

Bi-2223 초전도 선재의 열처리에 따른 초전도 특성 및 상분석

최정규*, 하홍수, 이동훈, 양주생, 황선역, 하동우, 오상수, 권영길, 이세종*
한국 전기연구원 초전도응용연구그룹, 경성대학교*

The effect of heat treatment condition on superconducting property and phase analysis of Bi-2223 tapes

Jeong-Kyu Choi*, Hong-Soo Ha, Dong-Hun Lee, Ju-Saeng Yang, Sun-yuk Hwang, Dong-Woo Ha, Sang-Soo Oh, Young-Kil Kwon, Se-Jong Lee*

Abstract

Phase transformation of Bi-2223 tape during the final heat treatment has been investigated through the various duration time of heat treatment in a specially designed 3-step heat treatment. It was found that the phase assemblage in the final sintering was determined by the sintering time and temperature. In this study, sintering time was changed to optimize the Bi-2223 phase assemblage, and acquire high critical current density. High critical current samples with $I_c = 85$ A and $J_e = 8.9$ kA/cm² have been measured at 77K and self-field for 55-filament tapes sintered by optimum condition.

Key Words : Bi-2223, 3-step heat treatment, engineering critical current density

1. 서 론

현재 Bi-2223/Ag tape은 케이블, 모터, 발전기, 변압기 등의 초전도 응용기기에 실제 적용하기 위해 많은 연구개발이 세계적으로 이루어지고 있다. [1] 일반적으로 고온 초전도 선재 제조에는 은 튜브에 초전도분말을 충전 한 후 인발과 압연하여 가공열처리(TMT)하는 1세대 초전도 선재 제조방법인 PIT (Powder-in-tube)법과 최근 새롭게 부각되고 있는 2세대 초전도 선재 제조법인 PLD(Pulse Laser Deposition)법, MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법, sol-gel법 등이 있다. 박막코팅기술을 이용하는 coated conductor는 액체질소온도에서도 자장 중 임계전류밀도가 10⁶A/cm² 이상으로 높다는 장점이 있으나 아직 장

선재화에는 많은 기술적 장벽이 있어서 현재까지는 PIT 공정으로 제조된 초전도 선재가 많이 사용되고 있다. Bi-2223/Ag 고온 초전도선재의 상용화를 위해 가장 중요한 것 중의 하나는 높은 임계전류밀도, J_c 를 확보하는 것이다. J_c 는 초전도체의 결정립 간의 약한 결합력과 낮은 결정 배향성은 크게 의존하는 것으로 많이 알려져 있다. 초전도체 결정의 배향성을 향상시키는 것은 아직도 PIT공정의 개선에 있어서 중요한 연구 목표가 되고 있으며 기본적으로 두 가지 방법, 즉 열처리전 전구체 분말의 소성가공에 의한 deformation - induced - texturing (DIT) 과 열처리시 2212상이 다른 불순물상과 반응하면서 2223상으로 전이할 때 생기는 reaction-induced-texturing(RIT)에 의해 결정되는 것으로 알려지고 있다. [2]-[7]

본 연구에서는 Bi-2223 상의 배향성 향상을 위

한 하나의 방법으로 최종 열처리 step별 유지시간을 변화시키면서 실험하였고, 이를 통해 임계전류와 배향성의 상관 관계를 조사하였다. [8]-[10]

2. 실험

Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재를 powder-in-tube (PIT)법으로 제조하였다. PIT법에는 전구체 분말을 은튜브에 충전하는 방법과 CIP법으로 미리 압축 성형한 분재를 은튜브에 삽입하는 두 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 전구체 분말을 은튜브에 충전하는 방법을 이용하여 실험하였다. 본 실험의 전체적 실험 과정을 도식적으로 그림 1에 나타내었다. 전구체 분말과 은 튜브로 이루어진 단심 빌렛을 인발하여 최종 육각 선재로 가공하였다.

