

Bi-2223 초전도 선재의 접합공정 연구

김정호, 김태우, 주진호, 서수정
성균관대학교 금속재료공학부

A study of joining method of BSCCO(2223) tape

Jung Ho Kim, Tae Woo Kim, Jinho Joo, Su-Jeong Suh
School of Metallurgical and Materials Science Engineering
Sungkyunkwan University, Suwon, Kyounggi, Korea

jinho@yurim.skku.ac.kr

Abstract - The effects of joining process such as contact method, shape of joined area and pressure on the properties of Bi-2223 superconducting tape have been optimized.

In the process, tapes were etched to expose the superconductor core in the shape of '□' and 'ㄷ'. The exposed cores of the two tapes were brought into contact, uniaxially pressed and sintered. Subsequently, the current capacity of the joined tape was measured as a function of uniaxial pressure.

It was observed that the current capacity was significantly dependent on uniaxial pressure. The joined tape, fabricated with a pressure of 1,600 MPa, showed the highest value of current capacity(90%) of the tape itself. It is believed that the highest value of current capacity is resulted from improvements in core density, contacting area and grain alignment, etc. In addition, the effect of processing variables on microstructural evolution and mechanical property of joined tape will be presented.

1. 서론

고온초전도 재료의 발견으로 인해 초전도 성질을 다양한 전력기기에 상업적으로 응용하기 위한 연구가 광범위하게 시도되고 있다. 고온초전도 재료가 사용되어질 수 있는 전력기기 분야로는 한류기, 발전기, 모터, 마그네트, 변압기, 송전기 등이 있으며 2010년에는 세계적인 시장규모가 수백억 달러에 이를 것으로 전망되고 있다. 이러한 전력기기들이 성공적으로 개발되기 위해서는 특성이 우수한 선재 형태의 초전도 장선이 필요하며, 또

한 초전도체와 초전도체 사이의 접합기술이 확립되어야 한다.

전력기기들에 요구되는 초전도 선재의 사양은 길이가 약 1,000 m 정도, 임계전류밀도 값은 약 10^4 A/cm²가 되어야 한다[1-2]. 그러나 1,000 m 이상의 긴 초전도 선재를 일반적인 제조방법인 powder-in-tube(PIT) 방법으로 만들기는 쉽지 않으므로, 수백 m 급의 장선을 만들어 서로 접합시켜 제조하면 수천 m 급의 장선을 얻을 수 있어 초전도 선재를 이용한 응용기기들의 개발을 가능케 한다.

초전도 선재의 접합에서 중요하게 요구되는 성질은 접합부에서의 통전율이다. 통전율이란 접합하지 않은 선재에 대한 접합된 선재의 임계전류값의 비(ratio)로 나타낸다. 초전도 전력기기를 제조할 때 접합부에서 통전율이 낮게 되면 전체 초전도체의 전류밀도를 감소시키므로 통전율이 우수한 접합기술이 개발되어야 한다.

Bi-2223 고온초전도 선재의 접합에 대한 연구는 여러 그룹에서 보고되었으나 [3-8], 접합기술의 응용가능성과 중요성에 견주어 볼 때 아직 광범위하게 연구가 되지 않고 있다. 특히 이전의 논문들은 가압정도와 열처리 공정변수에 대한 연구가 단편적으로 행하여 졌으며 시편전체를 가압하여 통전율을 측정하였으므로 장선의 선재접합에는 적용하기 곤란하다는 단점이 있다.

그러므로 본 연구에서는 Bi-2223 선재에서 접합부만을 가압하는 공정을 선택하였으며, 접합공정에 영향을 미치는 접촉부의 형상, 가압압력 등을 체계적으로 파악하고 이러한 공정변수들을 적절히 조절하여 전기적 특성이 우수한 초전도 선재의 접합공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 초전도 분말의 조성은 Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_x (2223)가 되도록 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말들을

적절히 혼합하여 고상반응법(solid state reaction)으로 제조하였다. 하소공정은 대기분위기에서 700-855℃에서 총 24시간, 3회 열처리를 하였으며 이후 대기분위기에서 24시간 동안 탈기 처리를 하여 2223 분말을 제조하였다.

