

Improvement of Critical Current In Bi-2223/Ag HTS Tapes by the Bubbling Control

H. S. Ha^{*,a}, S. S. Oh^a, D. W. Ha^a, N. J. Lee^a, S. C. Kim^b, K. J. Song^a, C. Park^a,
Y. K. Kwon^a, K. S. Ryu^c

^a Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea

^b Nexans Korea Co. Ltd. Cheongwon, Korea

^c Center for Applied Superconductivity Technology, Changwon, Korea

Received 20 august 2001

Bubbling 제어에 의한 Bi-2223/Ag 고온초전도선재의 임계전류 향상

하홍수^{*,a}, 오상수^a, 하동우^a, 이남진^a, 김상철^b, 송규정^a, 박찬^a, 권영길^a, 류강식^c

Abstract

In general, the bubbling, generated during the fabrication of the tapes, breaks the superconducting filament, and critical current of the tapes will be decreased. Heat-treatment schemes of Bi-2223/Ag HTS tapes were modified, such as pre-annealing of multi-stacked billet, 2-step main sintering and ramp rate etc. The generation of bubbling was drastically decreased from 20 bubbles/m to 0~1 bubble/m by the modified heat-treatment. Therefore, the value of critical current of the tapes without bubbling was increased almost twice higher than that of already existing tapes. Critical current up to 42 A in 40 m length Bi-2223/Ag tapes have been measured at 77K, self-field, 1 μV/cm criterion. It could be confirmed that elimination of bubbling is effective to maintain the superconducting property along the tape length.

Keywords : Bi-2223/Ag HTS tape, bubbling, critical current(I_c), heat-treatment

I. 서론

PIT 법으로 제조되는 Bi-2223/Ag 고온초전도체는 다른 고온초전도체에 비하여 많은 연구가 이루어져 특성 또한 크게 향상되었으며 현재 상업화를 위하여 선재길이방향에 대해 높은 임계전류밀도가 균일하게 유지되는 km 급 이상

의 장척선재 제조연구를 진행하고 있다.[1] 이러한 연구를 바탕으로 고온초전도 선재를 이용한 전력응용기기는 실용화 직전 단계에 이르렀으며 전 세계적으로 고온초전도 케이블, 초전도 모터, 변압기, Si 단결정 성장장치용 마그네트, 한류기, 고자장용 마그네트 등의 응용분야에서 연구가 활발히 이루어지고 있다. 향후 초전도 응용기기에 적용될 고온초전도 선재의 사양을 1997 년 미국의 DOE 에서 제시하였으나 아직 세계적으로 성능 대비 가격을 만족시키는

*Corresponding author. Fax : +82 55 280 1696

e-mail : hsha@keri.re.kr

선재를 제조하지 못했다. 하지만 현재 세계 최고특성의 선재를 제조하는 미국의 ASC 사는 5년 내에 현재의 가격(250 \$/kAm)보다 훨씬 낮은 50 \$/kAm의 선재를 제조할 것이라고 발표하였으며[2] 유럽의 NST에서도 이와 유사한 계획을 발표하였다. 이러한 획기적인 결과들도출하기 위해서는 보다 높은 임계전류 밀도 그리고 은의 비율을 상대적으로 낮출 수 있는 충전물(초전도체 면적/전체면적) 향상 등이 요구된다.

일반적으로 장척 선재의 임계전류밀도는 짧은 선재의 임계전류밀도에 비하여 크게 저하하며 그 이유는 선재 단면의 불균일성에 크게 기인한다.[1] 불균일한 단면을 나타내는 주요한 원인으로서는 가공 시 세라믹의 불균일 변형에 따른 소세징 및 열처리 시 발생하는 bubbling(부풀음)이 있다. 본 연구에서는 초전도 특성향상을 위하여 개선되어야 할 여러 가지 문제점 중 하나인 열처리 도중 초전도 선재 표면이 부풀어오르는 bubbling을 제어하고자 하였다. 이러한 현상의 원인은 초전도 선재 내부에 흡착되어있던 H₂O, O₂ 또는 CO₂ 가스가 고온으로 승온 시 열팽창하여 초전도 필라멘트와 은 시스를 팽창시켜 극단적으로 단선을 일으킨다.[3~5] 결국 초전도 전류통전 경로가 단락되므로 임계전류 특성이 저하하게 된다. 이러한 경향은 최종 2차 열처리 후에 특성 차이는 더욱 커지며 정상 도체에 비하여 임계전류가 2/3까지 저하한다. 열처리공정 개선을 통하여 초전도 선재내부에 bubble 생성을 억제하고 임계전류 특성향상을 이루고자 하였다.

