

# Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도 선재용 피복합금개발 및 특성평가

논문  
12-8-9

## Development and Characterization of Sheath Alloy Materials for Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Tape

김태우\*, 주진호\*, 나완수\*, 유재무\*\*, 이상현\*\*\*

(Kim, Tae-Woo\*, Joo, Jinho\*, Na, WanSoo\*, Yoo, Jaimoo\*\*, Lee, Sang-hyun\*\*\*)

### Abstract

The effect of alloying-element additions to Ag sheath on mechanical and thermal properties of Bi-2223 tapes has been evaluated. Additions of Au, Pd, Mg and Al to Ag sheath increased hardness and strength, while reduced workability and thermal conductivity. Hardness and tensile strength of  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$  and  $Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$  sheath alloy tapes were improved to 92.5(Hv), 397 MPa and 81.9(Hv), 236 MPa, respectively, on the other hand, the corresponding values of Ag were 55.4(Hv) and 135 MPa. These improvements are believed to be due to the presence of alloying-elements that lead to strengthen materials by combined effects of solid-solution, dispersion and grain size hardening. Thermal conductivity of Ag-alloy materials was observed to have decreased with increasing alloying-element contents. Specifically, the thermal conductivity of  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$  alloy was measured to be 48.2 W/m · K at 77 K, which is about 6 times lower than that of Ag.

**Key Words(중요용어)** : Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O high temperature superconductor, powder-in-tube method, silver sheath alloy, sausage effect, hardness, strength, thermal conductivity

### 1. 서 론

초전도체가 응용될 수 있는 전력기들은 초전도 변압기(이하 '초전도' 생략), 한류기, 모터, 발전기 등이 있으며 이러한 전력기기에 초전도체가 응용되기 위해서는 초전도체의 형상이 선재형태로 되어야 한다. 또한 이들 기기들에는 초전도 선재가 10,000 A/cm 이상의 임계전류밀도( $J_c$ )를 가져야 하고 선재의 길이가 1 km정도 되어야 한다. 이와 같은 요구 조건을 충족시킬 수 있는 고온 초전도 선재의 제조방법으로서 powder-in-tube(PIT)방법이 가장 유망

하며, 이는 은(Ag)튜브 내에 초전도 분말을 삽입, 충전시킨 후 스웨이징(swaging), 인발(drawing), 압연(rolling)의 과정을 거쳐 선재형태로 제조하는 방법이다<sup>1)</sup>.

일반적으로 PIT방법으로 초전도 선재를 제조하는데 있어서 초전도체의 피복재료로는 순수한 은(Ag)이 사용된다. Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O(2223) 초전도 선재의 피복재료로 은(Ag)이 사용되는 이유는 좋은 기계적 가공성과 높은 산소투과율, 열처리 시 초전도 상과의 낮은 반응성, 화학적 안정성, 산소와의 낮은 반응성 등을 들 수 있다<sup>2)</sup>. 무엇보다도 은(Ag)의 우수한 가공성으로 인해 외경 6~8 mm의 은(Ag)튜브는 0.1~0.2 mm의 두께를 가지는 선재로 가공이 용이하나, 강도와 경도가 낮아 응용기기로 제조, 조립할 때 받는 인장응력이나 굽힘응력에 취약한 단점이 있다. 또한, 가공시 초전도 심과 피복재료간 계면에 불균일성이 야기되고 이것은 sausage 효과를 수반하여 극부적인  $J_c$ 의 감소를 가져온다. 따라서 2223 초전도 선재용 피복재료의 기계적 특성을 조절

\* : 성균관대학교 금속재료공학부, 전기전자컴퓨터공학부

\*\* : 경남 창원시 상남동 66 한국기계연구원  
(경기도 수원시 장안구 천전동 300, Fax : 0331-290-7371 E-mail : jinho@yurim.skku.ac.kr)

\*\*\* : 대전시 유성구 도룡동 1 한국표준과학연구원  
1999년 6월 9일 접수, 1999년 7월 10일 심사완료

하여 이러한 단점들을 보완할 필요가 있다. 즉, 순수한 은(Ag)에 이종 금속 원소를 첨가하여 합금을 제조하면 고용강화, 분산강화 등을 유발시켜 피복재료의 기계적인 특성을 향상시킬 수 있고 초전도 심과 피복재료간 계면의 불균일한 경도를 감소시켜 J<sub>c</sub>의 향상을 기대할 수 있다.

최근에는 2223 고온초전도 선재를 앞서 언급한 전력기기의 핵심부품뿐만 아니라 hybrid형 전류인입선(current lead)으로도 개발하려는 연구가 많이 시도되고 있다. 초전도 전력기기를 가동하기 위해서는 종류 및 용도에 따라 수백에서 수만 Ampere의 전류를 공급해 주어야 하며, 이때까지는 구리나 황동 등의 금속형 재료를 이용한 전류인입선이 사용되었으나 이들 재료가 가지는 높은 열전도도에 의한 열방출은 냉매제 소모의 중요한 원인이 되었다. 낮은 열전도도와 높은 전기전도도를 갖는 고온 초전도 재료를 hybrid형 전류인입선으로 사용하면 약 30%의 열손실을 줄일 수 있어 효율성 등의 문제점들을 해결할 수 있다.