합성된 분말은 냉간 정수압(cold isostatic press, CIP방법)을 가하여 직경 0.42 cm, 길이 8.5 cm 크기의 billet으로 성형하여 99.9%의 은(Ag) 튜브(O.D. 6.35 mm, I.D. 4.35 mm)에 삽입하여 다시 냉간 정수압을 가하였다. 시편을 선재 형태로 만들기 위해 스웨이징(swaging), 인발(drawing), 압연(rolling)공정을 반복하여 행하였다. 가공중에 시편의 파단을 방지하고 균일하게 변형시키기 위하여 매 공정시 단면감소율을 약 10-15%로 하였으며 또한 중간소둔(250℃, 30분)을 병행하였다. 최종시편의 두께와 폭은 각각 200 μm, 1.7 mm 이며 소결시간은 840℃, 대기분위기에서 50시간을 열처리하여 초전도 선재를 제조하였다.

PIT 방법으로 제조된 초전도 선재를 먼저 접촉부 형상 부분만을 남기고 접착력과 내부식성이 우수한 마스킹재료(Nitto tape)로 보호한 후 과산화수소수, 암모니아, 증류수의 혼합 부식액으로 피복재료인 은(Ag)의 일부분을 제거하였다. 마스킹재료는 아세톤으로 제거하고 알코올로 부식액을 세척하였다. 노출된 초전도심(core)을 서로 접촉시키고 접촉부분만을 다양한 단일축압력으로 가하여 840℃, 50시간 다시 재소결처리를 하였다.

임계전류값(critical current)은 4 단자법(four-point probe method)으로 77 K, 0 T, 1 μV/cm 기준으로 행하였으며, 미세조직 관찰은 광학현미경(optical microscope)과 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

초전도 선재의 접합공정에서 피복재료를 제거하여(window 형성) 초전도심을 노출시키고 가압하는 공정의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 소결처리를 한 접합선재에 각 구간별로 전압단자를 만들어 임계전류값을 측정하여 통전율을 구하였다. 통전율은 서로 접촉되지 않는 선재부분의 임계전류에 대한 접합부를 포함한 시편전체에 대한 임계전류값의 비율 ($I_c(a-f)/I_c(a-b) \times 100$)로 나타내었다.

접합부의 통전율에 중요한 영향을 미치는 가압변수의 역할과 접촉부의 형상에 따른 통전율의 변화를 파악하기 위해 접촉부의 형상을 '□형'과 'ㄷ형'으로 달리하여 140-4,000 MPa의 다양한 단일축압력으로 가한 후 소결처리하여 통전율을 측정하였다.

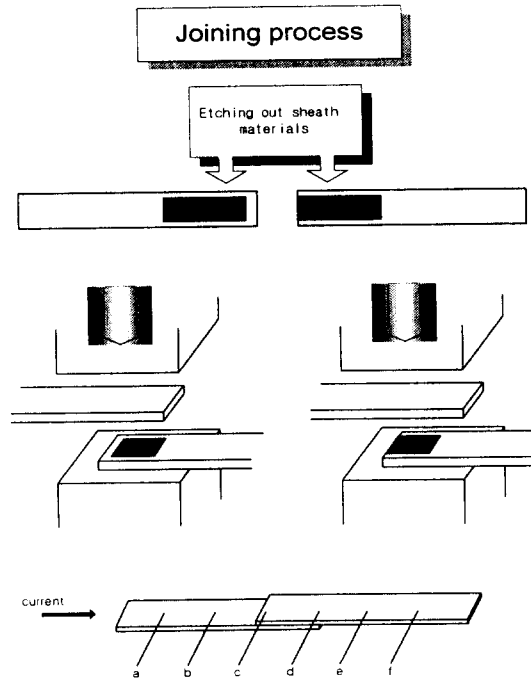


Fig. 1. Schematic of the joining process of Bi-2223 superconductor tape

그림 2는 가압변수에 따른 통전율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 낮은 압력(140 MPa)에서는 통전율이 작게 나타났으나 압력이 증가함에 따라 통전율이 증가되어 약 1,600 MPa에서 80-90%로 가장 높은 값을 보이며, 이후 더 큰 압력에서는 통전율이 감소하는 경향을 나타내었다. 낮은 압력에서 통전율이 낮게 나타나는 이유는 미세조직 분석결과 접합부에서 초전도심들이 서로 완전히 접촉되지 않았으며 또한 접합면이 거의 2223 결정립의 (00 l)방향으로 국한되었기 때문으로 관찰되었다.

