

BSCCO(2223) 다심 초전도 선재의 접합공정 연구

A Study on Joining Method of BSCCO(2223) Multifilamentary Tape

김정호*, 김규태*, 주진호*, 나완수**
(Jung Ho Kim*, Kyu Tae Kim*, Jinho Joo*, Wansoo Nah**)

Abstract

We evaluated the electrical properties of 37 multifilamentary jointed tapes processed by superconducting joint. In the superconducting joining method, a lap-joint was used. Tapes were selectively etched, and exposed superconducting cores of the two tapes were brought into contact with each other and then only the jointed region was uniaxially pressed in the range of 1,000 to 2,500 MPa. The critical current ratio(CCR) and n-value of the jointed tape were evaluated as a function of uniaxial pressure and number of step in the contacting region. It was observed that the CCR was dependent on the number of step, but almost independent of uniaxial pressure. The highest critical current ratio and n-value were obtained to be 58% and 26%, respectively, for the jointed tape to the tape itself.

Key Words : critical current ratio(CCR), lap-joint, n-value, superconducting joint

1. 서 론

Bi 계 초전도 선재가 발견된 이후 높은 임계온도 (T_c)와 임계전류밀도(J_c)를 갖는 선재에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다. 최근 미국 ASC사에서 개발된 BSCCO(2223) 초전도 선재는 길이가 수백 m, 임계전류값이 77 K에서 약 100 A 정도로 큰 발전을 보였으며, 기계적 특성도 우수한 것으로 보고되고 있다. 이 정도의 특성을 갖고 있는 초전도선재의 경우 MRI(자기공명 단층촬영장치)용 마그네트, 송전케이블, 변압기 등 실제 산업체에서 전력기기에 응용될 수 있을 것으로 전망되고 있다.

일반적으로 MRI 용 마그네트는 영구전류모드(PC-모드)상태에서 작동하는데, 이때 초전도 접합이 핵심기술로 요구되고 있으며 마그네트와 영구전류스치간의 연결에 필요하다. 영구전류모드 운행 특성상 마그네트와 영구전류스위치와의 접합저항은 10^{-11} Ω 이하를 가져야 하며, 이를 시스템에 적용하면 0.005 ppm/h 이하의 전류감소율을 갖는 장점이 있다 [1]. 그러나 임계전류값 이상의 영구전류모드 상태에서는 flux-flow 저항으로 인하여 빠른 전류 감소율을 보이는 단점도 가지고 있다[2, 3].

BSCCO(2223) 초전도 선재의 접합공정에 대한 연구는 아직 미비하며 주로 여러 그룹에서 단심선재에만 국한되어 연구되었다. 초전도 선재를 이용한 전력기기에 실제 적용시에는 다심선재간의 접합과 infra-red ramp[4] 등을 이용한 부분열처리 공정에 대한 연구가 필요하다. 특히, 다심선재 접합의 경우 단심선재의 접합과 달리 필라멘트간의 연결이 어려워 필라멘트간의 연결을 향상시키는 접합방법을 연구하여야 하며 높은 임계전류특성, 저항전이지수(n 값), 그리고 우수한 접합저항을 갖는 공정방법이 연

* : 성균관대학교 신소재공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
Fax : 031-290-7371
E-mail : jinho@skku.ac.kr

** : 성균관대학교 전기전자컴퓨터공학부
2001년 3월 20일 접수, 2001년 4월 4일 1차심사완료
2001년 4월 23일 2차심사완료

구되어야 한다.

그러므로 본 연구에서는 37심 다심선재를 lap-joint 방법으로 접합선재를 제조하여 단일축 압력변수와 접촉부 형상에 따른 통전율과 n 값 변화에 대해 연구하였으며, 접합부의 특성과 공정변수 및 미세조직과의 연관성에 대하여 평가하였다. 그리고 이러한 공정변수들을 적절히 조절하여 전기적 특성이 우수한 다심 초전도 선재의 접합공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

전체조성이 $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.2}Cu_3O_x(2223)$ 인 초전도 분말을 은튜브에 삽입한 후 시편을 인발하였다. 인발이 끝난 시편은 다시 최종 육각 인발 후 37개로 절단하여 대구경의 은튜브에 삽입 후 재인발하였다. 재인발한 선재는 압연과정을 거쳐 두께와 폭이 각각 $250\ \mu m$, $4.4\ mm$ 인 선재로 제조되었다. 소결은 $840^\circ C$, 대기분위기에서 150~250 시간 열처리하여 초전도 선재를 제조하였다.