초전도 전류인입선은 일반적으로 bulk 형태의 초전도체를 사용하는 것과 적합한 선재를 사용하는 두 가지 방법이 있다<sup>9)</sup>. 전자의 경우, brittle한 세라믹 bulk재를 사용하기 때문에 기계적 용력이나 충격에 대해 저항력이 낮은 특성을 보인다. 반면에 후자의 경우는 소성 금속을 피복재료로 사용하기 때문에 이러한 저항성이 보다 우수하고 다양한 길이와 형태로 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 선재의 적층 수에 따라 임계전류가 정수배로 비례하기 때문에 전체 임계전류의 조절이 용이하다는 장점도 있다. 그러나 피복재료인 은(Ag)의 열전도도가 높아 냉매제의 소모를 촉진시킬 수 있는 단점이 있다. 이러한 문제점은 피복재료의 열전도도를 낮추어 줌으로써 해결될 수 있으며, 이미 언급한 순수한 은(Ag) 피복재료를 합금화하여 열전도도를 조절하면 열손실을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 그러므로 BSCCO 선재의 피복합금에 대한 기계적, 열적 성질에 대한 평가는 선재의 통전성과 재현성을 향상시킬뿐만 아니라 또한 선재를 이용한 hybrid형 전류인입선 개발을 가능하게 할 것이다.

초전도 선재의 피복재료로서 많은 은합금(Ag alloy)이 개발되고 연구가 진행되어왔다. 은(Ag)에 금속원소를 소량 첨가하여 제조한 합금으로는 Ag-Mg<sup>10)</sup>, Ag-Au<sup>11)</sup>, Ag-Cu<sup>12)</sup>, Ag-Ni<sup>13)</sup>, Ag-Al<sup>12)</sup> 등의 2원계합금과 Ag-Mg-Ni<sup>14)</sup>, Ag-Pd-Mg<sup>15)</sup>, Ag-Au-Mg<sup>16)</sup>, Ag-Au-Al<sup>17)</sup> 등의 3원계합금이 유명한 피복합금으로 보고되었다. 그러나 이들 연구에서

강도, 경도, 연신을 등의 기계적인 특성과 이어 따른 계면의 미세조직 변화, 임계전류 값 그리고 열전도도 등의 특성이 종합적으로 보고되지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 초전도 상과 반응성이 적고 은(Ag)과 고용환을 갖는 Au, Pd, Mg, Al 등의 원소를 선택하여 합금을 제조하고, 기계적, 열적 특성을 종합적으로 평가하여 기존에 초전도 선재 피복재료로 사용되었던 순수한 은(Ag)의 대체 재료를 개발하고자 한다.

## 2. 실험 방법

은합금은 피상형태의 은(99.99%)에 소량의 Au, Pd, Mg, Al을 첨가하여 고주파유도로(high frequency induction furnace)를 사용하여 기계연구원에서 제조하였다. 제조하려는 합금의 조성(nominal composition)은 2원계로는 Ag-Au(4 at.%), Ag-Mg(0.05~0.5 at.%), Ag-Al(0.05~0.5 at.%)로 선택하였으며, 3원계로는 Ag-Au(2.5 at.%)<sup>18)</sup>-Mg(0.1~2 at.%)와 Ag-Pd(6 at.%)<sup>19)</sup>-Mg(0.5~2 at.%)로 다양하게 선택하여 제조하였다. 제조된 합금은 압출(extrusion)공정을 통해 외경 12.7 mm, 내경 9.5 mm의 튜브형태로 가공하였으며, 그리고 압출 시 발생한 가공경화를 제거하기 위하여 질소(N<sub>2</sub>) 분위기에서 8시간동안 소둔처리 하였다.

압출된 시편을 선재로 변형시키기 위하여 스페이징(swaging), 인발(drawing), 압연(rolling)공정을 행하였으며, 가공시 시편의 파단현상을 방지하기 위하여 groove rolling과 인발의 공정을 병행하여 행하였고 또한 대기 분위기에서 중간소둔을 행하였다. Groove rolling과 인발공정을 통하여 직경이 약 1 mm인 wire 형태로 가공한 다음에 flat rolling공정을 통하여 0.2 mm의 두께를 가지는 tape형태의 선재를 제조하였다. 그리고 이 선재형태의 시편을 초전도 선재의 소결조건(840℃ 50시간, 대기 분위기)과 동일하게 열처리 하였다.

경도값은 미세경도기(micro hardness tester, MVK-H2, Mytutoyo)로 측정하였는데, 25 g의 하중으로 10초간 가하여 측정하였으며 5~10회 측정값의 평균을 산출하였다. 경도는 압출된 시편과 가공공정과정의 시편, 열처리 전후의 시편에 대해 각각 측정하여, 가공 단계와 열처리에 의한 경도값의 변화 추이를 관찰하였다.

