

초전도 선재에서 초기 충전압력과 테이프화를 위한 가압이 임계특성에 미치는 영향

The effects of initial packing pressure and
repressure for tape type on critical properties
of superconducting wire

최효상*, 한태희*, 박성진*, 한병성*,
Choi H-S, Han T-H, Park S-J, Han B-S,

요 약

초기충진압력이 서로 다른 시편에 가한 가압횟수와 열처리시간의 혼합공정이 임계전류밀도 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 powder-in-tube방법으로 초전도 선재를 제조하였다. 일정 초기충진압력에서 테이프화를 위한 열처리 및 가압의 혼합공정횟수가 증가할수록 임계전류밀도가 증가하였다. 초기충진압력이 1000 kg/cm²에서 Bi-2223 고온상 체적비가 가장높게 나타났고 결정립이 판상으로 성장되었을 뿐만 아니라 C축과 직각방향으로 잘 배열되어 있음을 관찰할 수 있었다.

특히 초기충진압력 1000kg/cm²의 시편을 두께를 줄이기 위하여 3회 가압하고 450시간 열처리하였을때 임계전류밀도가 5800A/cm²를 나타내었으며 이를 중심으로 500, 2500kg/cm²이 양측단으로 가우시안(Gaussian)분포를 보였다. 결론적으로 시편의 임계특성은 적정 초기충진압력, Bi-2223 고온상 체적비, 테이프화를 위한 가압횟수, 결정의 일방향 배열(texturing), 결정립의 성장등에 강하게 의존함을 알수 있었다.

Abstract

The influence of uniaxial pressing and sintering time on J_c dependent on initial packing pressure of silver-sheathed superconducting wire using powder-in-tube method was investigated. It was observed that critical current density was increased with pressing time for tape and sintering time under constant initial packing pressure. Volume % of high T_c 2223 phases were observed to be the highest when initial packing pressure of 1000kg/cm² was maintained. Not only the development of the grain size but also C-axis alignment perpendicular to the broad face of the tape was observed.

In particular, the critical current density showed Gaussian distribution across the plane when the sample of initial packing pressure of 1000kg/cm² had 3 pressing times and 450 sintering hours. Consequently, it was concluded that the critical current density was strongly depend on optimum initial packing pressure, volume % of high T_c 2223

phases, uniaxial pressing, texturing and development of the grain.

Key Words : initial packing pressure, repressure, superconducting wire, tape, volume % of high T_C 2223 phases, Gaussian distribution, C-axis alignment of the grain boundary.

* : 전북대학교 전기공학과

接受日字: 1993年 4月 21日

1. 서 론

1987년 Y계 고온초전도체의 발견^[1-3] 이후 전기의 저장 및 수송, 초전도 자석등에 이용하기 위한 고온 초전도체의 선재화 연구개발 노력이 미국, 일본을 중심으로 활발히 수행되어 왔다. 그러나 이와 같은 초전도 재료는 낮은 임계전류밀도 특성을 나타내는데 이는 초전도 입자간의 약결합(weak link), 전류 이방성, 조성 불균일 및 상전이에 의한 입자간의 미세균열등에 기인한 것으로 알려져 있다. 또한 취성으로 인한 가공의 어려움 등 빈약한 기계적 성질로 인하여 상업적 용도의 광범위한 이용에는 많은 문제점들이 있다.

고온 초전도선재를 제조하는 방법은 전기 증착법, 금속간 화합물의 산화법,^[4] 분말충진법^[5] 등이 알려져 있으며 특히 분말 충진법중 "powder-in-tube방법"은 초전도체와 화학적으로 안정한 은이나 구리관을 이용하는 방법으로써 압연이나 가압등의 외압에 의하여 입자들이 방향적으로 잘 배열된 치밀한 미세조직을 이끌어 낼 뿐만 아니라 취성으로 인한 가공의 어려움을 극복할 수 있는 우수한 방법으로 알려져 있다.^[6-9] Y. Kubo 등은 초전도체내에 은분말을 첨가함으로써 임계전류밀도와 기계적 특성을 향상시켰는데 이것은 고온 초전도체의 단점인 약결합의 성질을 개선하였기 때문인 것으로 생각된다.^[10-11] 또한 Y. Yamada 등은 초전도 선재를 외부에서 가압함으로써 선재내의 입자들을 C축과 직각방향으로 일방향 배열시키고 입자간의 고밀도 조성과 Bi(2223) 고온 초전도상의 균일도를 높여주어 임계전류밀도가 상승되었음을 보여 주었다.^[12-15]

