

Twisting된 Bi-2223 선재의 제조, 미세조직 관찰 및 임계 특성평가

Fabrication and evaluation of microstructural evolution and critical property of twisted Bi-2223 superconductor tape

임준형*, 지봉기*, 박형상*, 주진호*, 장미혜**, 고태국**, 이상진***, 하홍수****, 오상수****

Jun Hyung Lim*, Bong Ki Ji*, Hyung Sang Park*, Jinho Joo*,

Mihye Jang**, Taekuk Ko**, Sang-Jin Lee***, Hong-Soo Ha**** and Sang-Soo Oh****

Abstract

We fabricated Bi-2223 multi-filaments superconductor tape and evaluated the effect of twisting on the microstructural evolution and critical current. Twist pitches of the tapes are in the range of 70 - 8 mm and uniformly deformed. It was observed that grain size and the degree of texture decreased as decreasing pitch, probably due to the formation of the irregular interface between Ag and filaments. In addition, critical current of the tapes decreased to 6.5 A with decreasing pitch to 8 mm, showing 48% of degradation compared to the untwisted tape(12.5 A). These reduction of critical current may be related to the interface irregularity, smaller grain size, worse texture and the presence of cracks due to the induced strain during twisting processing.

Key Words(중요용어) : Bi-2223 multi-filaments, AC losses, twisting, twist pitch(pitch)

1. 서 론

Bi-2223 고온 초전도체는 기존의 저온 초전도체에 비해 비열이 수백 배나 커서 열적 안정도가 현저히 향상되고, 액체 질소 비등점(77 K) 이하에서 사용이 가능하여 액체 헬륨 비등점에서 사용할 때보다 경제적이다. 따라서 지난 수년간 임계전류의 향상과 더불어 그 응용이 발전기, 한류기, cable, magnet 등에까지 확대되었다. 그러나 실제로 초전도체는 직류전류에서와는 달리 교류전류를 사용할 때 초전도

체에서 전류손실이 발생하게 된다. 이러한 관점에서 볼 때 교류손실은 장비의 부하를 크게 하거나 초전도체의 열적, 전기적 안정성의 문제를 야기하게 된다. 따라서 고온초전도 선재를 교류환경에서 사용하기 위해서는 교류손실을 줄이는 방법에 대한 연구가 필수적이다.

일반적으로 교류손실은 시변자계나 통전전류의 상호관계에 의해 발생하게 된다. 이러한 교류손실은 크게 세 가지로 구성되며, 시변자계와 통전전류에 의해서 초전도체에 발생하는 hysteresis 손실, 금속 매트릭스나 구조재에만 발생하는 eddy current 손실, 초전도 filament사이에서 발생하는 coupling current 손실이 있다. 일반적으로 다심 초전도체의 경우에는 Ag의 비가 단심 초전도체에 비해 작아지므로 hysteresis 손실과 coupling current 손실이 주안자가 된다. Hysteresis 손실은 filament의 단면적을 감소시킴으로써 완화시킬 수 있고, coupling current 손실은 다심 초전도체의 filament를 decoupling시켜서 감소시킴으로써 주로 이것은 다심 초전도체를 twisting함으로써 유도할 수가 있다.

* : 성균관대학교 금속재료공학부(경기도 수원시 장안구 천천동 300, Fax : 0331-290-7371, E-mail : jinho@skku.ac.kr)

** : 서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 기전공학부

*** : 경상북도 경주시 강동면 유금리 산 50 위덕대학교 전기공학과

**** : 창원우체국 사서함 20 한국전기연구소 초전도응용연구사업팀
2000년 1월 25일 접수, 2000년 2월 10일 심사완료

초전도 선재에서 filament의 단위회전 당 길이를 twist pitch(pitch)라 하는데 앞선 연구에 의하면 이 pitch가 수 mm정도가 적적이라 보고한 바 있다.^(1,2) 그러나, 다심 초전도체를 twisting하게 되면 조직이 불균일하게 변형되어 초전도체나 금속 matrix에 손상을 줄 수 있다. 특히 filament내에 초전도 결정립의 연결성이나 집합조직을 손상시켜 임계전류(critical current, I_c)값이 감소될 수 있으며, 회전인가 시 matrix의 가공경화(strain hardening) 현상에 의해 국부적인 불균일한 변형과 파단을 일으키기도 한다.