초전도 접합은 lap-joint 방법을 택하여, 접합부 ($10.0 \times 4.2\ mm^2$)만을 부식액으로 제거한 후 다시 기계적 방법과 화학적 방법($NH_3/H_2O_2/H_2O=12.5/12.5/1$)으로 접합면원도우를 스텝형태로 만들어 접합부를 제조하였다. 접합부는 필라멘트간의 연결을 최적화하기 위해서 스텝의 수를 다양하게 제조하였으며, 접합부에 단일축압력을 1,000~2,500 MPa 범위로 가하여 접합선재를 제조하였다. 접합선재는 $840^\circ C$, 대기분위기에서 50 시간 재소결처리를 하였다. 접합공정의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

임계전류값은 77 K, 0 T, $1\ \mu V/cm$ 를 기준으로 하여 4-단자법(four-probe method)법으로 측정하였다. 저항전이지수(n 값)는 $V=kI^n$ 으로부터 $1\ \mu V/cm \leq E \leq 5\ \mu V/cm$ 의 전계범위에서 측정하였으며 초전도선재의 미세조직은 광학현미경(optical microscope)과 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였다. 2223 상의 분율은 XRD를 통해 분석하였으며 다음 식에 의해 계산하였다.

Volume fraction of 2223

$$\frac{I_{2223(0014)}}{I_{2212(0012)} + I_{2223(0014)}} \quad (1)$$

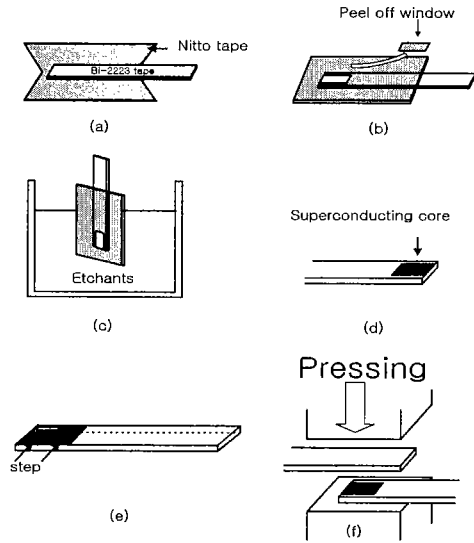


그림 1. Bi-2223 초전도 선재의 접합공정 개략도.

Fig. 1. A schematic of the process for joining Bi-2223 tape.

이 식에서 $I_{2212(0012)}$ 은 2212상의 (0012)면에 대한 X-선 회절강도, $I_{2223(0014)}$ 은 2223상의 (0014)면에 대한 X-선 회절강도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 $840^\circ C$, 대기분위기에서 150 시간 열처리 한 37심 비접합선재의 V-I 곡선을 나타내었다. V-I

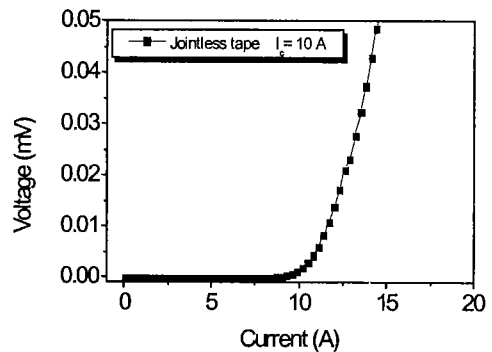


그림 2. 비접합선재의 V-I 곡선.

Fig. 2. V-I curve of jointless tape.

