

Bi-2223/Ag 고온초전도 선재의 bubbling 제어에 관한 연구

한홍수, 오상수, 하동우, 송규정, *김상철, 권영길, 류강식
한국전기연구원 초전도 응용연구그룹, *대성전선(주) 기술 연구소

A Study on Bubbling Control of Bi-2223/Ag HTS tapes

Hong-Soo Ha, Sang-Soo Oh, Dong-Woo Ha, Kyu-Jeong Song, *Sang-Chul Kim,
Young-Kil Kwon, Kang-Sik Ryu

Applied Superconductivity Lab. Korea Electrotechnology Research Institute
*Technology Research Institute, Daesung Cables.

hsha@keri.re.kr

Abstract - Bi-2223/Ag HTS tapes fabricated by PIT process are used to make the power transmission cable, motor, fault current limiter, transformer etc. But some problems are still remained as like bubbling, sausaging to get the high Jc. In this study, we carried out the experiment to prevent bubbling in the HTS tape. The bubbling mainly occurred when HTS tape was heat-treating. Therefore, additional vacuum annealing at 400 ~ 600 °C and slowly ramp-up sintering method were used to decrease the bubbling. slowly ramp-up sintering was more effective to decrease the bubbling than the vacuum annealing, but Jc was also decreased after heat treatment. Optimum ramp-up sintering schedule was searched to get the high critical current and prevent bubbling at same time.

1. 서 론

고온초전도 선재는 현재 케이블, 변압기, 모터, 한류기, 고자장 삽입 코일 등의 응용분야에 적용되어 실험이 행해지고 있다. 대표적인 고온초전도 선재 제조법인 PIT 공정은 산소투과성이 우수하고 초전도체와 반응하지 않는 안정한 은을 시스로 이용함으로써 비교적 높은 임계전류 밀도를 가진 초전도 선재를 제조할 수 있다.[1] 하지만 PIT법으로 제조된 고온초전도 선재를 열처리할 때 선재내부의 가스가 열팽창 하여 bubbling과 같이 선재가 변형되는 현상이 빈번하게 발생해왔다. 또한 bubbling이 발생한 부분에서는 임계전류가 저하되고 장척선재 제조시 선재전체에 영향을 미치므로 선재 열처리시 bubbling 발생을 최대한 억제하여야 한다.[2]

다심선재의 경우 단심선재에 비해 bubbling 발생 빈도가 낮지만 이것은 높은 은비로 인해 단지 가스팽창압을 억제하기 때문이며, 필라멘트 내부에 잔존하여 필라멘트 단선 및 임계전류를 저하시키는 void를 형성한다.[1]-[4] 이러한 bubbling을 형성하는 주요한 가스 성분으로는 H₂O, O₂, CO₂ 등이 보고되고 있으며 주로 열처리공정을 제어하여 bubbling 발생을 억제하고 있다. 본 열처리 직전에 진공 어닐링을 하거나, 3~5 atm으로 가압하여 열처리하는 방법으로 bubbling을 억제하고 있다.[5]

본 논문에서는 bubbling 발생을 최대한 억제할 수 있는 열처리공정을 찾고자 진공 열처리 및 가공 후 진공 어닐링을 행하여 은튜브 및 분말에 흡착되어있는 C 또는 H₂O를 제거하고자 하였으며 아울러 임계전류 향상도 함께 고려하였다.

2. 실험 방법

2.1 Bi-2223/Ag 선재 제조

Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_x의 조성을 가진 하소된 분말을 이용하여 불활성 분위기 하에서 순은 튜브에 진동 충전하였다. 이때 분말이 충전된 빌렛을 진공중에서 어닐링하여 은튜브 및 분말에 흡착된 가스를 제거하고자 하였으며, 이 후 인발하여 육각으로 대구경 튜브에 37개를 적층하여 진공 어닐링하였다. 이때 다심용 튜브는 은비를 낮추고 가스의 확산 경로를 최대한 짧게 하기 위하여 가공이 가능한 최소두께의 튜브를 이용하였다.[1] 다심 적층된 빌렛의 앞뒤를 밀폐한 후 인발 및 압연가공을 행하여 두께 0.27, 폭 3.5 mm인 테이프 형상으로 고온초전도 선재를 제조하였다.

2.2 열처리 공정

제조된 37 심 고온초전도 테이프 선재를 1 m

씩 잘라 알루미늄 보빈에 감아서 열처리를 행하였다. 먼저 bubbling이 일어나는 온도를 알아보기 위하여 500 ~ 840 °C 범위에서 20 시간 열처리를 행하였다. 열처리시 bubbling이 일어나는 온도에서는 가스방출속도가 가스 팽창속도보다 느리다는 가정을 하고 이 온도에서 진공 어닐링을 실시하였다.[1] 그리고 본 소결열처리에서는 목표온도까지의 승온 속도를 달리하여 bubbling의 발생빈도를 측정하였으며 최종 열처리 후 선재의 임계전류를 측정하여 bubbling 발생과 임계전류와의 상관관계를 알아보았다. 그리고 bubbling 발생온도를 보다 정확히 예측하기 위하여 초전도 전조 분말을 TGA 및 DTA 분석하였다. bubbling 빈도 측정시 5 mm이상의 부풀음이 나타났을 때를 기준으로 하였으며 임계전류는 1 $\mu\text{W}/\text{cm}$ 기준으로 77 K에서 측정하였다.

