

Bi-2223 고온초전도 선의 상용화 공정 연구

Study on commercialization process of Bi-2223 HTS tape

하동우*, 김상철**, 오상수*, 하홍수*, 이동훈*, 양주생*, 황선역*

D. W. Ha*, S. C. Kim**, S. S. Oh*, H. S. Ha*, D. H. Lee*, J. S. Yang*, S. Y. Hwang*

Abstract: Long length of Bi-2223/Ag superconducting wires were fabricated by stacking and drawing process with advanced heat-treatment schedules. Intermediate annealing was carried out to increase the homogeneity and uniformity of the superconducting filaments embedded in the silver matrix. Phase modification from tetragonal to orthorhombic Bi-2212 by pre heat treatment(PHT) was executed to improve the texture and phase transformation of Bi-2223. Drawing stress was measured to predict the sausaging and stress limit. Rolling parameters such as thickness, width and winding tension were investigated to roll the tape with uniformity. 1 km length of Bi-2223/Ag superconducting wires were fabricated without any breakage. Critical current (J_c) of 270 m length of superconducting tapes was measured over than 70 A/cm² continuously after final sintering.

Key Words: Bi-2223/Ag superconductor, long length, heat-treatment, critical current.

1. 서 론

초전도 시스템의 실용화를 위해서는 초전도 선의 임계전류밀도, 교류손실과 같은 초전도 특성이 향상되어야 기존 시스템과의 경쟁력을 확보할 수 있으며, 또한 권선 및 시스템의 운전 동안 대전류에 의한 전자기력을 견딜 수 있는 기계적인 강도를 필요로 한다. 현재까지 고온초전도 선의 개발 과정에서 Bi-2223 즉 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 산화물을 PIT법으로 제조한 것을 제 1세대 초전도선, $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 산화물로 박막 코팅 프로세스를 이용하여 만든 것을 제 2세대 초전도선이라고 부르고 있으며 제조기술 및 특성에 있어서 서로 간 장단점을 갖고 있다. Bi-계 초전도체의 자장에 대한 낮은 I_c 특성을 극복하고 Ni-기 금속 기관을 사용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 Y-계 2 세대 초전도선이 차세대 초전도선으로 각광을 받고 있지만 현재로서는 짧은 시료에서만 성공적인 결과를 얻고 있는

며, 초전도기에 응용하기 위한 길이가 긴 장선은 연구 단계에 있기 때문에 실제 초전도 시스템에 응용하기에는 시기상조이다. 따라서 고온 초전도체를 이용하여 실제 시스템에 응용하기 위한 선재의 장선화 요구를 충족시킬 수 있는 재료로서 powder-in-tube (PIT) 공정에 의한 Bi-2223/Ag 고온초전도 테이프가 선택되고 있으며 이를 실용화하기 위해 세계적으로 여러 회사에서 많은 노력을 기울이고 있다[1-3].

고온초전도의 장선화를 위해서는 단선, 소세정과 같은 가공 결합이 없이 균일한 가공 기술이 확보되어야 하며 또한 열처리에 의해 선재 전체에서 미세조직이 균일하게 이루어진 초전도 필라멘트를 가지도록 하여야 한다. Bi-2223/Ag 초전도선은 열처리에 의해 Bi-2212 초전도상과 Ca_2PbO_4 , CuO , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ 상으로 이루어진 전구체 분말의 고상반응에 의하여 만들어 진다. Bi-2223상은 열처리 시 생성속도가 매우 느리고, 좁은 온도 영역에서만 일어나기 때문에 Bi-2223 상의 생성이 용이하지 않지만 높은 분율의 Bi-2223 상을 얻을 수 있도록, 그리고 결정입계에서의 불순물 상을 줄여 입자간 결합력을 개선하고, 또한 결정립의 배향성을 향상시킴으로써 초전도선에서의 임계전류 I_c 값을 높일 수가 있다[4,5].