이후 압력이 1,600 MPa로 증가함에 따라 통전율이 향상되는 것은 큰 변형에 의해 초전도심과 초전도심과의 접촉면적이 넓어지고 접합면이 부분적으로 2223 결정립의 a-b축 방향으로 변환되기 때문으로 판단된다. 또한 단일축압력에 의해 초전도심(core)의 밀도와 2223 결정립의 집합조직이 향상되었기 때문으로 사료된다.

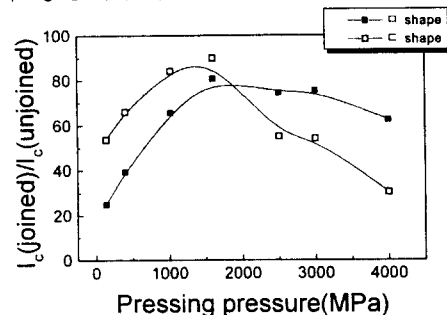


Fig. 2. Effect of uniaxial pressure on the ratios of critical current of joined area to unjoined area of superconductor tape

1,600 MPa 이상에서는 압력이 증가함에 따라 통전율이 감소하는데 이는 window 가장자리에 남아있는 은(Ag)이 초전도심 내부로 침투하면서 코어부분이 불균일하게 변형되어 초전류의 흐름을 방해하는 현상과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한, 단일축 압력이 증가함에 따라 이 부분에서 발생하는 균열(crack) 또는 미세균열(micro-crack)의 크기와 수가 증가할 것으로 예상되며 이러한 균열/미세균열이 소결과정 동안 완전히 치유되지 않은 것으로 관찰되었다.

일반적으로 균열/미세균열은 초전류의 흐름에 대한 weak-link(9)로 작용하여 임계전류를 감소시키는데 이러한 현상은 소량의 액상이 존재하면 회복될 수 있으므로 분말의 조성이나 열처리 조건을 최적화하면 제어될 수 있을 것이다(10,11).

1,600 MPa 이하의 압력에서는 접촉부의 형상이 '□형'의 경우 'ㄷ형'보다 통전율이 더 낮게 측정되었다. '□형'의 시편인 경우 'ㄷ형'보다 통전율이 낮은 이유는 접촉부 형상에 기인한 것으로 낮은 압력으로 인해서 'ㄷ형'에 비해 초전도심들이 서로 완전히 접촉되지 않고 일부 분리(debonding)되었기 때문으로 관찰되었다.

반면에 1,600 MPa 이상의 압력에서 접촉부의 형상이 '□형'인 것에 비해 'ㄷ형'인 경우에는 통전율의 감소현상이 더욱 크게 나타났다. 이는 'ㄷ형'의 시편에서 은(Ag)이 완전히 초전도심을 감싸주지 못하여 가압과정 동안에 초전도 분말이 시편 밖으로 밀려 나와 초전도심의 단면적을 국부적으로 감소시키기 때문으로 관찰되었다. 또한 액체 질소가 초전도심 내부로 침입하여 급격한 온도변화로 발생하는 열충격(thermal shock)에 의해 초전도체가 손상을 받은 것으로 추측된다.

그림 3은 '□형'과 'ㄷ형' window로 접합한 시편에 반복적으로 열충격을 가하였을 때 임계전류값의 변화를 나타내었다. 그림에서 '□형' 접촉부 형상의 시편은 초기임계전류값이 30회의 열충격을 받아도 변화하지 않는 것으로 나타났다. 반면에 'ㄷ형' 접촉부 형상을 가진 시편에서는 초기임계전류값이 열충격에 의해 서서히 감소하기 시작하여 30회의 열충격을 받았을 때 약 40%까지 감소함을 알 수 있다. 이는 'ㄷ형' 시편에서는 접합부에서 피복재료가 초전도심을 완전히 감싸주지 못하였기 때문으로 판단된다. 즉 초전도심이 액화질소에 직접 노출되어 열충격 및 열피로에 의해 미세조직이 손상되는 현상과 연관이 있는 것으로 생각된다.

