

Billet 장입 방식을 이용 제조한 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 초전도 선재의 특성

장건익 · 유재근 · 홍계원

한국원자력연구소 초전도 재료응용기술 개발

(1996년 2월 12일 접수)

Characteristics of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Wire Fabricated using the Billet Insertion Method

Gun-Eik Jang, Jae-keun Yoo and Gye-won Hong

Superconductivity Research Dept., Korea Atomic Energy Research Institute

(Received February 12, 1996)

요 약

Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계 고온상 초전도 선재 제조시 초기의 충전 밀도가 최종 특성에 미치는 영향에 관해 고찰하였다. 압연 후 초전도 분말과 은 피복재 간의 균일성을 향상시키기 위해서 은 튜브에 분말을 충전하는 기존의 vibration and ramming 방식 대신, 냉간 정수압을 이용하여 분말의 충전 밀도를 증진시킨, 분말 billet 방식을 사용하였다. 냉간 정수압을 이용한 billet 방식은 은 튜브 내 분말의 충전 밀도와 초전도 core의 단면적 분포를 대략 30% 가량 증가시켰으며, 840°C 200시간 열처리한 두께 130 μm (core 단면: 45 μm), 폭 5.24 mm pressing 단면 시편의 I_c 는 최고 34A, J_c 는 16,700 A/cm²(77K, 0T)로 측정되었다. 3회 압연한 단면 시편의 I_c 는 최고 7.2A, J_c 는 11,000 A/cm²(77K, 0T)로 측정되었다. 또한 X-ray 실험을 통하여 고온상은 은 튜브 내의 core 중심 부분보다는 은 튜브와 초전도 core에 인접한 계면 부분에서 더욱 잘 형성됨이 밝혀졌다.

ABSTRACT

During Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor wire fabrication, the effect of the initial packing density on the final characteristics of superconductor wire was systematically studied. To increase the powder packing density with uniform distribution of superconducting core, a billet insertion method processed by CIP was applied instead of the commonly used vibration and ramming method of powder insertion into silver sheath. Compared with the vibration and ramming method, the billet insertion technique processed by CIP cause the 30% increment of powder packing density as well as the uniform cross sectional area of core distribution. The short specimen with 130 μm (core thickness: 45 μm) and 5.24 mm width, processed at 840°C for 200 hrs, shows maximum 34A for I_c and 16,700 A/cm² for J_c measured at 77K and 0T. Also the sample rolled 3 times shows maximum 7.2A for I_c and 11,000 A/cm² for 77K and 0T. Based on X-ray experimental results, the formation of Bi-2223 and texture were significantly well developed at the interface between the superconducting core and silver sheath as compared with those of the interior area of superconducting core.

Key words: Powder-in-tube, Vibration and ramming, Billet, Powder packing density

1. 서 론

고온 초전도체는 고 자장 하에서도 대 전류를 저항 없이 흘릴 수 있는 통전 특성과 외부 자장의 차폐를 통한 자기부상 특성을 지니고 있다. 선진국을 위시한 여러 나라에서는 베어링, 모터 등의 소규모 응용 분야에서부터 송전선, 에너지 저장장치, 핵융합 발전 등 산업 대용량 장치에 이르기까지 초전도 특성을 이용한 응용연

구가 활발히 진행되고 있다. 최근에는 실용화에 필수적인 통전 전류 증가에 관한 연구가 상당한 진전을 보이고 있어 몇몇 분야에서는 벌써 실용화 초기 단계에 도달하여 수 년내에는 곧 상용화가 가능할 것으로 예상되고 있다.

현재 대 전력 분야에 사용되는 초전도 전력기기의 대부분은 코일 형태로 사용되고 있어 고 자장 하에서도 높은 임계 전류 밀도를 유지하는 장선재의 개발은 절 대적으로 필요하다. 현재까지 장선 제조에 있어 가장

적합한 선재 제조 기법으로는 일반적으로 PIT(Powder-In-Tube) 공정이 널리 알려져 왔다¹⁻³⁾. PIT 공정의 장점으로는 대량 생산과 금속 피복재를 통한 균일한 크기의 선재화가 가능하고, 화학 분위기나 열충격, 기계적 마찰에 대한 저항력이 강한 점 등을 들 수 있다. 하지만 PIT 공정을 이용하여 응용에 필요한 재현성있는 10^4 A/cm² 임계전류밀도 치의 장, 다심선재 제조는 아직까지도 뚜렷히 팔목 할만한 진전을 보이지 못하고 있다.