본 연구에서는 초전도 시스템에 사용하기 위한 km급 Bi-2223/Ag 초전도선의 균일한 가공 공정과 소성 변형 동안 단선이 발생하지 않는 조건들을 조사하였다. 또한 전구체 분말의 대부분을 차지하는 Bi-2212의 결정 구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시킨 다음[6] 압연 가공을 하여 최종 소결 열처리 후 도체의 임계전류 특성을 향상시키기 위한 연구를 수행하였다.

2. 가공공정 개선

2.1. 인발 공정 개선

전통적인 PIT 공정인 은(Ag) 튜브에 Merck사에서 제조한 Bi-2223 조성의 전구체 분말을 충전한 다음 인발하여 육각필라멘트 형상의 단심 선을 제조하였다. 단심 선 55개를 필라멘트로 하여 은 합금 튜브에 적층한 후 다시 인발, 압연하여 선재를 제조하였다. 인발 공정에서 가공의 균일성을 향상시키기 위하여 인발용력 측정 시스템을 구축하였으며 이를 그림 1에 나타내었다. 인발기의 선재를 물리는 지그 부분에 로드셀을 장착하였으며 선재의 가공에 따라 즉 지그가 이동함에 따라 응력 변화를 측정하였으며 이 값들이 컴퓨터를 이용하여 그래프로 나타나도록 제작하였다. 이 장치를 이용하여 금속과 세라믹 분말로 이루어진 복합 초전도선에서의 인발 응력을 측정하였는데, 인발과정에서의 응력 변화를 분석함으로써 가공의 균일성

* 정 회 원 : 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

** 정 회 원 : 넥상스코리아 기술연구소

원고접수: 2004년 2월 25일

심사완료: 2004년 3월 15일

및 중간 열처리의 필요성을 결정할 수 있었다.

그림 2에 Bi-2223/Ag 복합체의 인발 가공 동안 길이 방향에 따른 응력의 변화를 나타내었다. 중간 열처리를 하지 않았을 때의 변형력이 중간 열처리를 하였을 때의 값에 비해 크다는 것을 알 수 있다. 초전도선의 인발 가공 동안 임의의 직경에서 어느 정도의 인발 강도를 가지는 것이 적절한지에 대해 인발 후 단면 분석을 하였으며 이러한 자료를 바탕으로 인발장력이 어느 값 이상 커지지 못하도록 하여야지만 초전도 필라멘트의 가공 균일성을 확보할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 인발장력 측정 장치를 사용하여 직경이 변화되는 과정에서 응력의 증가 추이를 추적함으로써 적절한 중간열처리 시점을 찾을 수 있었으며, 또한



그림 1. 인발장력 측정 시스템
Fig. 1. View of stress measurement system for drawing process.

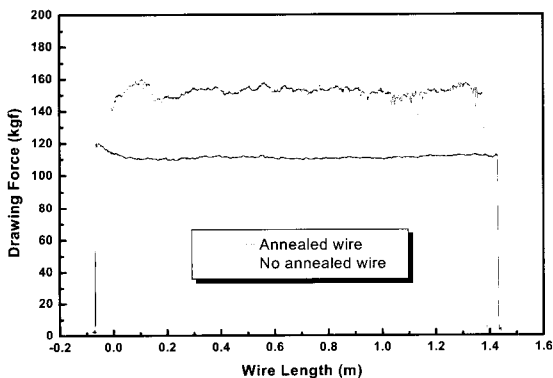


그림 2. 인발공정 동안 중간 열처리 유무에 따른 인발장력의 변화.
Fig. 2. Variation of drawing force of Bi-2223/Ag rod during deformation.

가공공정에서의 이러한 측정값은 향후 선재의 가공공정 개선에도 활용할 수 있으므로 인발공정에서는 언제나 인발장력 측정장치를 사용하였다. 인발 및 신선 가

공 도중 적절한 시점에서 중간 열처리를 행함으로써 최종 길이 1 km의 초전도 선에서도 단선 없이 초전도선을 가공할 수 있었다.

