

100m급 Bi-2223 고온초전도 선재 제조

회홍수, 오상수, 하동우, 장현만, 이남진, 이준석, 정대영, 류강식
한국전기연구소 초전도 사업팀
대성전선 기술연구소

Fabrication of 100m Class Bi-2223 High Temperature Superconducting

H.S. Ha, S.S. Oh, D.W. Ha, H.M. Jang, N.J. Lee, J.S. Lee, D.Y. Jeong and K.
Korea Electrotechnology Research Institute, Applied Superconductivity Lab
Daesung Cable Co. Ltd. Research Lab.
hsha@keri.re.kr

Abstract - For large scale applications of high temperature superconductor(HTS) such as transmission cables, motors and generators, long length of flexible HTS conductors is required. Currently, HTS tape that is capable of being fabricated in long length by industrial processes is the Bi-2223 HTS tape. In this study, we fabricated 19 filamentary Bi-2223($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$) HTS tape with 100m length by PIT(Powder In Tube) process. Critical current(I_c) of this long length tape was measured 18.5 A at 77 K, self field and short sample I_c is 32.5 A at the same condition. Critical current of 100 m length tape was decreased by about 1/3 compared to that of short tape. This was mainly resulted from the increase of non homogeneity in oxide layer.

1. 서 론

1986년 임계온도(T_c)가 액체질소온도(77 K 이상인 산화물고온초전도체가 발견된 이후 수많은 고온초전도 관련 연구가 행해졌으며 현재 실용화를 위하여 고온초전도 선재를 이용한 전력케이블, 한류기, 모터, 발전기, 고온초전도 MR 자기분리 등에 연구를 진행중이다.[1] 이러한 고온 초전도체는 액체 헬륨을 냉매로 이용하는 기존의 저온 초전도체와는 달리 비교적 저렴하고 취급이 용이한 액체질소 중에서도 응용이 가능하다는 장점이 있다. 일반적으로 고온초전도체를 선재화하여 응용하는 분야에서는 장착화가 필수적이나 고온초전도체는 세라믹 분말상태로 충진하여 가공을 하므로 초전도체의 가공불균일성 및 세라믹 재료 특유의 취약성(brittleness)으로 인해 양호한 특성을 가진 장착선재 제조가 쉽지 않다.[2]

하지만, 최근 보고된 바에 따르면 유럽의 NST사에서 임계전류가 30 A (77 K)인 1.2km급 Bi-2223 선재를 제조하였으며,[3] 미국의 Eurus사 등 초전도 선재를 상업적으로 생산하는 회사들이 속속 등장하고 있다. 국내의 경우 기계연구원에서 최근 12 A의 임계전류를 가진 100m급 선재를 제조하고 있는 실정이다.[4] 실용화를 위한 고온초전도 장선재를 제조하기 위해서는 초전도체의 다심화, 고밀도화, 균일화가 요구되며 그에 따른 기계가공 장비 및 전기로 등 설비의 대형화가 필요하다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고 고온초전도선재를 코일로 용융하기 위하여 임계전류가 높고, 특히 코일의 소형화 및 높은 통전 특성을 가지기 위해 공칭전류밀도(J_e)를 향상시킨 장착 Bi-2223고온초전도 선재를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

공침법으로 제조된 Bi-2223고온초전도 ($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$) precursor분말을 mm, 내경8 mm인 순은 튜브에 진동 충진기를 이용하여 충진하였다. 이때 분말은 1 atm의 고순도

Table 1. Fabrication procedure of m filament Bi-2223 HTS tape

Ar가스 분위기하에서 진동수 3600 opm(oscillations per minute), 진폭 1.2 mm의 조

건으로 균일하게 충진하였다.

분말이 충진된 튜브는 진공중에서 열처리를 행하여 은비를 조절하고 흡착된 불순물을 제거하고자 하였다. 이후 10%이상의 단면 감소율로 인발가공을 행하여 다심용 육각선재를 제조하였다.

육각선재를 표면 세척 후 동일한 길이로 19개를 절단하여 자체 제조한 외경14 mm, 내경12 mm 은튜브에 다심적층하여 인발하였다. 인발된 선재는 30 % 이하의 두께 감소율로 압연하여 대형