10^4 A/cm² 급 장선 제조화를 위한 최대의 걸림들은 선재내의 입계나 단면적 분포에 따라 texture가 불균일하고 비등방적이어서 입자 간의 통전 흐름이 쉽게 와해 또는 저해 되는 데에 있다. Larbaestier *et al*은 2 mm 선재 core를 압연 방향에 따라 부분별로 100 μ m씩 나눠 측정된 결과⁴⁾, 은 피복재 부근에서의 임계전류밀도 값이 선재 내부 보다 약 3배 가량 높다고 발표하였으며, 위 결과는 최근 Magneto optical image를 통해 Flux의 흐름을 실제 관측함으로써 구체적으로 뒷받침 하고 있다⁵⁾.

선재에서 높은 임계전류 밀도값을 얻기 위해서는 분말에서 열처리, 가공공정에 이르기까지 공정 상의 많은 변수들이 복합적으로 조정 되어져야 한다. 특히 초기 단계의 초전도 분말의 순도 및 균일성, 분말의 충전 밀도, 분말의 유동성 및 입자 분포는 최종 임계전류 밀도 특성을 좌우하는 결정적인 요소로 알려져 왔다. 고온상(2223 상)을 이용한 다심이나 단심의 장선재 제조는 사용된 분말의 순도와 균일성에 따라 전류 통전에 결정적인 역할을 하고 있다. 고온상 형성에 관한 뚜렷한 Mechanism은 현재 정확히 규명되지 않고 있다. 단지 minor 상들인 Ca₂PbO₄, CaCuO₂, (SrCa)₂CuO₆, CuO상 등이, 선재의 고온상 형성 온도인 840°C 부근에서 액상을 형성한 후 저온상(2212)과 적절히 반응함으로써 발달되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 77K, 0 Tesla에서 재현성있는 10^4 A/cm²의 임계전류밀도 치의 고온 초전도 선재를 개발하기 위하여 1) 은 피복재와 내부 Bi계 분말과의 반응을 통해 고온상 형성 기구를 좀 더 실험적으로 재 정립하고, 2) 또한 초전도 core의 밀도, core의 단면적 분포를 전기적 성질과 연계하여 구체적으로 고찰하고 3) 이를 통하여 안정적 특성을 보이는 초전도 선재의 제조 공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

Powder-in-Tube 공정에 사용된 원료 분말은 최종 고

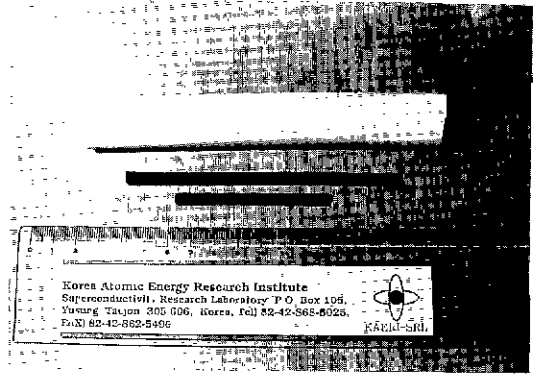


Fig. 1. A billet fabricated by using CIP process.

온상(2223) 형성의 중간 전구체로 작용하는, Pb 치환된 저온상(2212)(Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca₁Cu₂O₈)와 액상 매개체인 Ca-CuO₂(미, Seattle Specialty Ceramics Inc. 제품)의 혼합 분말이었다. 고온상(2223) 형성에 적합한 최적의 조성을 위해 먼저 각 원료 분말을 1 : 1 몰 비율로 칭량하였다. 적량된 분말은 지르코니아 Ball에 의해 Isopropyl alcohol과 적절히 섞어 24시간 습식 혼합되었다.