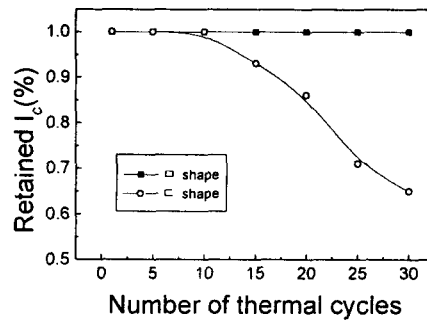


Fig. 3. Variations of retained critical current density of superconductor tape with '□' and 'ㄷ' window shape with number of thermal cycles

4. 결론

Powder-in-tube(PIT) 방법으로 제조한 Bi-2223 선재를 lap-joint 방법으로 접합하여 접촉부의 형상과 가압정도가 통전율에 미치는 효과에 대하여 관찰하였다.

'□형'과 'ㄷ형' window로 접합한 시편에서 통전율은 가압정도(140-4,000 MPa)에 따라 25-90%로 민감하게 변화하였다. 1,600 MPa의 압력에서 통전율은 약 90%로 가장 높게 측정되었는데 이는 초전도심의 밀도와 집합조직이 증가되었으며 접촉면이 향상되었기 때문으로 판단된다.

1600 MPa의 가압을 중심으로 '□형'과 'ㄷ형' window로 접합한 시편에서 통전율이 차이가 나는 것은 접합부의 결합정도, 계면의 균일성, 초전도심의 노출정도 등의 미세조직과 연관이 있는 것으로 관찰되었다.

접합선재의 전기적 특성을 고려하였을 때 1,000-1,600 MPa 범위의 단일축가압이 적정압력으로 판단된다.

감사의 말씀

본 연구는 한국과학기술부의 연구비 지원에 의하여 수행하였습니다.

5. 참고문헌

[1] Otto A, Masur L. J, Gannon J, Podtburg E, Daly D, Yurek G. J and Malozemoff A. P, IEEE Trans. Apply. Supercond., 3, 915 (1993)
 [2] Ohkura K, Muka H, Hikata T, Ueyama M, Kato T, Fujikami J and

- Sato K, 1993 Proc. ISS'93
(Hiroshima, 1993)
- [3] J. E. Tkaczyk, R. H. Arendt, and
P. J. Bendnarczjk, IEEE Trans.
Mag.,28, March, p. 946-948 (1993)
- [4] Hee-Gyoun Lee, Gye-Won Hong,
Jong-Jin Kim, Myung-Youp Song,
Physica C, 242, p. 81-84 (1995)
- [5] Jaimoo Yoo, Hyungsik Chung,
Jaewoong Ko, Haidoo Kim, Jian Sha,
Physica C, 267, p. 53-5 (1996)
- [6] J. Y. Huang, R. Jammy, A. N.
Iyer, and U. Balanchandran, Journal of
Electronic Materials, Vol. 24, No. 12,
p. 1793-1796 (1995)
- [7] J. Sha, X. J. Chen, Z. B. Wang, X. S.
Ye, Z. K. Jiao, Physica C, 297, p. 91-94
(1998)
- [8] M. R. Koblichka, T. H.
Johansen, H. Bratsberg, and P.
Vase, Supercond. Sci. Technol., 11, p.
573-576 (1998)
- [9] Y. Yamada, N. Fukushima, S.
Nakayama, H. Yoshino, and S.
Murase, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L865
(1987)
- [10] Hellstrom E. E, MRS Bull.
(August), 45 (1992)
- [11] J. Joo, J. P. Singh, and R. B.
Poeppel, Supercond. Sci. Technol., 6, p.
421-428 (1993)