Bi-2223 고온 초전도선재의 교류손실을 감소시키기 위해서 선재를 twisting시키는 연구 논문⁽¹⁻¹²⁾이 최근 보고되고 있으나, twist pitch와 미세조직 변화, 임계전류값 간의 상호관련성에 대한 연구가 체계적으로 이루어지지 않는 상황이다. 특히 회전인가로 filament에 수반되는 변형정도와 손상유무에 의한 미세조직 변화에 대해 명확하게 관찰되지 않았으며, 공정변수에 따른 임계전류값과의 연관성이 평가되어야 한다.

그러므로 본 연구에서는 37심의 다심 초전도선재(wire)를 제조하고 twisting하여 다양한 pitch를 가진 선재(tape)로 가공하였으며, 미세조직과 pitch의 균일성을 관찰하였다. 또한 pitch에 따른 임계전류값을 측정하여 공정변수와 미세조직 변화, 그리고 임계전류값과의 연관성을 살펴보았다.

2. 실험방법

초전도 Bi-2223의 조성이 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_{10+x}$ 가 되도록 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 를 적당량 혼합하고 메탄올, ZrO_2 볼과 함께 혼합한 후 24시간 ball mill 처리를 하였다. 분말을 건조, 미분쇄한 후 $700\sim 855^\circ\text{C}$, 대기분위기에서 24시간, 3회 하소 처리를 하였다. 하소가 끝난 분말을 다시 대기 분위기에서 24시간, 800°C 로 탈기처리를 하였다. 이 분말을 Ag tube(O. D.=14 mm, I. D.=12 mm)에 장입하여 충전시킨 후 스웨이징과 인발공정을 반복하였다. 인발시 단면적 감소율은 10%이하로 유지하였으며, 최종 직경 1.75 mm가 되도록 하였다. 제조된 단심 Bi-2223초전도 wire를 최종 육각형의 단면을 가지는 선재로 가공하고 Ag tube(O. D.=14 mm, I. D.=12 mm)에 37개의 육각형 선재를 삽입한 다음 단면 감소율 10%미만으로 최종 직경 1.54 mm까지 인발하였다.

제조된 37심 Bi-2223 wire에 filament들을 twisting시키기 위하여 적정 회전수를 인가하였다. 장치는 실험실에서 제작하였으며 그림 1에 장치의 모식도를 나타내었다.

Twisting 속도는 rpm 32~2000까지 단계적인 조절이 가능하며, counter와 brake가 달려 있어 정확한 회전수 인가가 가능하다. 또한 wire상태의 초전도체에 균일한 회전인가가 가능하도록 인장력을 인가하였다. 회전인가 공정 중에 야기되는 가공경화현상을 제어하기 위해 각 단계별로 중간소둔을 하였다. 원하는 회전수를 인가한 후 두께 감소를 10%미만으로 최종 tape두께 250 μm 까지 압연하였으며 최종 tape의 twist pitch는 70, 50, 30, 24, 13, 10, 8 mm가 되도록 제조하였다. Twisting된 선재는 840°C , 대기 분위기에서 50시간 소결 처리하였다.

임계전류는 4 단자법(four-point probe)을 이용하여 77 K에서 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 기준으로 측정하였다. 미세조직과 twist pitch를 관찰하기 위해 SEM(scanning electron microscopy)를 이용하였다. 특히 wire에서 회전변형정도와 tape에서 pitch의 균일성을 관찰하기 위해 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 1$ 의 부식액(etchant)을 사용하여 Ag sheath를 완