II. 실험 방법

조성이 Bi_{1.8}Pb_{0.33}Sr_{1.87}Ca₂Cu₃O_x 인 초전도 전조 분말을 세척된 순은 튜브에 진동 충전하였다. 분말이 충전된 빌렛을 진공 분위기에서 어닐링하여 은튜브 및 초전도 전조분말에 흡착된 가스를 제거하고자 하였다. 이후 빌렛의 양끝을 밀폐한 후 인발하여 최종 육각 단면을 가진 선재를 제조하였다. 육각선재를 동일 길이로 37 개를 잘라낸 후 은 합금 튜브에 적층하였으며 다시 진공 어닐링하였다. 은 합금 튜브는

은비를 낮추고 열처리도중 선재 내부에 발생하는 가스의 확산 경로를 최대한 짧게 하기 위하여 튜브 두께를 최소화하였다. 다심 적층된 빌렛의 양끝을 밀폐한 후 인발 및 압연하여 두께 0.27, 폭 3.3 mm 인 테이프 형상으로 고온초전도 선재를 제조하였다.

제조된 37 심 Bi-2223/Ag 고온초전도 테이프 선재를 1 m씩 잘라 알루미늄 원통 보빈에 감아서 열처리를 행하였다. 먼저 bubbling이 일어나는 온도를 알아보기 위하여 100 °C간격으로 500 ~ 840 °C 범위에서 20 시간 열처리를 하였다. bubble이 발생치 않는 가장 높은 열처리 온도를 찾은 후 이 온도까지는 급속 승온하고 이후 본 열처리 온도까지는 승온 속도를 10 ~ 100 °C/h로 달리하는 승온조건을 채택하였다. bubbling이 일어나는 온도에서는 열처리에 의한 선재내부의 가스 팽창 속도가 시스로 통해 외부로 가스가 확산하는 속도보다 빠르다고 가정하여 bubbling이 일어나지 않는 온도를 찾았다. 또한 bubbling이 발생하지 않더라도 열처리 조건의 변화에 따른 선재의 임계전류가 저하되는지 관찰하였으며 XRD 분석결과와 비교하였다. bubble은 크기에 따라 선재 길이 방향으로 5 mm 이상, 5 ~ 3 mm, 3 ~ 2 mm로 나누었으며 임계전류는 1 μV/cm 기준으로 77 K에서 측정하였다. 본 결과를 이용하여 40 m 급 장척선재를 제조하여 임계전류 특성을 측정하였다.

III. 실험 결과 및 토의

3.1 진공 어닐링에 따른 효과

Bi-2223 상을 생성하기 위한 본 열처리 이전에 빌렛 또는 선재 형태로 가공 도중에 bubbling 제어를 목적으로 진공 열처리를 하였으며 진공 열처리를 하지 않은 선재와 본 열처리 후 특성을 비교하였다. 진공 열처리를 하지 않은 선재의 경우 1 m 길이에서 평균 8 개의 bubble이 나타났으며 진공 열처리를 행한 선재는 bubble 발생 빈도가 크기별로 거의 절반으로 감소하였다. Fig. 1의 결과에서 알 수 있듯이 1 m 선재에서 임계전류가 평균적으로 5 A 이상 증가하였으며 액체질소온도에서 약 45 A의 임

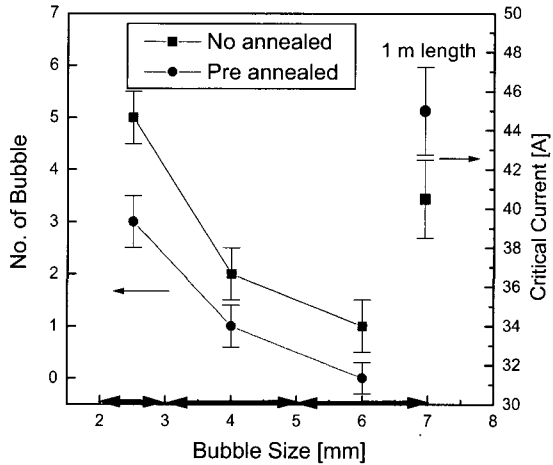


Fig. 1. Number of bubble and critical current due to the pre-treatment

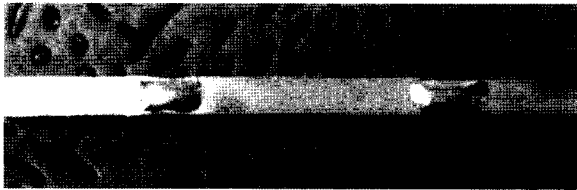


Fig. 2. Bubbles generated at the Bi-2223/Ag tapes after heat-treatment

계전류를 나타내었다. 1 차 열처리 후 bubble 이 발생한 부분의 외관을 Fig. 2 에 나타내었다.