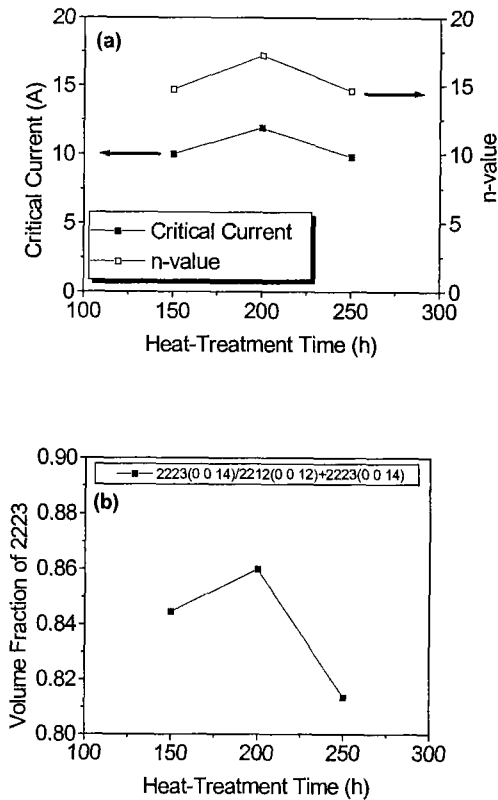


그림 3. 열처리 시간에 따른 (a) 임계전류값 및 n 값과 (b) 2223 상 분율.
 Fig. 3. (a) Critical current and n-value and (b) volume fraction of 2223 phase as a function of heat treatment time.

곡선으로부터 임계전류값(I_c)을 구하였으며 5개의 시편으로부터 산출한 I_c 는 10.0 ± 1.38 A로 측정되었으며 은비(Ag/SC)는 2.2로 계산되었다. 그림 3은 비접합선재의 최적열처리 조건을 파악하기 위해서 열처

리시간을 변화시켜 선재의 임계전류값, n 값, 2223 상 분율을 측정하여 나타내었다. 그림 3(a)에서와 같이 열처리시간이 총 150 시간일 때 임계전류값은 10.0 A, 열처리시간이 200 시간일 때는 선재의 임계전류값은 11.9 A로 향상되었으며, 열처리시간이 250 시간일 때 임계전류값이 9.8 A로 다시 감소되었다. n 값 또한 각각 14.7, 17.2, 14.6으로 계산되었다. 그림 3(b)의 2223 상분율은 식 (1)을 통해 계산하였다. 150 시간까지 소결한 선재의 경우 2223 상분율은 0.84, 200 시간일 때는 0.86으로 미세하게 증가하였으며, 250 시간일 때는 0.81로 감소되었다. 이 결과는 열처리시간에 따른 임계전류값과 n 값의 경향과 유사하였으며 임계전류 값, n 값 그리고 2223상 분율을 측정된 결과 초전도 접합선재의 최적열처리 조건은 총 200 시간임을 알 수 있었다. 이는 150시간 열처리한 선재를 접합 후 50 시간 재열처리를 하였을 때 가장 우수한 임계특성을 가질 것으로 사료된다.

그림 4는 접합면의 원도우가 2 스텝으로 제조되어진 선재의 횡측단면 사진을 나타내었다. 접합선재는 접합면에 2,000 MPa의 단일축압력을 가한 후 열처리를 하였다. 그림에서 보듯이 전체적으로 균일한 형상을 가짐을 알 수 있었으며 스텝형상으로 인한 접합부 중심에서 필라멘트간의 접합이 넓은 부분에서 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 초전도심간의 접합 외에도 초전도심을 분리하는 은 피복재료(Ag sheath)간의 접합도 잘 이루어진 것을 알 수 있다. 그러나 천이부분(transition area)에서 선재 끝부분의 은(Ag)이 불균일하게 변형됨으로써 국부적으로 내부로 침투하여 필라멘트간의 연결을 방해하는 현상이 관찰되었다.