제조된 육각단심선재 55개를 다시 은 튜브에 직충하여 다심 선재를 제조한 후 다시 인발하여 최종 직경 1.5~1.2 mm ϕ 로 만들었으며 가공 도중 저산소 분위하에서 전처리를 하였다. 전체 30% 압연 두께 감소율로 동일하게 압연하였으며 대기 중에서 1차 열처리를 하였다. 1차 열처리를 마친 선재를 10% 정도로 압연하고 8% O₂ 분위기에서 3-step 최종 열처리를 하였다. 각 step별 유지시간을 변화시키며 실험하였다.

그 중 임계전류 값의 차이에 따라 3가지 종류의 선재로 분류하여 분석하였다. 열처리가 끝난 선재의 임계전류를 77K, 0T에서 4단자 법으로 측정하였다. 2223 초전도상의 배향성을 SEM과 XRD를 사용하여 측정하였다. 이때 시료는 c축에 수직인 면을 관찰한 것과 c축에 평행한 면을 관찰한 두 가지 종류의 시료를 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 본 연구의 최종 열처리 공정이며 8% O₂의 저산소 분위기에서 열처리하였다. 대기 중에서 Bi-2223상이 840 $^{\circ}$ C 부근에서 약 \pm 3 $^{\circ}$ C 이내 범위의 좁은 영역에서 생성되는 것과는 달리 8% O₂ 분위기 하에서는 생성온도를 820 $^{\circ}$ C 부근으로 낮추고 생성 영역 또한 넓다는 것을 이용하였다. 각 step별 유지시간에 변화를 주어 유지 시간 변화에 따른 특성 변화를 관찰하였다. 최종 열처리 유지시간을 tape A는 50-50-30, B는 20-40-30, c는 30-40-30으로 하여 열처리하였다.

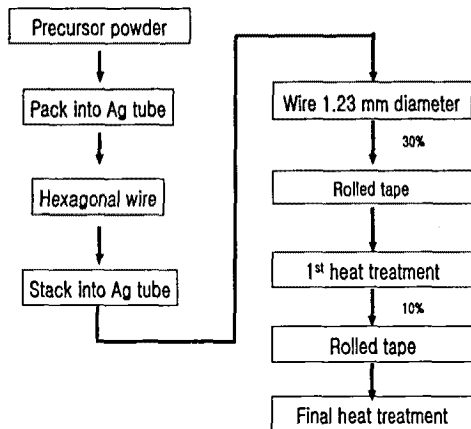


그림 1. PIT 제조 공정 개략도

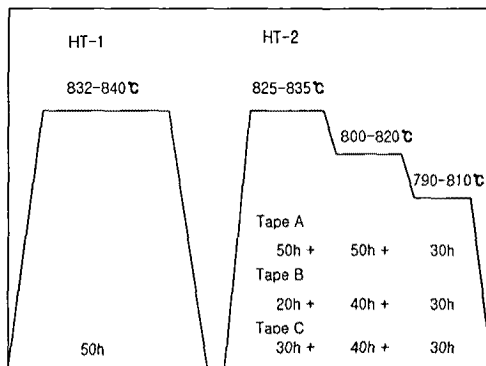


그림 2. 최종 열처리 공정

그림 3. 은 최종 열처리 후의 단면 사진으로 2차 열처리 유지 시간의 변화에 따라 tape A, B, C로 분류하였다. 세 가지 종류 tape 모두에서 외부 시스 표면에 초전도체 액상이 나타남이 관찰되었으며, 이것은 임계 전류 특성 향상을 위해 행해지는 전열처리로 인해 외부합금 시스의 연화가 주원인이다. 동일한 압연을 비로 압연하였지만, tape A와 같은 경우는 내부 필라멘트가 압연율로 인한 압력을 받을 때 필라멘트 변형이 다소 불균일해지고 서로 결합하는 bridging 현상이 심하게 관찰되었다. tape C는 관찰되었던 바와 같이 내부 필라멘트의 변형이 균일하게 나타남을 관찰 할 수 있다.

