

## PIT공정으로 제조한 Bi-2223 다심 고온 초전도 선재의 결정 배향성에 관한 연구

### Study on crystal texture of PIT processed Bi-2223 multi-filamentary tape

최정규, 오상수, 하홍수, 양주생, 윤진국, 이남진, 하동우, 권영길

J.K. Choi, S.S. Oh, H.S. Ha, J.S. Yang, J.K. Yun, N.J. Lee, D.W. Ha, Y.K. Kwon

#### Abstract

The purpose of this paper is to investigate the crystal texture of the 2223 phase and its relationship with PIT processing parameter. Ag-sheathed Bi-2223 multi-filament tapes were prepared by changing rolling reduction ratio. We analysed the degree of texture for 2223 phase after heat-treatment. According to X-ray pole-figure, the texture of the filaments located near surface and center were not so different each other for all rolling conditions. we found a little higher degree of texture for 60% rolling reduction. But its difference is not so high compared with those tapes with a lower rolling reduction ratio. Reaction induced texturing seemed to contribute with a large portion under present condition.

**Key Words** : Bi-2223/Ag, PIT, texture, microstructure, TMT

#### 1. 서론

현재 Bi-2223/Ag tape은 케이블, 모터, 발전기, 변압기 등의 초전도 응용기기에 실제 적용하기 위해 많은 연구개발이 아직도 활발하게 세계적으로 이루어지고 있다. [1]

일반적으로 고온 초전도 선재 제조에는 은 튜브에 초전도분말을 충전 한 후 인발과 압연하여 가열처리(TMT)하는 1세대 초전도 선재 제조방법인 PIT (Powder-in-tube)법과 최근 새롭게 부각되고 있는 2세대 초전도 선재 제조법인 PLD(Pulse Laser Deposition)법, MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법, sol-gel법 등이 있

다. 박막코팅기술을 이용하는 coated conductor는 액체질소온도에서도 자장 중 임계전류밀도가  $10^6 \text{A/cm}^2$  이상으로 높다는 장점이 있으나 아직 장선재화에는 많은 기술적 장벽이 있어서 현재까지는 PIT 공정으로 제조된 초전도 선재가 많이 사용되고 있다.

Bi-2223/Ag 고온 초전도선재의 상용화를 위해 가장 중요한 것 중의 하나는 높은 임계전류밀도,  $J_c$ 를 확보하는 것이다.  $J_c$ 는 초전도체의 결정립간의 약한 결합력과 낮은 결정 배향성은 크게 의존하는 것으로 많이 알려져 있다. 초전도체 결정의 배향성을 향상시키는 것은 아직도 PIT공정의 개선에 있어서 중요한 연구 목표가 되고 있으며 기본적으로 두 가지 방법, 즉 열처리전 전구체 분말의 소성가공에 의한 deformation - induced - texturing (DIT) 과 열처리시 2212상이 다른 불순물상과 반응하면서 2223상으로 전이할 때 생기는 reaction-induced-texturing(RIT)에 의해 결정되는

한국전기연구원 초전도 응용그룹  
(경남 창원시 성주동 28-1,  
Fax: 055-280-1696

E-mail : skill32@hanmail.net

\* 한국전기연구원 전략기술연구단

것으로 알려지고 있다. [2]-[7]

본 연구에서는 Bi-2223 상의 배향성 향상을 위한 하나의 방법으로 압연율을 변화시키면서 테이프 선재를 제조하였고 압연율이 최종 열처리한 선재의 2223상 배향성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하고, 열처리를 1회만 실시한 최종 선재의 임계전류와의 관계를 알아보려고 하였다. [8]-[10].

## 2. 실험 방법

Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재를 powder-in-tube (PIT)법으로 제조하였다. PIT법에는 전구체 분말을 은튜브에 충전하는 방법과 CIP법으로 미리 압축성형한 봉재를 은튜브에 삽입하는 두 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 CIP 봉재를 이용하여 실험하였다. 전체적인 실험과정을 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 전구체 봉재와 은 튜브로 이루어진 단심 빌렛을 인발하여 최종 육각 선재로 가공하였다.