따라서 본 연구에서는 일반적으로 널리 사용하는 Bi계 초전도분말에 은을 첨가하여 하소하였으며, 이를 은관에 초기충진압력을 달리하여 충전한 후 수평인발기를 사용하여 단계적으로 인발공정을 수행하였다. 또한 최종적으로 1.0mm 직경의 선재를 가공한 후 연속하여 열처리와 테이프화를 위한 가압의 혼합공정을 반복하여 테이프형태의 초전도 선재를 얻었다. 이러한 선재화 과정에서 초기충진압력 및 열처리와 테이프화를 위한 가압횟수가 임계전류밀도에 미치는 영향을 T_C , XRD, SEM, J_c 측정등을 통하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

99.9%의 순도를 가진 Aldrich사 제품의 Bi_2O_3 , PbO, $SrCO_3$, CaO, CuO, Ag 분말을 출발원료로 하여 고상반응법(solid state reaction)으로 시편을 제작하였으며 제작과정은 그림 1과 같다. 열처리가 끝났을때 Bi: Pb : Sr : Ca : Cu : Ag 의 조성비가 각각 1.84 : 0.34 : 1.91 : 2.03 : 3.06 : 1이 되도록 정확한 몰비로 측정하여 알코올을 용매로 막자사발에서 혼합한 후 상온에서 건조하였다. 다시 이들 혼합분말들을 공기분위기에서 150°C/h 의 비율로 온도를 상승, 810°C에서 24시간 하소후 분쇄하였으며 이를 다시 250 mesh 표준망체에 통과시켜 외경 6mm, 두께 1mm, 길이 100mm인 은관에 초기충진압력이 0, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 kg/cm^2 가 되도록 맨드릴(mandrel)과 유압프레스를 이용하여 충전하였다. 원활한 인발작업을 위해 650°C에서 1시간동안 풀림 열처리를 한 후 회전 단조기를 사용하여

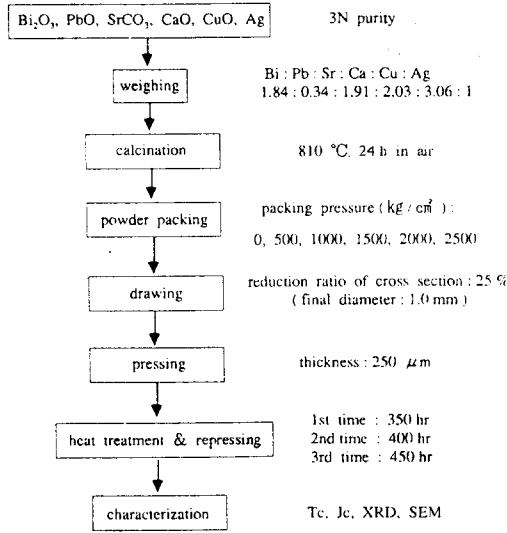


그림 1. 시편 제작 공정도
Fig. 1 Flow chart of sample preparation

pointing 작업을 실시하였으며 단면감축율 25%, 최종직경 1.0mm의 단심으로 인발하였다. 인발된 초전도선재를 승온비 300°C/h로 835°C에서 300시간 동안 열처리한 후 100°C/h의 비율로 20°C까지 냉각하였다. 한편, 300시간 동안 열처리한 원통형 초전도 선재를 두께 약 250 μ m가 되도록 가압한 후 테이프화를 위한 재 가압 및 열처리공정을 표 1과 같이 행한 후 특성을 관찰하였다.