2.2. 압연 공정 개선

정밀한 마그네트 또는 케이블을 제작하기 위해서는 초전도선의 두께 및 폭의 균일도가 중요하다. 즉 팬케익 형 권선 또는 집합연선을 정밀하게 수행하기 위해서는 시스템 제작자들이 요구하는 수준의 초전도선의 품질검사 자료를 제공하여야 한다. 따라서 초전도 테이프의 길이에 따른 두께 및 폭의 변화를 측정하기 위해 압연기에 테이프의 두께 및 폭을 측정하는 장치를 부착하였으며 이를 그림 3에서 보이고 있다. 압연 후 테이프의 폭은 레이저를 이용한 비접촉식 마이크로미터기를 사용하였으며, 두께를 측정하기 위해서는 접촉식 마이크로미터기를 사용하였다. 측정 동안에도 압연에 의해 선이 계속 지나가고 있기 때문에 측정 과정에 의한 굽힘을 방지하기 위하여 이와 같은 측정 방법을 선택하였다. 선재가 압연되는 동안 두께 및 폭의 측정 결과는 연속적으로 컴퓨터에 기록되게 하여 작업도중에 가공 상태를 파악할 수 있도록 제작하였다. 또한 압연 후 선재를 권선하는 과정에서의 장력을 조절하기 위해 로드셀을 부착하였다. 압연 후 장력뿐만 아니라 그림의 반대쪽 즉 pay-off에서도 같은 방식으로 장력을 조절하도록 하여 초전도선을 균일하게 가공할 수 있도록 조절할 수 있었다. km급의 장선을 균일하게 가공하기 위해서뿐만 아니라 제품으로서 Bi-2223/Ag 테이프를 공급하기 위해서도 반드시 이러한 장치를 사용하여 성적서를 발급하여야 하므로 이러한 장치를 구축하여 능숙하게 다룰 수 있어야 한다. 본 연구를 통하여 압연공정에서의 초전도선의 두께 및 폭을 연속으로 측정하고 또한 장력 조절도 할 수 있는 장치를 개발함으로써 균일한 품질의 장선 도체를 제조할 수 있도록 하였다.

그림 4는 압연 공정 동안 장력을 적절히 조절하여 Bi-2223/Ag 테이프의 폭과 두께를 허용범위 내에 가공할 수 있었음을 나타내고 있다. 압연 결과를 토대로 압연 시 장력 조절을 여러 가지로 변화시키면서 적합한 조건을 조사하였는데, 최근에 폭 오차를 $\pm 192 \mu\text{m}$ 에서 $\pm 91 \mu\text{m}$ 수준으로, 두께 오차를 $\pm 19.5 \mu\text{m}$ 으로 향상시킬 수 있었다.

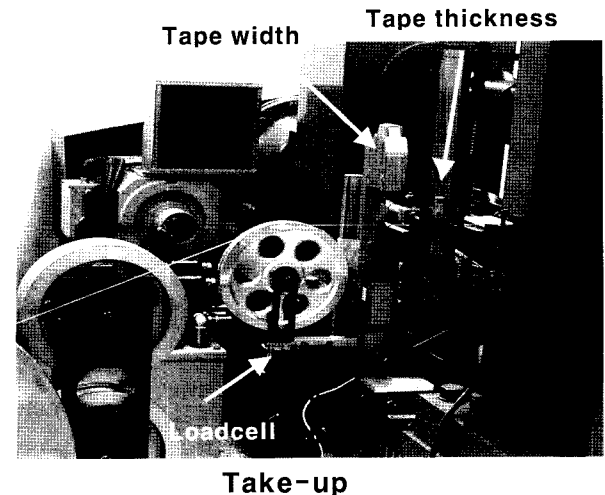


그림 3. 압연기의 압연체의 두께 및 폭 측정장치.
Fig. 3. View of thickness and width measurement system for rolling process.