3.2 승온속도제어 효과

진공어닐링에 의해 완전히 제거되지 않은 bubble 을 본 열처리의 승온속도를 달리하여 제어하고자 하였으며 먼저 bubble 이 발생하는 온도를 알아보려고 500 °C ~ 800 °C까지 100 °C 간격으로 20 시간씩 유지하였다. 700 °C 이상의 열처리온도에서 bubble 이 발생하였으며 이보다 낮은 온도에서는 발생하지 않았다. 따라서 700 °C까지 100 °C/h 로 빠르게 승온하였으며 이후 본 열처리온도까지는 10 ~ 100 °C/h 로 달리하여 승온속도에 따른 bubble 발생빈도와 임계전류와의 상관관계를 알아보았다. Fig. 3 에 나타낸 것과 같이 승온속도가 빠를수록 bubble 개수 및 bubble 의 크기가 커졌으며 1 m 길이에 대한 임계전류 또한 감소하였다. 승온속도가

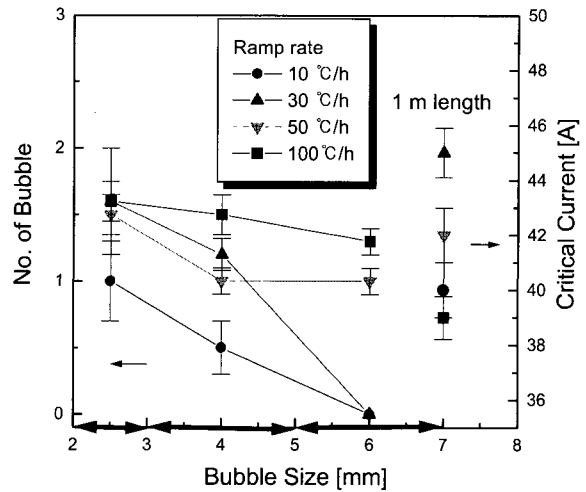


Fig. 3. The effect of ramp rate on bubbling and critical current

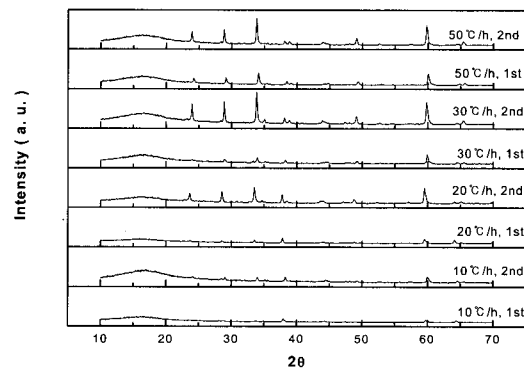


Fig. 4. XRD patterns of Bi-2223/Ag tapes after heat-treated with different ramp rate

빠를수록 선재 내부에 잔존하는 가스가 보다 급격히 팽창하므로 시스를 변형시키는 힘이 상대적으로 커지게 된다. 그러므로 상대적으로 낮은 승온속도에 비해 bubble 발생 빈도 및 크기가 커지는 것으로 사료된다. bubble 은 결국 선재 내부 필라멘트의 변형 및 단선을 일으켜 통전전류를 제한하므로 임계전류는 bubble 발생에 반비례하여 감소하였다. 하지만 승온속도가 10 °C/h 인 경우 오히려 임계전류가 감소하였다. 이것은 승온 시 본 열처리온도에 도달하기 전에 보다 안정한 불순물상이 생성된 것으로 사료되며 이것을 확인하기 위해 XRD 분석

을 하였으며 그 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 30 °C/h 이상의 승온조건에서 비교적 양호한 Bi-2223 주 peak 강도를 나타내었으며 이것으로 초전도상의 배향성이 우수하고 상대적으로 불순물상의 비율이 낮음을 알 수 있었다. 승온속도를 30 °C/h 할 경우가 bubble 발생율을 낮추고 상대적으로 높은 임계전류 밀도를 가진 가장 양호한 초전도 선재를 제조할 수 있었다.