표 1. 테이프화를 위한 가압공정
Table 1 Pressing process for tape

재가압 횟수	두께 (μ m)	열처리 시간(h)	압력 (kg/cm ²)
1	220	300+50	5300
2	200	(300+50)+50	7800
3	191	[(300+50)+50]+50	7800

충진한 은관의 중간부분을 선택하여 시편의 은 피복을 벗겨내고 상체적비를 관찰하기 위해 X선회절분석을 행하였으며, 임계전류밀도는 4단자법을 이용하여 전류를 증가시키면서 측정하였다. 또한 시편들의 미세조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며 각각의 시료표면 및 파단면을 관찰한 후 그 특성을 비교분석하였다.

3. 결과 및 고찰

초기충진압력이 초전도 선재에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 초기충진압력을 0, 1000, 2000 kg/cm²로 달리하여 2회 가압한 시편의 X선 회절패턴을 그림 2에 나타내었다. 충전한 시편(그림 2b, 2c)들의 초전도 피크가 초기충진하지 않은 시편(그림 2a)에 비하여 강하게 나타나고 있으며 가압의 영향으로 그림에 표시한 바와 같이 고온상, 저온상 모두(00 ℓ) 피크가 주류를 이루었고 이 결과로부터 결정이 C축과 직각방향으로 잘 배열되어 있음을 알 수 있다.⁽¹²⁻¹⁴⁾

초기충진압력이 서로 다른 선재의 테이프화를 위한 가압횟수에 따른 Bi-2223고온상 체적비를 그림 3에 나타내었다. 전체적으로 1000kg/cm²의 초기충진압력에서 1회 가압한 경우 76.6%, 2회 76.4%, 3회 81.4%으로 가

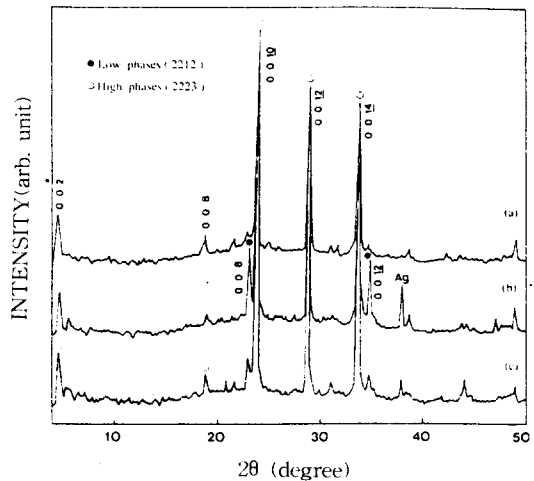


그림 2. 초기충진압력에 따른 초전도 테이프의 X선 회절 패턴(테이프를 위한 가압횟수: 2회)

(a) 0 kg/cm² (b) 1000 kg/cm²
(c) 2000 kg/cm²
Fig. 2 X-ray diffraction peaks of superconducting tapes with initial packing pressure (pressing times for tape: 2)

(a) 0 kg/cm² (b) 1000 kg/cm²
(c) 2000 kg/cm²

장 높은 Bi-2223 고온상 생성이 이루어졌다. 이는 초기충진압력별 임계전류밀도를 나타낸 그림 5의 결과와도 일치하며 1000kg/cm²의 압력에서 결정립 상호간에 적절한 응력이 가하여져 결정립계가 치밀하고 성장이 촉진되어 약결합이 감소한 것으로 사료된다.