피복재료들의 항복강도, 최대인장강도 및 연신율 등의 기계적인 특성은 만능시험기(Instron-5655)를 이용하여 측정하였다. 측정된 시편은 선재형태(폭

= 1.8 mm, 두께 = 0.2 mm, gauge length = 30 mm)이며 만능시험기의 cross-head 속도는 5 mm/min이었다. 선재의 합복강도, 최대인장강도, 연신을 등은 피복재료당 3개의 시편으로부터 측정하여 평균값으로 나타내었다.

순수한 은(Ag)과 은합금을 피복재료로 하여 초전도 선재를 제조할 경우에 초전도심과 피복재료간 계면의 불균일성을 비교, 평가하기 위하여 압출된 튜브에 초전도분말(Bi : Pb : Sr : Ca : Cu : O = 1.8 : 0.4 : 2 : 2.2 : 3)을 삽입한 후 앞서 언급한 같은 방법으로 소성과정을 거쳐 소결처리를 하였다<sup>13)</sup>. 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 평가하였고, 부식액은 과산화수소수(34%)와 암모니아수(29%)를 부피비 1:1로 혼합하여 사용하였다.

은합금의 열적인 특성을 평가하기 위하여 열전도도를 측정하였다. 재료의 열전도도는 밀도, 비열, 열확산도를 측정하여 구하였으며, 비열과 열확산도를 77~300 K의 온도범위에서 측정하였다. 밀도는 Archimedes 방법을 이용하여 상온에서 측정하였으며, 온도에 따른 밀도의 변화가 일정하다는 가정으로 열전도도를 계산하였다.

비열측정은 Perkin-Elmer사의 Pyris 1 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하였으며, DSC의 측정조건은 승온속도 5 K/min, 온도구간 20 K, 분위기는 헬륨가스를 30 ml/min 흘렸다. 장비의 온도교정은 인듐, 주석, 아연을 이용하여 교정하였으며 인듐을 이용한 재현성 측정에서  $\pm 0.3$  K 이내로 매우 잘 일치하였다. 시편은 디스크(직경 : 5 mm, 두께 : 2 mm)형태로 가공하여 Pt-Ir으로 된 셀 위에 백금편에 장착하여 측정하였다. 또한 NIST의 비열 표준물질인 SRM-720을 사용하여 측정온도 영역에서 교정한 결과 정확도는  $\pm 2\%$  이내에서 매우 잘 일치하였다. 여기서 사용한 비열측정 결과의 해석으로는 엔탈피법<sup>14)</sup>으로 측정 온도구간의 평균적인 비열값으로 20 K 간격으로 측정하였다.

열확산도 측정은 레이저 플래시법<sup>15-17)</sup>을 이용하였다. 측정원리는 고온진공로에 디스크형태의 시편(직경 : 10 mm, 두께 : 4.5 mm)에 수직인 방향으로 펄스 레이저를 조사하고 이로 인한 열이 시편을 통과할 때 시편의 온도 상승곡선을 시편 후면에서 측정하는 방법이며, 열이력 곡선으로부터 열전도 방정식을 풀면 열확산도를 구할 수 있다. 먼저 tungsten mesh로 둘러 쌓인 sample holder에 시편을 장착시키고 진공상태에서 시편 주위에 질소가스를 주입한 다음 저온을 유지한 후 tungsten mesh에 전류를 공급하여

원하는 온도를 설정하였다. Nd glass target을 사용한 laser는 1.06  $\mu\text{m}$ 의 파장을 가지고 있으며 2 J/pulse의 강도(intensity)로 laser를 pulse mode로 0.4 ms 동안 주사하였으며, laser의 intensity를 균일하게 유지하기 위해 laser 발생기로부터 조사장치까지 optical fiber로 연결하였다. InSb 적외선온도측정기로 시편 후면의 온도상승을 연속적으로 측정하였다. Laser가 조사되기 전 시편의 온도를  $T_0$ , laser에 의해 상승된 시편 후면의 최종 온도를  $T_f$ 라 할 때,  $(T_f - T_0)/2$ 의 온도에 도달되는 시간을  $\text{time}_{1/2}$ 로 설정하고 각 온도구간의 열확산도를 아래의 식으로 구하였다.

$$\alpha = 0.1388 \times t^2 / \text{time}_{1/2}$$

$\alpha$ 는 열확산도,  $t$ 는 시편의 두께,  $\text{time}_{1/2}$ 는 half time

### 3. 결과 및 고찰

#### 1) 기계적 특성

튜브(tube) 형태로 압출성형한 순수한 은(Ag)과 은합금(Ag alloy)의 경도값을 측정하여 표 1에 나타내었다. 표에서 보듯이 순수한 은(Ag)튜브의 경도값(Hv(0.025))은 55.4로 측정되었으며, Ag-Mg 합금을 제외한 은합금의 경도값은 은(Ag)의 경도값에 비하여 향상된 것으로 나타났다. 특히 Ag-Au-Mg와 Ag-Pd-Mg의 합금에서 Mg의 양에 따라 경도값은 민감하게 변화함을 알 수 있으며,  $\text{Ag}_{0.955}\text{Au}_{0.025}\text{Mg}_{0.02}$ 와  $\text{Ag}_{0.92}\text{Pd}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}$  합금에서는 경도값이 각각 100.2와 92.5로써 Ag에 비하여 67~81% 증가하였다. 전반적으로 은합금의 경도값은 첨가원소의 양이 증가할수록 향상되었으며, 이는 첨가원소에 의한 고용강화(solid solution hardening)와 분산강화(dispersion hardening)효과에 의한 것으로 판단된다.