고균등전기로에서 공기 중 $840^{\circ}\text{C} \times 50\text{ hs}$ 로 열처리를 하였다. 압연과 열처리를 1회 반복하여 최종 선재를 제조하였으며 전체 제조공정을 Table 1에 나타내었다. 제조된 100 m 급 선재들은 열처리용 세라믹 보빈에 감긴 채 액체질소 내에서 4단자법으로 0 T에서 $1\text{ }\mu\text{V/cm}$ 기준으로 임계전류를 측정하였다. 그리고 코일용용을 위하여 자장세기 및 방향에 따른 임계전류변화를 측정하였으며 SEM, XRD를 이용하여 선재의 미세조직을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 고온초전도선재를 제조하는 방법으로 가장 널리 이용되고 있는 PIT법은 은튜브에 초전도 분말을 충진하여 선재를 제조하는 가장 용이한 방법이다. 하지만 초기 분말 충진시 분말 밀도가 균일하지 않으면 최종 선재에서 초전도체 면적이 불균일한 소세지 현상이 현격하게 일어나 통전 전류를 제한한다. 충진밀도를 균일하게 제어하기 위해서는 초전도 분말입자 크기 및 분포와 충진방법에 크게 기인한다. 본 연구에 사용한 precursor분말은 평균입경이 $3\text{ }\mu\text{m}$ 이며, 주요한 상들로는 Bi-2212, Ca_2PbO_4 , $(\text{Pb},\text{Bi})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}$ 이 혼합되어있는 양호한 분말이었다.[5]



Fig 1. Photographs of Assembled Bi-19-filament billet and tape cross-section.

일반적으로 충진밀도를 개선하기 위하여 CIP를 이용하여 초전도 분말의 충진밀도를 향상시키는 경우도 있지만 precursor분말을 보다 균일하게 충진하기 위하여 진동기를 이용하여 충진하였다.[6] 진폭 1.2mm, 진동수 3600 opm의 조건에서 충진하여 실험한 결과 최종선재에서 Fig 1.과 같은 비교적 균일한 선재단면을 나타내었다. 가공경화된 은시스를 연화시켜 필라멘트의 은비(Ag/SC Ratio)를 낮추고 분말중에 흡착된 수분 또는 bubbling의 원인이 되는 탄산등의 불순물을 제거할 목적으로 진공 어닐링을 행하여 은비의 경우 어닐링을 행하지 않은 경우보다(≈ 3.6) 저하(≈ 2.2)되었고, bubbling도 절반 정도 줄어들었을 알 수 있었다.[7],[8]

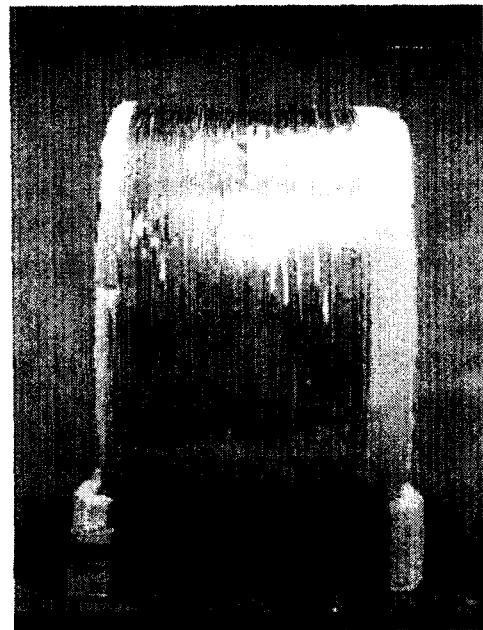


Fig 2. Photograph of 100 m class Bi-2223 tape with $I_c = 18.5\text{ A}$.

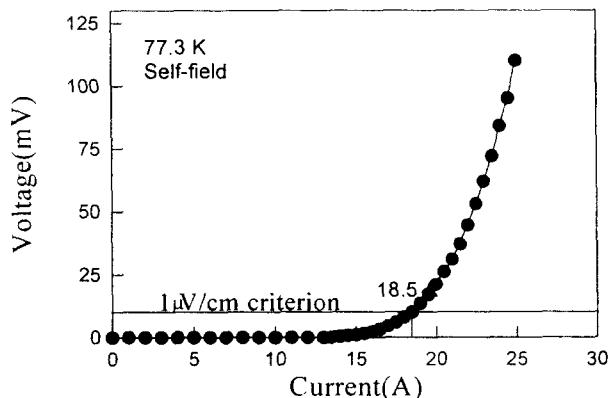


Fig 3. Critical current of 100m Bi-2223 tape.