가압횟수에 따른 Bi-2223 고온 초전도 상체적비를 나타낸 그림 4에서, 초기충진압력 0, 1000kg/cm²의 경우는 가압횟수가 증가할수록 Bi-2223상 생성이 증가하였으나 500, 2000, 2000kg/cm²에서는 가압횟수가 증가할수록 Bi-2223 고온상체적비가 오히려 감소

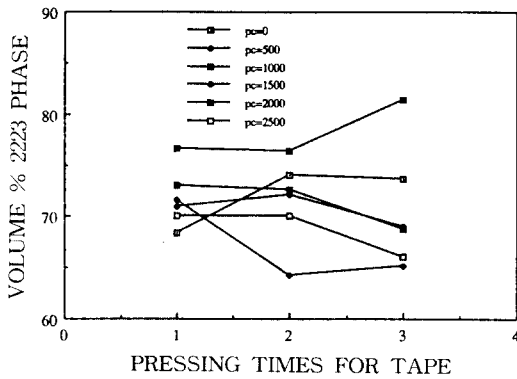


그림 3. 테이프화를 위한 가압횟수에 따른 고온 초전도상(2223 상)의 체적비 (Pc : 초기충진압력)

Fig. 3 Volume % of 2223 phases with pressing times for tape(Pc : initial packing pressure)

하고 있음을 볼 수 있었는데 이들 압력에서 치밀화를 방해하는 미시적 균열이나 약결합을 유발하는 요인이 있는 것으로 생각된다.

한편 그림 5에서 가장 높은 임계전류밀도값을 보이고 있는 1000kg/cm²의 경우 가압횟수에 따라 3200, 3400, 5800 A/cm²이었으며 양측단으로 500kg/cm², 2000kg/cm²의 경우에도 각각 390, 520, 1700 A/cm²의 값과 1200, 2100, 1400A/cm²를 나타내었다. 전체적으로 1000kg/cm²의 초기충진압력값을 중심으로 가우시안 분포를 보여주었다. 또한 그림 6은 열처리시간 및 가압의 혼합공정을 1-3회 반복한 시편에 대한 임계전류밀도값을 나타내었는데 초기충진압력에 관계없이

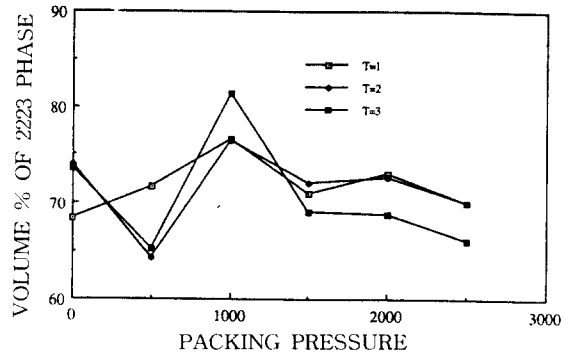


그림 4. 초기충진압력에 따른 고온 초전도상(2223 상)의 체적비(Tp : 테이프화를 위한 가압횟수)

Fig. 4 Volume % of 2223 phases with initial packing pressure(Tp : pressing times for tape)

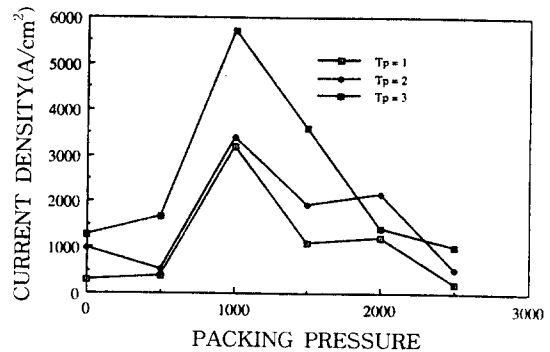


그림 5. 초기충진압력에 따른 초전도테이프의 임계전류밀도(Tp : 테이프화를 위한 가압횟수)

Fig. 5 Critical current density of superconducting tapes with initial packing pressure (Tp : pressing times for tape)

전체적으로 열처리시간과 가압횟수가 증가할수록 임계전류밀도값이 상승되고 있다.