그림 5는 각각 1, 2, 3 스텝을 갖는 접합선재와 비접합선재의 V-I 곡선을 나타내었다. 그림에서 보듯이 스텝의 수가 증가할수록 임계전류 값이 향상되는 것을 관찰할 수 있었으며 n 값은 비접합선재에 비해 현저히 낮음을 알 수 있었다. 초전도 필라멘트간의 연결이 우수할수록 접합선재의 전기적특성이 향상될

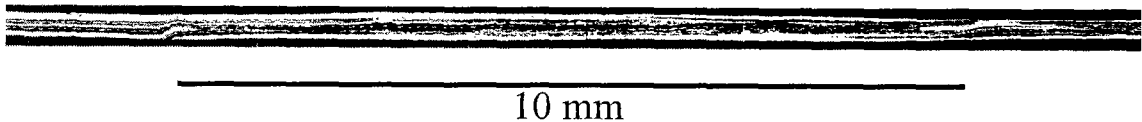


그림 4. 2 스텝으로 제조되어진 다심접합선재의 횡측단면사진.
 Fig. 4. Optical microscope of a longitudinal cross section for lap-jointed tape made from 2 step.

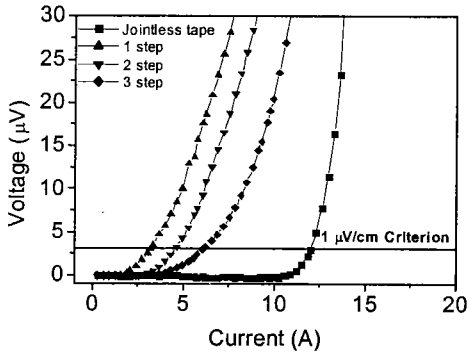


그림 5. 1, 2, 3 스텝의 접합선재와 비접합선재의 V-I 곡선.

Fig. 5. V-I curves for 1, 2, 3 step jointed tape and jointless tape.

것으로 사료되며, 공정변수 중에서 원도우의 스텝수와 가압정도를 달리하여 접합선재의 특성변화를 연구하였다.

그림 6은 접합선재의 원도우를 1~3 개의 다양한 스텝형태로 제조하여 압력범위를 1,000~2,500 MPa 범위에서 가압한 후 비접합선재에 대한 접합선재의 임계전류의 비 즉, 통전율(Critical Current Ratio, CCR)을 측정된 그림이다. 그림에서 보듯이 같은 원도우형태를 갖고 있는 경우에는 압력이 1,000 MPa에서 2,500 MPa로 증가할수록 통전율의 변화가 거의 없었으며, 대조적으로 스텝의 수가 증가할수록 임계전

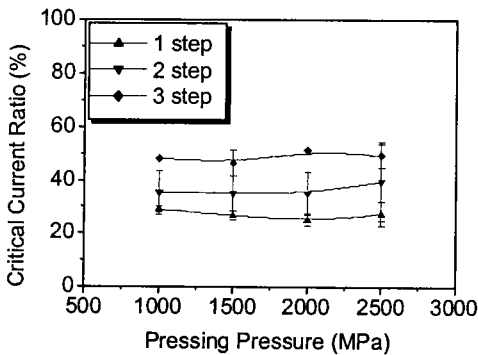


그림 6. 가압압력과 스텝의 수에 따른 임계전류의 비.

Fig. 6. Ratio of I_c vs. number of step and uniaxial pressure.

류값이 향상됨을 알 수 있다. 즉, 통전율의 경우 1 스텝의 시편에서 압력범위에 따라 24.8~29.0%, 2 스텝의 시편에서 35.0~39.5%, 3 스텝의 시편에서 46.4~51.1%로 측정되어 압력크기에 따른 통전율의 변화는 모든 시편에서 약 5% 이내로 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 그러나 스텝의 수가 많아짐에 따라 통전율은 거의 선형적으로 증가하여 3 스텝의 시편에서는 1 스텝보다 약 2 배정도 향상되었다. 이는 스텝의 수가 증가할수록 필라멘트간의 연결이 될 확률이 높아지기 때문으로 사료된다. 이 결과는 임계압력값을 갖는 단심선재의 접합결과와는 다르게 나타난것으로써, 단심선재와 다심선재간의 초전도 심(core)의 형태차이에 기인한 것으로 사료된다. 또한, 다심선재에서의 통전율이 단심선재(50~90%)에서 보다 더 낮게 나타난 것은 상대적으로 작은 단면적을 갖는 다수의 필라멘트를 정확하게 연결(match) 시키기가 곤란하기 때문으로 사료된다.