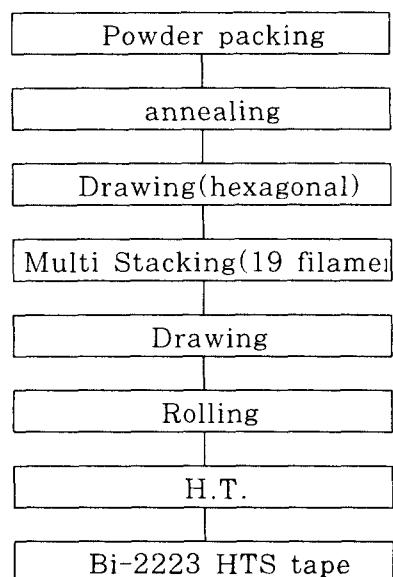


Fig 2.의 최종열처리된 100 m급 19심 Bi-222

온초전도선재의 임계전류를 측정하였다. Fig 3.에서 임계전류는 액체질소 중에서 18.5 A (self field, $1\mu V/cm$ 기준)였으며, 이 값은 기존의 100 m급 선재의 임계전류보다 높은 국내 최고치이다. 그리고 100 m에서 샘플링한 3 cm 선재의 임계전류는 32.5 A 였다. 단척선재에 비해 장선재에서 약 1/3정도의 임계전류저하가 나타났으며 이러한 임계전류의 저하는 초전도체단면적의 불균일성에 의한 것으로 사료되어 장선재에서 구간별 임계전류 분포를 알아보았다. Fig 4.와 같이 5m길이의 선재를 50 cm 마다 전압단자를 연결하여 임계전류를 측정하였다. 각각 0.5 m 길이에서 측정된 임계전류의 평균값을 기준으로하여 각 전압단자를 조합하여 길이별 임계전류를 측정하였다. 길이가 증가할수록 임계전류는 저하하여 약 2 m에서 100 m선재의 임계전류치에 접근함을 알 수

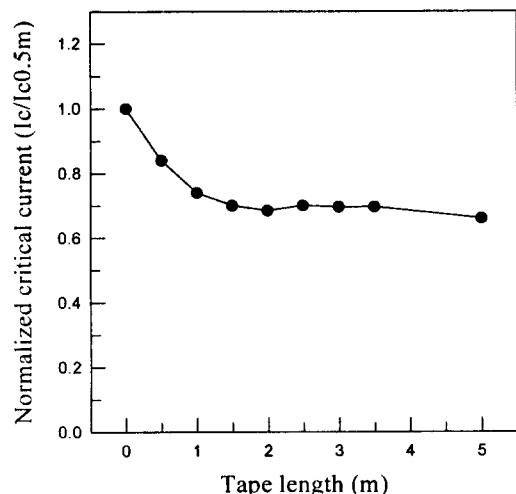


Fig 4. Variation of normalized critical current(normalized to the value for the length) along the Bi-2223 tape length.

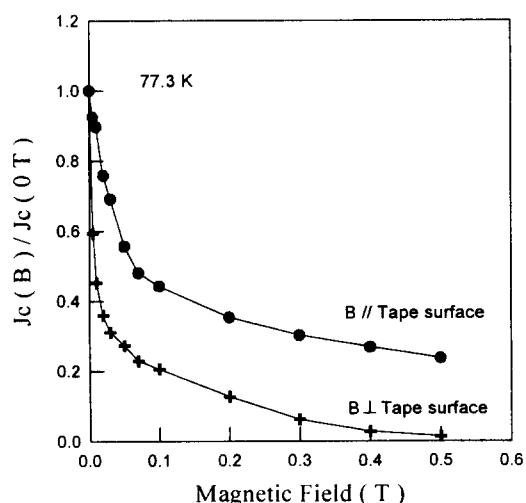


Fig 5. Normalized critical current density of Bi-2223 19-filament tape as a function of applied field and tape direction.

applied field and tape direction.

있다.[9] 자장중 임계전류변화를 측정한 Fig 5. 서 판상의 초전도체에 평행하게 자장을 인가하였을 경우 약 0.1 T에서 임계전류가 절반으로 감소하였으며 자장이 초전도테일면과 수직하게 인가되었을 경우 급격히 임계전류가 감소하여 0.5 T에서는 무자장하의 1/100 에 가까운 값을 나타내었다.[10] 그 이유는 Bi계 고온초전도체는 외부자장이 인가되었을 때 자속(flux)이 고정되지 못하고 움직임으로서 (flux creep) 전압이 발생하게되고 그에 따른 발열로 인하여 임계전류치가 급격히 낮아지기 때문이다.[11] 자속고정 (flux pinning)을 위하여 미세한 B_2O_3 , V_2O_5 , MgO 같은 불순물을 첨가하는 방법등이 보고되고 있다.[12] 본 선재의 경우 임계전류치에 비하여 임계전류밀도($12.2 kA/cm^2$)가 비교적 낮아 초전도 코아의 밀도가 상대적으로 낮은 것으로 예측하고 초전도 필라멘트의 조직을 분석하였다. Fig 6.의 SEM사진은 길이방향의 초전도 필라멘트 단면으로서 비교적 단면이 균일하지만 초전도코아에 공극이 다수 존재하여 코아의 밀도가 낮음을 알 수 있다. 결국 초전도코아의 밀도 향상을 위하여 인발 및 압연공정 등 기계가공법의 개선이 요구됨을 알 수 있다.

