

조성이 다른 전구체 분말에 따른 Bi-2223/Ag

초전도 테이프의 특성 변화

하동우, 양주생, 하홍수, 오상수, 황선역, 이동훈, 최정규, 이연용, 권영길
한국전기연구원 초전도응용연구그룹

Properties of Bi-2223 Ag HTS tapes using different content of precursors

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

Abstract

Bi-2223 superconducting wires were fabricated by stacking, drawing process with different precursor powders and different heat-treatment histories. The precursor powders were 2 kinds of Pb content. And a part of the tapes were experienced pre-annealing process which caused tetragonal structure of Bi-2212 phase to orthorhombic structure of it was during drawing process. We confirmed the transformation of Bi-2212 phase from tetragonal structure to orthorhombic structure and reduction of second phases. XRD and DC magnetization analysis were performed in order to investigate the fraction of Bi-2223 phase in Bi-2223/Ag HTS tape.

We could achieve best I_c of 70 A class at the Bi-2223/Ag tape using low Pb content of precursor powder and experienced pre-annealing process. DC magnetization analysis was useful to investigate the fraction of Bi-2223 phase in the Bi-2223/Ag tape.

Key Words : Bi-2223/Ag HTS tape, pre-annealing, tetragonal, orthorhombic, precursor powder

1. 서론

Powder-in-tube (PIT) 공정에 의한 Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재를 실제 시스템에 응용하기 위해서는 임계전류밀도 (J_c)가 높은 장선재가 요구된다. Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재에서 J_c 를 향상시키기 위해서는 Bi-2223 상의 분율을 높여야 하며 또한 결정입계에서의 불순물 상을 줄여 입자간 결합력을 개선하고, 결정립의 배향성을 향상시켜야 한다[1]-[3]. 하지만 Bi-2223상의 생성속도가 매우 느리고 좁은 온도 영역에서만 일어나기 때문에 높은 분율의 Bi-2223 상을 얻기가 쉽지 않다. 또한 2차상 즉, 2201, 2212, 3221, $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_x$

Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 , CuO 등이 결정입계에 쉽게 잔류하는 특성에 의하여 초전도 선재에서의 전류제한 요소로 작용한다. 따라서 이러한 2차상들의 생성을 억제하고 전구체 전체를 Bi-2223 상으로 반응시키는 것이 중요하다[4],[5]. 최근에 전구체 분말의 대부분을 차지하는 Bi-2212의 결정 구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시키는 전열처리를 거친 다음 압연 가공을 하여 입자배열 및 임계전류 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[6].

본 연구에서는 Bi와 Pb의 상대적 조성이 다른 2 가지 조성의 전구체 분말을 사용하여 선재를 제조한 다음 각각의 도체에서 Bi-2223 상의 생성 반응에 대하여 조사하고자 하였다. 즉 Pb의 함량이

높은 조성과 낮은 조성의 전구체 분말을 사용하였을 때 Bi-2212의 결정 구조의 변화 및 Bi-2223 상의 생성 반응의 차이를 조사하였으며 이러한 결과를 토대로 조성에 따른 최적의 열처리 조건을 구하고자 하였다.

2. 실험

Bi-2223 조성에서 Pb 함량이 다른 2가지 조성의 하소 분말을 은(Ag) 튜브에 충전한 다음 인발하여 육각필라멘트 형상의 단심 선을 제조하였다. 이때 전구체 분말의 Bi-2212 상의 결정구조를 변화시키기 위해 760 °C, 0.1% O₂ 분위기에서 전 열처리를 행하였다. 55심 또는 61심의 단심선을 은 합금 튜브에 적층하여 다심선으로 조립하였으며, 이를 다시 인발과 압연 공정에 의해 테이프 선재를 제조하였다.

압연한 선재는 805 ~ 825 °C의 온도 범위와 8% O₂ 분위기에서 소결 열처리를 2 회에 걸쳐 수행하였다. 표 1에 각 선재의 조성, 전열처리 조건과 소결 열처리 조건을 나타내었다.