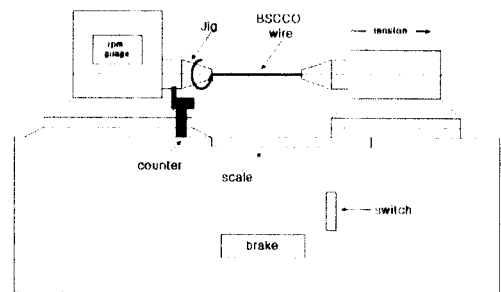


그림 1. Twisting 장비 모식도
Fig. 1. Schematic diagram of twisting apparatus

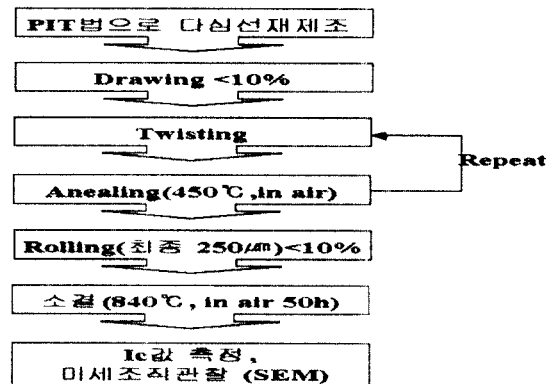


그림 2. 실험 개략도
Fig. 2. The flow-chart of experimental procedure

전히 제거한 후 SEM 분석을 하였다. 그림 2는 실험의 개략도이다.

3. 결과 및 토의

외경 1.54 mm, 길이 200 mm인 wire 형태의 37심 다심 선재를 twisting시키고 회전인가의 균일성을 평가하기 위하여 미세조직을 관찰하였다. 그림 3은 twisting을 하기 전과 후의 미세조직 사진으로서 filament들의 형상을 파악하기 위하여 wire를 부식처리하여 피복재료(Ag)를 완전히 제거한 후 SEM으로 관찰한 조직 사진이다. 그림 3(a)는 twisting 하기 전의 미세조직이며, 그림 3(b)는 200 mm의 wire에 55번의 회전수를 인가한 후의 조직사진으로서 twisting 공정의

유무에 관계없이 filament의 손상이나 파단이 일어나지 않은 것으로 관찰되었다. 또한 twisting된 wire에서는 filament들이 균일하게 변형되었음을 알 수 있으며, 시편의 전체 길이에 따라 관찰한 결과에서도 균일하게 나타났다. 이는 twisting 시 wire의 양 끝단에 일정한 인장력을 가해주었고, twisting 공정 중간에 소둔(intermediate annealing)을 함으로 인해 전체 시편에 걸쳐 비교적 균일한 회전인가가 가능함을 알 수 있다.

그림에서 관찰된 filament들은 37심 다심선재를 형성하는 최외각의 18개 filament들로서 twisting 공정 시 가장 많은 응력과 변형이 일어나고, 반면에 내부의 19개 filament에는 상대적으로 더 작은 응력과 변형을 받는다. 따라서 wire 시편 전체에서 filament들은 불균일한 변형이나 파단이 일어나지 않은 것으로 추측된다.

Tape 형태의 초전도 선재에서 twist pitch가 70 mm - 8 mm가 되도록 wire 상태에서 각각 다양한 회전수를 인가시킨 후 두께 250 μm까지 압연하여 제조된 tape을 앞에서와 같이 Ag를 제거한 후 미세조직을 관찰하였다. 그림 4는 twisting 하지 않은 선재와 pitch가 70, 30, 10, 8 mm가 되도록 twisting한 선재의 미세조직 사진이다. 전반적으로 wire 상태에서와 같이 tape의 상태에서도 회전이 균일하게 인가되었음을 알 수 있었고 원하는 pitch가 비교적 정확하게 제어되었음을 알 수 있었다.

그러나 압연공정에서 1회 공정 당 두께감소율을 10%미만으로 제어했음에도 불구하고 tape의 중심부는 비교적 큰 변형으로 인해 filament에서 계면의 형상이 불규칙하게 나타났다(그림 4(d), (e) 참조). 특히 pitch가 짧아짐에 따라 이러한 불규칙성이 뚜렷하게 나타남을 알 수 있으며 이는 선재의 임계전류값뿐 아니라 기계적인 특성에도 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 사료된다. 일반적으로 Ag/초전도심 사이의 계면이 불규칙하면(sausaging 현상) 국부적인 filament의 단면적을 감소시켜 임계특성을 저하시킨다. 또한 불규칙한 계면은 응력집중점(stress raiser)으로 작용하여 균열(crack) 또는 미세균열(microcrack)을 발생시킬 수 있다. 그러므로 pitch가 짧아짐에 따라 나타나는 filament 형상의 불규칙성은 임계전류값과 기계적인 특성을 감소시킬 수 있을 것으로 추측된다.