이 후의 시편 제작은 PIT 공정의 분말 충전 방법에 따라 두 가지 방식으로 제조되었다. 첫번째 방식에서는, 건조된 혼합 분말을 1차적으로 실리콘으로 자체 제작된 길이 160 mm, 외경 23.0 mm(내경 : 6.42 mm) 튜브형 몰드에 투입한 후 냉간 정수압(CIP) 방식으로 성형하였다. 냉간 정수압 성형 방식(CIP)을 통해 성형된 혼합 분말의 billet 크기는 길이가 대략 140 mm, 직경 4.2 mm 정도로 본 실험 목적 상 크기를 임의 조정 하였다(Fig. 1). PIT 공정의 첫 단계로 성형한 billet은 길이 150 mm, 외경 6.35 mm(내경 : 4.35 mm), 은 튜브에 재 장입, 냉간정수압(CIP)으로 재 성형하였다. 이는 billet과 은 튜브 규격 차에 의한 잔여 공간을 축소시켜 분말과 은 튜브의 계면에서 균일한 core 형상을 유지 시키기 위한 방안이었다. CIP후 측정된 혼합 분말의 튜브내 충전 밀도는 이론 밀도의 약 55~60%였다.

두번째 방식은 일반적인 방식으로, 선재 단면적 당 초전도 밀도를 비교하기 위하여 혼합 분말을 동일한 크기의 은 튜브내에 vibration과 ramming 방식으로 충전 하였다. 측정된 혼합 분말의 튜브내 충전 밀도는 이론 밀도의 약 30%였다. 이 후의 공정은 일반적인 선재 제조 방식과 동일한 swaging, 인발, 압연가공 그리고 열처리 공정으로 진행하였다. 인발은 은 튜브와 초전도 core의 불균일한 계면(sausaging effect)을 방지하고자 대략 10% 내의 감소 범위에서 인발하였으며 은 튜브의 가공경화를

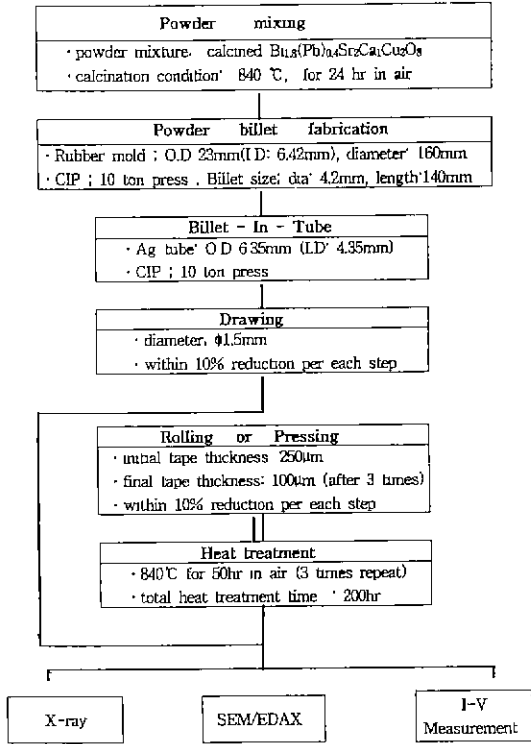


Fig. 2. A schematic diagram of powder-in-tube process.

피하기 위하여 간혹 450°C에서 10분간 열처리하였다. 인발 후 최종 선재의 직경은 1.5~1.3 mm였다. 압연은 인발시와 동일하게 감소율을 대략 두께 10% 범위 내에서 최종 0.2 mm 두께까지 압연하였다. 이 후 0.2 mm 두께 선재는 대기 중 840°C, 50시간의 열처리 공정을 거친 다음, 다시 압연 또는 pressing 공정으로 되풀이 되었다. 이와 같은 공정은 시편의 최종 두께가 0.1 mm가 될 때까지 대략 3회에 걸쳐 반복 실시하였다. Fig. 2는 PIT의 개괄적인 공정을 나타내는 도표이다.

특성 분석으로는 상 분석, texture 정도(c-axis orientation), 고온상(2223상)의 함량을 분석, 비교하기 위하여 X-ray 장치를 사용하였으며, 미세구조를 위해 SEM, 광학 현미경이 사용되었다.

전기적 특성은 표준 사단자 법(4 probe method)에 의거, 1 µV/cm(77K, 0T) 기준 하에서 수행하였으며 초전도 core의 단면적 산출은 Image Analyser를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 24시간 혼합된 two powder(Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca₁Cu₂O_x)

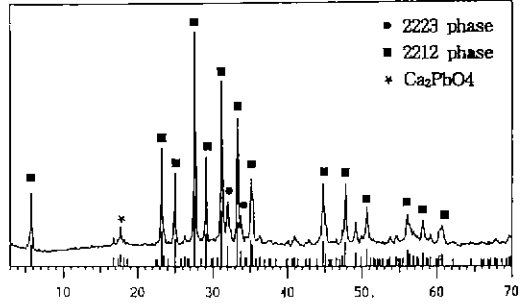


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of two-powder calcined at 840°C for 100 hrs in air atmosphere.

