

## Bi-2223 고온초전도 선재의 최근 개발 동향

오 상 수

한국전기연구원 초전도응용연구그룹

### 1. 서 론

고온초전도선재는 초전도응용기술의 실용화에 있어서 가장 중요한 핵심소재로 전력기기분야, 과학 및 산업용 초전도마그네트 분야 등에 응용하기 위해서는 고성능이면서 가격이 저렴한 선재 개발이 이루어져야 한다. Bi-2223는 지금까지 개발된 고온초전도체 중에서 선재화에 가장 성공한 초전도체라고 할 수 있으며 가공이 용이한 PIT (Powder - In - Tube)법으로 선재를 제조한다. 이러한 PIT선재가 완전히 상용화되기도 전에 임계전류밀도가 월등히 높은 제2세대 초전도선재인 다층 Y-123 선재가 다양한 코팅 프로세스를 이용하여 개발되고 있으나 아직 30 m가 세계 최장 길이라고 할 수 있다. 그러나 Bi-2223선재는 안정화 측면에서 유리한 다심 필라멘트의 단면구조를 갖고 있으며 PIT법에 의하여 km이상의 선재가 개발되고 있기 때문에 양산성에 있어서는 거의 상용화 수준에 근접하고 있다고 할 수 있다. 그러나 Bi-2223선재는 액체질소온도에서 자장중 임계전류 값이 급격하게 떨어지기 때문에 이에 대한 대책으로 냉각비용을 고려하여 자장에 대해서  $J_c$ 가 크게 떨어지지 않는 30 K이하의 온도조건에서 동작되는 기기설계가 이루어지고 있다.

초전도선재 개발에서 지금까지 실용적으로 가장 중요하게 인식되는 파라메타는 임계전류밀도이다. 실제 초전도기기 설계에 있어서는 임계전류 값을 선재의 전체 단면적으로 나눈 공칭임계전류밀도  $J_c$ 가 주로 사용된다.  $J_c$ 의 향상을 위해서는  $J_c$ 를 높이는 것이 요구되나  $J_c$ 향상에는 한계가 있기 때문에 초전도체의 면적비율 fill factor %를 높이는 공정이 요구된다.

초전도기기가 대형화될수록 piece length가 긴 선재가 요구된다. 초전도선재는 일반 구리선과 같이 쉽게 제조공정에서 서로 이을 수 없기 때문에 가능한 선재를 길게 제조할 수 있어야 한다. 또한 장선화 여부는 선재

가격에도 크게 영향을 주기 때문에 공정 선택에 있어서 중요한 요소라고 할 수 있다. 상용화를 위해서는 선재의 특성과 함께 무시할 수 없는 요소가 바로 선재 가격이다. 결국 고온초전도선재가 상용화되기 위해서는 저온초전도선이나 구리선과 비교하여 가격이 저렴해야 기존의 기기를 고온초전도기기로 대체할 수 있는 것이다. 최근 미국 DOE가 상용화를 전제로 하여 각 기기별로 요구되는 사양과 특성치를 발표하였다. 응용기기별로 요구되는 선재의 특성이 다르다. 예를 들어 초전도전력케이블의 경우, 케이블 권선 구조에서 발생하는 자기자장이 낮기 때문에 액체질소중의 소선 테이프의  $I_c$ 가 40 A정도에서도 응용이 가능하다는 보고이다. 또한 송전케이블의 경우는 요구 가격대가 최고 100  $\$/kA \cdot m$ 로 평가되고 있어 그만큼 선재가격이 다소 높더라도 수요측면에서 필요성이 크기 때문에 상용화 가능성이 높은 것으로 해석할 수 있다. 그러나 DOE분석만으로는 선재 요구가격이 시스템의 경제성을 어느 정도 정확하게 반영하고 있는지 의문이며 구리선을 대체하는 정도의 응용을 생각하면 50  $\$/kA \cdot m$  이하로 선재가격이 떨어져야 하는 것으로 많은 사람들이 보고 있다.

한류기, 송전케이블, 변압기 등의 교류기기 응용의 경우는  $J_c$ 도 높아야 하지만 교류손실 저감이 중요하다. 그러나 기기의 동작전류가 커질수록 교류손실도 비례하여 증가하는 경향이 있기 때문에 교류기기에서는  $I_c$ 가 높은 선재를 사용하는 것이 반드시 바람직하다고는 말할 수 없다.