3. 실험 결과

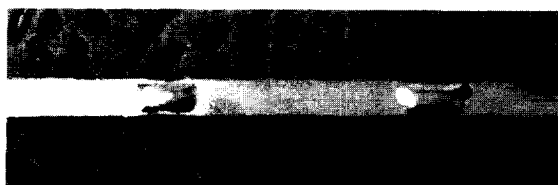
3.1 진공 열처리

기존의 방법으로 열처리를 하였을 때 그림 1과 같은 도체 단면을 가진 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재를 제조하였다. 임계전류는 bubbling이 없는 부분에서 약 40 A의 값을 나타내었으며 bubbling이 발생한 부분은 그림 2와 같이 10 mm이상의 크기를 가졌고 발생 빈도 또한 매우 높았다. 이것을 SEM분석한 결과 거대한 bubble 사이로 필라멘트가 단선된 것을 알 수 있었으며 임계전류가 저하될 것임을 예측할 수 있었다. 기존의 논문에 따르면 bubbling이 발생한 부분의 임계전류는 크게 저하한다고 하였지만 본 실험 결과, 임계전류도 일부 저하하였지만 임계전류 값의 편차가 오히려 크게 나타났다.[4]

먼저 이러한 bubbling을 줄이기 위하여 초전도상을 생성시키기 위한 본 소결 열처리 이전에 진공 열처리를 하여 발생가스를 은 시스 외부로 배출하고자 하였다. 하지만 진공열처리를 행하지 않았을 경우 보다 bubbling발생을 기존에 비해 절반정도 억제하였으나 완전한 제어는 불가능하였다. 본 열처리시 부가적인 공정 변화가 필요함을 알았다.



Fig. 1. Cross-section of Bi-2223/Ag HTS tape



(a) Bubbling on the Bi-2223/Ag HTS tape



(b) SEM micrograph of bubbling

Fig. 2. Cross-section of bubbling in Bi-2223/Ag HTS tape

일반적으로 분말의 경우 은 튜브에 충전 직전에 하소처리를 하지만 0.039 wt%농도 이상의 C 및 H₂O 가스를 분말이 흡착함으로써 열처리시 bubbling이 야기되는 것은 필수적이다. 보고된 바에 따르면 0.030 wt% 이상의 가스를 흡착시 bubbling이 일어난다고 보고되고 있으므로 bubbling 제어를 위해서는 압연 후 본 열처리시 제어를 하여야 한다.[1][3]

3.2 bubbling 저감 소결 열처리

열처리시 초전도분말에서 발생하는 가스의 빈도를 알아보기 위하여 DTA 및 TGA 분석을 행하였다. 그림 3과 같이 750 °C부근에서 가스의 발생이 예측되므로 이 온도와 비교를 위해 500 ~ 840 °C 범위에서 장시간 열처리(20h)를 행하여 bubbling을 관찰하였다. 이때 승온 속도는 bubbling 발생을 조장하기 위하여 200 °C/h로 하였다. 그 결과 표.1.과 같이 800 °C 이후에서 bubbling이 발생하였으며 본 열처리 온도인 840 °C에서 16개가 1 m 길이에서 발생하였다.