제조된 육각단심선재 55(54개+은심1개)개를 다시 은 튜브에 적층하여 다심 선재를 제조한 후 다시 인발하여 최종직경 1.2 mm $\phi$ 에서 전체 60%로 압연율을 압연하였으며 이때 pass당 압연율을 그림 1에 나타난 바와 같이 Tape A는 20%씩, Tape B는 30%씩, Tape C는 한번에 60% 압연하였다. 압연된 선재를 예폭시 마운팅하여 연마 후 필라멘트 부분에 5회 미 미소 경도를 측정하고 최대, 최소치를 버리고 세 개의 경도치를 평균하여 전구체 산화물코아의 밀도와 배향성을 조사하였다.

위의 세 가지 조건의 시편을 8% O<sub>2</sub> 분위기에서 3step 열처리하였다. 열처리가 끝난 선재의 임계전류를 77K, 0T에서 4단자 법으로 측정하였다. 2223 초전도상의 배향성을 SEM과 2D detector가 가능한 Bruker제 GADDS X-ray pole figure 장치를 이용하여 측정하였다. 이때, 시료는 화학적 예침으로 은시스를 벗겨낸 것과 마운팅하여 표면을 polishing한 두 종류의 시료를 준비하였다. 은 표면과 가까운 부분과 중심부분, 그리고 중심부와 테이프 종단면에서 양 끝 부분(edge)의 집합조직을 분석하였다. 각각의 분석위치를 그림2에 나타냈다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 3은 30%, 60%(20%), 60%의 감소율로 압연한 초전도 선재의 단면 사진이다. 전체 압연율이 동일하더라도 압연율이 높을수록 테이프 폭이 더 넓어짐을 알 수 있다. 위 그림도 60%와 60%(20%)와는 폭차이는 확연하게 드러났다. 높은

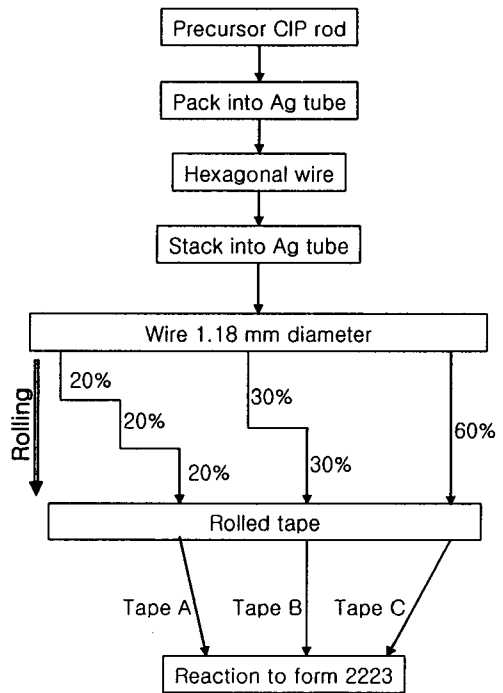


Fig 1. 본 실험에서의 PIT 제조 공정 개략도

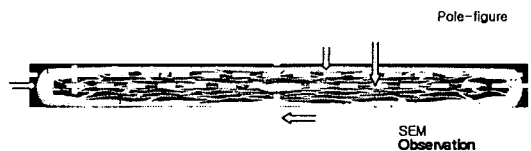


Fig 2. 테이프선재의 SEM과 Pole-figure 관찰 부분



Fig 3. 압연 후 단면 사진

압연으로 압연한 초전도 선재는 내부 필라멘트들의 정렬이 특히, 중심부에서 압연방향과 평행하게 되지 않음을 관찰 할 수 있었다. 내부 필라멘트들이 높은 압연율로 압력을 받을 때 필라멘트 변형이 다소 불균일해지고 서로 붙는 bridging 현상이 심하게 관찰되었다. 들간에 붙어버리는 결과도 관찰되었다.

압연시 압연율 변화에 따른 초전도 선재의 위치별 평균 비커스 경도 측정값을 표 1.에 나타내었다.