특히 1000kg/cm²의 경우 3회 가압 및 열처리한 시편에서 큰폭의 Jc값의 상승을 보여주었다. 이는 테이프화를 위한 열처리 및 가압의 반복공정에서 총 열처리시간이 증가하여 결정립의 성장이 확산되었고, 가압으로 인하여 테이프 두께가 얇아짐으로 인해 결정립의 일방향 배열이 더욱 강화되어 결정립계간의 접촉향상으로 큰폭의 임계전류밀

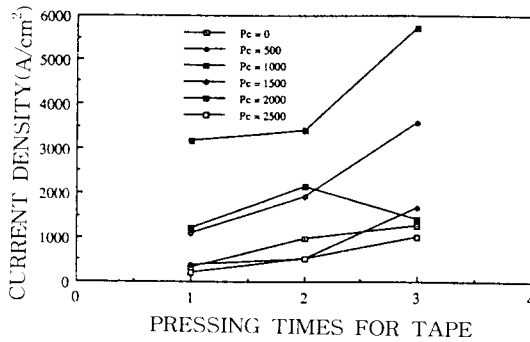


그림 6. 테이프화를 위한 가압횟수에 따른 초전도 테이프의 임계전류밀도 (P_c : 초기충진압력)

Fig. 6 Critical current density of superconducting tapes with pressing times for tape (P_c : initial packing pressure)

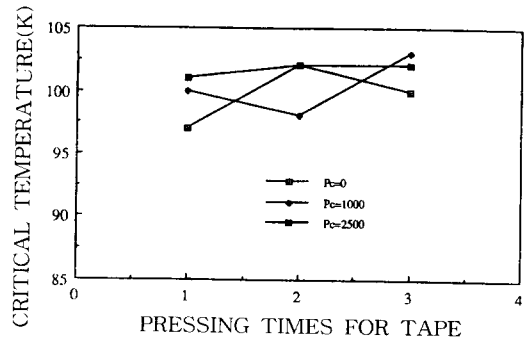


그림 7. 테이프화를 위한 가압횟수에 따른 초전도테이프의 임계온도(P_c : 초기충진압력)

Fig. 7 Critical temperature of superconducting tapes with pressing times for tape (P_c : initial packing pressure)

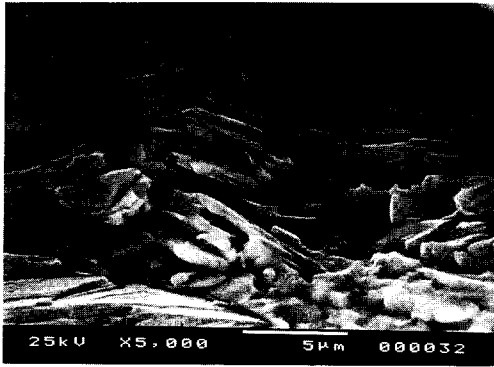


사진 1. 초전도 테이프 파단면의 SEM사진(가압 횟수 : 3회, 초기충진압력 : 1000 kg/cm²)

Photo 1 Cross sectional SEM images of superconducting tapes (pressing times for tape : 3, initial packing pressure : 1000kg/cm²)

도의 상승이 유발된 것으로 사료된다. 가압에 의해 결정립이 C축과 직각방향으로 일방향 배열된 파단면(3회 가압, 1000kg/cm²)의 대표적인 예를 사진 1에 나타내었다.

테이프화를 위한 가압과 열처리의 혼합공정별 임계 온도(T_c)를 그림 7에 나타내었다. 약 96-105K 정도로 큰폭의 변화는 보이지 않았으며 전체적으로 충분한 열처리 시간으로 인해 상생성이 거의 완료되어 임계온도

가 가압 및 열처리의 혼합공정에 크게 영향을 받지 않았음을 알 수 있었다.

초기충진압력 1000kg/cm²인 시편에 대해 가압 및 열처리공정의 반복횟수에 따른 결정상태변화를 주사전자현미경을 이용하여 조사하였다. 1회 가압하고, 350시간 열처리한 경우(사진 2a)에 비하여 가압 및 열처리시간이 증가(사진 2b, 2c)할수록 결정립이 판상으로 크게 성장하였으며 미세조직의 치밀화가 더욱더 뚜렷해짐을 볼 수 있었다. 가장 높은 J_c 값을 보인 경우(사진 2c)는 결정립의 크기가 약 60 μ m로 크게 성장하였고 입자간의 결합이 긴밀하고 매끄럽게 잘 이루어져 있음을 알 수 있었다.

