

Bi-2223/Ag 고온초전도 선재의 전처리에 따른 가공성 및 초전도 특성

하홍수, 이동훈, 최정규, 황선역, 양주생, 김상철, 하동우, 오상수, 권영길
한국전기연구원 초전도응용연구그룹
넥상스 코리아 기술 연구소

The effect of pre-treatment on superconducting property and deformation of Bi-2223/Ag tapes.

Hong-Soo Ha, Dong-Hoon Lee, Jung-Kyu Choi, Sun-Yuk Hwang, Joo-Saeng Yang, Sang-Chul Kim,
Dong-Woo Ha, Sang-Soo Oh, Young-Kil Kwon

Abstract

Pre-treatment of Bi-2223/Ag tapes has been investigated to improve the superconducting property and grain alignment. However, rolling deformability of Bi-2223/Ag wires was degraded by the breakage of Ag alloy sheath after pre-treatment. Various pre-treatment conditions were tried to prevent the problem of sliver sheath and improve the superconducting property of Bi-2223/Ag tapes. Filament precursor of Bi-2223/Ag tapes was modified to be textured easily during main sintering by the optimum pre-treatment with low oxygen pressure and up to 800 °C. Critical current was also increased up to 20 % than that of no pre-treated tape.

Key Words : Bi-2223/Ag tapes, pre-treatment, critical current, rolling

1. 서 론

Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재는 현재 일부 상용화되어 응용기기 제작에 이용되고 있다. 하지만 아직 완전한 상용화를 위해서는 제조단가 및 특성이 응용기기 연구자들의 50\$/kAm의 특성요구를 아직 만족시키지 못하고 있다.[1] 높은 임계전류밀도로 인하여 최근 크게 각광받고 있는 또 다른 고온초전도 선재인 코팅선재가 있으나 아직 상용화를 위해서는 많은 어려움이 남아있어서 당분간은 주로 PIT 법을 이용한 고온초전도선재가 시장의 주류를 이룰 것이다.

현재 전세계적으로 PIT 선재를 개발하고 있는 회사로서는 대표적으로 미국의 AMSC사, 일본의 Sumitomo사, 독일의 VAC과, Trithor 그리고 중국의 InnoST사 등이 있으며 국내의 경우 넥상스코리아, 일진전기 등에서 연구 중이다. 최근 AMSC

사는 180 A 이상의 임계전류를 가진 선재를 개발하였으며 Sumitomo사는 1 km 길이에 150 A의 임계전류를 가진 선재를 개발하였다고 한다. 이렇듯 활발히 고온초전도 선재 연구를 수행하고 있는 것은 향후 초전도 기술이 상용화 될 경우 가장 중요한 원천기술로서 응용기기의 성능을 결정지을 수 있기 때문이다.

이러한 세계적인 추세에 따라 본 연구에서는 고온초전도선재의 특성 향상을 위하여 가장 중요한 공정중 하나인 열처리공정을 개선하고자 하였다. 2 단계로 나누어진 소결열처리는 전조분말의 주상인 Bi-2212를 Bi-2223상으로 상변화시키고 또한 결정립들의 배향성을 향상시켜 임계전류 특성을 높이는 것이다.[2] 소결열처리에 의한 선재의 특성 향상을 위해서는 열처리 이전의 선재 상태가 영향을 미칠 수 있으며 특히 소결 열처리전 Bi-2212상의 배향성이 양호하고 코아의 밀도가 높을수록 특성

향상을 이룰 수 있다. 따라서 본 실험에서는 본 열처리이전의 전처리를 통하여 소결열처리 양호한 결정립 배향과 2차상 저감을 이루고자 하였다. 특히 복잡한 다성분계인 Bi-2223 고온초전도상에서 생기기 쉬운 2차상 생성을 억제하고 본 열처리에서 생성코자하는 목적상이 높은 배향성을 지니도록 유도하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