그림 5는 twisting되지 않은 tape과 pitch 10 mm로 twisting된 tape의 미세조직을 확대한 SEM 조직 사진이다. 그림에서 보듯이 twisting되지 않은 tape(그림 5(a))에서는 결정립의 크기가 14~32 μm로 측정되었으며, 결정립의 배열이 다소 규칙적이며 균열 등으로 인한 손상은 관찰되지 않았

그림 3. (a) Non-twisted wire와 (b) twisted wire의 부식처리 후 조직사진

Fig. 3. SEM photomicrographs of (a) non-twisted wire and (b) twisted wire after Ag-sheath etching

그림 4. Non-twisted tape과 twisted tape의 초전도 세심의 형상 ((a) non-twisted (b) pitch-70, (c) pitch-30, (d) pitch-10, (e) pitch-8mm)
 Fig. 4. SEM photomicrographs of (a) non-twisted and (b)~(e) twisted tapes

다. 반면에 pitch 10 mm로 twisting된 tape(그림 5(b))에서는 결정립의 크기가 5~13 μm로 상대적으로 더 미세하고, 결정립의 연결성과 집합 조직이 저하된 것으로 관찰되었다.

Twisting한 시편에서 결정립의 크기가 더 미세하고 배열이 불규칙적으로 관찰된 이유는 계면에서의 불균일성과 연관이 있는 것으로 사료된다. Bi-2223 초전도 선재에서 핵생성, 결정립의 성장 및 집합조직의 기구(mechanism)들은 아직 명확하게 밝혀지지 않았으며, 계면에서의 조직변화도 여러 가지 학설이 주장되고 있다.^[13-16] 일반적으로 Ag/초전도심 사이의 계면 주위에서 결정립이 초전도심 내부보다 더 크고 집합조직이 우수하게 관찰되는 것으로 보고되고 있는데^[13,14], 이는 Ag와 Bi-2223 상과의 상호작용에 의한 용융온도의 감소^[14], 확산속도나 반응속도(kinetics)의 향상^[15] 등에 의해 결정립 성장이 촉진되는 것으로 인식되고 있다. 또한 Ag/초전도심 사이의 계면이 균일한 경우에 피복재료인 Ag가 기판(template)역할을 하여 초전도 결정립의 성장 및

그림 5. (a) Non-twisted tape과 (b) 10 mm pitch인 twisted tape의 미세조직 사진
 Fig. 5. Microstructure of (a) non-twisted and (b) twisted tape (pitch-10 mm)

집합조직을 촉진한다고 보고되었다.^[13] 그러므로 twisting되지 않은 선재에서는 Ag와 filament 사이의 계면이 균일하므로 filament 내부보다 계면주위에 결정립의 크기가 큰 것으로 판단된다. 반면에 twisting된 시편에서는 불균일한 계면의 존재에 의해 Ag의 기판 역할이 미비하여 결정립이 상대적으로 균일하게 성장되지 않은 것으로 추측된다. 미세조직 관찰결과 pitch가 짧은 시편일수록 계면에서의 결정립 크기는 더 미세하게 나타났으며 집합조직의 정도도 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 임계전류값을 감소시키는 인자로 작용될 것이며, 특히 37심의 filament중 큰 변형을 받는 최외각 filament의 수가 많은 점을 감안한다면 임계전류값의 감소에 미치는 영향이 있을 것으로 판단된다.