사진 3은 테이프화를 위한 가압횟수 2회, 열처리시간 400시간인 시편에 대한 초기충진압력별 주사전자현미경사진이다. 0, 500kg/cm²인 경우 (사진 3a, 3b)는 결정립 상호간의 미세균열이 발견되고 있으나 1000kg/cm² (사진 3c)은 결정립이 판상으로 잘 성장되어 있으며 결정립계가 치밀하게 서로 연결되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 2000kg/cm² (사진 3d)의 압력에서는 결정립의 크기가 작은데 이는 분자간 지나친 과밀이 성장에 장애가 되고 결정립계에 결합을 초래한 것으로 사료된다. 이로써 입자의 성장을 최적화시키고 구성원소들간의 결합을 치밀하게 해

4. 결 론

powder-in-tube 방법으로 제조된 고온 초전도 선재의 초기충진압력과 테이프화를 위한 가압에 따른 임계특성을 고찰하였다. 대규모 고에너지 전력기기에의 응용에 활용하기 위해 요구되어지는 고임계전류밀도의 구현을 위해 초기충진압력이 서로 다른 시편에 대해 가압 및 열처리의 혼합공정을 사용한 경우 적정 초기충진압력과 가압횟수, 열처리시간등이 초전도 임계특성에 중요한 변수가 됨을 알 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 가압횟수 3회, 450시간 열처리한 시편의 경우 초기충진압력 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 임계전류밀도 $5800\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었으며 이를 중심으로 500, $2500\text{kg}/\text{cm}^2$ 등에서의 값이 양측단으로 가우시안 분포를 보였다.
- (2) 가압횟수에 따른 Bi-2223상 체적비는 초기충진압력별로 약간의 산란을 나타내었으나 초기충진압력에 따른 분포는 전체적으로 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 가장 높은 Bi-2223상 체적비를 보여주어 임계전류밀도 측정결과와 잘 일치하였다.
- (3) 일정한 초기충진압력에서 가압횟수 및 열처리시간이 증가할수록 임계전류밀도는 증가하였으며 특히 3회 가압한 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 시편에서 결정립이 판상으로 잘 성장되었으며 결정립이 치밀하게 서로 연결되어 있음을 관찰할 수 있었다.
- (4) X선 회절패턴은 가압에 의해 (00 l) 피크가 주류를 이루어서 결정립이 C축과 직각방향으로 배양되어 있었으며 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 최대 피크가 나타났다.

이러한 제반결과를 통해 앞으로 초기충진압력과 가압의 혼합공정에서 가장 높은 임계전류밀도값을 보이는 적정 테이프 두께를 결정하기 위하여 가압횟수에 관한 연구와 가압공정에서 항상 발견되는 선재내부의 두께와 폭의 불균일성에 대한 메카니즘 규명 및 장선화를 통하여 소형 고온 초전도 마그넷 제작을 수행할 예정이다.