은(Ag)과 은합금(Ag alloy)튜브를 선재(tape)형태로 가공하는 동안 변형률에 따른 경도값의 변화를 파악하기 위하여 스웨이징, 인발, 압연 등의 소성가공공정을 거치는 동안에 경도값과 열처리 후의 경도값을 측정하였다. 연신과정동안에 재료의 파단을 막기 위하여 초기압출시편을 중간소둔하였으며, 이때의 진변형률을 0으로 하여 변형률에 따른 은(Ag)의 경도값의 변화를 표 2에 나타내었다. 표에서 보듯이 진변형률이 증가함에 따라 경도값은 증가하여 직경 1.0 mm로 인발가공된 wire(진변형률 3.35)에서 경도값은

96.2으로 증가하였으며, 두께 0.20 mm로 압연된 선재(진변형율 4.11)에서는 경도값이 108.1로 가장 높게 측정되었다. 이후 열처리에 의해 경도값은 59.1으로 감소하였다.

표 1. 은과 다양한 은합금 튜브의 경도  
Table 1. Hardness of Ag and various Ag-alloy tubes.

specimens	Hv(0.025)
Ag	55.4
Ag <sub>0.96</sub> Au <sub>0.04</sub>	65.8
Ag <sub>0.9995</sub> Mg <sub>0.0005</sub>	47.9
Ag <sub>0.995</sub> Mg <sub>0.005</sub>	50.7
Ag <sub>0.974</sub> Au <sub>0.025</sub> Mg <sub>0.001</sub>	54.0
Ag <sub>0.973</sub> Au <sub>0.025</sub> Mg <sub>0.002</sub>	81.9
Ag <sub>0.995</sub> Au <sub>0.025</sub> Mg <sub>0.01</sub>	86.7
Ag <sub>0.995</sub> Au <sub>0.025</sub> Mg <sub>0.02</sub>	100.2
Ag <sub>0.935</sub> Pd <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.005</sub>	90.7
Ag <sub>0.92</sub> Pd <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.02</sub>	92.5
Ag <sub>0.9995</sub> Al <sub>0.0005</sub>	58.6
Ag <sub>0.999</sub> Al <sub>0.001</sub>	66.5
Ag <sub>0.995</sub> Al <sub>0.005</sub>	74.0

진변형율에 따른 은합금의 경도변화를 같은 방법으로 측정하여 은(Ag)의 경도값과 함께 그림 1에 나타내었다. 주어진 진변형율의 범위내에서 은합금의 경도값은 진변형율에 따라 증가함을 알 수 있다. Ag<sub>0.974</sub>Au<sub>0.025</sub>Mg<sub>0.001</sub>, Ag<sub>0.973</sub>Au<sub>0.025</sub>Mg<sub>0.002</sub>, Ag<sub>0.995</sub>Al<sub>0.0005</sub>의 합금에서와 같이 Mg나 Al의 함량이 적은 경우에는 경도값이 초기에 약 55~80에서 최종 선재(진변형율≈5)까지 변형됨에 따라 약 110~120까지 증가되었으며 은(Ag)의 경우와 유사하게 나타났다.

반면에 Mg의 함량이 많은 Ag<sub>0.995</sub>Mg<sub>0.005</sub> 합금에서는 중간소둔에 의해 초기 경도값이 상당히 증가하였음을 알 수 있으며 진변형율을 1정도로 받았을 때 경도값은 약 155에 도달하였으며 높은 경도값에 의해서 연속적인 인발가공이 힘들며 groove rolling 등을 통하여 연신이 가능한 것으로 사료된다. 중간소둔처리 후 경도값이 상승하는 현상은 모상(matrix)에 고용되어 있는 Mg가 열처리과정동안 MgO상으로 산화(internal oxidation)되기 때문으로 판단되며 이는 관련논문의 보고와도 일치한다<sup>16, 20</sup>. 그러므

로 Mg의 함량이 많은 합금일수록 소성공정 동안 중간열처리 할 경우에는 Mg의 내부산화물 방지하기 위하여 질소 또는 아르곤 분위기에서 행하여야 할 것으로 판단된다.