본 논문에서는 다심 Bi-2223선재 제조에서 최근 이슈가 되고 있는 필라멘트 가공성, 2223 상생성, 전류제한 메커니즘 등에 대하여 최근 문헌을 조사한 내용을 보고하고, 현재 미국을 중심으로 활발하게 이루어지고 있는  $I_c$  성능향상을 위한 차세대 Bi-2223선재 개발 동향에 대해서도 살펴보기로 한다.

## 2. 기계 가공에서의 필라멘트 균질성

PIT법에 의한 선재 제조 공정은 크게 전구체 분말제조공정, 가공 및 열처리 공정으로 나눌 수 있으며 분말 특성에 따라 공정조건이 달라지기 때문에 균질한 전구체 분말을 사용하는 중요하다. PIT선재의 가공에서 중요한 사항들을 정리해 보면[1];

- 1) 최종 테이프의 형상(폭, 두께)이 균일해야 한다.
- 2) 산화물 코어(필라멘트)의 형상과 밀도가 균일해야 한다.
- 3) 코어 밀도가 충분히 높고, 결정립이 전류방향으로 배향되어야 한다.

Bi-2223선재는 실질적으로 다심 필라멘트 구조로 만들기 때문에 가공 및 열처리 과정에서 필라멘트의 균질성을 높이는 것이 아주 중요하다. 은 튜브내의 분말이 높은 단면감소율로 가공되는 과정에서 분말 유동이 균일하게 못 일어나면 소세징 현상이 발생하여 전류특성을 저하하는 요소가 된다. 소세징은 은과 코어 계면이 물결 모양으로 불규칙하게 되는 것을 말하며 소세징을 없애는 것이 선재 가공 공정에서 아주 중요한 목표가 되고 있다. 소세징이 선재에 미치는 영향을 정리하면 다음과 같다[1].

- 1) 초전도코어의 실질 단면적을 감소시킨다.
- 2) 전체 통전전류를 감소시킨다.
- 3) 소세징생성 과정에서 미소크랙이 유기될 수 있다.
- 4) 소세징 부분에서 Bi-2223결정 성장이 방해 받는다.
- 5) 기계적 특성이 소세징 부분에서 불균일해진다.
- 6) 인장 및 굽힘변형 특성을 저하시킨다.

PIT법에 의한 다심 선재의 가공에서 유의할 점은 무엇보다도 내부 필라멘트를 균일하게 가공하는 것이다. 필라멘트를 균일하게 가공하기 위해서는 전구체 분말의 입도, 충전밀도, 빌렛 구조, 인발다이스 각도, 압연롤의 직경, 단면 감소율 등과 같은 많은 요소들이 최적화되어야 한다.

그림 1은 Korzekwa등 [2]이 선재 가공시 단면감소에 따른 밀도변화를 조사하여 그 결과를 나타낸 것이다. CIP봉을 은튜브에 삽입한 것과 통상적인 분말충진법 (tapping) 으로 가공한 선재의 초기밀도가 다르게 나타나고 있으나 가공 과정에서 임계밀도에 달한 후 포화되는 특성을 보여주고 있으며 밀도 값이 가공 도중에 불안정하게 변하는 것을 알 수 있다. 분말유동이론에 의하면 추가적인 변형은 밀도를 증가시키는 효과보다 오히려 크랙을 생성시키는 것으로 이해할 수 있다. 그러나 크랙은 인발 공정에서 다시 사라지게 되고 코어 밀도는 임계밀도에 달하기 전까지 증가하게 된다.

다심 필라멘트 선재의 인발시 은 튜브 물질이 CIP봉과 tapping으로 충전된 분말의 경우, 필라멘트의 소세징 정도를 나타내는 면적의 COV가 다르게 나타난다. 그림 2는 선재 인발 직경에 따른 COV변화를 나타낸 것으로 초기 코어밀도가 높은 CIP봉으로 가공하였을 때 필라멘트의 가공성이 떨어지는 것을 알 수 있다[3]. 실제 밀도 향상을 위해서 CIP봉을 사용하는 경우가 많았으나 그림 2의 결과에서 알 수 있듯이 분말충진 선재의 경우도 인발과정에서 임계밀도에 달하기 때문에 큰 차이가 없고 고밀도의 CIP봉의 경우, 오히려 시스재인 은이나 은합금에 비하여 경도차가 크기 때문에 가공 도중에 필라멘트가 서로 붙거나 시스 밖으로 터져 나와서 단선되는 경우가 발생하게 된다.

