The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 6, pp.600-604,1996.

로울링법을 이용한 고온 초전도 다심선재 제조

논 문
9-6-9

Fabrication of Multi-Layer High-T_c Superconducting Tapes by a Rolling Process

김민기*, 허원일*, 최명호*, 한병성*
(Min-Ki Kim, Won-Ill Huo, Myung-Ho Choi, Byoung-Sung Han)

Abstract

High-T_c superconducting wire is very important element for the application of electrical power systems. But it is very difficult to develope the long high-T_c wire with excellent properties. BiSrCaCuO multi-layer tapes are fabricated by a rolling method and pressing method sintered for several step at 840℃. The critical current densities of 637 filament multi-layer tapes sintering 100 hours fabricated by the rolling method and pressing method are 1.3×10^{1} A/㎠ and 5.5×10^{3} A/㎠. The critical current densites of multi-layer tapes made by rolling method are found to be better than those fabricated by the powder-in-tube method and pressing process. As result, the rolling method is the best way to fabricated the multi-layer filament.

Key word(중요용어) : Rolling method(롤링법), Superconducting wire(초전도선재), Critical current density (임계전류밀도), Multi-layer wire(다심 선재).

1. 서 론

1990 년대에 들어서면서 고온 초전도체의 산업기기 응용화에 대한 연구개발은 선재 및 박막, 벌크등의 분야에서 저온 초전도체에 비하여 고온 초전도체가 갖는 낮은 수준의 임계전류밀도와 재료적 특성에 따른 기계적 강도의 미약함을 극복하는 방향으로 이루어졌다. 고온 초전도 선재의 경우 경제적 우수성과 더불어 마그넷, 제한기, 발전기, 모터 등과 같은 초전도 응용기기 분야에 있어서 필수적인 재료로서 그 개발 가치가 높게 평가되어 왔다.[1] 그러나 고온 초전도 선재의 실제적인 개발에 있어서는 낮은 임계특성, 기계적 강도, 이론화된 제작 방법의 결여, 이에 따른 재현성의 부족으로 인하여 개발 필요성에도 불구하고 박막과 벌크등에 비하여 오히려 연구에 대한 투자가 줄어들고 있는 현실이다.

지금까지 가장 안정화된 선재의 제조 방법으로는 Ag을 피복재로 한 powder-in-tube[2] 법이 널리 쓰이고 있으나, 이를 기초로 한 선재의 제작에는 임계특성 향상을 위한 인발, 가압, 열처리의 병행공정[3-6] 이 기본적인 공정을 차지하므로서 장선화에 따른 어려움과 더불어 초전도 상 배열 및 임계특성 향상을 위한 가압공정[7]에 많은 기술적 문제점들을 내포하고 있다.

본 논문에서는 이러한 기술상의 난점들을 해결하고 선재의 장선화 및 가압공정에 따른 제작상의 어려움들을 해결하기 위하여 로울러를 사용하여 고온 초전도 선재 재작 및 가압 공정을 처리 하였다. 또한 초전도 응용기기 실용화에 필수적인 다심 테이프를 제작하고 부족한 임계특성 향상을 위하여 다심수의 변화에 따른 임계특성의 변화를 관찰하였다.

이 결과를 기존의 powder-in-tube 법과 비교관찰하여 보고 프레싱 공정을 이용하여 제작된 초전도 테이프와 비교하므로써 가공공정과 안정도 등에서 롤링법이 가지는 특성을 살펴보았다.

2. 실 험 내 용

선재 제작을 위한 초전도체로는 안정도 및 임계특성이 우수하여 선재 재료로 가장 널리 쓰이고

* : 전북대학교 전기공학과
접수일자 : 1995년 12월 4일
심사완료 : 1996년 5월 27일

있는 BiPbSrCaCuO계 초전도체를 사용하였으며, 이를 위한 시료로는 99.99% 이상의 순도를 갖는 Aldrich 사의 시약을 사용하였다. $Bi_{1.82}Pb_{0.34}Sr_{1.85}Ca_2Cu_{3.1}$의 비율에 따라 칭량된 Bi_2O_3, PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO 를 미세하게 분쇄하여 불순물 제거 및 초전도 상의 발달을 돕기 위한 하소 공정과 재분쇄 과정을 거친 후 표준망체를 사용하여 고른 입자를 선별하였다.

하소 공정의 경우 810℃의 온도로 24시간을 주기로 3회 실시 하였으며 각가의 공정사이에 재 분쇄 공정을 실시 하였다. 하소가 끝난 시료는 분쇄 과정을 거쳐서 표준망체 #230을 이용하여 고른 입자를 선별 하였다.