그림 7은 접합선재의 n 값을 나타낸 그림이다. 같은 압력범위에서 1 스텝의 경우 n 값은 2.5~2.8, 2 스텝의 경우는 2.8~3.4, 3 스텝의 경우는 2.9~3.6 범위를 갖고 있었다. 접합선재의 경우 n 값은 압력크기에 따라 다소 불규칙하게 변화였으며, 또한 스텝의 수가 증가할수록 거의 비슷하거나 미세하게 증가한 것으로 나타났다. 전반적으로 공정변수에 따라 n 값의 표준편차가 크게 나타났으며, 이는 같은 조건을 갖는 시편에서 접합부의 미세조직이 서로 균일하지 않기 때문으로 사료된다. 측정된 n 값들은 비접합선재의 n 값(14.7)에 비해 현저히 낮음을 알 수 있었다. 이는 접합계면의 형상이 불균일하고 개개의 필라멘트간의 연결이 불완전함으로써 큰 저항성분이

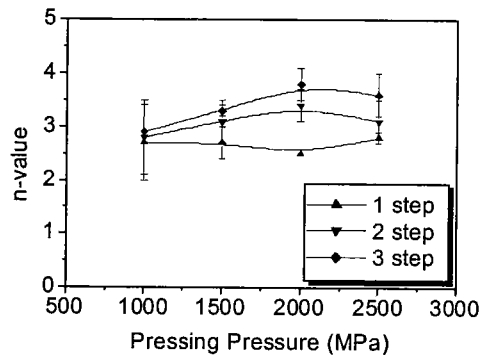


그림 7. 가압압력과 스텝의 수에 따른 n 값의 비.

Fig. 7. Dependence of n-value on the number of step and uniaxial pressure.

발생하여 현저히 낮은 n 값을 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 n 값은 초전도체의 미세균열, sausaging 효과, grain 간의 연결성 약화 등으로 인하여 감소한다[5].

그림 2, 5, 6에서 관찰된 데이터로부터 접합된 초전도 선재의 경우 접합되지 않는 선재에 비해 임계특성의 감소가 발생되는 것을 알 수 있었다. 이러한 감소가 일어나는 구간은 단심접합에서의 Kim[6-8]과 Tkaczyk[9]의 연구에 의하면 천이부분으로써, 이 지역에서 저하되어 전체시편의 임계특성을 감소시키는 것을 알 수 있다. 그림 8은 접합선재의 천이부분을 관찰한 SEM 사진이다. 그림에서 좌측부분은 비접합부분(unjoined area), 우측부분은 접합부분(joined area), 중심부분은 천이부분(transition area)이며, 천이 지역에서는 필라멘트들이 bonding(연결)과 debonding(분리)된 부분이 관찰되었다. 필라멘트간의 연결이 좋지 못해 debonding된 부분은 임계전류값의 감소를 야기시킨다. 전류송전의 경우는 debonding 부분에서 전류가 전이(by-pass)하여 초전류 흐름에 있어 큰 영향을 미치지 않을 수 있으나 영구전류모드 환경에서는 저항성분으로 작용하여 임계전류값이 현저히 감소할것으로 사료된다. 따라서 단심접합선재의 경우도 단심접합선재와 같이 천이지역에서 필라멘트간의 연결이 중요하며 기하학적으로 균일한 형상으로 제어해야 한다.

그림 9는 접합선재의 접합부분과 스텝부분(step area)을 관찰한 사진이다. 그림에서보면 접합부분의 경우 접합부 중심에서 넓은 필라멘트간의 접합형태를 관찰할 수 있었다. 이는 접합면적이 증가하여 임



그림 8. 접합선재의 천이부분에서의 SEM 사진.
 Fig. 8. Scanning electron microscope of transition area in jointed tape.