표 2. 인발과 압연과정의 결과가 은의 경도에 미치는 영향  
Table 2. Dependence of hardness of Ag on the sequence of drawing and rolling process

Process	Diameter(D) Thickness(t) (mm)	True strain	Vickers hardness (Hv(0.025))
Extruded specimen	OD=8.03 ID=6.0	-	55.4
Heat treatment	OD=8.03 ID=6.0	0	48.1
Drawing	D = 2.77	1.31	90.6
	D = 1.0	3.35	96.2
Rolling	t = 0.68	3.42	97.1
	t = 0.48	3.57	99.6
	t = 0.20	4.11	108.1
Sintering	t = 0.20	-	59.1

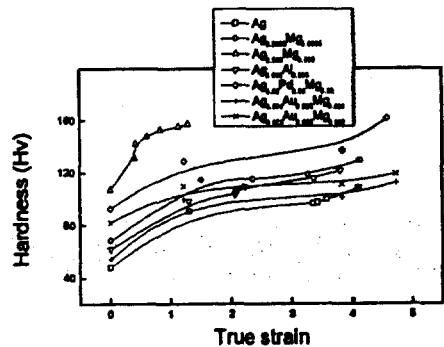


그림 1. 은과 은합금 피복재료의 진용력에 대한 경도의 영향

Fig. 1. Dependence of hardness on true strain for Ag and Ag-alloyed sheath materials.

진변형율을 1만분 받은 시편들의 경도값을 비교해 보면, 피복합금들의 경도값이 약 85~155으로써 순수한 Ag의 약 75보다 최고 2배 정도 증가한 것을 알 수 있는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 첨가원소에 의한 고용강화(solid solution hardening)와 분산강화(dispersion hardening)의 영향으로 사료된다. 특히  $Ag_{0.9995}Mg_{0.0005}$ 와  $Ag_{0.995}Mg_{0.005}$ 의 경도값을 비교해 보면 Mg 첨가량이 0.05 at.%에서 0.5 at.%로 증가함에 따라 경도값은 약 50%정도 향상되었다. 또한 Ag-Au-Mg, Ag-Pd-Mg의 3원계 합금에서도 Mg의 첨가량이 증가할수록 가공에 따른 경도값이 향상되는 것을 알 수 있고, 이중  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$ 합금이 우수한 강도값과 함께 가공성도 양호한 것으로 나타났다.

압연처리한 후 840 °C에서 50시간 열처리한 시편에서 경도값은 순수한 Ag가 59.1인 반면에  $Ag_{0.9995}Mg_{0.0005}$ ,  $Ag_{0.995}Mg_{0.005}$ ,  $Ag_{0.995}Al_{0.005}$ ,  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$ ,  $Ag_{0.974}Au_{0.025}Mg_{0.001}$ ,  $Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$ 은 각각 71.5, 72.3, 100, 157.6, 83.1, 93.3 으로서 피복합금의 경도값이 열처리 이후에도 더 높은 것으로 측정되었다.

초전도 선제에서 피복재료와 초전도심(core)간 계면의 불균일성(sausage effect)은 두 재료간의 기계적 성질의 차이에 기인하는 것으로 알려져 있어, 경도값의 상대적 차이를 알면 sausage현상을 어느 정도 제어할 수 있을 것이다<sup>23, 24)</sup>. 은합금으로 제조한 초전도 선제에서 sausage현상의 정도를 파악하기 위하여 은(Ag)과 Ag-Au-Mg합금을 피복재료로 하여 만든 초전도 선제의 초전도심과 피복재료간 계면의 불균일성을 조사하였다. 계면의 불균일성은 COV(coefficient of variation in thickness)인자를 이용하여 비교하였다<sup>25)</sup>. COV인자는 초전도심의 평균두께에 대한 측정된 두께의 표준편차로 계산되며, 선제의 횡축으로 위치 x에서 초전도심의 두께를 t(x)로, 이들의 평균두께를 t(ave)로 나타내면 평균두께에 대해 위치에 따른 두께의 변화량은 t(x)-t(ave)이고, 평균두께에 대한 측정된 두께의 COV인자는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$COV = \frac{\sigma}{t(ave)} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (t(x_i) - t(ave))^2}}{t(ave)}$$

σ는 표준편차, N은 위치에 따른 측정빈도 수이며 시편당 100~200의 빈도수가 이용되었으며 선제의 두께가 0.150 mm로 가공된 시편에서 측정하였다.

순수한 은(Ag)을 피복재료로 만든 선제에서 COV값은 0.1663으로 나타났으며 Ag-Au-Mg 합금의 선제에서는 Mg의 함량이 0.001과 0.002 at.%일 때 COV값은 각각 0.0807, 0.0769로 측정되었다. Ag-Au-Mg 합금에서의 COV 인자가 Ag에 비하여 약 2배 낮게 나타난 것은 상대적으로 계면이 균일하여 sausage 현상이 감소하였음을 의미하며, 이는 소성변형단계에서 은합금의 경도값이 은(Ag)보다도 더 높기 때문으로 사료된다.