초전도 선체를 제조하기 위하여 Merck사에서 구입한 Bi-2223 전구체 분말을 순은 튜브에 충전 후 단심 인발공정을 거쳐 육각필라멘트를 제조하였다. 이후 55개의 필라멘트를 합금 은 튜브에 적층 후 다시 다심 인발하여 최종 직경 1.45 ~ 23 mm 까지 인발하였다. 이때 인발도중 은시스의 가공경화로 인한 단선을 방지하고자 선체를 주기적으로 어닐링열처리 하였다. 제조된 선체는 본 소결열처리 전에 분위기, 열처리 온도 및 시간을 달리하며 다양한 조건으로 전열처리를 행하였다.

Bi-2223/Ag 고온초전도 PIT선체는 Bi-2212가 주상(主相)으로 이루어진 그림 1.과 같은 평균입경 1 μm 의 전구체 분말을 이용하여 제조된다. 따라서 주상인 Bi-2212와 기타 2차상의 조성 및 상분포 등에 따라 최종 초전도 특성이 크게 달라질 수 있다. 따라서 이러한 성분들을 최종 소결열처리시 용이하게 원하는 상으로 바꾸기 위한 방법으로 전열처리를 실시하였다. 또한 그림 2.와 같이 전열처리 후 필라멘트에 존재하던 미세 균열들이 제거되는 효과를 얻을 수 있다. 전처리 이후 균열이 없는 양호한 가공을 할 수 있는 장점이 있다.

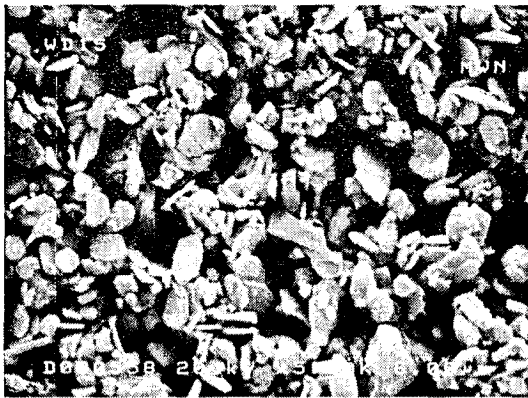
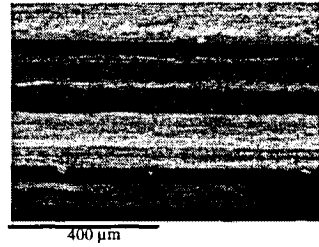
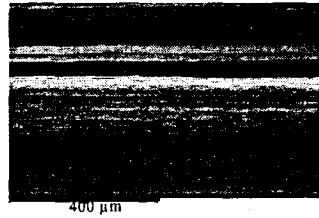


그림 1. Bi-2223 초전도 전조 분말의 SEM사진



(a) 전처리 전



(b) 전처리 후

그림 2. 전열처리 전후의 필라멘트 표면

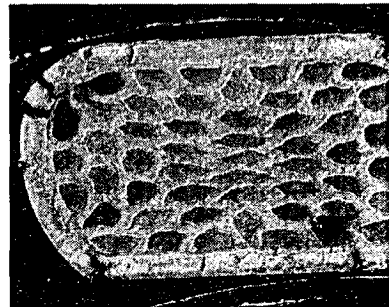


그림 3. 전열처리후 압연시 균열이 발생한 단면

하지만 기존의 전열처리의 경우 그림 3.과 같이 인발 또는 압연시 합금시스가 취화하여 균열이 발생하는 경우가 다수 발생하여 전열처리의 개선이 요구되었다. 따라서 기존의 전열처리 효과를 유지함과 동시에 시스의 균열을 방지할 수 있는 조건을 찾고자 전열처리 조건인 산소농도, 온도 및 시간을 다양하게 하였다. 전열처리 후 인발 및 압연 가공하여 균열발생 여부를 알아보았으며 또한 압연율을 달라하여 선체내부의 각 필라멘트의 거동을 단면 분석을 통해 비교하였다. 전열처리에 따른 상변화를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였으며