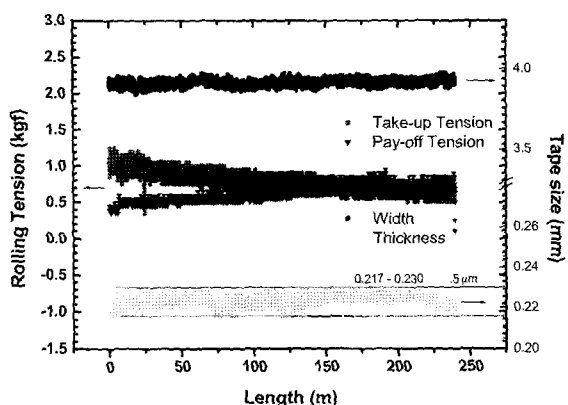


그림 4. Bi-2223/Ag 초전도선의 압연공정 동안 두께 및 폭의 변화.
 Fig. 4. Variation of thickness and width of Bi-2223/Ag rod during rolling process.

2.3. 열처리 공정 개선

신선 가공 도중 초전도선의 전구체 분말의 대부분의 조성인 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시키기 위해 760℃에서 열처리를 행하였다.

열처리에 의한 Bi-2212 상의 변화를 조사하기 위하여 가공도중 760℃, 저산소 분위기에서 열처리를 한 후 이때의 변화를 XRD로 분석하여 그림 5에 나타내었다. 열처리 전의 시료(CN)에서는 Ca₂PbO₄ 상의 피크(2θ=17.7°)가 나타난 것을 볼 수 있었으며, 열처리 후에는 이 피크의 강도가 약해짐을 확인할 수가 있었다. 또한 Bi-2212의 orthorhombic 구조와 관련이 있는 23°, 29°, 35° 부근의 피크의 강도가 상대적으로 증가하였음을 나타내고 있다. 즉 tetragonal 구조에서는 이들 피크가 다른 피크들과의 비교에서 큰 차이가 없지만 orthorhombic 구조에서는 이들 피크의 강도가 다른 피크에 비해 상대적으로 크게 나타나게 된다. 따라서 전열처리에 의해 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 나타내고 있다. 또한 Ca₂PbO₄ 피크의 감소 외에 다른 제2상 피크의 감소도 진행되었음을 알 수가

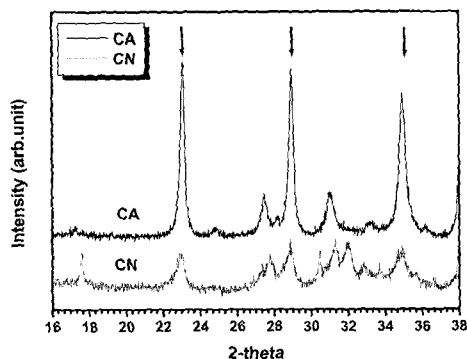


그림 5. 전열처리한 선재(CA)와 하지 않은 선재(CN)에서의 XRD 패턴.
 Fig. 5. XRD patterns of pre-annealed (CA) and no pre-annealed (CN) Bi-2223/Ag tapes. 있었다.

전열처리 공정을 통해 Bi-2212 상의 상변태를 확인

한 다음 전열처리 유무에 따라 초전도 선재의 임계전류에 영향을 미치는지에 대해서도 조사하였으며, 같은 소결 조건에서 전열처리를 한 선재에서 더 높은 I_c 값을 얻을 수 있었다[7]. 이러한 연구 결과를 기초로 하여 장선재 가공에서도 전열처리를 도입하여, 최종 소결 열처리 후 Bi-2223 상의 분율을 증가시키고자 하였다. 압연한 테이프는 8% O₂ 분압하, 820 ~ 835℃의 온도 범위에서 소결 열처리를 2 회에 걸쳐 수행하였다.