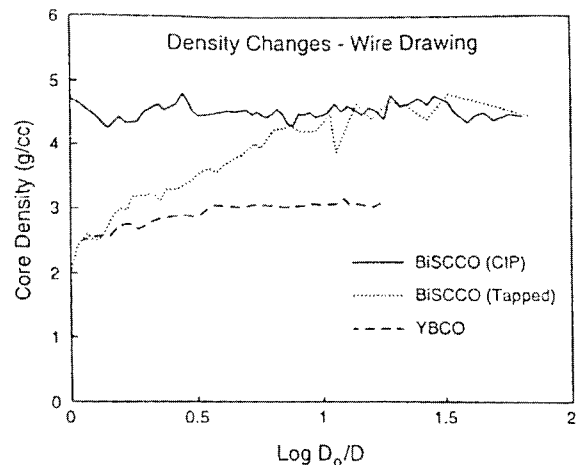


그림 1. 고온초전도선재의 인발율에 따른 코어 밀도 변화

인발-신선 후 선재는 압연공정을 거치게 되는데 이때 압연조건에 따라 필라멘트의 소세징이 증가할 수 있다. Han등[1]은 고온초전도선재의 압연시에 필라멘트 소세징이 발생하는 원인을 분석하였다. 튜브내부의 분말이 임계밀도에 달하면 분말입자들 사이의 마찰력이 커져서 분말유동이 멈춘다. 길이 방향으로의 은의 자유도가 은이 분말에 작용하는 최대압력을 제한시켜 고밀도 분말영역으로 은을 유동시키고 테이프의 저밀도 영역에 달했을 때 은 시스는 다시 분말유동을 일으키게 함으로서 길이방향으로 반복적으로 소세징이 발생한다고 설명했다.

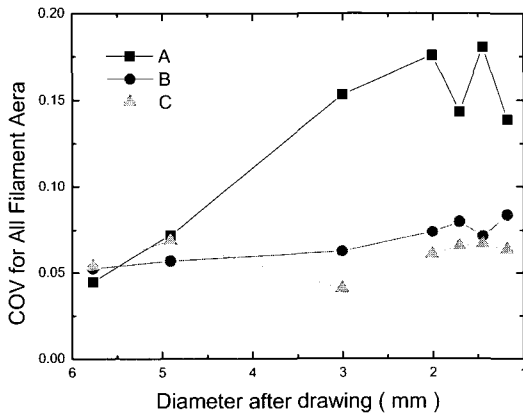
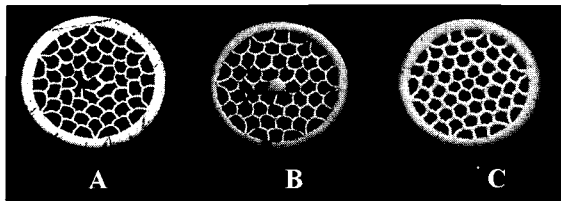


그림 2. 선재직경에 따른 필라멘트 면적의 COV 변화(A :CIP 봉 삽입, B, C : 분말 충전)

### 3. 열처리시의 미세조직 변화

관상 구조의 2223상이 열처리 공정에서 2212상과 불순물상들의 반응에 의하여 생성되나 상세한 메카니즘에 대해서는 아직도 통일된 견해가 없고 intercalation모델과 핵생성-성장 모델이 대표적으로 보고되고 있다. intercalation모델은 고분해능 TEM을 이용한

