-2223 상의 생성 반응에 대하여 조사하고자 하였다. 즉 Pb의 함량이 높은 조성과 낮은 조성의 전구체 분말을 사용하였을 때 Bi-2212의 결정 구조의 변화 및 Bi-2223 상의 생성 반응의 차이를 조사하였으며 이러한 결과를 토대로 조성에 따른 최적의 열처리 조건을 구하고자 하였다. 또한 다심선의 필라멘트 수에 따른 압연 공정에서의 소성변형 거동을 조사하기 위해 55심 및 61심의 다심선을 제조하여 변형 특성을 조사하였다.

2. 실험

Bi-2223 조성에서 Pb 함량이 다른 2가지 조성의 하소 분말을 은(Ag) 튜브에 충전한 다음 인발하여 육각필라멘트 형상의 단심 선을 제조하였다. 이때 전구체 분말의 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시키기 위해 760 °C, 0.1% O₂ 분위기에서 전 열처리를 행하였다. 55심 또는 61심의 단심선을 은 합금 튜브에 적층하여 다심선으로 조립하였으며, 이를 다시 인발과 압연 공정에 의해 테이프 선재를 제조하였다. 55심을 적층한 필라멘트의 단면은 거의 원형에 가깝고, 61심을 적층한 필라멘트의 단면은 육각형 형태를 가지게 된다. 그리고 이들 원형 선재를 압연에 의해 테이프 형태로 변형시키게 되면 그림 1에서와 같이 내부 필라멘트의 변형을 생각해 볼 수 있다. 여기에서 수직 방향은 적층한 다발을 육각형이라고 보았을 때, 압연 가공 동안 롤러의 힘이 육각형의 모서리에서 반대편 모서리 방향으로 작용하는 경우이며, 수평방향이란 롤러의 힘이 육각형 모양의 변에 수직인 방향으로 작용할 때를 의미하고 있다. 압연 공정에서 선재를 압연할 때 강제로서 각각의 방향으로 압연한 다음 단면의 변화를 관찰하였다.

압연한 선재는 805 ~ 825 °C의 온도 범위와 8 % O₂ 분위기에서 소결 열처리를 2 회에 걸쳐 수행하였다. 표 1에 각 선재의 조성, 전열처리 조건과 소결 열처리 조건을 나타내었다.

초전도 선재의 임계전류는 77K, 1μV/Cm 전압 기준으로 4단자 법으로 측정하였다. 또한 Bi-2223 전구체 분말을 DTA 열분석에 의해 반응온도를 조사하였으며, 소결 열처리 후 Bi-2223/Ag 고온 초전

도 선재의 조성 분석을 위해 XRD를 사용하였다. 또한 열처리를 완료한 선재에서의 초전도 상의 생성 분율을 조사하기 위해 AC 자화(susceptibility) 특성을 측정하였다. 또한 임계전류 특성과 단면형상과의 관계를 알아보기 위하여 SEM 및 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Pb 함량에 따라 반응 온도의 특성을 비교하기 위해 먼저 Bi-2223 전구체 분말의 DTA 열분석 특성을 측정하였으며 이 결과를 그림 2에 나타내었다. Pb의 함량이 낮은 조성의 분말을 PL로 나타내었으며 Pb의 함량이 높은 조성의 분말을 PH로 나타내었다. 대체적으로 PH 곡선이 PL 곡선에 비해 온도 변화에 따른 흡열 및 발열 반응이 뚜렷하지 않았으며 특히 Ca₂PbO₄ 상이 반응하는 700 °C ~ 800 °C의 온도 범위에서는 PL 분말에 비해 PH 분

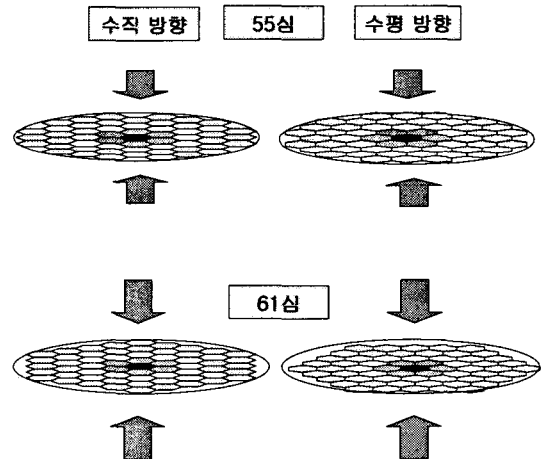


그림 1. 55심 및 61심 선재의 압연에 따른 필라멘트의 변형 거동.