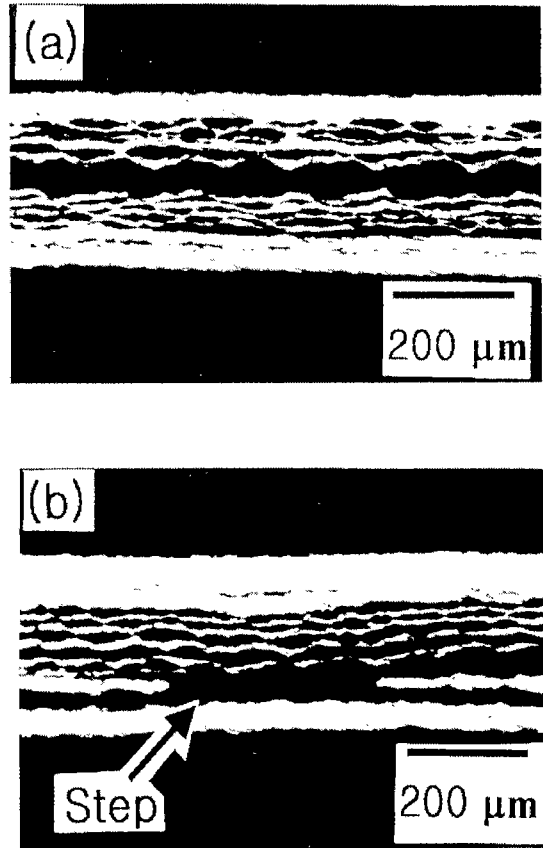


그림 9. 2 스텝으로 제조되어진 접합선재에서의 (a) 접합부분과 (b) 스텝부분을 보여주는 광학 사진.

Fig. 9. Optical micrograph of longitudinal cross section of (a) joined area and (b) step area for jointed tape made from 2 step.

계전류값 향상에 기여할 수 있을것으로 사료된다. 그러나 접합부 필라멘트에서 sausaging 효과가 많이 발생되어 비접합선재의 계면보다 상대적으로 불균일하게 관찰되었으며 이러한 결과는 n 값을 감소시키는 인자로 판단된다[10]. 스텝부분에서는 기계적 가공으로 은 피복재료가 떨어진 부위를 관찰할 수 있었다. 접합면에서의 불균일한 계면과 은(Ag)의 불균일한 현상은 임계전류값의 감소와 응력집중점으로 작용하여 기계적 특성을 저하시킬 것으로 사료된다.

그림 10은 접합길이에 따른 임계전류 값의 변화를 나타내었다. 접합부 형상은 3 스텝, 가압압력은 2,000 MPa, 접합길이는 10, 15, 20 mm로 각각 제조하였다. 그림에서 보듯이 접합길이에 따라 임계전류 값의 변화

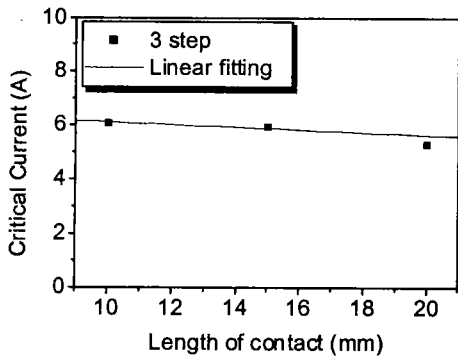


그림 10. 3 스텝으로 제조되어진 접합선재의 접촉길이 vs. 임계전류 값.

Fig. 10. I_c vs. length of contact for jointed tape made from 3 step.

는 크지 않았다. 즉, 접합길이의 변화는 임계전류 값에 미치는 영향이 적으며, 임계전류 값의 향상을 위해서는 접촉부 형상을 변화시켜 필라멘트간의 연결을 향상시켜야 되는 것으로 판단된다. 따라서 초전도 접합의 경우 접합길이는 전기적 특성에 미치는 영향이 적으며 기계적 특성과 연관이 있을 것으로 사료된다.

그림 11은 5 스텝, 2,000 MPa 압력으로 제조된 선재의 V-I 곡선이다. 그림에서 보듯이 임계전류 값은 6.9 A, 통전율은 58%로 측정되었다. 이 결과는 3 스텝의 50%보다는 높은 통전율을 보이지만 과도한 부식과정으로 인하여 초전도심과 피복재료의 손실이 발생하여 예상값 보다 작게 측정되었다. 이는 스텝 수가 증가함에 따라 임계전류특성이 선형적으로 향상되는 것이 아니라 외부변수로 인하여 제작할 수 있는 스텝의 수가 제한되므로 스텝형상에 따른 임계전류 값은 임계치를 갖는다는 사실을 알 수 있었다.

