

2차상 제어 전열처리가 Bi-2223/Ag HTS 선재의 가공성에 미치는 영향

하홍수, 이동훈, 양주생, 최정규, 황선영, 김상철*, 하동우, 오상수, 권영길
한국전기연구원 초전도응용연구그룹
넥상스코리아(주) 기술연구소*

The Influence of pre-treatment of second phase modification on deformation of Bi-2223/Ag HTS tapes

H.S. Ha, D.H. Lee, J.S. Yang, J.K. Choi, S.Y. Hwang, S.C. Kim, D.W. Ha, S.S. Oh, Y.K. Kwon
Applied superconductivity research group, Korea Electrotechnology Research Institute
R&D center, NexansKorea

hsha@keri.re.kr

Abstract - The critical current of Bi-2223/Ag HTS wire could be improved by the second phase modification pre-treatment (SPMT). On the other hand, the pre-treatment conditions are possible to affect to the degradation of silver alloy sheath, such as brittleness. Chlorine was detected at the outer sheath of wire by Auger observation, we also have tried to search new pre-treatment conditions that do not affect the degradation of silver sheath but, improve the critical current of the wire.

1. 서 론

PIT법으로 제조되는 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재는 최근 고온초전도 코팅선재의 비약적인 발전으로 인하여 상대적으로 연구개발 열기가 급격히 식어가고 있다. 하지만 대부분의 고온초전도 응용기기는 아직 PIT법으로 제조된 고온초전도 선재를 주로 사용하고 있으며 향후 코팅선재가 상용화되어 PIT 선재를 대체하기까지 각광받을 것으로 기대된다. Bi-2223/Ag PIT 선재를 상용화하여 현재 판매중인 회사로는 미국의 AMSC, 중국의 InnoST, 그리고 유럽의 VAC, Trithor 등이 있으며 국내의 경우 한국전기연구원을 중심으로 현재 상용화 연구를 진행 중이다. AMSC사를 제외한 대부분의 제조사들이 Merck사에서 판매하는 초전도 전구체 분말을 이용하며 최고 100 A의 임계전류 특성을 나타내고 있다. 본 연구에서도 동일한 분말을 이용하여 높은 특성의 선재를 제조하고자 하였으며 본 소결 열처리 전 초전도 전구체분말의 2차상을 제어하여 특성을 향상시키는 전열처리공정을 실시하였다. 전 열처리

공정은 향후 가공시 배향성 향상 및 2차상을 제어하여 본 열처리 후 초전도 상의 배향성 및 분율을 향상시켜 임계전류 특성을 증가시킨다[1]. 하지만 전열처리의 경우 열처리 조건에 매우 민감하여 장선재의 경우 일부 취화(brittleness)화여 추후 가공시 균열 및 단선이 발생하기 쉽다. 본 연구에서는 이러한 전열처리공정을 보다 세밀히 분석하기 위하여 다양한 조건으로 열처리하였으며 또한 취화된 부분을 분석하였다.

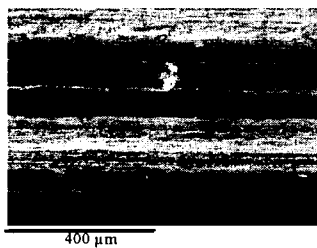
2. 실험 방법

Merck사에서 구입한 Bi-2223 전구체 분말을 순은 튜브에 충전 후 인발공정을 거쳐 육각필라멘트를 제조하였다. 이후 55개의 필라멘트를 합금 은 튜브에 적층 후 다시 인발하여 최종 직경 1.23 mm 까지 인발하였다. 이때 인발도중 은시스의 가공경화로 인한 단선을 방지하고자 선재를 주기적으로 어닐링열처리 하였다. 제조된 선재는 본 열처리 전 다양한 조건으로 전열처리를 행하였다.

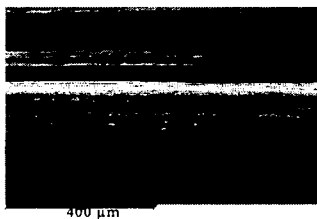
Bi-2223/Ag 고온초전도 선재는 Bi-2212가 주상(主相)으로 이루어진 전구체 분말을 이용하여 제조된다. 따라서 주상인 Bi-2212와 기타 2차상의 조성 및 상분포 등에 따라 최종 초전도 특성이 크게 달라질 수 있다. 따라서 이러한 성분들을 원하는 상으로 바꾸기 위한 방법으로 전열처리를 실시하였다. 전열처리 조건으로는 산소농도, 온도 및 시간을 다양하게 하였다. 2차상 제어 전 열처리 후 인발 및 압연가공을 하여 균열발생 여부를 알아보았으며 균열이 발생한 선재의 은시스 부분을 Auger 및 SEM분석하여 원인을 알아보고자 하였다. 그리고 전열처리에 따른 상변화를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였다.