표 1. Bi-2223/Ag 초전도 선의 조성 및 열처리 조건.

기호	조성	전열처리	열처리 분위기	소결온도
PL-A	low Pb	yes	8% O ₂	825
PL-N	low Pb	no	8% O ₂	825
PH-A	high Pb	yes	8% O ₂	805 ~ 820
PH-N	high Pb	no	8% O ₂	

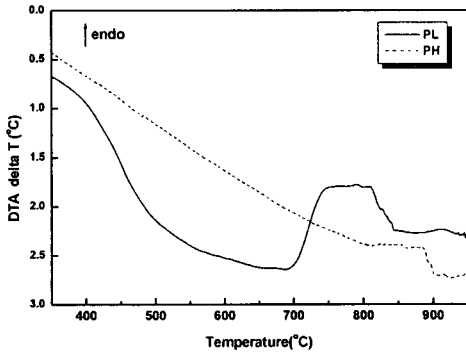


그림 2. Pb 함량이 다른 Bi-2223 전구체 분말의 DTA 패턴.

말의 반응성이 뚜렷이 구분되지 않았다. 그리고 800 °C 이상의 Bi-2223 상 반응과 관련이 있는 패턴에서는 PL에 비해 PH 분말의 반응 온도가 더 낮다는 것을 알 수가 있었다. 따라서 Bi-2223 상을 생성시키기 위한 소결 온도는 PL 전구체 분말에 비해 PH 전구체 분말을 사용했을 때 더 낮게 유지하도록 하였다.

그림 3은 55심 및 61심 다심선을 압연율 20%씩 3회 압연한 후의 단면을 보이고 있다. 수직 및 수평은 실험방법에서 설명한 것처럼 강제적으로 방향을 맞춘 것이며, 가장 위의 사진은 자연스럽게 압연이 되도록 한 시료의 단면이다. 압연 방향에 대해 필라멘트가 경사지게 변형되는 현상이 55심 선재에 비해 61심 선재에서 더 뚜렷하게 나타났다. 그리고 55심 선재에서는 중심부에서 X 형태의 필라멘트의 변형이 나타났다.

그림 4는 55심 및 61심 다심선을 압연율을 60%로 하여 1회 압연한 후의 단면을 보이고 있다.

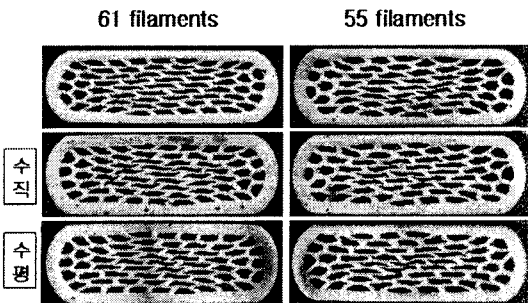


그림 3. 압연율 20%씩 3회 압연한 후 다심선에서의 단면 변화.

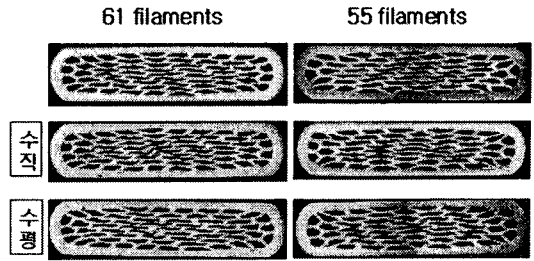


그림 4. 압연율 60%로 1회 압연한 후 다심선에서의 단면 변화.

이 결과도 그림 3의 결과와 유사하나, 대체적으로 20% 씩 3번 압연한 경우보다는 60% 압연한 선재의 단면이 더 양호하다는 것을 알 수가 있었다. 또한 압연 방향에 대해 경사진 방향으로 필라멘트가 배열하는 현상이 61심 선재에서 더 뚜렷하게 나타난 것으로 보아 61심 구조에서 전단 변형이 더 용이하다는 것을 알 수가 있었다. 이와 같이 61심 선재에서의 필라멘트의 변형이 더 우수하므로 임계전류 특성에도 더 유리할 것이라고 생각할 수 있었다.

전열처리 공정을 통해 BI-2212 상의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 확인한 다음 전열처리 유무에 따라 초전도 선재의 임계전류에 영향을 미치는지에 대해서도 조사하고자 하였다. 소결 열처리의 온도 범위는 805 ~ 825 °C였으며, 열처리 분위기를 위해 8 % O₂ - Ar 가스를 사용하였다. 그리고 전구체의 분말의 조성에 따라 열처리 온도를 달리 하였는데, Pb 함량이 낮은(PL) 분말의 경우에 비해 Pb 함량이 높은(PH) 분말의 경우의 소결 온도를 대체적으로 더 낮게 유지시켰다.