bubble 크기에 따른 특성변화를 알아보기 위하여 2 m 길이의 초전도 선재를 열처리하여 발생한 bubble 사이즈와 임계전류를 측정하여 전체 길이에 대한 임계전류와 비교하였다. Fig. 5 에 나타낸 것과 같이 bubbling 이 일어나지 않은 영역에서는 임계전류가 약 50 A 로 나타났으며 2 ~ 3 mm 크기의 bubble 에서는 약 48 A, 3 ~ 5 mm 크기에서는 약 44 A, 5 mm 이상에서는 약 41 A 의 임계전류를 나타내었다. 하지만 bubble 크기별 평균값보다 임계전류가 급격히 저하하는 것이 일부 발견되었으며 이러한 bubble 은 약 30 A 의 낮은 임계전류를 가지며 외관상으로는 차이점을 발견할 수 없었다. 일반적으로 bubble 은 초전도 선재의 임계전류에 치명적인 영향을 미친다고 보고되고 있으나[5] 본 연구 결과 모든 bubble 이 치명적이지 않으며 bubble 의 크기에 따라 미소한 임계전류 저하가 나타나며 단 지 일부 bubble 선재에서 큰 임계전류 저하가 나타남을 알 수 있었다. 동일

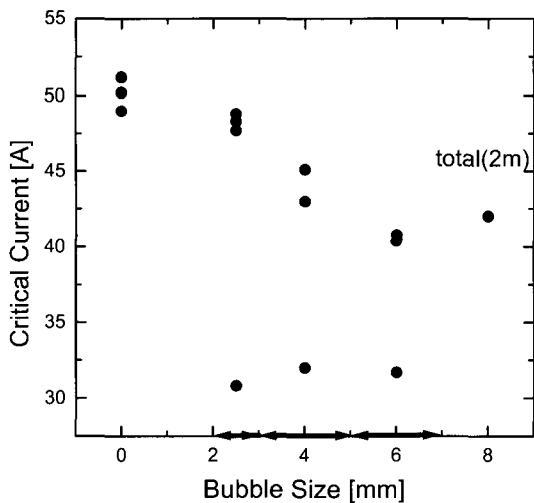


Fig. 5. The influence of bubble size on the critical current

한 크기일지라도 선재중심부근에서 발생한 bubble 이 보다 많은 초전도 filament 를 단선시켜 통전을 제한하기 때문으로 사료된다.

3.3 Bubble 단면 분석

임계전류 특성을 평가 후 bubble 이 존재한 부분을 잘라 상관관계를 알아보기 위하여 단면 분석을 하였다.

1차 열처리 후 bubble이 발생한 부분을 분석하여 2차 압연과 최종 열처리를 거친 후 임계전류를 비교하여 평가하였다. bubble 단면을 Fig. 6에 나타내었으며 단면 형상은 bubble 크기가 클수록 변형영역도 크지만 내부 필라멘트 형상은 크게 다르지 않았다. 이것은 bubble 크기에 따른 평균 임계전류 차가 적은 것과 일치하는 결과이다. 하지만 일부 급격히 임계전류가 저하한 bubble 부위를 관찰한 결과 한곳에서 bubble이 겹쳐 존재함(two-bubble type)으로서 선재 내부 필라멘트의 변형 및 단선을 심화시켰으며 이것은 2차 열처리 후에도 크게 개선되지 않았다.

그리고 bubbling이 거의 일어나지 않는 10~20 °C/h 승온조건에서 임계전류가 저하하는 것은 초전도상 이외에 2상 및 불순물상이 다수 존재함으로서 초전도체로 흐르는 전류를 제한하기 때문인 것으로 사료된다.