미세구조 관찰기법으로 주로 행하여졌으며 소결 반응의 초기과정에서 Bi-2212결정구조층 사이로 Ca-Cu-O 층이 삽입되면서 Bi-2223상이 생성된다는 이론[4]이다. 한편 핵생성-성장이론은 XRD와 EDX분석에 의해서 이루어졌다. 소결 반응시 Bi,Pb-2212상이 Ca과 Pb농도의 증가로 용점저하가 일어나고 분해되면서 액상이 발생하는데,  $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_x$ (AEC)상이 이 액상과 접촉하여 분해되어서 만든 과도적인 액상으로부터 Bi,Pb-2223상이 석출하여 성장한다는 것이다 [5]. PIT공정의 열처리과정에서 Bi-2212가 주상인 전구체 분말이 Bi-2223초전도상으로 변하면서 많은 불순물 상들이 생성된다. 고온초전도체의 전류수송 메카니즘에서 percolative적인 전류 거동을 고려할 때 이러한 불순물상들을 최대한 미세하게 분산시키는 조직제어기술이 필요하다. 그리고 결정 입계의 접촉 각도가 커지면 전류 제한 요소로 작용하기 때문에 가능한 판상 결정의 (a-b)면을 전류 통전 방향(테이프 표면에 대하여 평행하게)으로 배향화시키는 가공열처리 기술 개발이 임계전류밀도를 향상을 위하여 요구된다고 할 수 있다. 결정 배향은 가공과 열처리에 일어나나 가공에 의한 효과보다 열처리에 의한 효과가 큰 것으로 밝혀지고 있다[10] 그것은 그림 3에서 보는 바와 같이 판상의 2223결정이 성장할 때 c축 방향보다 (a-b)방향으로 성장속도가 빠른 것( $v_{a-b} \gg v_c$ )과 관계가 있으며 필라멘트 내부의 결정들의 배치를 생각할 때 시스 표면과 평행하게 배열된 결정은 성장이 잘 되나 각도를 이루는 결정들은 성장이 다른 결정들에 의하여 제한을 받기 때문에 미세조직을 관찰하면 은시스와 접한 표면 부근의 결정배향성은

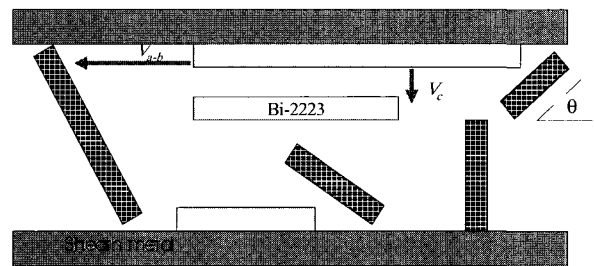


그림 3. 테이프 내부의 Bi-2223결정의 배향 상태 모식도

양호하고 내부로 들어갈수록 떨어지는 현상이 일어난다.

Jiang등은 전구체 분말내에 존재하는 상의 종류에 따라서 Bi-2223상 생성 속도가 달라지는 것을 확인하였다[6]. 그림 4는 그 결과를 도식적으로 나타낸 것으로 전구체내에  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 가 있으면 액상의 생성으로 Bi-2223상 생성이 촉진되는 것을 알 수 있고, 반면에 그림 4에서 좌측의 상 구성의 경우는 intercalation 프로세스에 의해 느리게 Bi-2223상이 생성되는 것을 보여주고 있다. Bi-2223상이 완만한 속도로 생성되는 경우가 높은  $J_c$ 와 연결되고, Bi-2223상이 빠르게 생성되면 그만큼 미반응 Bi-2212상이 존재하게 되어  $J_c$ 가 감소한다는 것이다.

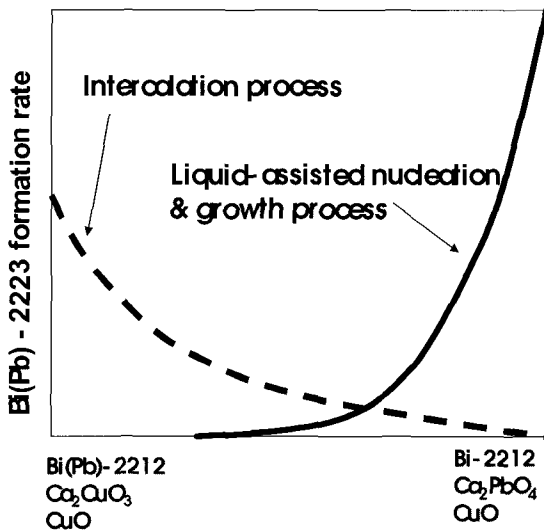


그림 4. Bi-2223상 생성프로세스와 상종류에 따른 Bi-2223상 생성 속도[6]