3. 결과 및 토의

Bi-2223/Ag 고온초전도 선재의 경우 최초 사용되는 초전도 전구체 분말이 최종 임계전류 특성에 미치는 영향이 크다. 따라서 초전도 전구체 분말의 상, 조성 및 입도 등은 중요하게 조절되어야 할 항목들이다. 본 연구에서는 독일의 Merck사에서 분말을 수입하여 사용하므로 비교적 균일한 특성을 지닌 분말을 이용한다는 장점이 있다. 하지만 우리가 원하는 상을 미리 조절하여 구입할 수 없는 단점도 있다. 이런 단점을 극복하기 위하여 전열처리를 실시하였으며 Fig.1.과 같이 전열처리 후 초전도 필라멘트에 있던 균열이 제거되었다. 이것은 전열처리 후 인발 및 압연 가공성에도 좋은 영향을 미칠 것으로 사료된다. Fig. 2.(a)에 전열처리 후 XRD 분석결과를 비교하여 나타내었는데 2차상인 Calcium plumbate가 현저히 감소하였고 Bi-2212상의 $\{00l\}$ peak가 크게 증가한 것을 알 수 있었다. 이것은 초전도체의 배향성이 향상되었음을 의미하며 결국 임계전류 측정 결과(b)와 일치함을 예측할 수 있다. 결국 전열처리하는 초전도 선재의 임계전류 특성을 약 50%이상 향상시킴으로서 매우 중요한 제조공정중 하나로 고려되어 장선재 제조공정에 적용되었다. 하지만 Fig. 3.에서 알 수 있듯이 초전도 선재가 매우 취약해져 가공시 균열 및 단선이 발생하였다. 이것은 전열처리시 초전도체를 감싸고 있는 은 및 은 합금 시스가 반응하여 다른 화합물 형태로 되었을 것을 예측하여 분석을 하였다. 또한 본 전열처리 공정이 매우 민감하므로 다른 전열처리 조건과 비교하였다.

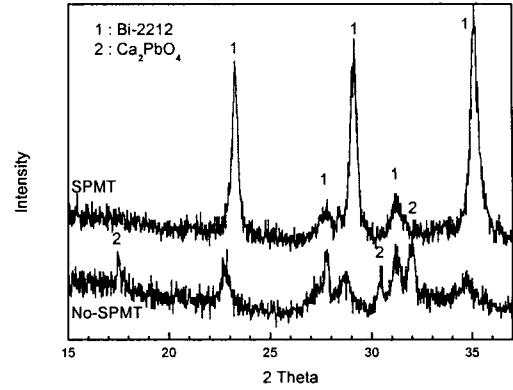


(a) Before SPMT

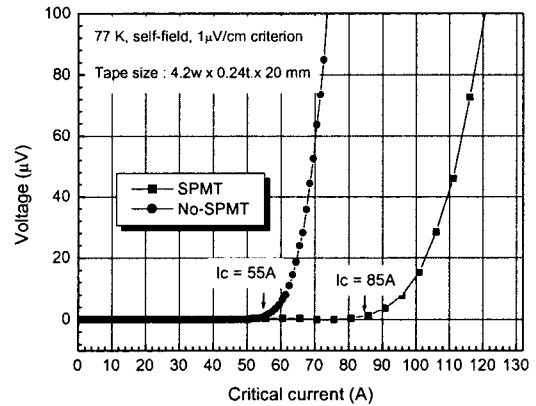


(b) After SPMT

Fig. 1. SEM micrographs of filament surface of Bi-2223/Ag wire.



(a)



(b)

Fig. 2. The effect of SPMT. (a) X-ray diffraction pattern of as-rolled Bi-2223/Ag tapes. (b) Critical current measurement.

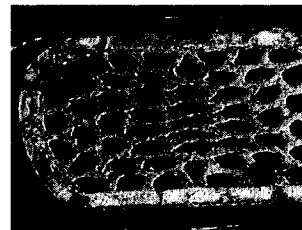


Fig. 3. Brittle fracture of the superconducting tape after SPMT

균열이 생성된 선재의 표면을 SEM 및 AES 분석을 하였으며 Fig. 4와 5에 나타내었다. 합금 시스의 표면은 전열처리 이전 표면과 달리 많은 미세 공극들이 다수 존재하였다. 이 공극들은 결국 압연가공시 균열 생성 및 전파를 야기하는 것으로 사료된다. 공극주위의 성분을 분석한 결과 Fig. 5.와 같이 은 합금 성분 이외에 산소, 탄소, 칼슘, 염소가 검출되었다. 산소 및 탄소는 은시스를 통해 초전도 코어에서 확산된 것으로 예측되

며 칼슘 또한 초전도체의 구성성분으로서 표면공극을 통하여 검출된 것으로 예측된다[2]. 하지만 염소성분은 은시스를 취화시킬 수 있는 원인으로 당 제조 공정에서는 사용되지 않는 성분으로서 혼합가능성이 있는 윤활유 등에 대해 향후 성분 분석이 필요함을 알 수 있었다.