그림 6은 pitch 10 mm로 twisting된 tape의 a-b면 가장자리 부분에서 관찰한 filament의 미세조직 사진으로서 그림 5(b)와 비교하여 결정립의 크기는 차이가 없으나 균열이 형성되어 있는 것으로 관찰되었다. 이는 twisting과 압연공정에서 최외각 filament에 큰 전단응력이 인가되며, 특히 가장자리 filament의 바깥표면에 굽힘변형률에 의한 인장응력이 인가되는 것과 연관이 있는 것으로 판단된다. 즉, 이 부분에서 인장응력에 의해 균열이 생성(crack initiation) 및 전파(crack propagation)되며, 형성된 균열이 소결처리동안 완전히 치유되지 않았거나, 잔류응력에 의한 변형을 수반하면서 균열이 형성되는 것으로 사료된다.

Pitch에 따른 임계전류값의 변화를 그림 7에 나타내었다. 임계전류값은 각각 3개의 시편으로부터 측정하여 평균값으로 표시하였다. 그림에서 보듯이 twisting하지 않은 선재의 임계전류값은 12.5 A이며, twisting한 선재에서는 pitch가 감소할수록 임계전류값이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 pitch가 70 mm에서 13 mm로 감소함에 따라 임계전류값이 12.5 A에서 9.6 A로 완만하게 감소하였으며, non-twisted tape에 비해 약 23%의 감소를 보였다. 이후 pitch가 감소함에 따라 임계전류값은 급격히 감소하여 pitch가 8 mm일 때 임계전류값은 6.5 A로서 non-twisted tape보다 약 48% 감소한 것으로 나타났다. 이러한 임계전류값의 감소경향은 앞서 언급하였듯이 계면의 불균일성으로 인한 sausage 현상, 결정립의 집합조직 및 입자크기의 감소, 미세균열의 존재 등과 관계가 있는 것으로 판단된다.

일반적으로 다심 초전도선재에서 높은 비저항의 피복재료를 사용하고 또한 filament의 단면적을 줄이거나 pitch를

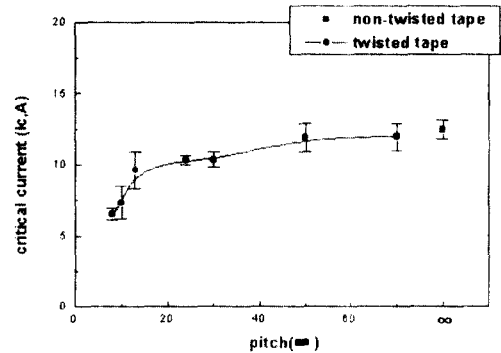


그림 7. Pitch에 따른 임계전류값의 변화
Fig. 7. Variation of critical current with various twist pitches

짧게 하면 효과적으로 교류손실의 감소를 유도할 수 있다. 초전도 선재에서 교류손실과 pitch의 연관성은 다음의 식으로 나타낸다.

$$Q_c = \frac{n\pi B_c^2 \omega \tau}{\mu_o (1 + \omega^2 \tau^2)} \tag{1}^{17}$$

$$\tau = \mu_o \sigma_c L_p^2 \frac{d_c^2}{16 w_c^2} \tag{2}^{17}$$

식 (1)에서 Q_c 는 coupling current 손실, n 은 형태변수, τ 는 시간상수이고 식 (2)에서 μ_o 는 초기투자율(initial permeability), σ_c 는 초전도심의 단면 전도도, L_p 는 twist pitch이고 d_c , w_c 는 초전도심의 두께와 너비이다. 따라서 식 (1), (2)에 의해서 pitch의 감소에 의해 교류손실이 줄어들 것으로 기대되나 반면에 twisting으로 수반되는 미세조직의 불균일에 의해 임계전류값이 감소되는 단점이 있었다. Y. Yang¹⁶과 N. Banno¹¹ 등의 최근 연구에 의하면 교류손실을 감소시키는 최적의 pitch는 약 10 mm로 보고되고 있으며, 현재 본 실험에서 사용된 twisting된 선재의 교류손실 정도를 통전법을 이용하여 측정하고 있다. 임계전류값을 감소시키지 않으면서 교류손실을 제어하기 위해서는 피복재료인 Ag에 제 2상을 첨가한 Ag-합금을 사용하고 filament의 단면적을 균일하게 줄이는 공정이 함께 연구되어야 할 것이다.