선별된 시료는 Ag tube에 충진하였는데 이때 은관의 규격은 안지름 3 mm, 바깥지름 5 mm, 두께 2 mm 규격의 순도 99.9 % 은관을 사용하였다. 시료가 충진된 은관은 양끝을 밀봉한 후 로울러를 이용하여 가늘게 성형 하였다. 성형 과정에서 발생하는 경화로 인한 선재의 파손 및 기계적 변화를 억제하기 위하여 성형 단계별로 500℃의 온도로 1시간 동안 열처리를 실시하여 유연성을 증대시켜 주었다. 최종 지름 1.0 mm 까지 성형된 선재는 평판 로울러를 이용하여 tape화 하였다. 이때 미세한 속도 제어를 통한 특성의 안정화 및 테이프의 변형을 최소화 하기 위하여 로울러에 인버터를 연결 주파수제어를 실시하여 성형 및 tape 작업에 있어서 속도 변화가 0.5 cm/sec가 되도록 하여 속도의 변화를 최소화 하였다.

다심 변화에 따른 임계특성을 관찰하기 위해 최종 지름 1 mm까지 인발된 선재를 Ag tube에 재충진하는 방식을 통하여 15심, 91심, 637심, 1260심의 심수를 가지는 다심 선재를 제작하여 단심과 더불어 다심화에 따른 특성 변화도 관찰 하였다. 다심 선재의 반복공정에 사용된 재충진 은관의 경우 안지름 4 mm, 바깥지름 5 mm,두께 1 mm의 은관을 사용하여 다심화에 따른 은의 체적 비율 증가를 최소화하여 Ag와 초전도체와의 체적 비율을 최소화 하도록 하였다.

본 연구에 사용된 공정과 안정도를 비교하기 위하여 현재까지 가장 안정화된 선재 제작방법으로 알려진 powder-in-tube법을 기초로한 인발과 가압 공정을 이용 선재를 제작 했다.

동일한 시료와 은관을 사용하여 제작된 선재는 인발기를 사용하여 1.0 mm까지 인발한 후 유압 프레스를 이용하여 1000 kg/㎠의 압력으로 tape화 하였으며 동일 공정의 반복을 통하여 다심 선재의 제작도 병행 하여 15심, 91심, 637심, 1260심의 다심을 제작하였다. 이렇게 제작된 선재는 로울러 방식으로 제작된 선재와 동일한 방식으로 열처리를 실시하여 특성을 비교 평가했다.

로울러를 통하여 테이프화된 고온 초전도 선재와 프레싱된 초전도 선재는 각각 전기로를 사용하여 840℃의 온도로 열처리를 실시하였다. 일정 단위 시간별로 30시간에서 120시간까지 열처리를 실시하였고 각각의 열처리 과정 사이에 로울러를 이용한 재 가압 공정과 프레싱을 실시하므로 써 임계특성 및 초전도 상의 성장과 배열 향상을 도모하였다.

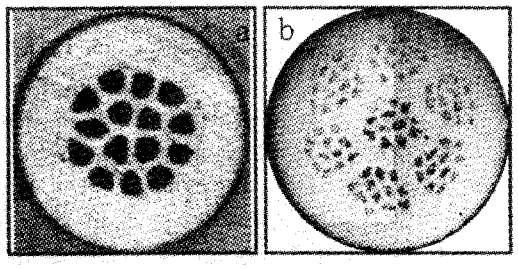

그림 1. 지름 1mm까지 성형된 고온 초전도 다심 선재의 단면
(a) 15 심 (b) 1260 심

Fig. 1. Cross section of 1mm diameter multi-layer superconductor wire.
(a) 15 filaments (b) 1260 filaments

3. 결과 및 고찰

먼저 두가지 방법으로 제작된 선재들을 매 열처리가 끝난 후 선재 단면의 두께를 측정하여 가공 공정에 따른 선재의 기계적인 특성 변화[8]를 비교하여 보았다.

표 1에서 나타난 것과 같이 전체적으로 프레스를 사용한 테이프에 비하여 로울러를 사용한 테이프의 두께가 감소함을 알 수 있다. 또한 열처리와 가압 공정의 반복에 따라 발생하는 두께 감소 변화도 로울링한 선재의 경우가 프레싱한 경우에 비하여 상대적으로 적은 것을 알 수 있다. 이러한 변화량의 차이는 임계특성의 변화에도 영향을 주게 된다.