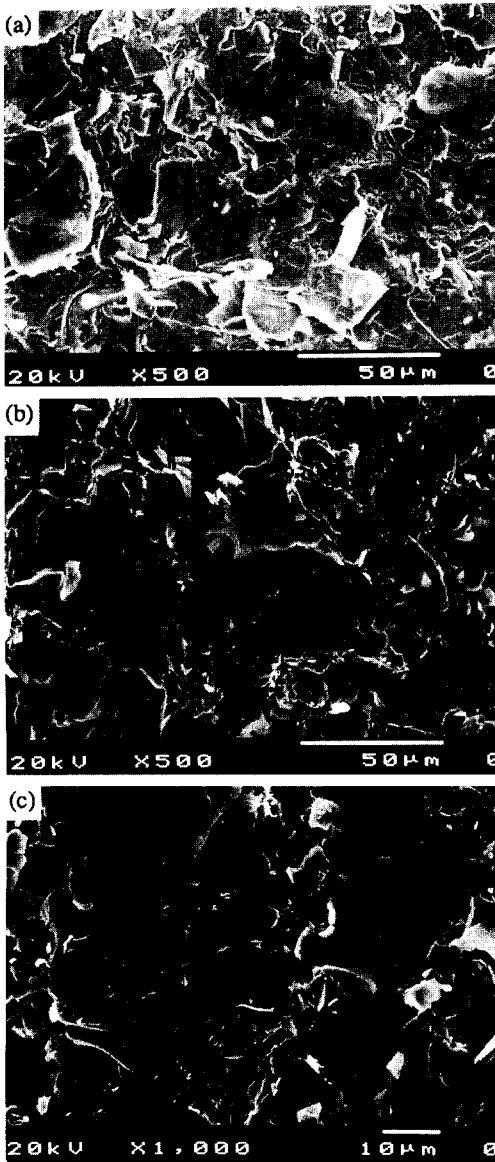


사진 2. 테이프화를 위한 가압횟수에 따른 초전도 테이프의 주사전자현미경 사진(초기충진압력 : $1000\text{kg}/\text{cm}^2$)
(a) 1회 (b) 2회 (c) 3회

Photo 2 SEM images of superconducting tapes with pressing times for tape (initial packing pressure: $1000\text{kg}/\text{cm}^2$)

(a) 1 times (b) 2 times (c) 3 times

주는 적정 초기충진 압력이 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 인 것으로 결론을 내릴 수 있었다.

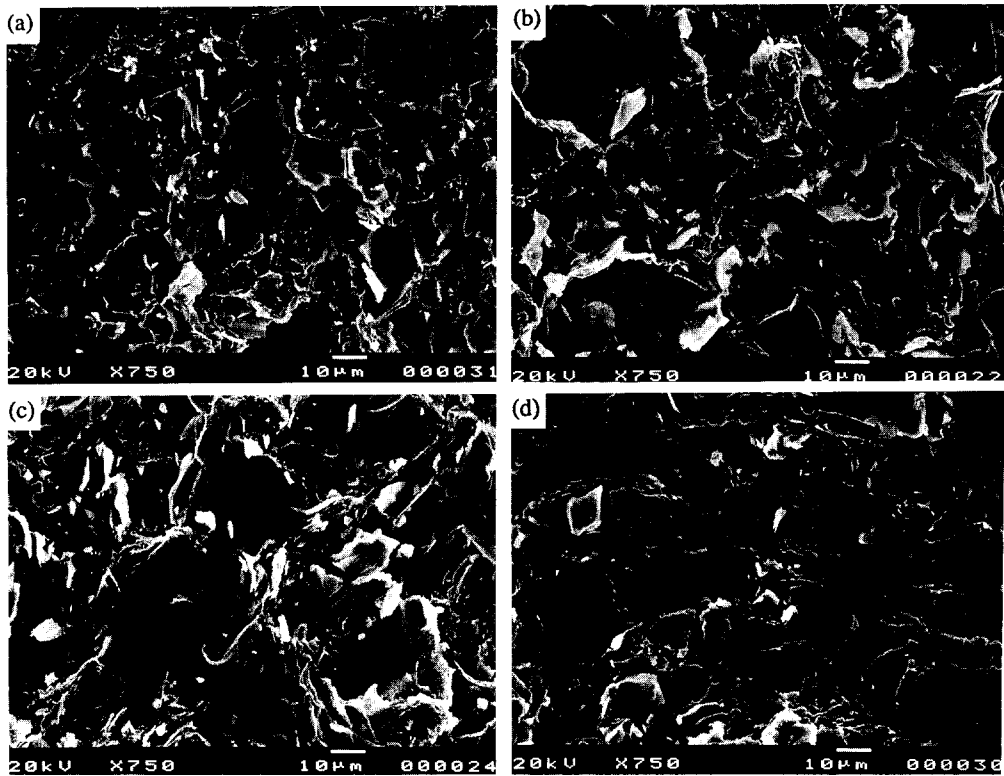


사진 3. 초기충진압력에 따른 초전도테이프의 주사전자현미경사진(테이프화를 위한 가압횟수: 2회)