2.3. 연속 임계전류 측정 장치

장선의 초전도선의 임계전류를 측정하기 위해서는 연속 임계전류 측정 장치가 필요하다. 고온초전도 선의 경우 길이에 따른 초전도 특성이 아주 균일한 편은 아니기 때문에 임의의 길이를 정하여 반복하여 임계전류를 측정하여 전 구간에 걸쳐 초전도 특성을 평가하는 것이 필요하다. 또한 초전도 선의 상용화를 위해서는 초전도 선의 임계전류 특성을 첨부하여야 하므로 본 장치의 개발은 반드시 필요한 실정이다. 그림 6에 접촉 식에 의한 연속으로 임계전류를 측정하는 장치를 나타내었다. 액체질소 용기 내에 가이드 롤러를 통하여 초전도 선이 지나가도록 하였으며, 이 사이에 전류 및 전압 탭이 위치하도록 하여 4단차 범으로 임계전류를 측정할 수 있도록 하였다. 전압 단자간 거리는 8 cm에서 100 cm로 가변시킬 수 있도록 제작하였는데, 장선의 I_c 측정에서는 주로 1 m로 고정하여 측정하였다. 전류 단자의 접촉 면적을 증가시키기 위하여 고온 초전도 테이프의 상하 양면으로 전류단자가 접촉하도록 하여 접촉면적을 늘렸으며, 측정 중 공기와 접촉하고 있는 전류단자에 성애가 생겨 접촉이 완전하지 못하더라도 액체 질소에 잠겨있는 아래의 전극에 의해 충분한 접촉 면적을 확보할 수 있어 측정의 정밀성을 높일 수 있었다.

3. 장선재에서의 임계전류 특성

그림 7은 신선 가공을 완료한 다음 압연과 열처리 공정을 반복하여 완성한 길이 1 km의 Bi-2223/Ag 초전도선의 연속 임계전류를 측정한 결과를 나타내고 있다. 그림 6에서 보이고 있는 연속 I_c 측정 장치를 사용하여 1 m 간격으로 액체질소 온도에서 임계전류를 측정하였다. 비교적 균일한 임계전류 특성을 보였으며 특별히 특성이 저하하는 부분은 발생하지 않았다. 평균 임계전류는 약 50 A로 나타나 km 급 길이의 초전도선을 제조하는 세계적인 회사의 특성과 비슷

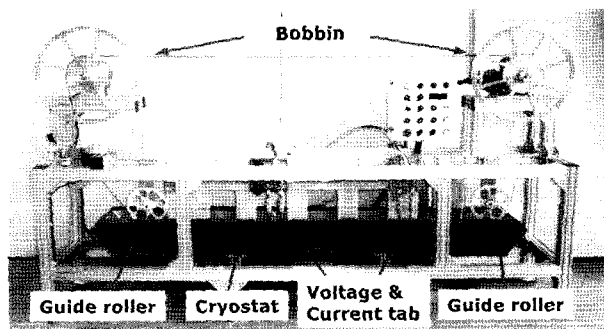


그림 6. 연속 임계전류 측정 장치의 외관.
 Fig. 6. View of continuous I_c measurement system.

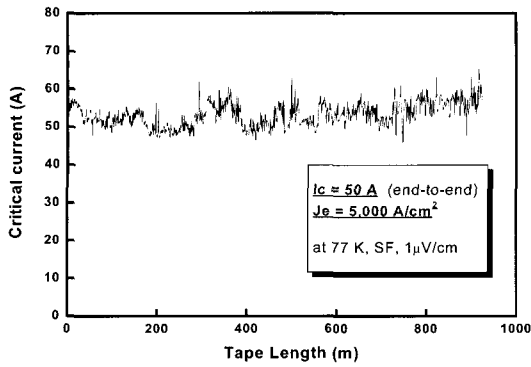


그림 7. 길이 1 km인 Bi-2223/Ag 초전도 선의 연속 임계전류 특성
 Fig. 7. Continuous critical current (I_c) properties at 1 km length of Bi-2223/Ag tape.

한 수준을 가지고 있음을 확인하였다. 하지만 측정 초기에 비해 뒷부분으로 갈수록 I_c 값이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 점으로 미루어 더 균일한 I_c 특성을 얻기 위해서는 전기로의 온도 분포가 더 균일할 필요가 있었다.