은(Ag)과 은합금으로 만든 최종 선제에서 열처리 후의 강도와 연신율 등의 기계적인 성질을 만능시험기를 이용하여 측정하여 표 3에 나타내었다. 은합금은 Ag-Mg, Ag-Au-Mg, Ag-Pd-Mg 합금 중에서 4종류를 선택하여 측정하였다. 표에서 보듯이 은(Ag) 선제의 항복강도, 최대인장강도, 연신율은 각각 20, 135 MPa, 42%로 측정되었다. 은합금에서는  $Ag_{0.9995}Mg_{0.0005}$ ,  $Ag_{0.974}Au_{0.025}Mg_{0.001}$ ,  $Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$ ,  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$ 에서 항복강도가 각각 80, 130, 143, 333 MPa로 측정되어 Ag에 비하여 상당히 증가되었음을 알 수 있다. 또한 최대인장강도값은 이들 합금에서 각각 192, 221, 236, 397 MPa로 증가되었으며, 특히 Mg의 첨가량이 많을수록 강도값들이 향상되는 것으로 나타났다. 반면에 연신율은 이들 합금에서 각각 36.0, 31.9, 25.8, 10.5%로 Ag의 42%에 비하여 감소하는 것으로 나타나 가공성이 현저히 저하되는 것을 알 수 있다.

표 3. 소결후 은과 은합금의 항복강도, 최대인장강도, 연신율의 변화

Table 3. Variations of yield strength, ultimate tensile strength and elongation of Ag and Ag-alloyed tapes after sintering.

Specimens	Yield strength (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation (% in 30mm)
Ag	20	135	42
$Ag_{0.9995}Mg_{0.0005}$	80	192	36
$Ag_{0.974}Au_{0.025}Mg_{0.001}$	130	221	31.9
$Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$	143	236	25.8
$Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$	333	397	10.5

그림 2는 Ag,  $Ag_{0.9995}Mg_{0.0005}$ ,  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$

시편의 열처리 후 미세조직 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 이들 시편이 소성가공에 의해 많은 양의 연신(elongation)을 받았음에도 불구하고 결정립의 모양은 거의 동축(equi-axes)상태를 유지하고 있으며, 반면에 은(Ag)과 은합금에서 결정립의 크기는 상당한 차이가 있음을 알 수 있다.

순수한 은(Ag)에서는 결정립의 크기가 약 240  $\mu\text{m}$ 로 조대하게 측정되었으며, 일반적으로 가공 후 열처리를 행한 재료에서 형성되는 어닐링쌍정(annealing twin)이 관찰되었다.  $\text{Ag}_{0.9993}\text{Mg}_{0.0005}$ 와  $\text{Ag}_{0.92}\text{Pd}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}$ 합금에서는 결정립의 크기가 각각 약 100  $\mu\text{m}$ 와 10  $\mu\text{m}$ 로 은(Ag)에 비하여 감소하였으며, 특히 Mg의 양이 증가함에 따라 결정립의 크기가 상당히 감소한 것을 알 수 있다. 이는 고용된 이종원소와 열처리에 의해 형성된 MgO 상(phase)이 재결정 시 모상(matrix)의 결정립계(grain boundary)이동을 억제하여 결정립성장(grain growth)을 방해하였기 때문으로 판단된다. 은합금에서 상대적으로 미세한 결정립은 입계강화(grain boundary strengthening)에 의해 경도 및 강도값을 향상시킬 수 있을 것이다. 그러므로 표 3에 나타난 은(Ag)과 은합금에서 강도값의 차이는 고용강화와 분산강화와 함께 입계강화현상과도 복합적으로 연관이 있는 것으로 생각된다.

## 2) 열적 성질

은합금의 열적인 특성을 평가하기 위하여 은(Ag)과 은합금의 열전도도를 평가하여 비교하였다. 열전도도는 밀도, 비열, 열확산도로부터 다음의 식으로 구하였다.

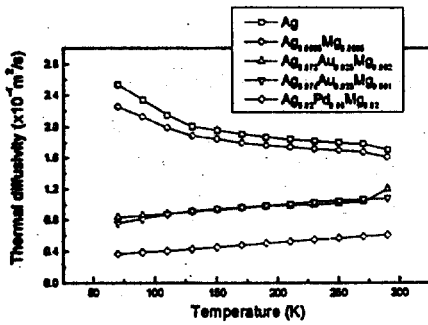
$$k = \rho C_p \alpha$$

$k$ 는 열전도도,  $\rho$ 는 밀도,  $C_p$ 는 비열,  $\alpha$ 는 열확산도이며 비열과 열확산도는 상온으로부터 77 K 까지 온도범위에서 측정하였다.

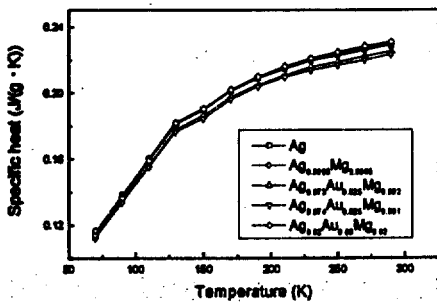
Ag,  $\text{Ag}_{0.9995}\text{Mg}_{0.0005}$ ,  $\text{Ag}_{0.973}\text{Au}_{0.025}\text{Mg}_{0.002}$ ,  $\text{Ag}_{0.974}\text{Au}_{0.025}\text{Mg}_{0.001}$ ,  $\text{Ag}_{0.92}\text{Pd}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}$ 의 시편에서 온도에 따른 열전도도를 그림 3에 나타내었다. 77~300 K 온도범위에서 측정된 비열과 열확산도를 그림 3(a), (b)에 각각 나타내었으며, 이로부터 계산된 열전도도를 그림 3(c)에 나타내었다. 상온(300 K)에서 은(Ag)의 열전도도는 392.5 W/(m·K)로 나타났으며 이 값은 TPRC<sup>10)</sup>의 권장값인 427 W/(m·K)보다 약 8% 작은 값이다. 이러한 차이는 열확산도와 비열 측정으로부터 계산된 간접적인 열