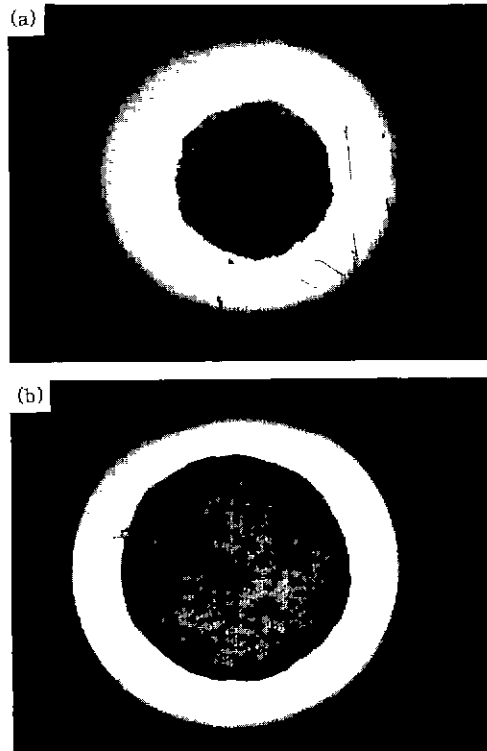


Fig. 4. Cross sectional view of 1.5 mm diameter wire, fabricated by using different processing methods.

(a) vibration and ramming method, (b) billet insertion method by CIP.

O₈와 CaCuO₂)를 공기 중에서 840°C, 100시간 열처리한 X-ray 분석 결과이다. X-ray 분석 결과 two powder의 혼합 분말은 저온상인 2212상으로 주로 구성되어 있으며 부수적으로 2201, Ca₂PbO₄, CaCuO₂, (SrCa)₂CuO₃, CaO, CuO 등의 이차상들이 약간씩 잔류하고 있음을 보여주고 있다. 이는 840°C, 100시간의 조건에서 아직 고온상 형