#### 4. 신공정에 의한 선재 개발

Bi-2223선재의 전류를 제한하는 가장 큰 요소는 산화물 필라멘트의 공극율(porosity)과 크랙등에 의해 결정립의 연결성(connectivity)이 파괴되는 것이라 할 수 있다. 최근에 Rikel [7]등은 공극과 크랙을 제거하기 위하여 열처리 도중에 선재에 정수압을 가하는 시도를 하였다. 이것을 OP(Overpressure Processing)라고 하는데 불활성의 혼합가스를 사용하여 선재에 압축 응력을 인가하면서

산화시킴으로서 단 한 번에 열처리 공정을 마치는 것이다. 150 atm으로 가압한 OP선재에서 1 atm에서 열처리한 선재와 비교하여 미소크랙 수가 줄어들고 임계전류밀도가 향상되는 것을 확인하였다. 이것은 결정립의 연결성이 OP에 의하여 향상되는 것을 의미하는 것으로 그들은 MOI기술을 이용하여 필라멘트 내부의  $J_c$ 분포를 분석하였다. 그림5는 단심선재 필라멘트의  $J_c$  분포를 MOI로서 화상처리한 것을 나타낸 것으로 선재 길이 방향으로 결정립의 연결성을 알 수 있다. 선재를 제로자장에서 77K로 냉각하여 필라멘트 슬랩의 반폭길이까지 80mT의 자장을 인가하여 전류분포를 재구성한 것이다. 77 K, 0T에서 통전 $J_c$ 가  $40 \text{ kA/cm}^2$ 인 선재가 OP처리에 의하여 미세조직을 최적화함으로써 peak  $J_c$ 가  $200 \text{ kA/cm}^2$ 가 되는 것을 확인하고 있다.

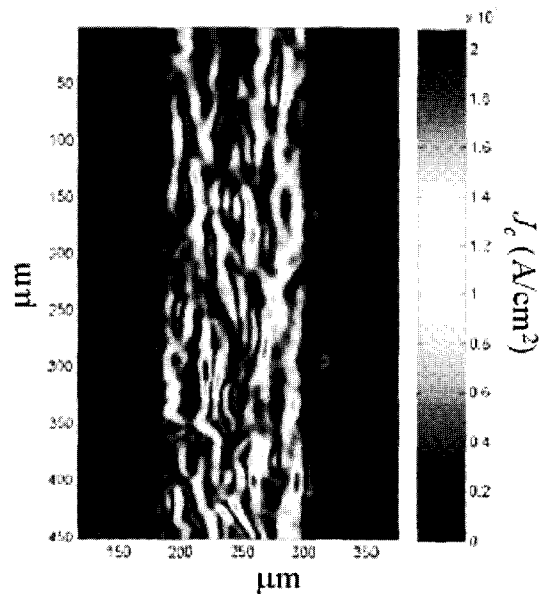


그림 5. MOI로 필라멘트 내부의  $J_c$ 분포를 화상처리한 모습 [8]

수백m급의 고성능 장선재 제조를 위해서는 미소적으로 전류제한 메커니즘을 충분히 이해할 필요가 있다. Larbalestier 등은 low temperature scanning laser microscopy (LTSLM) 기술을 이용하여 필라멘트 국소 영역에서의 전압발생을 이미지적으로 분석하였다. 그림 6은 LTSLM이미지와 3D-SEM이미지

지를 비교한 것으로 왼쪽 사진에서 밝은 부분이 레이저 빔에서 유기된 hot-spot에 의한 높은 전압을 나타내는 것이다. 그러한 부분은 재료 결함과 관계가 있으며 전류 흐름을 직접 제한하는 장애물이 존재한다는 것을 시사하는 것이다.

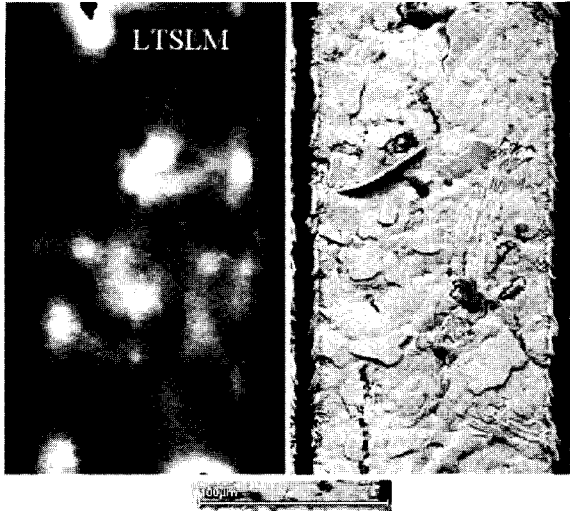


그림 6. 선재 필라멘트의 LTSLM과 3-DSEM 이미지 [8]