그림 2. 열처리 후 (a) Ag, (b)  $\text{Ag}_{0.9995}\text{Mg}_{0.0005}$  and (c)  $\text{Ag}_{0.92}\text{Pd}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}$  선재의 미세조직을 보여 주는 광학현미경 사진

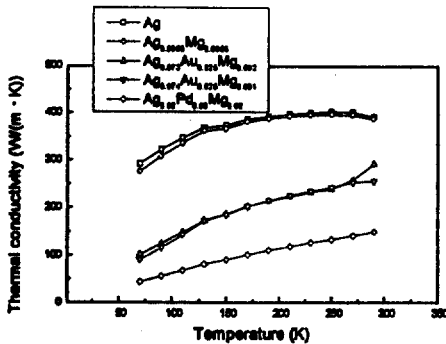
Fig. 2. Optical photographs showing the microstructure of (a) Ag, (b)  $\text{Ag}_{0.9995}\text{Mg}_{0.0005}$  and (c)  $\text{Ag}_{0.92}\text{Pd}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}$  tapes after heat treatment



(a)



(b)



(c)

그림 3. 은과 은합금 재료의 온도에 대한 (a) 열 확산도, (b) 비열, (c) 열전도도의 영향  
 Fig. 3. Dependence of (a) thermal diffusivity, (b) specific heat and (c) thermal conductivity of Ag and Ag-alloyed materials on the temperature

전도도 측정방법에 기인하는 것으로 생각되며 오차범 위 내에 있다고 판단된다.

그림에서 보듯이 전반적으로 은(Ag)과 은합금의 열전도도는 온도가 감소함에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 은(Ag)의 열전도도는 300 K에서 392.5 W/(m · K)이며 온도가 낮아짐에 따라 감소하여 77 K에서는 302.6 W/(m · K)로 나타났다.  $Ag_{0.9995}Mg_{0.0005}$ ,  $Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$ ,  $Ag_{0.974}Au_{0.025}Mg_{0.001}$ ,  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$ 의 합금에서는 300 K에서의 열전도도가 각각 387.6, 292.1, 256.7, 149.2 W/(m · K)에서 77 K로 감소함에 따라 288.2, 108.9, 100.7, 48.2 W/(m · K)로 선형적으로 감소되었다.

또한 은합금에서 이종원소의 첨가량이 증가함에 따라 열전도도는 일반적으로 감소함을 알 수 있다. 즉 Ag의 함량이 100%에서 99.95, 97.3, 92%로 감소함에 따라 77 K에서 열전도도는 각각 302.6(Ag)에서 288.2( $Ag_{0.9995}Mg_{0.0005}$ ), 108.9( $Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$ ), 48.2 W/(m · K) ( $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$ )로 감소하였으며, 이는 첨가된 이종원소의 영향에 의한 것으로 추측된다. 특히 77 K 온도에서  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$  합금의 열전도도는 48.2 W/(m · K)로써 가장 적게 나타났으며, 이는 Ag의 302.6 W/(m · K)보다도 약 6.3 배 감소된 값이다.

일반적으로 금속의 열전도도는 상온에서 온도가 감소함에 따라 선형적으로 미세하게 감소되다가, phonon의 효과로 인해 약 70 K 이하에서는 포물선 형태로 증가하고 다시 10 K 부근에서부터 극저온까지는 감소하는 경향을 나타낸다. Hybrid형 전류인입선은 4.2~77 K 온도범위에서 사용되므로 은합금을 이용한 전류인입선의 열전도도는 이 온도구간에서 평가되어야 하며, 향후 77 K에서 극저온 온도(4.2 K) 구간까지의 열전도도 변화추이를 측정할 계획이다. 만약 그림에 나타난 Ag와 피복합금의 열전도도의 대소 차이가 4.2~77 K 온도구간에서도 유사한 경향으로 유지된다면 개발된 합금을 피복재료로 하여 전류인입선을 제조할 경우 냉매제의 손실을 효과적으로 줄일 수 있을 것으로 전망된다.

#### 4. 결 론

초전도 선재의 기계적, 열적 특성을 향상시키기 위하여 피복재료인 순수한 은(Ag)에 이종원소를 첨가하여 은합금을 제조하였고 경도, 강도, 연신율 등의 기계적인 특성과 열전도도를 측정하여 평가하였다. Au, Pd, Mg, Al 등의 이종원소가 첨가된 합금에서

경도 및 강도값은 증가하였으며, 반면에 연신율은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 강도 및 경도값은 이종원소의 첨가량이 증가함에 따라 향상되었으며 특히 Mg의 영향이 크게 나타났다. 은(Ag) 튜브의 경도와 최종선재의 경도 및 최대인장강도는 각각 55.4, 135 MPa 이나  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$ ,  $Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$  합금에서는 이들 물성치가 각각 92.5, 397 MPa 그리고 81.9, 236 MPa로 향상되었다.