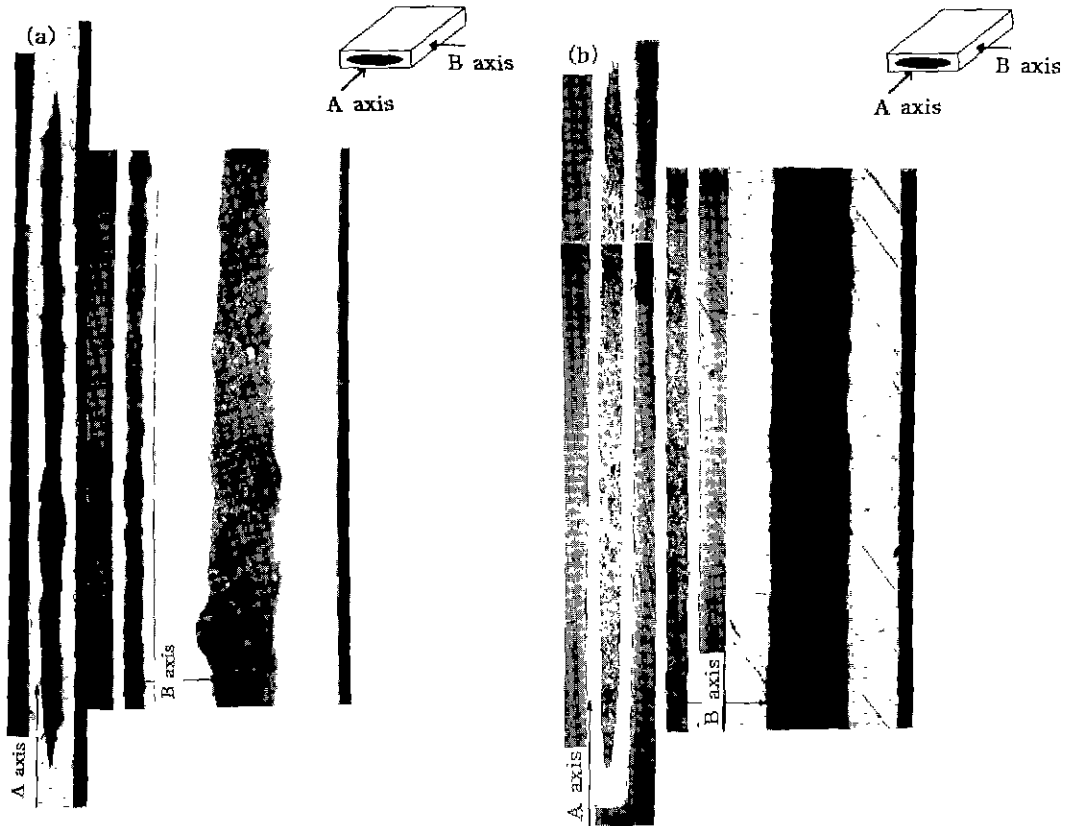


Fig. 5. Transverse and longitudinal cross sections of 0.15 mm thickness rolled tapes with different processing methods.

(a) vibration and ramming method, (b) billet insertion method by CIP

성이 충분치 못함을 나타내고 있다. Fig. 4는 인발 후, 분말의 초기 충전밀도 값 변화에 따른 1.5 mm 선재의 단면 사진들이다. billet를 이용한 초전도 core의 단면적은 분말 형태도 은 튜브에 장입한 core의 단면 사진에 비해, 충전 밀도에서 상당한 차이가 있음을 보여주고 있다. 또한 billet를 이용한 선재의 단면적은 은과 초전도 core의 계면 부위에서 불균일한 sausing effect가 없는 거의 완벽하고 균일한 분포를 보여 주고 있다(Fig. 5). 일반적으로 은 튜브 분말 충전 시 진동과 tapping에 의한 충전 밀도는 대략 30% 정도인데 반해 냉간 정수압(CIP)의 분말 billet에 의한 충전 밀도는 55~60%였다.

Fig. 6은 pressing 후 은 표면을 제거한 초전도 core의 SEM 사진이다. pressing 후, 시편의 전반적인 미세구조는 판상의 입자(grain)들이 pressing면에 수직(c축) 방향으로 잘 배열되어 있음을 보여주고 있다. 이는 초전도 입자들이 ab 축 방향으로 은 테이프와 평행하게

배열되어 있음을 보여주고 있다. 특히 은과의 계면 부분에서 texturing이 초전도 core의 중심부 보다 훨씬 더 발전됨은 물론 입자의 분포도 상당히 치밀함을 보여주고 있다(Fig. 6(b)). 하지만 계면에서 중앙으로 멀어질 수록 입자의 배열과 치밀함이 단계적으로 줄어들어 가는 사실을 보여주고 있다(Fig. 6(c)). Fig. 7은 입자의 배향성 연구를 위해 은 피복재를 제거 후, pressing 시편 부위에 따른 X-ray 결과이다. 사용된 pressing 시편은 공기 중에서 840°C, 총 200시간 동안 열처리 되었다. Fig. 7(a)는 은 피복재 제거 후, 은 피복재 계면 부분에 가까운 X-ray 결과이며 Fig. 7(b)는 초전도 중심 core에 가까운 부분의 X-ray 결과이다. X-ray 분석 결과 고온상(2223) 상은 은과 초전도 core의 내부면 보다는 주로 계면에서 더욱 더 발달 된다는 사실을 알 수 있었다. 이것은 확률적으로 초전도가 입자의 배열이 불규칙한 초전도 core의 내부면 보다는 texture를 통해 초전도의 연속성이 잘 유지된