ANL의 Maroni 등은 최근에 열처리 공정을 개선하여 산화물 필라멘트내의 불순물상의 크기와 체적율을 줄이는데 성공하였다. Thermal - Slide - Heat - Treatment (TSHT) 라고 명명된 이 기술은 일반적인 Bi-2223상 생성 온도보다 그림 7에서와 같이 약간 높은 온도에서 단시간 유지하는 step 열처리로 알려져 있다. 불순물상이 줄어들면 그만큼 Bi-2223 결정립이 성장할 때 배향성이 떨어지는 것을 막을 수 있기 때문에  $J_c$ 도 향상되는 효과가 나타난다. 그림 8은 AMSC사의 선재를 기존의 열처리법으로 제조(좌측)한 것과 TSHT처리한 것(우측)을 비교한 SEM사진으로 TSHT처리에 의하여 불순물상의 크기가 작아지고 그 수도 현저하게 줄어드는 것으로 보고하고 있다. 최근의 2002년도 DOE peer review에서 발표된 WDG(Wire Development Group) 연구사업 내용에 의하면 TSHT + OP 기술을 최적화하여 기존의 AMSC선재의 임계전류 성능을 현재 150A에서 20%이상 향상된 170A이상의 선재 개발(next generation MFC 2223 development)를 계획하고 있다 [9].

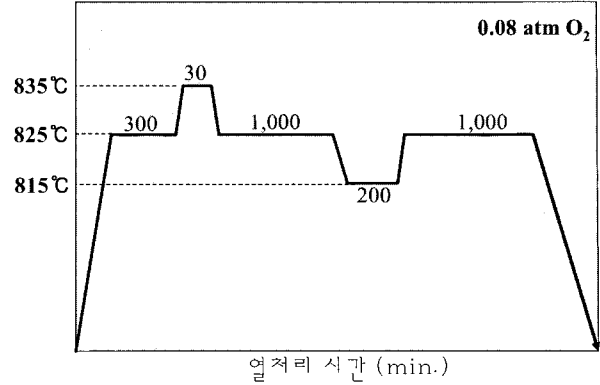


그림 7. ANL에서 개발한 TSHT 열처리 공정 예

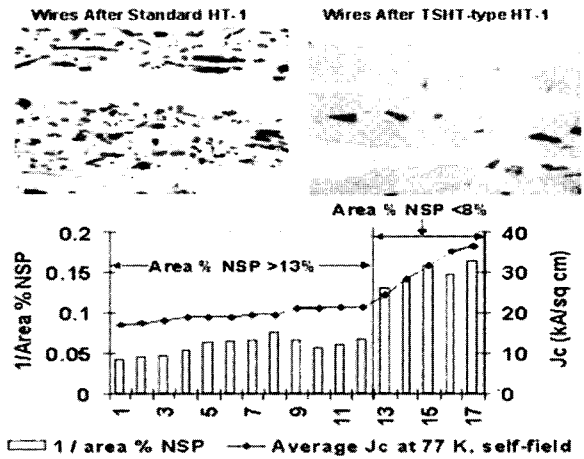


그림 8. TSHT에 의한 미세조직 변화

가장 활발하게 PIT선재 공정을 상용화하기 위하여 투자하고 있는 회사는 미국 AMSC사로 최근에 300 m급의 선재 제조 공정을 고도로 최적화하여 액체질소 자기자장하의  $I_c$ 가 150A를 넘는 세계 최고수준의 Bi-2223 고온초전도선재를 개발하였다. AMSC사 선재의 특징은  $J_c$ 를 높일 있는 최적의 분말 및 가공기술로부터 초전도체 필라멘트의 충진율(filling factor)를 가공이 허용하는 범위 내에서 최대한 높인 것이며 기계적 강도를 높이기 위하여 은시스 테이프 선재의 양 표면에 고강도의 얇은 SUS테이프를 연속적으로 샌드위치 구조로 납땜하여 일반 은시스 선재보다 3배 이상이 되는 265 MPa의 높은 강도를 나타내는 선재 개발에 성공하였다. 현재 AMSC사는 Bi-2223 선재를 연간 20,000 km 규모로 생산 가능한 815평의 공장(EMG센터)