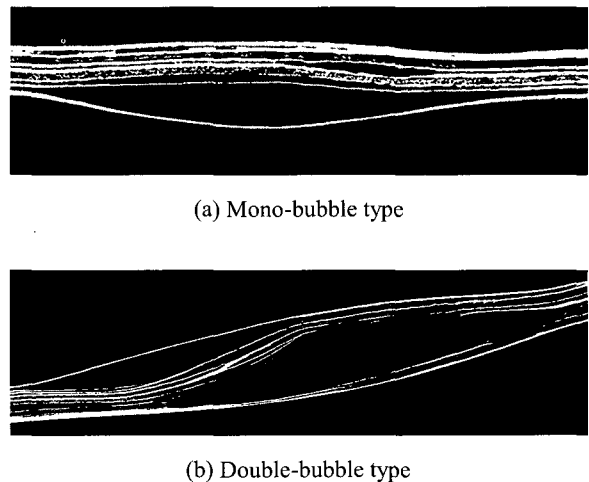


Fig. 6. Longitudinal cross-sections of bubbles after 1st. heat-treatment

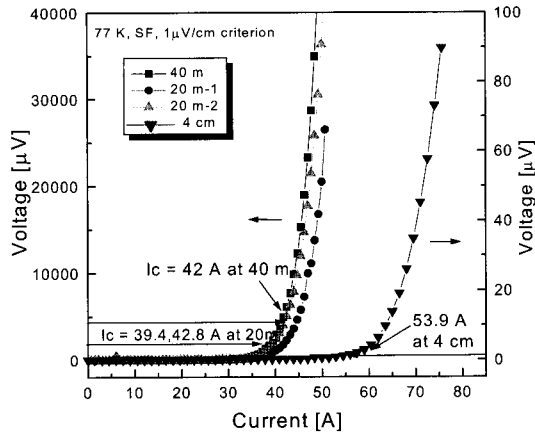


Fig. 7. Critical current measurement of 40 m length Bi-2223/Ag tapes

3.4 장척선재 제조 및 평가

bubble 발생을 억제한 최적의 열처리조건을 이용하여 40 m 급 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재를 제조하였다. Fig. 7에 임계전류측정 결과를 나타내었으며 전체 길이에 대해 임계전류(I_c)가 42 A, 공칭전류밀도(J_c)가 $5,600 \text{ A/cm}^2$, 임계전류밀도(J_c)가 $19,000 \text{ A/cm}^2$ 의 우수한 특성을 나타내었다. 그리고 선재의 균일성을 알아보기 위하여 20 m 씩 나누어 임계전류를 측정한 결과 39.4, 42.8 A로 비교적 균일한 결과를 나타내었다. 4 cm 길이의 단척선재에서 $I_c = 54 \text{ A}$, $J_c = 7,000 \text{ A/cm}^2$, $J_c = 23,000 \text{ A/cm}^2$ 의 특성을 나타냄을 확인하였다.

IV. 결 론

초전도 선재 제조 시 발생하는 bubbling 은 초전도 특성에 악영향을 미치며 본 연구에서는 이를 정량화하고 열처리 개선을 통하여 bubbling 저감과 동시에 임계전류 향상을 이루고자 하였다.

초전도 선재 제조 시 본 열처리 이전에 행하는 진공열처리는 기존에 비해 bubbling 발생을 절반 이하로 낮추며 또한 임계전류특성을 향상시켰다.

본 열처리 시 승온속도가 빠를수록 bubble

이 다수 발생하였으며 승온속도가 느릴수록 bubbling 발생이 감소하였으며 bubble 이 발생한 부위에 두 개 이상의 bubble 중첩되었을 경우 임계전류특성이 급격히 저하하는 경향을 나타내었다.

본 열처리 시 목표온도까지 $30 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 로 승온하였을 경우가 가장 양호한 임계전류 특성을 나타내었으며 이 열처리 조건으로 40 m 장척선재를 열처리하여 $I_c = 42 \text{ A}$, $J_c = 5,600 \text{ A/cm}^2$ 의 특성을 나타내었다. 그리고 4 cm 단척선재에서 $I_c = 54 \text{ A}$, $J_c = 7,000 \text{ A/cm}^2$, $J_c = 23,000 \text{ A/cm}^2$ 의 특성을 나타냄을 확인하였다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] P. Vase, R. Flukiger, M. Leghissa and b. Glowacki " current status of high-Tc wire" Supercond. Sci. Technol., vol. 13 pp R71-R84, 2000
- [2] A.P. Malozemoff, W. Carter, S. Fleshler, L. Fritzemeier, Q. Li, L. Masur, P. Miles, D. Parker, R. Parrella, E. Podtburg, G.N. Riley Jr., M. Rupich, J. Scudiere, W. Zhang, "HTS WIRE AT COMMERCIAL PERFORMANCE LEVELS", IEEE Trans. Appl. Supercond. vol.9, pp2469-2473, 1999.
- [3] E.W. Seibt, A. Jeremie and R. Flukiger, "The effects of carbon impurities in high Tc superconducting tapes using auger electron spectroscopy", Thin Solid Films, Vol. 228, pp.196-200, 1993
- [4] J.L. Reeves, E.E. Hellstrom, V. Irizarry and and B. Lehdorff, "The effects of over pressure processing on porosity in Ag-sheathed Bi-2212 multifilamentary tapes with various geometries", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 9, No. 2, pp.1836-1839, 1999
- [5] A. Jeremie and R. Flukiger, "The effect of controlled carbon impurities on J_c in Ag/Bi(2223) tapes", IEEE Trans. Mag., Vol. 30, No. 4, pp.1883-1886, 1994