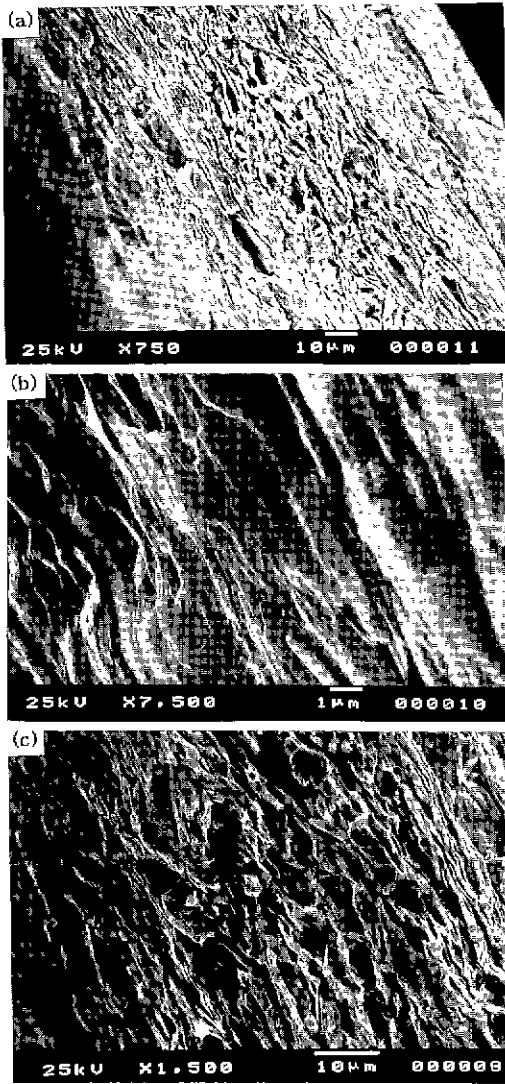


Fig. 6. SEM micrographs of superconducting core taken out the silver sheath after pressing.
 (a) overall superconducting core
 (b) interface between superconducting core and silver sheath
 (c) a center of superconducting core

계면에서 더욱 잘 흐른다는 것을 보여주고 있다.

Table 1은 4개 선재 시편의 X-ray 결과를 근거로, texturing 정도와 저온상에 대한 고온상의 상대적 함량을 계산한 도표이다. texturing(c-axis orientation) 계산은 고온상의 (1 1 14) 또는 (1 1 16) 면에 대한 (0 0 14) 면의 상대적 피크 강도로 표현할 수 있다. 또한 고온상(2223 상)의 저온상(2212 상)에 대한 상대적 함량은 저

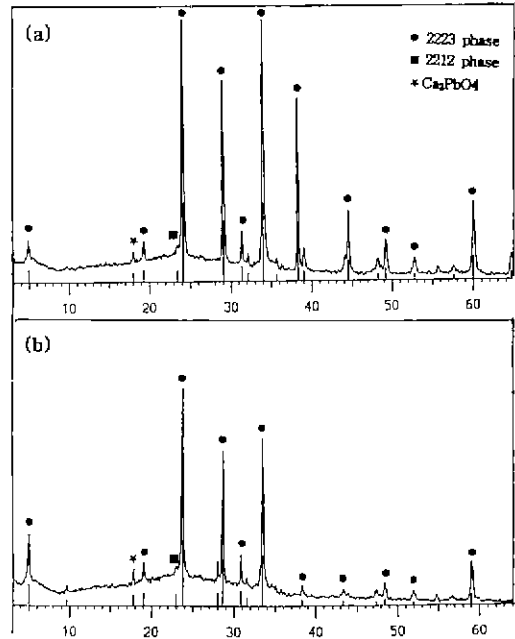


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of pressed wire after heat treatment at 840°C, for 200 hrs.
 (a) a part taken at the close to the silver sheath
 (b) a part taken at the center of superconducting core

온상(0 0 8) 면이나 (0 0 12) 면에 대한 고온상 (0 0 14) 면의 상대 피크 강도로 정의될 수 있다.

위의 결과들(Figs. 6, 7과 Table 1)을 전체적으로 종합 분석해 볼 때 texturing이 계면 부분에서 더욱 발전된 원인은 은과 고온상(2223)의 계면 부분에서 공융(eutectic) 반응을 통한 용융점이 낮아지고 상대적으로 확산 kinetics가 증진되어, 결국 texture 및 고온상 형성이 훨씬 용이하게 진전 되었다고 사려된다. 이와 같은 결론은 은 피복체를 제거한 후의 은 피복체에 가까운 부분과 멀리 떨어진 입자의 배향성에 관한 X-ray 결과(Fig. 7과 Table 1)를 상호 관련하여 비교해 봄으로서, 구체적으로 이를 뒷받침할 수 있다 즉 은 피복체에 가까운 부분의 X-ray 결과는 core 중심부에 비해 (0 0 1) 방향의 배향성을 현저히 보여주고 있으며 고온상이 훨씬 더 발달되어 있음을 보여주고 있다.