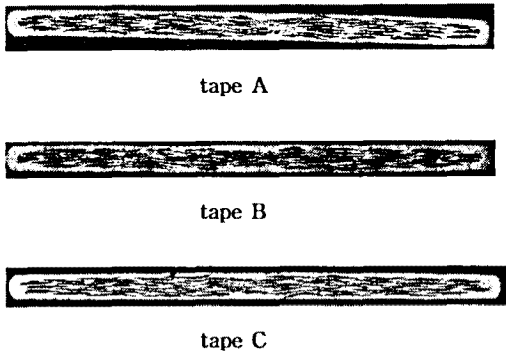


그림 3. 최종 열처리 후 단면 사진

표 1. 열처리 후 Ic 측정값

선재	유지시간 (hr)	두께	폭	Ic (77K, sf)	Je (kA/cm ²)
tape A	50-50-30	0.24	4.1	30A	3.0
tape B	20-40-30	0.235	4.1	72A	7.4
tape C	30-40-30	0.235	4.1	85A	8.9

표 1. 은 열처리 후 임계전류밀도를 측정된 값이다. 유지시간의 변화에 따라 Ic 값의 차이가 뚜렷하게 나타났다. 각 step별로 보면 첫 단계는 다수의 액상을 만들어서 Bi-2223의 결정 생성을 촉진시키고, 이후 서냉을 통한 결정의 배향성 향상을 유도하고, 중간 단계에서는 고상 반응을 통하여 충분히 결정이 이루어지지 않은 부분이 Bi-2223로의 확산이 이루어지고, 마지막 단계는 다른 불순물상들의 분해를 촉진시켜 grain connectivity를 향상시키고, 분해시킨 상들이 pinning center로 작용을 한다고 알려져 있다. tpae A는 가공 불균일에 의한 특성 저하가 크며 tape B와 C는 SEM 및 XRD로 자세히 분석하였다.

최종 열처리 유지 시간에 따라 제작한 선재의 c축에 수직인 면을 본 것과 c축에 평행한 면을 본 미세 조직을 그림 5. 에 나타냈다. c축에 수직인 면을 본 초전도체 표면을 관찰한 tape A, B, C의 왼쪽 그림의 표면은 육안으로 구별하기가 어려웠다. c축에 평행한 면을 보면 tape A의 경우, 내부 필라멘트의 Bridging 현상과 불순물상인 Ca₂PbO₄와 CuO가 관찰되었다. tape B, C로 갈수록 조직이 치밀해지고, 불순물상도 줄어드는 것을 알 수 있다. 그리고, 초전도 결정립이 테이프면에 대해 평

형으로 배열한 정도가 높을수록 임계전류도 그것에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 결정립의 크기가 tape B에 비해 C의 경우가 상대적으로 크므로 인해 임계전류 특성이 우수하다고 예측 된다.

최종 열처리에 의해 Bi-2223의 미세조직이 어떻게 변화하였는지를 X선법으로 조사하여 그 결과를 그림 6. 에 나타내었다. XRD 측정 결과에서는 세 종류의 선재에서 대부분 2223상의 (001)결정면의 X선 강도가 높게 나타나는 경향을 보이고 있고, 2212상과 불순물인 Ca₂PbO₄, CuO 등이 존재하는 것이 확인되었다. 우수한 선재일수록 Bi-2223 peak의 상대강도가 크고 2차상 및 불순물의 peak가 낮게 측정되었다. 다른 선재들과는 달리 tape C는 2212 상이 관찰되지 않았다. 이로 인해 각 tape별로 임계 전류값과 XRD 측정 결과와의 상관관계가 나타남을 알 수 있었다.