표 1에 나타낸 공정으로 제조한 Bi-2223/Ag 테이프의 I_c 값을 측정하였을 때, PL-A 시료에서는 70 A, PL-N 시료에서는 50 A, PH-A에서는 40 A, PH-N에서는 30 A 정도로 나타났다. 가공 도중 전열처리에 의해 Bi-2212의 결정구조를 orthorhombic으로 바꾼 경우(PL-A, PH-A)의 I_c 값이 전열처리를 하지 않은 도체(PL-N, PH-N)의 I_c 값보다 더 높게 나타났다. 따라서 전열처리에 의해 Bi-2212의 상을 조절함으로써 초전도 선의 임계전류밀도를 향상시킬 수 있다는 것을 알았다. 하지만 Pb 함량이 낮은 전구체 분말을 사용한 테이프(PL)에서의 I_c 값이 Pb 함량이 높은 전구체 분말을 사용한 테이

프(PH)의 I_c 값보다 더 높게 나타났다. 이러한 원인으로, Pb 함량이 높은 전구체 분말에서의 적합한 열처리 조건을 찾지 못한 것이라고 생각되었다.

그림 5는 표 1에 나타낸 공정으로 제조한 Bi-2223/Ag 테이프의 온도 변화에 따른 AC 자화율 변화를 나타내고 있다. 초전도체를 50 K까지 온도를 내린 다음 5 G의 외부 자장을 인가하였으며 2.5 K 간격으로 120 K까지 온도를 승온 시키면서 AC 자화율을 측정하였다. Bi-2223 초전도 상의 전이와 관련이 있는 100 K 부근에서의 전이 현상이 PH에 비해 PL 시료에서의 기울기가 더 가파르다는 것을 알 수 있다. 또한 Bi-2212 초전도 상의 전이와 관련이 있는 80 K 부근에서의 전이 현상도 PL에 비해 PH 시료에서 더욱 두드러지게 나타났다.

그림 5의 PL-A 시료에서는 80 K 부근에서의 약간의 스텝이 생기는 것을 볼 수 있고 또한 Bi-2223 상의 전이의 기울기가 아주 가파르게 나타나고 있지 않기 때문에 Bi-2223/Ag 초전도 선재 내부에 완전한 Bi-2223 상으로 되어있지 않다는 것을 알 수가 있었다. 따라서 자화법에 의한 분석은 거의 시료 표면의 정보만 얻을 수 있는 XRD에 비해 더 유리함을 알 수 있었다. 또한 전이되는 부분에서의 기울기가 완만하다는 것은 초전도체의 약결합 현상 때문에 발생할 수도 있는 decoupling 현상과도 관련이 있을 수 있으므로, 열처리 후 결정입계에 미반응한 불순물이 남아 있는 정보도 얻을 수가 있었다

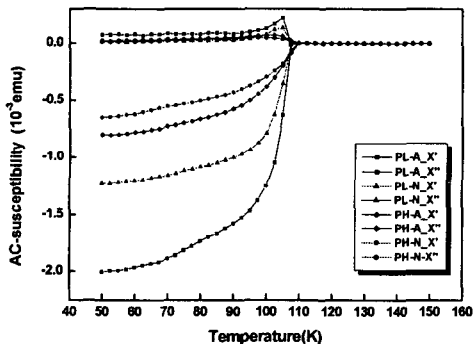


그림 5. 소결 열처리한 Bi-2223/Ag 초전도 선재의 온도 변화에 따른 AC 자화율 변화.

4. 결론

Pb 함량이 다른 2 가지 조성의 분말을 사용한 Bi-2223/Ag 테이프의 가공 도중에 760°C, 0.1%O₂ 분위기에서 전열처리한 도체에서의 I_c 값이 전열처리를 하지 않은 도체에서의 I_c 값보다 더 높은 값을 얻을 수 있었다.

55심 및 61심 다심선의 압연 방향 및 압연율에 따른 필라멘트의 변형 거동을 조사하였으며, 60% 압연율과 61심 다심선에서의 필라멘트의 변형이 더 양호하였다.

자화법에 의한 초전도체의 상 분석을 통해 시료 표면의 정보만 얻을 수 있는 XRD에 비해 더 상세한 정보를 얻을 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [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)