Fig. 8은 Fig. 7과 동일한 4개의 pressing 시편을 측정된 I-V 특성 도표이다. Table 2는 Fig. 8의 자료를 토대로 정리한 각 시편의 Ic와 Jc 측정 결과이다. 두께 130 μm (core 단면: 45 μm), 폭 5.24 mm pressing 단면 시편의

Table 1. Variation of Degree of Texturing and Relative Content of 2223 Phase.

Sample		Relative amount of (2223) Phase	Degree of Texture	
			I(0010) _H / [I(0010) _H + I(008) _L]	I(0014) _H / I(1114) _H
Sample 1	Ag	90.0	8.0	13.2
	S.C	84.0	6.3	11.1
Sample 2	Ag	84.3	6.3	11.5
	S.C	81.8	6.0	9.2
Sample 3	Ag	87.7	6.5	11.8
	S.C	84.3	7.1	10.3
Sample 4	Ag	90.0	7.2	12.2
	S.C	83.5	5.8	8.7

*H: (2223) phase
 L: (2212) phase
 I: diffraction intensity
 Ag: A part of Ag tape at the interface between Ag tape and superconducting core
 S.C: A part of superconducting core at the interface between Ag tape and superconducting core

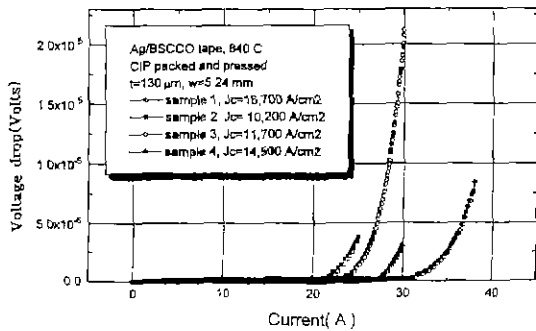


Fig. 8. I-V characteristics of 4 different pressed specimen annealed at 840°C for 200 hrs in air atmosphere.

Ic는 최고 34A, Jc는 16,700 A/cm²(77K, 0T)로 측정되었다.

Fig. 9는 압연 시편의 압연 횟수에 따른 Ic 특성 변화를 보여주는 도표이다. 3회 압연한 단면 시편의 Ic는 최고 7.2A, Jc는 11,000 A/cm²(77K, 0T)로 측정되었다. Table 3은 압연 횟수에 따른 초전도 Core 두께, 열처리 시간, Ic와 Jc 변화를 나타내는 도표이다. 압연 횟수에 따른

Table 2. The Characteristics of Rolled Specimen in Terms of Rolling Times.

Rolling Time	Core Thickness (μm)	Total heat treatment time (h)	Ic (A)	Jc (Amp/cm ²)
1	88	100	3.4	5,800
2	45	150	6.3	8,300
3	29	200	7.2	11,000

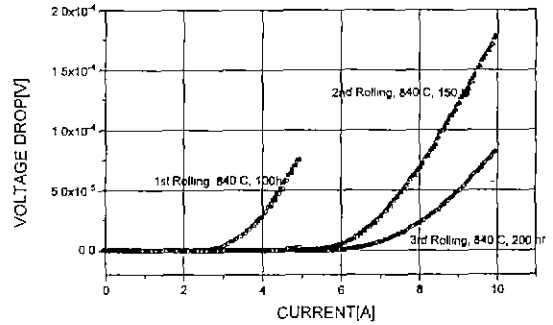


Fig. 9. Ic characteristics of rolled specimen in terms of rolling times.

core 단면적 감소는 Ic 특성의 조직적인 증가를 가져옴을 보여 주고 있다.