그림 8에서는 인발 및 신선 가공 조건과 전기로의 온도 분포를 더 균일하게 개선시킨 다음 270 m 급의 Bi-2223/Ag 초전도선을 제조하여 연속임계전류 특성을 나타내었다. 최대 임계전류 특성이 68 A로 나타났으며, 평균 63.2 A의 임계전류를 얻을 수 있었다. 그리고 공칭임계전류밀도 J_c 는 70 A/mm²을 넘는 값을 기록하였다. 약 250 m 길이에서 이 정도의 특성을 갖는 Bi-2223/Ag 고온초전도선은 재현성 있게 제조할 수 있을 것이라고 생각되며, 현재 초전도 케이블에 사용되는 수준의 초전도선으로는 상용화가 가능할 것이라고 기대할 수 있다.

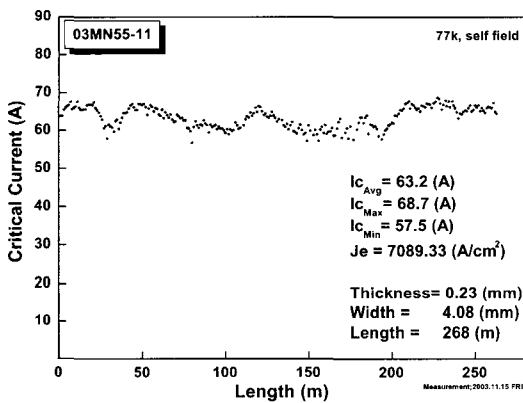


그림 8. 길이 270 m인 Bi-2223/Ag 초전도 선의 연속 임계전류 특성
 Fig. 8. Continuous critical current (I_c) properties at 270 m length of Bi-2223/Ag tape.

4. 결 론

1 km 급 Bi-2223/Ag 고온초전도 장선재를 제조하기 위하여 초기 대형 빌렛에서부터 최종 테이프까지 단

선 없이 가공하였다.

길이 270 m인 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재에서 공칭임계전류밀도 J_c 가 70 A/mm² 이상을 얻을 수 있었으며 가공 상태 또한 균일한 것을 확인하였다.

인발가공 도중 중간여닐링을 실시하여 초전도 선재 내부의 미세조직 및 브릿징 발생을 현격하게 감소시킴으로써 선재길이방향 균일성을 향상시키고 단선을 방지 하였으며, 이러한 결과는 인발장력을 측정하여 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 초전도응용기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] P.Vase, R.Flukiger, M.Lleghissa and B. Glowacki, Supercond. Sci. & Technol.(2000) 13, 71.
- [2] J. Clerk Maxwell, A.P. Malozemoff, W. Carter et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. (1999) 9, 2469.
- [3] L. Marsur et al., Proc. of ICMC conference, Montreal, Canada 1999
- [4] W. G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 291, 1-7 (1997).
- [5] J. Horvat, Y. C. Guo, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou Physica C 300, 43-48 (1998).
- [6] Li et al, United States Patent, US 6247224 B1 (2001)
- [7] D.W. Ha et al., Progress in Superconductivity, Vol.4, No.2, 176-179, (2003)

저 자 소 개



하동우(河東雨)

1962년 7월 12일 생, 1985년 경북대 금속공학과 졸업, 1987년 동 대학원 졸업(공학석사), 현재 연세대 대학원 금속공학과 졸업(공학박사), 1987년~ 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



김상철(金相澈)

1971년 1월 17일생, 1997년 부경대 공대 재료공학과 졸업, 1999년 부경대 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 현재 넥상스 코리아 기술연구소 연구원.



오상수 (吳詳秀)

1959년 11월 1일 생, 1982년 경북대 금속공학과 졸업, 1992년 Kyoto대 대학원 졸업(공학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 책임연구원



양주생 (梁周生)

1975년 5월 26일생, 2001년 경성대 공대 재료공학과 졸업, 2003년 창원대학교 공대 재료공학과 석사과정, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹



하홍수 (河洪秀)

1969년 5월 21일 생, 1995년 성균관대 금속공학과 졸업, 1997년 동대학원 졸업(공학석사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원



황선역 (黃善驛)

1972년 9월 28일생, 1999년 한국해양대학교 공대 재료공학과 졸업, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹



이동훈 (李東勳)

1972년 5월 2일생, 1999년 경남대 물리학과 졸업, 2001년 동 대학원 물리학과 졸업(이학석사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