경도값의 향상으로 인해 초전도 심과 피복재료간 계면의 불균일성이 감소되는 것으로 사료되며 Ag에 비해  $Ag_{0.973}Au_{0.025}Mg_{0.002}$  합금의 선재에서는 COV 인자가 약 2배정도 감소하는 것으로 관찰되었다.

열전도도는 상온으로부터 77 K 까지 온도구간에서 온도가 감소함에 따라 선형적으로 감소되었다.

또한 은합금에서 이종원소의 첨가량이 증가함에 따라 열전도도가 감소하는 것으로 관찰되었다. 특히 77 K 온도에서  $Ag_{0.92}Pd_{0.06}Mg_{0.02}$  합금의 열전도도는  $48.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 로써 Ag의 302.6 보다도 약 6.3 배 감소된 값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Hein, J. Tenbrink and M. Thoner, Appl. Phys. Lett., 55, 2411, (1989).
- [2] Y. Yamada, Bismuth-Based High Temperature Superconductors, Marcel Dekker, Inc., 14, 289, (1996).
- [3] S. Y. Seol, J. R. Hull and M.-C. Chyu, Appl. Supercon. Conf., 16-21, (1994).
- [4] W. Goldacker, J. Kebler, B. Ullmann, E. Mossang and M. Rikel, IEEE Trans. Appl. Supercond., 5, 2, 1834, (1995).
- [5] Y. Yamada, M. Sato, T. Masegi, S. Murase, T. Koizumi and Y. Kamisada, Adv. Supercond., VI, 2, 609, (1993).
- [6] H. Fujishiro, M. Ikebe, K. Noto and M. Matsukawa, IEEE Trans. Mag., 30, 4, 1645, (1994).
- [7] T. Sasaoka, K. Nomura, J. Sato and S. Kuma, Appl. Phys. Lett., 64, 10, 1005, (1994).
- [8] R. E. Gladyshevskii, A. Perin, B. Hensel, R. Flukiger, R. Abraham, K. Lebbou, M. Th. Chhen-Adad and J. L. Jordan, Physica C, 255, 113, (1995).
- [9] J. H. Ahn, K. H. Ha, S. Y. Lee, J. W. Ko, H. D. Kim and H. Chung, Physica C, 235-240, 3405, (1994).
- [10] Y. Tanaka, T. Asano, T. Yanagyi, M. Fukutomi, K. Komori and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., 31, L235, (1992).
- [11] B. N. Hurbert, R. Zhou, T. G. Holesinger, W. L. Hults, A. Lacerda and A. S. Murray, J. Elec. Mater., 24, 12, (1995).
- [12] Y. Yamada, M. Sato, S. Murase, T. Kitamura and Y. Kamisada, Adv. Supercond., V, 717, (1992).
- [13] H. W. Neumuller, M. Wilhelm, K. Fischer, A. Jenovolis, M. Schubert and Chr. Rodig, Adv. Cryo. Eng., 40, 139, (1994).
- [14] J. A. Parrell, S. E. Dorris and D. C. Labalestier Adv. Cryo. Eng., 40, 193, (1994).
- [15] Jaimoo Yoo, Hyungik Chung, Jaewoong Ko and Haidoo Kim, IEEE Trans. Appl. Supercond., 7, 2, (1997).
- [16] Jaimoo Yoo, Hyungsik Chung, Jaewoong Ko and Haidoo Kim, Physica C, 269, 109, (1996).
- [17] Ling Hua, Jaimoo Yoo, Jaewoong Ko and Haidoo Kim, Hyungsik Chung and Guiwen Qiao, Supercond. Sci. Technol., 12, 153-157, (1999).
- [18] British Standard, BS DD-ENV 1159-3, (1995).
- [19] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbot, J. Appl. Phys., 32, 1979, (1961).
- [20] W. J. Water et al., High temp.-High Press., 4, 439, (1972).
- [21] K. Maglic et al., Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, Vol. 2, Plenum Press, (1992).
- [22] J. Sato, K. Nomura and S. Kuma, Proc. 7th US-JAPAN Workshop on High-Tc Superconductors Oct., 24-25, (1995).
- [23] Z. Han, P. Skov-Hansen and T. Freltoft, Supercond. Sci. Technol., 10, 371-387, (1997).
- [24] Z. Han and T. Freltoft, Appl. Supercond., 2, 34, 201-215, (1994).

[25] K. Osamura, S. S. Oh and S. Ochiai, Supercond. Sci. Technol. 5, 1, (1992).

[26] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho

and P. G. Klemens, Thermophysical Properties of Matter, TPRC Data Series 1, IFI/Plenum, (1970).