4. 결 론

37 심 다심선재를 초전도 접합방법을 이용하여 단일축압력에 따른 통전율과 n 값을 측정하였다. 초전도 접합선재의 접촉부형상은 1~5 개의 스텝을 만들어 제작하였으며, 1,000~2,500 MPa의 단일축압력을 가하였다. 다심초전도 접합선재에서는 단심선재에서와는 달리 통전율이 단일축가압의 정도에는 거의 변화가 없었으며, 스텝의 수에 영향을 받는 것으로 평가

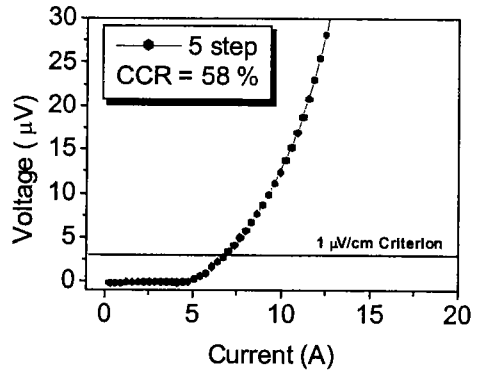


그림 11. 5 스텝으로 제조되어진 접합선재의 V-I 곡선.

Fig. 11. V-I curve for jointed tape made from 5 step.

되었다. 또한, 접합길이에 따른 통전율의 변화도 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 가압압력이나 접합길이 변수로는 필라멘트간의 연결을 향상시킬 수 없고 스텝의 수가 증가함에 따라서만 필라멘트간의 연결을 향상시킬 수 있기 때문으로 판단된다.

접합선재의 미세조직은 대체로 균일하였으나 천이 지역에서 은이 불균일하게 변형되어 필라멘트간의 연결성을 저하시키는 것으로 관찰되었으며 이는 접합선재의 통전율과 n 값을 감소시키는 요인으로 사료된다.

감사의 글

본 과제는 에너지관리공단 R&D 본부의 2000년 에너지기술 학술진흥사업지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] K. Fukushima, M. Okada, J. Sato, T. Kiyoshi, H. Kumakura, K. Togano, and H. Wada, "Persistent mode operation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ stacked double pancake coils with superconducting joints", Jpn. J.

- Appl. Phys. Vol. 36, pp. L1433-1435, 1997.
- [2] 장현만, "Bi-2223/Ag 고온초전도 전류리드 및 코일의 전자기 특성", 학위논문, 2001.
- [3] K. Tasaki, K. Yamamoto, K. Koyanagi, H. Onoda, Y. Yamada, and O. Horigami, "Cryocooler-closed Bi-2223 superconducting magnet carrying persistent current", MT-15, Oct. 20-24, 1997, Beijing, China.
- [4] M. Naylor, Department of Materials, University of Oxford. Private communication, 1997.
- [5] N. V. Vo, S. X. Dou, and H. K. Liu, "Development of Bi(Pb)-2223/Ag pancake-shaped and solenoidal coils", IEEE Appl. Superconductivity, Vol. 6, No. 3, pp. 102-105, 1996.
- [6] J. H. Kim, and J. Joo, "Fabrication and characterization of the joining of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor tape", Supercond. Sci. Technol. Vol. 13, No. 2, pp. 237-243, 2000.
- [7] 김정호, 김중석, 주진호, 윤대호, 나완수, 김원주, 홍계원, "Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 초전도 선재의 접합공정 개발", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 4, pp. 368-375, 1999.
- [8] 김정호, 지봉기, 박형상, 임준형, 오승진, 주진호, 황보훈, 나완수, "Bi-2223 초전도선재의 상전도-및 초전도-접합부 특성평가", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 13, No. 3, pp. 247-253, 2000.
- [9] J. E. Tkaczyk, R. H. Arendt, P. J. Bednarczyk, M. F. Garbaskas, B. A. Jones, R. J. Kilmer, and K. W. Lay, "Superconducting joints formed between powder-in-tube $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z/\text{Ag}$ tapes", IEEE Appl. Superconductivity, Vol. 3, No. 1, pp.946-948, 1993.
- [10] Y. Iwasa, "Case studies in superconducting magnets", Plenum press, 1994.