또한 1,2차 소결열처리 후 선재의 임계전류를 측정하여 전열처리 효과를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2와 같이 균열발생을 억제하는 것 외에도 2212상의 배향성을 향상시키고 밀도를 높여 최종 초전도 선재의 임계전류 특성 향상을 이룰 수 있는 전열처리 공정은 기존의 저산소분압 하에서 행할 경우 그림 3과 같은 균열이 다수 발생하여 장척 선재에 적용하기가 매우 어려웠다. 따라서 전열처리의 양호한 효과를 유지하면서 균열발생을 억제하는 조건을 찾고자 진공 또는 저산소 분압하에서 온도를 달리하며 1 ~ 10 시간동안 실시하였다. 그림 4는 진공 분위기하에서 전열처리를 행한 후 시간에 따른 XRD 피크를 비교한 것이다. 기존의 저산소분압기와 달리 진공분위기에서 실시한 전열처리는 가공성에 아무런 영향을 미치지 않았으며 그림 4의 결과로 미루어 열처리시간이 증가할수록 2차상재 열처리 효과가 선명하였다. 그리고 Bi-2212 peak의 상대강도가 높아짐으로서 배향성이 향상되는 효과가 있음을 알 수 있다. 또한 온도에 따른 XRD 결과를 분석하였을 때 700 ~ 800 영역에서 배향성이 양호한 Bi-2212 상이 나타남을 그림 5에서 알 수 있었다. 가장 양호한 전열처리 조건으로 처리한 선재를 후 가공하였으며 특히 압연가공 조건에 있어서 압연율을 달리하면서 압연을 행하였다. 그림 6.에서와 같이 기존의 30 ~ 60% 두께 감소율로 일정하게 가공하는 것과 차츰 압연율을 단계별로 낮추어 가공하는 것을 비교하여 단면을 나타내었다.

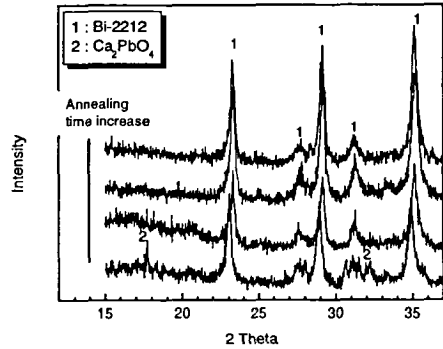


그림 4. Bi-2223 초전도 선재의 진공분위기하에서 전열처리 시간에 따른 XRD 변화

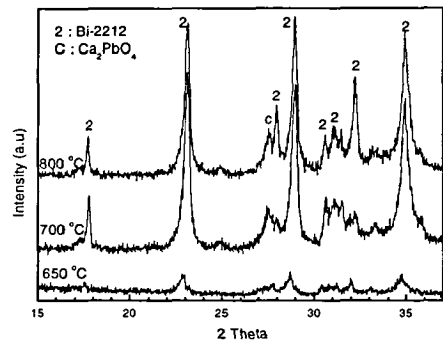


그림 5. Bi-2223 초전도 선재의 진공분위기하에서 전열처리 온도에 따른 XRD

동일한 압연율로 가공한 선재의 경우 일부 외곽에 배치된 필라멘트가 선재 표면쪽으로 밀려나온 것을 알 수 있으며 중심부의 필라멘트들이 일부 aspect ratio(폭/두께)가 매우 작은 것을 알 수 있다.[3] 이것은 압연에 의해 두께가 작아질수록 필라멘트의 불균일 변형이 커진다는 것을 짐작할 수 있다. 1차, 2차 열처리를 거친 후 각 단계별 XRD 분석을 행하였으며 기존의 전열처리 조건으로 열처리한 선재와 비교하였다. 1차 열처리 후 일부 존재하는 Bi-2212 상은 2차 열처리를 거치면서 대부분 Bi-2223 상으로 변화하여 매우 우수한 배향성

을 지남을 알 수 있었다. 그리고 최종 선재의 초전도 특성을 알아보기 위하여 직류 4단자법으로 액체 질소온도에서 임계전류를 측정하였다. 기존의 전열처리를 행한 선재와 비교하여 전혀 차이가 없음을 알 수 있었다.