Fig. 3 SEM images of superconducting tapes with initial packing pressure (pressing times for tape : 2)

(a) 0 kg/cm² (b) 500kg/cm²
(c) 1000kg/cm² (d) 2000kg/cm²

(a) 0 kg/cm² (b) 500kg/cm²
(c) 1000kg/cm² (d) 2000 kg/cm²

※ 본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구지원 사업에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. M.K. Wu et al., "Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phy. Rev. Lett.* 58(1987) 908.
2. H. Maeda et al., "A new high T_c oxide superconductor without a rare earth element", *Jpn. J. Appl. Phys.* 27(1988) L209.

3. Z.Z. Sheng et al., "Bulk superconductivity at 120K in the TI-Ca/ Ba-Cu-O system", *Nature.* 332(1988) 138.
4. F.E. Pinkerton et al., "Superconductivity yttrium-barium-copper-oxide ribbons fabricated from a metal alloy precursor", *Appl. Phys. Lett.* 53, 438(1988).
5. M. Oh et al., "Fabrication and microstructure of composite metal-clad ceramic superconducting wire", *J. Amer. Ceram. Soc.* 72, 2142 (1989).
6. H. Mukai et al., "Properties of Ag/Bi-based superconducting long wire and test coil", *Proc. 3rd Int. Sym. Supercon.(ISS '90, Nov. 6-9, Sendai,*

- Jpn.), 607 (1990).
7. T. Hikata et al., "Ag-sheathed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting wires with critical current density", Jpn. J. Appl. Phys. 28, L82 (1989).
 8. Y. Yamada et al., "Microstructural study of Bi(2223)/Ag tapes with J_c (77K,OT) values of up to $3.3 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ ", Supercond. Sci. Technol. 4, 165 (1991).
 9. R. Flukiger et al., "The influence of carbon impurities on J_c in Ag/Bi(2223) tapes", (presented at the ICMC, June 11-14, 1991, Huntsville, U.S.A.).
 10. J. P. Singh et al., "Effects of silver and silver oxide additions on the mechanical and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors", J. Appl. Phys. 66 (1989) 3154.
 11. Y. Kubo et al., "Preparation of a Ag-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O bulk samples by the floating-zone method", Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L109.
 12. Y. Yamada et al., "Properties of Ag-sheathed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting tapes prepared by the intermediate pressing process", Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L456.
 13. Y. Yamada et al., "Microstructural and transport properties of high J_c Bi(2223)/Ag tapes", presented at HTSC III 22-26 July, Kanazawa (Japan).
 14. Y. Feng et al., "Microstructural analysis of high critical current density Ag-clad Bi-Si-Ca-Cu-O (2 : 2 : 1 : 2) tapes", physica C 192 (1992) 293.
 15. Jeffrey C. et al., "Critical current enhancements in silver-clad $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ wires using a statistical experimental design for heat treatment optimization", Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 51.

著者紹介



최효상

1967년 2월 21일생. 1989년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 현재 전북대 대학원 전기공학과 석사과정. 주 관심분야는 반도체 및 초전도체임.



한태희

1964년 7월 20일생. 1991년 2월 전북대학교 금속공학과 졸업. 1991년~현재 전북대학교 전기공학과 석사과정. 1992년 9월~현재 한국전기연구소 초전도연구실 위촉연구원.



박성진

1964년 10월 11일생. 1990년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1992년 전북대 대학원 전기공학과 석사. 1992년 현재 전북대 대학원 전기공학과 박사과정. 주 관심분야는 반도체 및 초전도체임.



한병성

1951년 12월 22일생. 1975년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 전북대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 프랑스 루이파스퇴르 대학(공박). 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립과학연구소)연구원. 1989년 현재 전북대 공대 전기공학과 부교수.