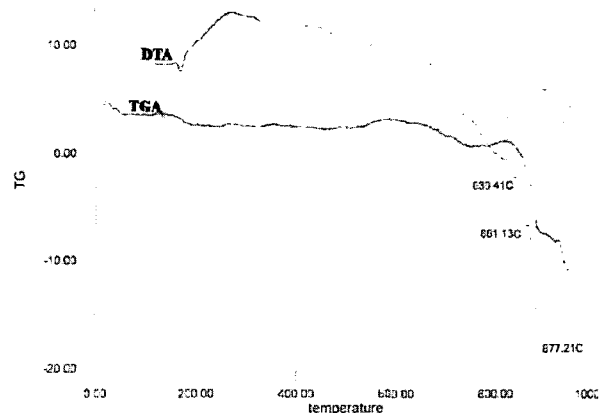


Fig. 3. DTA and TGA patterns of Bi-2223 precursor powder

따라서 Bi-2223 상이 생성될 때 방출되는 산소와 탄소가 결합하여 CO₂ 가스가 발생한 것으로 사료된다. CO₂ 가스가 은시스를 통과하는 확산 속도를 고려하여 835~838℃의 본 소결 열처리 온도까지 승온 속도를 달리하여 열처리를 행하였다. 승온속도를 20 °C/h 이하의 저속으로 하였을 때 bubbling은 발생하지 않았으며 30 °C/h 이상에서부터 bubbling이 발생하기 시작하였다. 하지만 승온 속도가 낮을수록 bubbling의 발생 빈도는 낮았으나 최종 열처리 후의 임계전류도 감소하였다. 표. 2.에 나타난 것과 같이 임계전류값은 승온속도와 비례하였지만 각 부분에 대한 임계전류 값의 편차도 비례하였다. 최적의 승온 속도로는 30 °C/h로서 1 m 길이에서 소형 bubbling이 평균 2 개가 발생하였으며 높은 임계전류를 가짐에도 불구하고 그 편차가 ±5 °C에 불과하였다. 이러한 경향을 보다 면밀히 알아보기 위하여 각 승온 조건에서 제조된 도체의 X-ray 분석을 하였다. 20 °C/h 이하로 승온하였을 경우 열처리시간을 동일하게 하였음에도 Bi-2223 초전도상의 생성이 미약함을 알 수 있었다. 30 °C/h로 승온한 경우 50 °C/h 보다 양호한 XRD 패턴을 나타냄을 알 수 있었다.

Table 1. Number of bubbles per 1 meter generated at different heat treatment temperature

Temp. of H.T. (°C)	bubble/m	
	(≥5mm)	(2~3 mm)
500	0	0
600	0	0
700	0	0
800	0	4
840	10	6

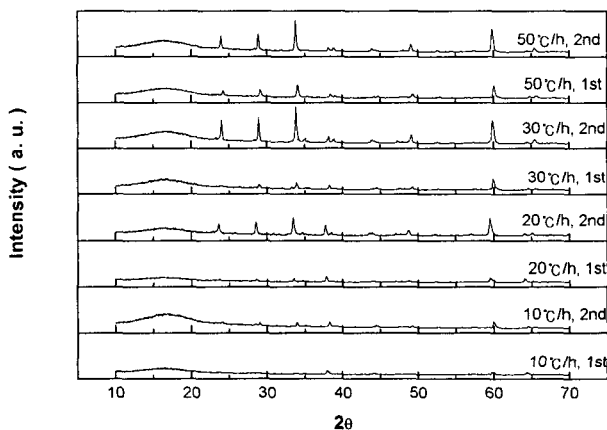


Fig. 4. XRD of Bi-2223/Ag HTS tapes heat treated with different ramp rate to 840 °C

Table 2. Number of bubbles and critical currents of 1 m length Bi-2223/Ag HTS tapes heat treated with different ramp rate to 840°C

Ramp rate	bubble/m		Ic(A)
	1st H.T. (갯수)	2nd H.T. (갯수)	
10 °C/h	X(0)	X(0)	10±1.5
20 °C/h	X(0)	X(0)	19±2
30 °C/h	△(2)*	X(0)	37±5
50 °C/h	O(7)	△(1)	29±11

* small bubble(2~3 mm)

Bi-2223/Ag 고온초전도 선재의 임계전류 밀도 향상을 위하여 bubbling 제어는 필수적이며 최적 승온 속도로서 bubbling을 억제하고 도체 내의 임계전류 편차를 최대한 줄일 수 있음을 알 수 있었다.

3. 결 론

Bi-2223/Ag 고온초전도 선재의 임계전류 향상을 위하여 열처리시 발생하는 bubbling을 제어하는 최적 열처리 공정을 찾고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결열처리 전 진공 어닐링으로 bubbling 발생을 기존에 비해 절반 정도 줄일 수 있었다.

2. 본 도체의 경우 열처리시 800 °C 이상 온도에서 bubbling이 발생하였으며 이것은 초전도상 생성시 방출되는 C와 O₂가 반응하여 CO₂ 가스를 형성하기 때문이다.

3. 승온속도에 비례하여 임계전류가 증가하였고 또한 임계전류값의 편차도 증가하였다.

4. 30 °C/h로 승온하였을 경우 최적의 초전도 선재를 제조할 수 있었으며 최고 42 A의 임계전류치를 나타내었다.

[참 고 문 헌]

[1] Takashi Hase, Kazuyuki Shibutani, Seiji Hayashi, Masao Shimada, Rikuo Ogawa and Yosio Kawate, "Mechanism and control of bubbling in Ag-sheathed Bi₂Sr₂CaCu₂O_x superconducting tapes", J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 10, pp1020-1028, 1996

- [2] E.W. Seibt, A. Jeremie and R. Flukiger, "Effects of carbon impurities in high Tc superconducting tapes using auger electron spectroscopy", Thin Solid Films, Vol. 228, pp.196-200, 1993_
- [3] E.E.Hellstrom and W. Zhang, "Formation and prevention of bubbles when melt processing Ag-sheathed Bi₂Sr₂CaCu₂O_x(2212) conductors", Supercond. Sci. Technol., Vol. 8, pp.317-323, 1995_
- [4] A. Jeremie and R. Flukiger, "Effect of controlled carbon impurities on Jc in Ag/Bi(2223) tapes", IEEE Trans. Mag., Vol. 30, No. 4, pp.1883-1886, 1994_
- [5] J.L. Reeves, E.E. Hellstrom, V. Irizarry and B. Lehdorff, "Effects of over pressure processing on porosity in Ag-sheathed Bi-2212 multifilamentary tapes with various geometries", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 9, No. 2, pp.1836-1839, 1999_