초전도 선재의 임계전류는 77K, 1 μ V/Cm 전압 기준으로 4단자 법으로 측정하였다. 또한 Bi-2223 전구체 분말을 DTA 열분석에 의해 반응온도를 조사하였으며, 소결 열처리 후 Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재의 조성 분석을 위해 XRD를 사용하였다. 또한 열처리를 완료한 선재에서의 초전도 상의 생성 분율을 조사하기 위해 DC 자화(magnetization) 및 AC 자화(susceptibility) 특성을 측정하였다. 또한 임계전류 특성과 단면형상과의 관계를 알아보기 위하여 SEM 및 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Pb 함량에 따라 반응 온도의 특성을 비교하기 위해 먼저 Bi-2223 전구체 분말의 DTA 열분석 특성을 측정하였으며 이 결과를 그림 1에 나타내었다. Pb의 함량이 낮은 조성의 분말을 PL로 나타내었으며 Pb의 함량이 높은 조성의 분말을 PH로 나타내었다. 대체적으로 PH 곡선이 PL 곡선에 비해 온도 변화에 따른 흡열 및 발열 반응이 뚜렷하지 않았으며 특히 Ca₂PbO₄ 상이 반응하는 700 °C ~ 800 °C의 온도 범위에서는 PL 분말에 비해 PH 분말의 반응성이 뚜렷이 구분되지 않았다. 그리고

800 °C 이상의 Bi-2223 상 반응과 관련이 있는 패턴에서는 PL에 비해 PH 분말의 반응 온도가 더 낮다는 것을 알 수가 있었다. 따라서 Bi-2223 상을 생성시키기 위한 소결 온도는 PL 전구체 분말에 비해 PH 전구체 분말을 사용했을 때 더 낮게 유지하도록 하였다.

열처리에 의한 Bi-2212 상의 변화를 조사하기 위하여 가공도중 760°C, 저산소 분위기에서 열처리를 한 후 이때의 변화를 XRD로 분석하여 그림 4에 나타내었다. 열처리 전의 시료(CN)에서는 Ca₂PbO₄ 상의 피크(2 θ =17.7°)가 나타난 것을 볼 수 있었으며, 열처리 후에는 이 피크의 강도가 약해짐을 확인할 수가 있었다. 또한 B-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 있

표 1. Bi-2223/Ag 초전도 선의 조성 및 열처리 조건.

기호	조성	전열처리	열처리 분위기	소결온도
PL-A	low Pb	yes	8% O ₂	825
PL-N	low Pb	no	8% O ₂	825
PH-A	high Pb	yes	8% O ₂	805 ~ 820
PH-N	high Pb	no	8% O ₂	

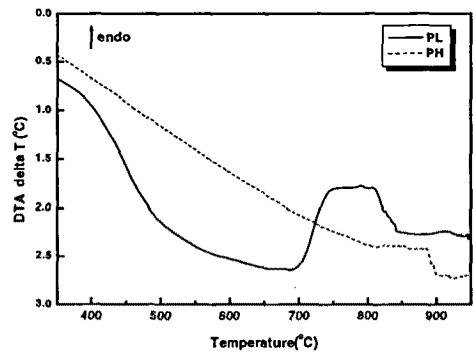


그림 1. Pb 함량이 다른 Bi-2223 전구체 분말의 DTA 패턴.

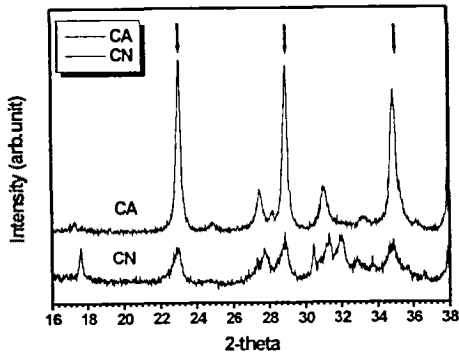


그림 2. 전열처리한 선재(CA)와 하지 않은 선재(CN)에서의 XRD 패턴.