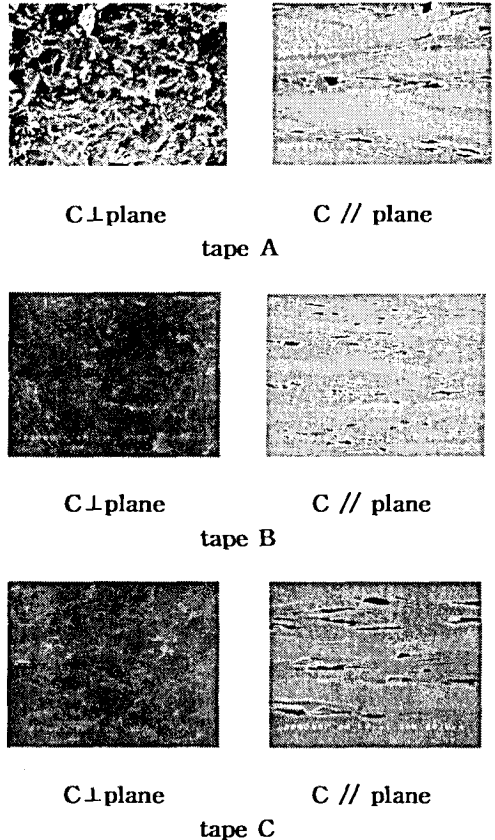


그림 5. 분석면에 따른 단면사진 (C⊥plane, C // plane)

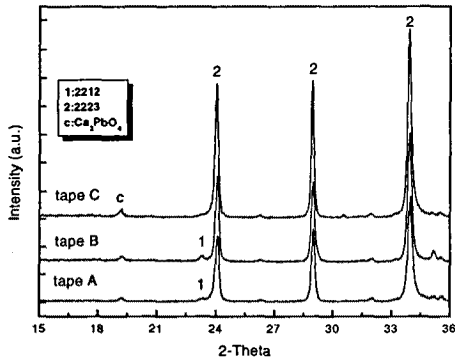


그림 5. tape별 XRD 패턴

4. 결론

최종 열처리 중 step별 유지 시간 변화에 따라 제조한 Bi-2223 초전도 선재의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 사실들을 알 수 있었다.

- (1) 임계 전류 측정 결과로부터 열처리 유지 시간의 변화로 초전도 특성이 변화함을 알 수 있었다.
- (2) SEM 분석 결과 시료의 종단면 분석을 통해 불순물 양의 감소와 초전도 결정립의 평행한 배열이 임계전류 특성과 비례하는 것을 알 수 있었다.
- (3) XRD 분석결과 임계전류 특성이 우수한 선재일수록 Ca_2PbO_4 및 CuO 등의 2차상이 적고 Bi-2223 상의 상대 강도가 큰 것을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] P.M. Grant, "Superconductivity and electric power: promises, promises...past, present and future," IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 7, pp. 112-133, 1997.

[2] T.R. Thurston, U. Wildgruber, N. Jisrawi, P. Haldar, M. Suenaga, and Y.L. Wang, J. Appl. Phys. 79(1996)3122.

[3] I.S. Oh and K. Mukherje, Physica C 227(1994)197.

[4] N.Merchant, J.S.Luo, V.A.Maroni, G.N.Riley, Jr., and W.L. Carter, Appl. Phys. Lett. 65 (1994)1039

[5] A. Perin, G. Grasso, M. Daumling, B. Hensel, E. Walker, and R.Flükiger, Physica C 216 (1993)339.

[6] Q.Y. Hu, H.W. Weber, H.K. Liu, S.X. Dou, and H.W. Neumuller, Physica C 252(1995)211

[7] G.Grasso, A. Perin, and R.Flükiger, Physica C 250(1995)43.

[8] G. Grasso, A. Perin, and R. Flükiger, "Deformation induced texture in cold rolled Ag sheathed Bi(2223) tapes.", Physica C 250, vol. 43, p.p. 43-49, 1995.

[9] T. R. Thurston, U. Wildgruber, N. Jisrawi, P. Haldar, M. Suenaga, and Y. L. Wang, "Synchrotron x-ray scattering measurements of bulk structural properties in superconducting Bi(2223)-Ag tapes," J.Appl. phys., vol. 79, p. p. 3122-3132, 1996.

[10] Y. L. Liu, W. G. Wang, H. F. Poulsen and P. Vase, "Microstructure texture and critical current of Ag-sheathed 2223 multifilament tapes," Supercond. Sci. Technol., vol. 12, p. p. 376-381, 1999