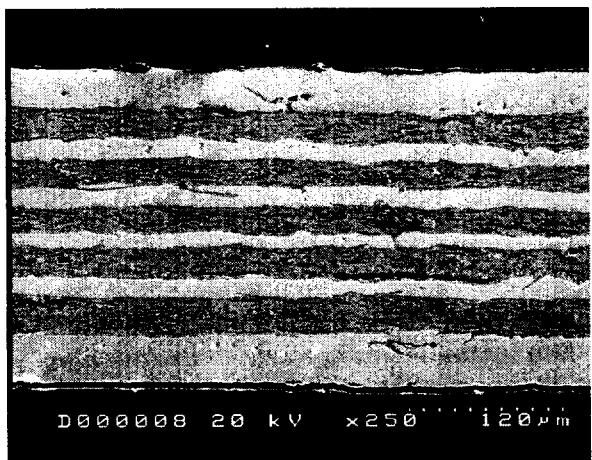


Fig 6. SEM micrograph of 19 filament Bi-2223 HTS tape cross-section.

임계전류밀도 보다 은면적을 포함한 전체 단면적으로 임계전류값을 나눈 공칭전류밀도(J_e , engineering critical current density)값은 코일 응용시 코일의 소형화 및 통전전류 향상을 위한 중요한 값이다. 높은 공칭전류밀도를 가지기 위해서는 J_c 를 향상시키거나 은비를 낮추는 방법이 있으며 본 선재의 경우 낮은 은비(2.2)로 인하여 공칭전류밀도는 단척의 경우 $4 kA/cm^2$, 100 m선재의 경우 $2.2 kA/cm^2$ 으로 측정되었다.

4. 결 론

Bi-2223 고온초전도선재의 응용을 위해서는 장착화가 필수적이며 본 연구에서는 고온초전도 코일응용을 위하여 100m급 Bi-2223 19심 고온초전도선재를 제조하였다.

100 m 선재의 임계전류는 18.5 A (77 K, field), 단척의 경우 32.5 A의 높은 값을 나타낸다. 자장중 임계전류 변화를 측정하여 초전도테 앞면에 평행하게 자장이 인가되었을 경우 0.1 T(77 K)에서 임계전류가 절반으로 감소함을 알 수 있었다.

고온초전도코일 응용을 위해서는 높은 공칭전류밀도가 요구되며 본 선재의 경우 낮은 온비로 인하여 장착에서 2.2 kA/cm^2 의 양호한 값을 나타내었다.

(참 고 문 헌)

- [1] M.M. Sarker, W.R. Flavell, "Review application of high-temperature superconductors", J. supercond., V.11, pp.209-212 1998
- [2] D.F. Lee, P.M. Martin, D.M. Kroeger, Rupich, Q. Li, and G.N. Riley, "Effects of cold work conditions on the deformation current capacity of monofilament and filamentary Bi-2223 conductors", Super. Tech., V.10, pp.702-711, 1997
- [3] NST-General product information(w nst.com)
- [4] J.Yoo, et al., "long-length processing BSCCO2223 tape and its application multistrand conductor for power cable", KCMAS, V.1, pp.318-321, 1998
- [5] L. Martini, "Silver-sheathed Bi-2223 the state of the art", Super. Sci. Tech., pp.231-237, 1998
- [6] B. Ji, et al., "Influence of powder p and deformation on the characteristic Ag/BSCCO superconductor tape", P KCMAS, V.1, pp.300-305, 1998
- [7] A. Jeremie, R. Flukiger, and E. W. "Effect of controlled carbon impurities on Ag/Bi(2223) tapes", IEEE Trans. Mag., N.4, pp.1883-1886, 1994
- [8] T. Hase, K. Shibutani, S. Hayash Shimada, R. Ogawa, and Y. Kaw "Mechanism and control of bubbling in sheathed Bi₂Sr₂CaCu₂O_x superconductor tapes", J. Jap Inst. Met., V.60, pp.1020-1028, 1996
- [9] L.L. Lay, C.M. Friend, and T.P. Be Fabrication and performance of (BixPb_{1-x})₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x/Ag composite tape Cryogenics, V.37, N.10, pp.583-587, 1997
- [10] G. Grasso, F. Marti, Y. Huang, and R. Flukiger, "Long lengths of Bi(2

superconducting tapes", Cryogenics, V.37, N.10, pp.597-599, 1997

[11] 北田正弘, "超電導材料工學", pp.26-32, 19

[12] X. Wan, Y. Sun, W. Song, L. Jian Wang, and J. Do, "Enhanced flux pinning silver-sheathed (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x with nano-MgO particle addition", Super Tech., V.11, pp.1079-1081, 1998