Table 1. 초전도 선재의 필라멘트 경도 측정값

	Center	Edge
Tape A	109.5	108.8
Tape B	88.6	89.1
Tape C	125.2	120.2

표 1.은 필라멘트 부위를 10gf 하중으로 15초간 5회 측정하여 최대, 최소값을 제외한 3개의 경도값으로 그 평균값을 계산하였다. 그 결과 압연율이 높은 Tape C에서 비교적 높은 경도값이 확인되었다. 이것은 높은 압연율로 압연하는 것에 의해서 필라멘트가 수직으로 많이 변형되고 밀도가 증가한 것으로 판단되며 2212상의 결정 배향성도 비례하여 어느 정도 증가한 것으로 사료되나 입자사이즈가 너무 작기 때문에 DIT만에 의한 2212상의 집합조직을 pole-figure로 정밀하게 분석하는 것에는 한계가 있었다.

그림 4는 pole figure로부터 압연 방향에서의 (0012)면 X선 강도를 프루트 한 것으로 마운팅한 시료를 폴리싱으로 깎아 내면서 중심부 필라멘트들의 2223 결정 배향성을 나타내고 있다. 그리고 표2. 에는 이들 곡선에서 구한 FWHM을 나타내었다. A, B선재 보다 60%로 한번에 압연한 C선재에

서 16.7의 FWHM으로 세조건 중에서 높은 배향성을 나타낸 것으로 확인 되었다. 그러나 그차이는 기대한 것보다 크지 않았으며 그 이유는 RIT에 의한 집합조직 향상이 크게 기여하면서 DIT영향이 줄어든 것으로 생각된다.

세 가지 조건으로 압연한 선재의 Ic 측정 결과, 60%로 압연 했을 때 가장 높은 27.36A를 보이는 것으로 확인되었으나 세 가지 시편의 Ic값의 차이는 1~2A로 큰 차이는 보이지 않았다. 이것은 표 2에서 비교한 FWHM값이 고압연을 선재에서 실제 많이 향상되지는 않는 결과와 어느 정도 일치하는 것으로 보인다.

Table 2. 선재별 FWHM 측정값(center)