을 2001년에 완공하여 50 여명의 인력을 현재 연구개발과 생산에 투입하고 있다[10]. 표2에서 정리하여 나타냈듯이 AMSC사 이외에도 일본, 유럽, 독일, 덴마크의 회사에서 Bi-2223고온초전도선재를 개발하고 있지만 아직 AMSC사의 특성치에는 못 미치고 있다.

표 1. 제조회사별 선재 특성 [10]

제조회사	$J_c(77K, sf)$	$I_c(77K, sf)$	Max stress
	A/cm <sup>2</sup>	A/cm <sup>2</sup>	
<b>AMSC</b>			
Bare	15,200	130	75
Laminated	10,400	130	265
<b>Sumitomo</b>			
	9,000	80	150
<b>VAC</b>			
Bare	9,000	80	120
Clad	7,200	80	200
<b>NST</b>			
	5,000	35	120
<b>Furukawa</b>			
	5,000	37	120

### 5. 초전도송전케이블용 장선재

서론부에서 언급하였듯이 Bi-2223선재의 응용에서 기술적으로 현재 가장 주목을 받고 있는 것이 초전도송전케이블이다. 미국, 일본, 유럽 등에서 활발하게 고온초전도송전케이블이 개발되고 있는데 본 고에서는 미국 Detroit-Edison프로젝트(DOE SPI 프로그램)에 제공된 AMSC사 선재의 특성을 살펴보기로 한다. 이 프로젝트에서는 3상-100 MVA 용량으로 정격으로 120m 길이의 초전도송전케이블을 개발하는 것이 목표로 되어 있으며 AMSC사에서 SUS보강형 고 $J_c$ 선재를 개발하여 납품하였다.

그림 9는 750m급 케이블 선재의  $I_c$ 특성을 나타낸 것으로 10m단위로  $I_c$ 분포를 측정하였다. 77 K에서 약 120A의  $I_c$ 가 전 거리에 걸쳐 균등하게 나온 것을 알 수 있다.

케이블용 도체는 여러개의 소선테이프를 포머에 스파이럴 권선하여 제작하는데 이때 테이프는 굽힘, 트위스팅, 인장력 등을 받기 때문에 이에 대한 평가가 필요하다. 그림 10에 AMSC사에서 실시하고 있는 기계적 aging 평가 개략도를 나타냈다. 이러한 "torture" 시험은 연속적으로 선재를 reel-to-reel방식으로 공급하면서 이루어진다. 이외에도 케이블용으로 선재를 사용하기 위해서는 여러가지 특성을 확인할 필요가 있다. 길이가 30 ~ 50 m

되는 총 150개의 선재를 그림 11에 나타낸 절차에 따라 신뢰성 평가를 하였다.

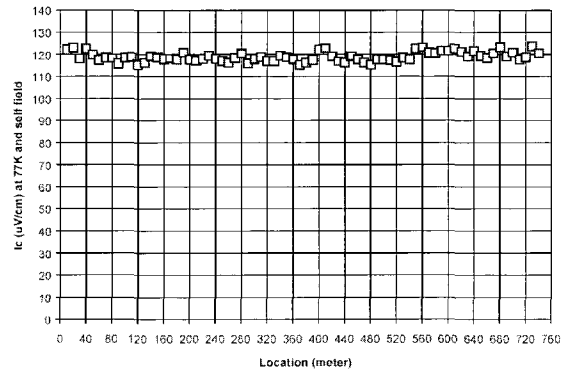


그림 9. AMSC사에서 케이블용으로 개발한 750m급 Bi-2223선재의 임계전류 분포[11]

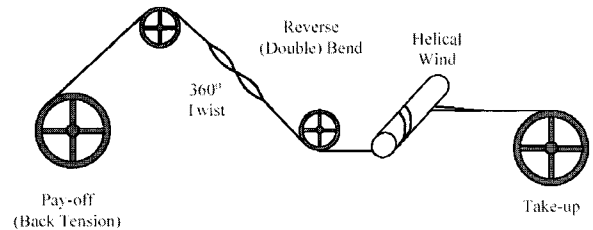


그림 10. 도체 케이블링을 모의한 기계적 aging시험 개략도[11]