Ic와 Jc의 특성 증가는 층진 밀도의 향상과 단면적(fill factor)의 증가와 밀접한 연관을 맺고 있다. Jc의 의존성은 중간 기계적 공정인 압연, pressing 그리고 소결 단계에 의한 두께 감소와 직결된다고 할 수 있다. 보다 높은 값의 Jc를 확보하기 위해서는 기하학적으로 선재가 단면적에 대비한 보다 큰 원주 형태, 나아가 초전도 core와 은 피복재 계면 부분에서의 표면적 증가 및 균일성 유지가, 계면부분에서 고온상 및 texture 유도를 위해서 상당히 바람직하다고 사려된다. 이는 곧 현실적인 실용화 감각에서의 임계전류(Ic)나 공학 임계전류밀도(Je), 즉 단면적당 초전도 core의 비율과 직결되어 무척 중요한 요소로 결정되고 있다. 또한 core의 단면적(fill factor)의 감소는 특히 장선 제조 시 내부 core의 불균일과 단락화에 결정적인 요소로 작용 될 수 있다. 이러한 측면에서 본 연구기관에서 사용한 CIP billet 방식은 선재내 초전도 단면적을 증대시키고 균일성을 높일 수 있어 차후 높은 전기적 물성의 다심 선재 개발에 효율적으로 응용될 수 있을 것으로 사려된다.

4. 결 론

a) 은 튜브에 분말대신 냉간 정수압(CIP) 방식에 의한 billet 장입은 약 30% 정도의 초전도 분말의 충전 밀도 향상과 core의 단면적(fill factor) 증가를 가져왔다.

b) X-ray 분석 결과 Bi-2223상과 texture 형성은 은과 초전도 core의 내부면 보다는 주로 계면에서 더욱 더 발달 된다는 사실을 알 수 있었다. 이것은 확률적으로 초전도가 입자의 배열이 불규칙한 초전도 core의 내부면 보다는 texture를 통해 초전도의 연속성이 잘 유지된 계면에서 더욱 잘 흐른다는 것을 보여주고 있다.

c) 공기 중에서 840°C, 200시간 열처리한 두께 130 μm (core 단면 : 45 μm), 폭 5.24 mm pressing 단면 시편의 I_c 는 최고 34A, J_c 는 16,700 A/cm²(77K, 0T)로 측정되었다.

d) 압연 횟수에 따른 core 단면적 감소는 I_c 특성의 조직적인 증가를 가져왔으며 3회 압연한 단면 시편의 I_c 는 최고 7.2A, J_c 는 11,000 A/cm²(77K, 0T)로 측정되었다.

REFERENCES

1. K. Shibutani, H.J. Wiesmann, R.L. Sabatani, and M. Suenaga, "Comparative study of I_c -H characteristics for silver-sheathed superconducting Bi (2:2:1:2) and Bi (2:2:2:3) tapes," *Appl Phys. Lett.* **64**(7), 924-926 (1995).
2. C.L. Briant, E.L. Hall, K.W. Lay, and J.E. Tkaczyk, "Microstructural evolution of the BSCCO-2223 during powder-in-tube processing," *J Mater. Res.*, **9**(11), 2789-2808 (1994).
3. T. Sasaoka, K. Nomura, J. Sato, and S. Kuma, "Characteristics of Ag-Au alloy sheathed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting tapes for current leads," *Appl. Phys. Lett.* **64**(10), 1304-1305 (1994).
4. G.C. Han, H.M. Han, Z.H. Wang, S.X. Wang, X.N. Liu, F.T. Wang, and J.L. Chen, "Magnetoresistivity below T_c in silver-clad Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O₇ tape," *J Appl Phys* **77**(6), 345-340 (1995).
5. J.P. Singh, J. Joo, N. Vasanthamohan, and R.B. Poeppel, "Role of Ag addition in the microstructural development, strain tolerance, and critical current density of Ag-sheathed BSCCO superconducting tapes," *J. Mater. Res.*, **8**(10), 2458-2464 (1993).
6. D.C. Larbalestier, X.Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, J. Parrell, and A. Pashitaki, "Visualizing current flow in high- T_c superconductors," *JOM*, 20-22 (1994).
7. U. Welp, D.O. Gunter, G.W. Crabtree, J.S. Luo, V.A. Maroni, W.L. Carter, V.K. Vlasko-Vlasov and V.I. Nikitenko, "Magneto-optical imaging of flux patterns in multifilamentary (BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₇ composite conductors," *Appl Phys. Lett.* **66**(10), 1270-1272 (1995).
8. A.E. Pashitski, A. Poolyanskii, A. Gurevich, J.A. Parrell, and D.C. Larbalestier, "Magnetic granularity, percolation and preferential current flow in a silver-sheathed Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O_{7-x} tape," *Physica C* **246**, 133-144 (1995).