2차상제어 전열처리의 재현성 문제를 극복하고자 진공 및 산소감압분위기에서 열처리 온도 및 시간을 달리하여 실험하였다. 기존의 산소감압분위기와 달리 진공분위기에서 실시한 전열처리는 가공성에 아무런 영향을 미치지 않았으며 Fig. 6.의 결과로 미루어 열처리시간이 증가할수록 2차상제어 열처리 효과가 선명하였다.

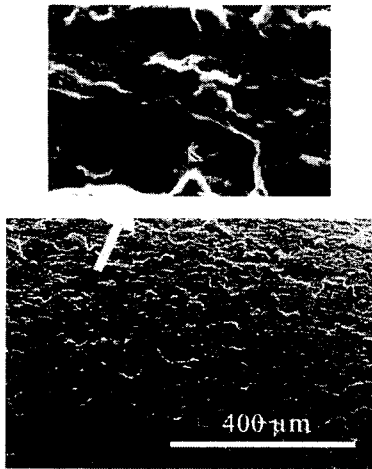


Fig. 4. SEM photographs of Ag alloy sheath after SPMT

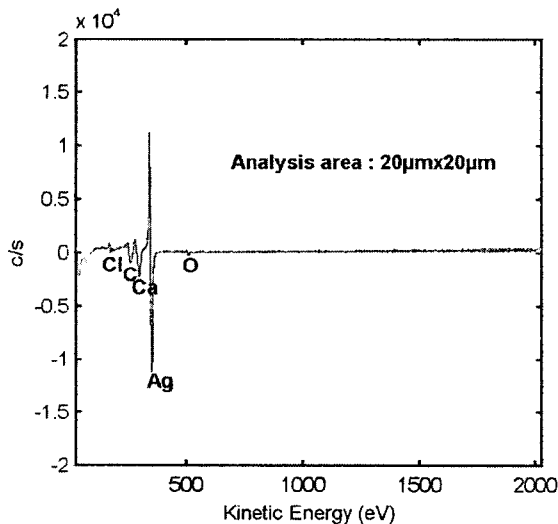


Fig. 5. AES analysis of Bi-2223/Ag wire after SPMT

XRD 결과를 바탕으로 각 조건별 전열처리를 행한 선재를 가공 후 동일한 조건으로 1차 열처리하여 그 결과를 비교하였다. 진공분위기에서 전열처리를 한 선재에서 가장 높은 임계전류를

나타내었다. 이 결과는 기존의 전열처리 후 특성과 비교하여 동일한 것이었다.

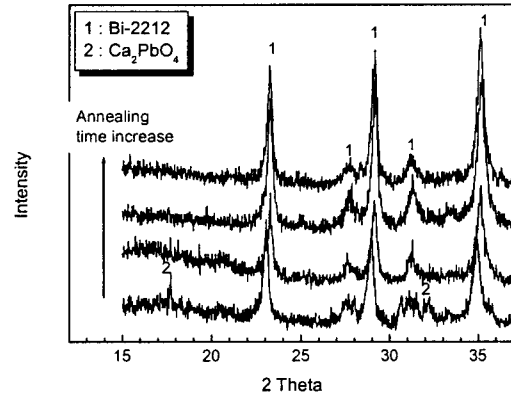


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Bi-2223/Ag tapes after SPMT at vacuum atmosphere.

4. 결 론

2차상제어 전열처리 한 후 Bi-2223/Ag 고온초전도 PIT 선재를 제조하여 50 % 이상의 임계전류 향상을 이룰 수 있었다.

기존 2차상제어 전열처리후 선재 표면 분석결과 은시스를 취화시킬 수 있는 염소가 검출되었으며 재현성 있는 2차상제어 전열처리 조건을 찾기 위하여 진공분위기에서 열처리하였을 때 기존의 전열처리와 동일한 임계전류 특성 및 XRD 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

“본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다”

[참 고 문 헌]

- [1] G.Grasso, A. Perin, R.Flukiger, " Deformation-induced texture in cold-rolled Ag sheath Bi(2223) tapes", Physica C 250, pp.43-49, 1995
- [2] M.Satoh, et. al, " Influence of moisture and carbon adsorbed in calcined powders on the superconducting properties of Bi-2223 sintered bulks, J.Japan Inst.Metals, V. 61, No.9, pp.885-891, 1997