선재	FWHM
A	17.7
B	18.2
C	16.7

Table 3. 열처리 후 Ic 측정값

선재	Ic(77 K, sf)
A	24.94 A
B	25.97 A
C	27.36 A

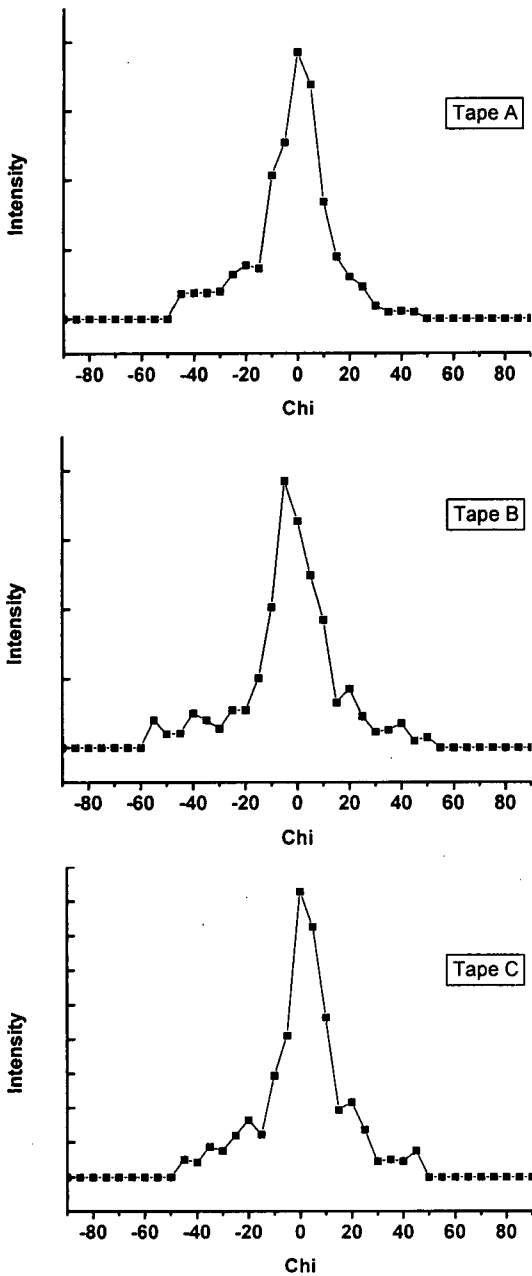


Fig 4. 압연율에 따른 (0012)면의 X선 pole-figure 강도

그림 5는 열처리 후, 시편의 X-ray 측정 결과이다. XRD 측정 결과에서는 세 가지 선재 모두 거의 대부분의 2223상으로 이루어진 것을 알 수 있었고 (00 $l$ )면만의 피크가 주로 관찰되어 1회

열처리 만에 의해서도 Bi-2223상의 배향이 아주 양호하게 이루어 졌음을 알 수 있었다.

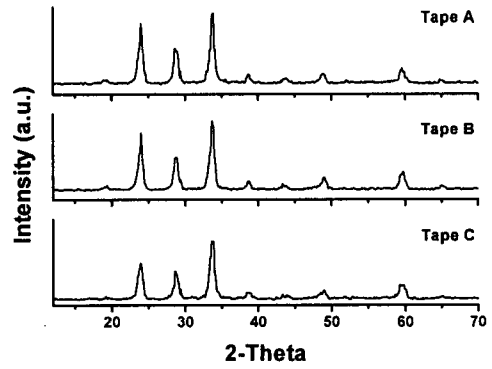


Fig 5. 서로 다른 압연율 제조한 선재의 XRD 패턴

#### 4. 결론

서로 다른 압연율로 제조한 Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재의 2223 결정 배향성을 조사한 결과 다음과 같은 사실들을 알 수 있었다.

- (1) 경도 값으로부터 Bi-2212의 결정 배향성은 압연율이 높을수록 향상되는 것으로 사료되었다.
- (2) 고압연율 선재에서 필라멘트가 불균일하게 변형되었으나 X선 pole-figure에서는 2223 배향성이 다소 높아진 것으로 확인되었고 약간의  $I_c$ 증가를 설명할 수 있었다.
- (3) XRD 패턴상으로도 모든 조건의 선재에서 아주 높은 2223 상의 c축 배향성을 갖는 것으로 확인되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- [1] P.M. Grant, "Superconductivity and electric power: promises, promises...past, present and future," IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 7, pp. 112-133, 1997.
- [2] T.R. Thurston, U. Wildgruber, N. Jisrawi, P. Haldar, M. Suenaga, and Y.L. Wang, J. Appl. Phys. 79(1996)3122.
- [3] I.S. Oh and K. Mukherje, Physica C 227(1994)197.
- [4] N. Merchant, J.S. Luo, V.A. Maroni, G.N. Riley, Jr., and W.L. Carter, Appl. Phys. Lett. 65 (1994)1039
- [5] A. Perin, G. Grasso, M. Daumling, B. Hensel, E. Walker, and R. Flükiger, Physica C 216 (1993)339.
- [6] Q.Y. Hu, H.W. Weber, H.K. Liu, S.X. Dou, and H.W. Neumuller, Physica C 252(1995)211
- [7] G. Grasso, A. Perin, and R. Flükiger, Physica C 250(1995)43.
- [8] G. Grasso, A. Perin, and R. Flükiger, "Deformation induced texture in cold rolled Ag sheathed Bi(2223) tapes," Physica C 250, vol. 43, p.p. 43-49, 1995.
- [9] T. R. Thurston, U. Wildgruber, N. Jisrawi, P. Haldar, M. Suenaga, and Y. L. Wang, "Synchrotron x-ray scattering measurements of bulk structural properties in superconducting Bi(2223)-Ag tapes," J. Appl. Phys., vol. 79, p. p. 3122-3132, 1996.
- [10] Y. L. Liu, W. G. Wang, H. F. Poulsen and P. Vase, "Microstructure texture and critical current of Ag-sheathed 2223 multifilament tapes," Supercond. Sci. Technol., vol. 12, p. p. 376-381, 1999