다. 또한 Ca_2PbO_4 피크의 감소 외에 다른 제2상 피크의 감소도 진행되었음을 알 수가 있었다.

전열처리 공정을 통해 BI-2212 상의 상변태를 확인한 다음 전열처리 유무에 따라 초전도 선재의 임계전류에 영향을 미치는지에 대해서도 조사하고자 하였다. 소결 열처리의 온도 범위는 805 ~ 825 °C였으며, 열처리 분위기를 위해 8 % O_2 - Ar 가스를 사용하였다. 그리고 전구체의 분말의 조성에 따라 열처리 온도를 달리 하였는데, Pb 함량이 낮은(PL) 분말의 경우에 비해 Pb 함량이 높은(PH) 분말의 경우의 소결 온도를 대체적으로 더 낮게 유지시켰다.

그림 3은 상기의 4 가지 종류의 Bi-2223/Ag 테이프의 최종 열처리 후 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. Pb 함량이 높은 도체(PH)와 낮은 도체(PL), 그리고 전열처리 유(A), 무(N)에 따른 4 가지 조건을 그래프에서는 나타내고 있다. 전체적으로 Pb 함량이 높은 도체에서는 미반응한 Bi-2212 상과 다른 제 2 상이 남아 있음을 알 수 있었다. 그리고 전열처리를 하지 않은 시료에서 그러한 경향이 더 뚜렷하게 나타났다. Pb 함량이 낮은 도체에서는 비교적 Bi-2223 상으로 잘 반응이 된 것으로 나타나고 있으나 전열처리를 한 도체에서의 피크가 전열처리를 하지 않은 도체에서의 피크에 비해 더 깨끗한 피크를 볼 수 있었다. 따라서 전열처리 과정은 Bi-2223 합성 반응을 용이하게 이루어지도록 도와, 전열처리를 하지 않은 도체에 비해 결정입계에서의 미 반응 상이 적게 남아 있도록 하는

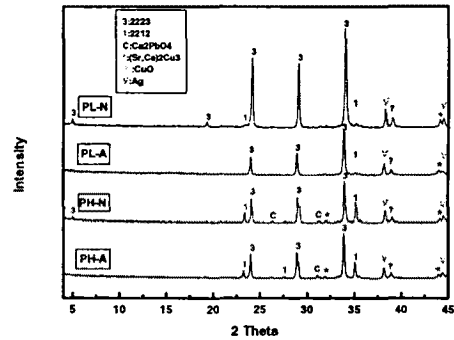


그림 3. 소결 열처리한 Bi-2223/Ag 초전도 선재의 XRD 패턴.

것이라고 고려하였다.

표 1에 나타난 공정으로 제조한 Bi-2223/Ag 테이프의 Ic 값을 측정하였을 때, PL-A 시료에서는 70 A, PL-N 시료에서는 50 A, PH-A에서는 30 A, PH-N에서는 20 A 정도로 나타났다. 가공 도중 전열처리에 의해 Bi-2212의 결정구조를 orthorhombic으로 바꾼 경우(PL-A, PH-A)의 Ic 값이 전열처리를 하지 않은 도체(PL-N, PH-N)의 Ic 값보다 더 높게 나타났다. 따라서 전열처리에 의해 Bi-2212의 상을 조절함으로써 초전도 선의 임계전류밀도를 향상시킬 수 있다는 것을 알았다. 하지만 Pb 함량이 낮은 전구체 분말을 사용한 테이프(PL)에서의 Ic 값이 Pb 함량이 높은 전구체 분말을 사용한 테이프(PH)의 Ic 값보다 더 높게 나타났다. 이러한 원인으로, Pb 함량이 높은 전구체 분말에서의 적합한 열처리 조건을 찾지 못한 것이라고 추측된다.