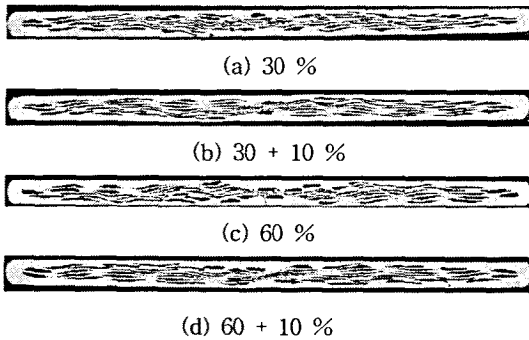


그림 6. 압력을 변화에 따른 단면 형상 비교

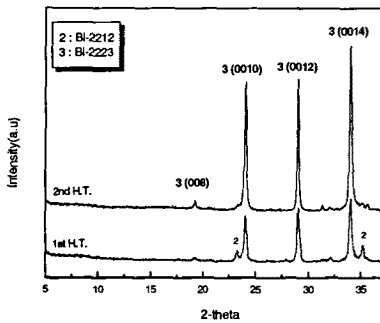


그림 7. 최적조건으로 전처리한 선재의 1, 2차 열처리 후 XRD 변화

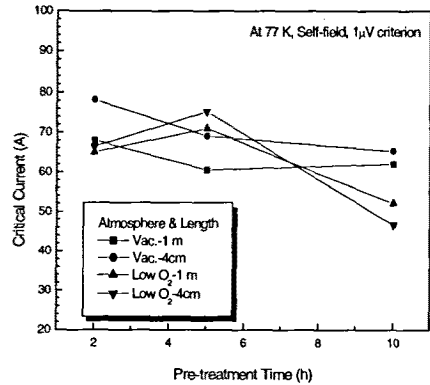


그림 8. 전처리 조건에 따른 초전도 선재의 임계전류 특성

전열처리 시간에 따라 약간의 차이는 있지만 대부분의 경우 80 ~ 60 A 사이의 값을 가짐을 알 수 있었다.

4. 결론

전열처리의 장점은 유지한 채 은시스의 균열발생을 억제하고자 다양한 조건의 전열처리를 한 후 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재를 제조하여 특성을 분석하였다.

기존 전열처리 조건인 저산소 분압의 경우 장선재에서 선재 균열이 발생하였으나 새로운 조건인 진공 분위기 전열처리를 행한 후 균열이 발생하지 않았다. 또한 본 전열처리 조건의 경우 최종 열처리 후 임계전류 특성을 비교 분석한 결과 동일한 임계전류 값을 나타냄을 알 수 있었다. 전열처리를 행한 선재의 경우 단면의 균일한 가공을 위하여 압연율을 달리하여 가공하는 것이 좋음을 알 수 있었다. 본 결과를 바탕으로 향후 초전도 응용기기 적용을 위한 km 급 장선재를 제조할 수 있을 것이다.

감사의 글

“본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다”

참고 문헌

- [1] Malozernoff et. al. "Research towards a next generation multi-filamentary composite BSCCO-2223 conductor" 2002 DOE annual peer review, July 17-19, 2002, Washington, DC.
- [2] G.Grasso, A. Perin, R.Flukiger, " Deformation-induced texture in cold-rolled Ag sheath Bi(2223) tapes", Physica C 250, pp.43-49, 1995
- [3] H.S.Ha, S.S.Oh, D.W.Ha, et. al. " Critical current and magnetic field properties of Bi-2223/Ag HTS tapes prepared by different processing routes" KIEEME 춘계학술대회논문집 초전도자성체연구회, pp.19-22, 2000.