4. 결론

37심 Bi-2223 고온초전도 선재를 twisting시키고 미세조직과 임계전류값의 변화를 관찰하였다. Twist pitch가 감소

그림 6. Twisted tape(pitch-10 mm)에서 균열을 포함한 미세조직
Fig. 6. Microstructure of twisted tape(pitch-10 mm) showing crack/micro crack

함에 따라 결정립의 크기와 집합성이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 회전인가에 의해 Ag와 filament 사이 계면이 불규칙하게 변형된 것과 연관이 있는 것으로 판단된다. 또한 pitch가 감소함에 따라 임계전류값은 감소하는 경향을 보였으며 pitch가 8 mm로 감소함에 따라 임계전류값은 6.5 A로써 non-twisted tape(12.5 A)보다 약 48% 감소한 것으로 나타났다. 이러한 임계전류값의 감소는 계면의 불균일성으로 인한 sausage 현상, 결정립의 집합조직 및 입자크기의 감소, 미세균열의 존재 등과 관계가 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육부(학술진흥재단)의 학술연구조성비에 의해 연구된 논문입니다.

참고 문헌

- [1] T. Fukunaga, S. Maruyama and A. Oota, Adv. in Supercond., VI, pp. 633-636 (1994)
- [2] Tetsuya Fukunaga, Toshihiro Itou, Akio Oota, Junya Maeda and Makoto Hiraoka, IEEE Trans. appl. superc., Vol. 7, No. 2, pp. 1666-1669 JUNE (1997)
- [3] W. Goldacker, H. Eckelmann, M. Quilitz, and B. Ullmann, IEEE Trans. appl. superc., Vol. 7, No. 2, pp. 1670-1673 JUNE (1997)
- [4] Y. Yang, T. J. Hughes, C. Beduz, F. Darmann, Physica C 310, pp. 147-153 (1998)
- [5] Jaimoo Yoo, Jaewoong Ko, Haidoo Kim, Hyungsik Chung, IEEE trans. appl. superc., Vol. 9, No. 2, pp. 2163-2166 JUNE (1999)
- [6] Yifeng Yang, T. J. Hughes, E. Martinez and C. Beduz, IEEE trans. appl. superc. Vol. 9, No. 2, pp. 1177-1180 JUNE (1999)
- [7] M. P. Oomen, J. Rieger, M. Leghissa, B. Ficher, Th. Arndt, Physica C, 310 pp. 137-141(1998)
- [8] M. Iwakuma, Y. Tajika, K. Kajikawa, K. Funaki, T. Matsushida, E.S. Otabe, N. Ayai and K. Hayashi and K. Sato, Physica C, 310, pp. 154-158 (1998)
- [9] S. Mench, M. Lelovic, T. Deis, N. G. Eror, U. Balachandran and P. Haldar, J. Mater. Res., Vol. 12, No. 11, pp. 3085-3089 (1997)
- [10] T. J. Hughes, Y. Yang, C. Beduz and A. Power, Physica C, 310, pp. 187-191 (1998)
- [11] N. Banno and N. Amemiya J. Appl. Physics Vol. 85, No. 8, pp. 4232-4249 (1999)
- [12] Nobuya Banno and Naoyuki Amemiya, IEEE Trans. appl. superc., Vol. 9, No. 2, pp. 2561-2564, JUNE (1999)
- [13] P. Majewski, S. Kaesche and F. Aldinger, J. Amer. Ceram. Soc., 80(5), 1174 (1997)
- [14] J. Joo, J. P. Singh T. Warzynski, A. Grow and M. D. Hill, Amer. Ceram. Soc. Bull., 71, 8, 1261 (1992)
- [15] D. C. Larboalestier, X. Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A. Umezawa, G. N. Riely Jr. and W. L. Carter, Physica C, 221, 299 (1994)
- [16] B. A. Glowacki, W. Lo, J. Yuan, J. Jackiewicz and W. Y. Liang, IEEE Trans. on Appl. Supercond., Vol. 3, No. 1, pp. 953 (1993)
- [17] W. T. Norris, J. Phys. D 3 pp. 489 (1970)