그림 4는 표 1에 나타난 공정으로 제조한 Bi-2223/Ag 테이프의 온도 변화에 따른 DC 자화율 변화를 나타내고 있다. 초전도체를 50 K까지 온도를 내린 다음 10 G의 외부 자장을 인가하였으며 2.5 K 간격으로 120 K까지 온도를 승은 시키면서 DC 자화율을 측정하였다. Bi-2223 초전도 상의 전이와 관련이 있는 100 K 부근에서의 전이 현상이 PH에 비해 PL 시료에서의 기울기가 더 가파르다는 것을 알 수 있다. 또한 Bi-2212 초전도 상의 전이와 관련이 있는 80 K 부근에서의 전이 현상도 PL에 비해 PH 시료에서 더욱 두드러지게 나타났다. 이러한 현상은 그림 3의 XRD 분석 결과와 임

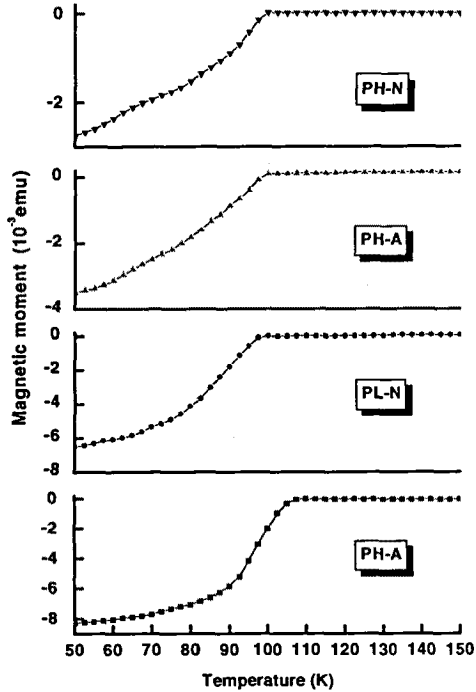


그림 4. 소결 열처리한 Bi-2223/Ag 초전도 선재의 온도 변화에 따른 DC 자화율 변화.

계전류 측정 결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 초전도체의 상 분리를 측정하는데 있어 자화법에 의한 측정이 XRD 분석보다 더 유리하다는 것을 알 수 있었다. 즉 그림 3의 PL-A 시료에서의 XRD 패턴에서는 거의 Bi-2223 상으로 존재하는 것으로 나타나고 있지만 그림 4의 PL-A 시료에서는 80 K 부근에서의 약간의 스텝이 생기는 것을 볼 수 있고 또한 Bi-2223 상의 건이의 기울기가 아주 가파르게 나타나고 있지 않기 때문에 Bi-2223/Ag 초전도 선재 내부에 완전한 Bi-2223 상으로 되어있지 않다는 것을 알 수가 있었다. 따라서 자화법에 의한 분석은 거의 시료 표면의 정보만 얻을 수 있는 XRD에 비해 더 유리함을 알 수 있었다. 또한 전이되는 부분에서의 기울기가 완만하다는 것은 초전도체의 약결합 현상 때문에 발생할 수도 있는 decoupling 현상과도 관련이 있을 수 있으므로, 열처리 후 결정입계에 미반응한 불순물이 남아 있는 정보도 얻을 수가 있었다.

4. 결론

Pb 함량이 다른 2 가지 조성의 분말을 사용한 Bi-2223/Ag 테이프의 가공 도중에 760°C, 0.1%O₂ 분위기에서 전열처리를 하여 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 확인하였으며 전열처리한 도체에서의 I_c 값이 전열처리를 하지 않은 도체에서의 I_c 값보다 더 높은 값을 얻을 수 있었다.

자화법에 의한 초전도체의 상 분석을 통해 시료 표면의 정보만 얻을 수 있는 XRD에 비해 더 상세한 정보를 얻을 수 있었다.

감사의 글

“본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

참고 문헌

- [1] L. Masur et al., "Long length manufacturing of high performance BSCCO-2223 tape for the Detroit Edison power cable project" IEEE Trans. on Appl. Supercon., September 17-22, 2000.
- [2] Z. Han et al., "The mechanical deformation of superconducting BiSrCaCuO/Ag composites", Supercond. Sci. Technol., Vol. 10, p. 371, 1997.
- [3] Private discussion with Sumitomo electric Co. researcher.
- [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)