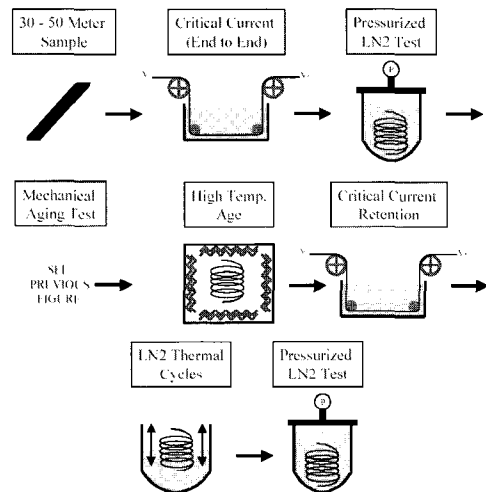


그림 11. AMSC사의 Detroit-Edison 프로젝트 케이블용 선재의 신뢰성평가 절차도[11]

End-to-end  $J_c$ 는 가장 기본적인 평가 항목이

며 액체질소를 가압하여 흘리는 냉각 구조를 고려하여 테이프로의 액체질소 침투에 대한 저항성을 평가하고 있고, 케이블절연과 cryostat를 위한 thermal curing과 베이킹사이클을 모의실험하기 위하여 고온 에이징특성을 평가하였다. 초전도케이블을 상온으로 온도를 올리는 운전 조건을 고려하여 질소 ↔ 상온 간을 반복하면서 thermal cycling특성을 평가하고 최종적으로 질소가압시험후에 이상 여부를 확인하기 위하여 두께를 측정한다.

### 6. 맺 음 말

국내에서도 21세기 프론티어사업에서 전기 연구원과 기계연구원을 주축으로 하여 넥상스코리아, 일진전기 등이 참여하여 상용화 수준의 Bi-2223선재 개발을 추진하고 있다. 최근의 미국의 사례에서 보듯이 제1세대 선재로 인식되어 연구개발의 모멘텀이 다소 감소하였던 Bi-2223선재가 새로운 프로세스를 적극 도입하여 임계전류특성을 더욱 향상시키고자 하는 연구가 DOE과제로 진행되면서 새롭게 그 중요성이 다시 부각되고 있다. IT 산업의 핵심소재가 되는 실리콘처럼 양산성이 뛰어나고 특성이 우수한 Bi-2223선재가 개발되면 전력기기 뿐만 아니라 다양한 전기 기기에 핵심소재로 사용될 날이 올 것으로 기대된다. 그리고 본 고에서는 지면상 언급하지 못하였지만 교류손실을 저감시키기 위한 공정 개발도 병행하여 진행시키는 것이 요구된다고 할 수 있다.

### 참고 문헌

- [1] Z. Han et al., Supercond. Sci. & Technol., Vol. 10, (1997)371.
- [2] Korzekwa et al., Appl. Supercond. , Vol.2, (1994)261.
- [3] 김상철, 하홍수, 오상수, 이동훈, 양주생, 하동우, 권영길, 한일용, 이종건, 한국전기전자재료학회 2002년도 춘계학술대회 논문집, p.55.
- [4] Y.L Wang et al., Appl. Phys. Lett. 69(1996)580.
- [5] J-C.Grivel and R. Flukiger, Supercond. Sci. & Sci., 9(1996)555.
- [6] Jiang et al., IEEE Trans. on AS, Vol.9,(1999)1812.
- [7] Reikel et al., IEEE Trans. on AS, Vol.11, (2001)3026.
- [8] 위스콘신대 ASC홈페이지 참조
- [9] 2002 Annual Peer Review Project summaries.
- [10] Private communication by Dr. L. Masur, 2002.
- [11] L. Masur et al., IEEE Trans. on AS, Vol.11, (2001)3256.

### 저자이력



오상수(吳詳秀)  
 1959년 11월 1일 생, 1982년 경북대 공대 금속공학과 졸업, 1992년 Kyoto대 대학원 졸업(공학박사), 현재 한국전기연구원 초전도응용연구그룹 책임연구원