심수에 따른 선재 내부의 변화를 살펴보기 위하여 프레싱된 단심과 로울링을 통하여 완성된 다심 테이프의 단면을 관찰하여 보았다. 부분별 관찰을 위하여 테이프의 단면을 로울링 방향과 로울링 방향에 수직인 횡단면으로 나누어 살펴보았다.

표 1. 볼링과 프레싱법에 따른 고온 초전도 테이프의 단면 두께

Table 1. Thickness of superconducting tapes fabricated by rolling and pressing method.

(단위 mm)

구분 / 압연시간	15 심		91 심		637 심		1260 심	
	프레스	볼 링	프레스	볼 링	프레스	볼 링	프레스	볼 링
30시간	0.270	0.070	0.260	0.090	0.250	0.080	0.270	0.120
60시간	0.205	0.070	0.245	0.062	0.218	0.082	0.212	0.050
80시간	0.200	0.060	0.200	0.089	0.198	0.095	0.210	0.070
100시간	0.182	0.072	0.189	0.060	0.200	0.080	0.190	0.052
120시간	0.180	0.060	0.185	0.070	0.180	0.060	0.187	0.060

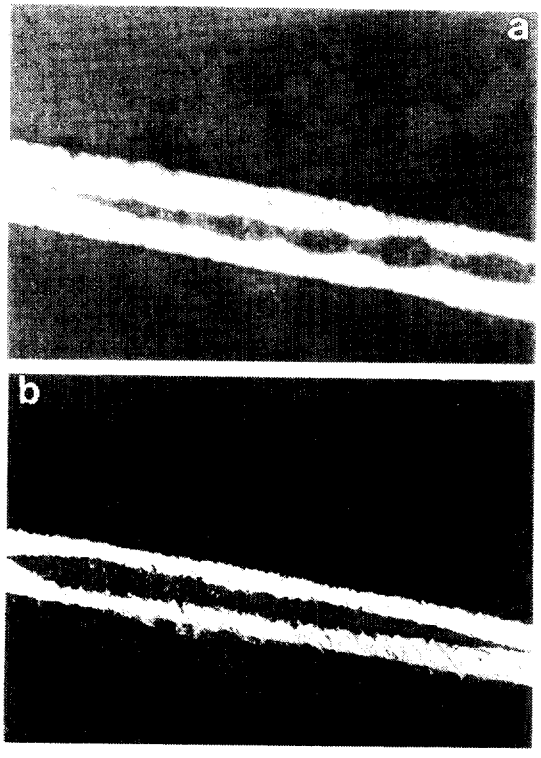

그림 2. 단심 테이프의 절단면 방향에 따른 내부 구조
(a) 축 방향 (b) 직각면

Fig. 2. Cross sections of single filament superconductor tape with the cutting direction.
(a) axis direction (b) vertical direction

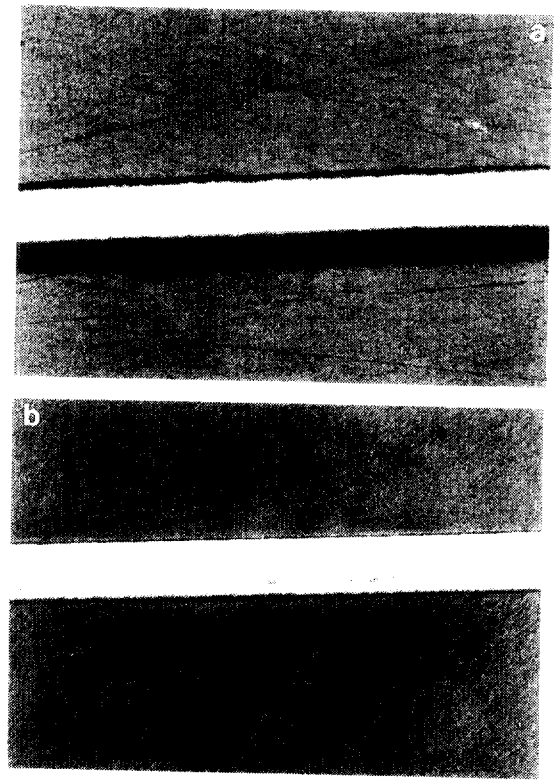

그림 3. 1260심 테이프의 절단 방향에 따른 내부 구조
(a) 로울링 방향 (b) 수직 횡단면 방향

Fig. 3. Cross sections of 1260 filaments superconductor tape with the cutting direction.
(a) axis direction (b) vertical direction

그림 2에 나타난 절단면을 살펴 보면 초전도체와 은관의 경계면이 고르지 못하고 압력에 따라 분포가 다르게 나타남을 알 수 있다. 특히 일반적으로 프레싱에 있어서 압력의 집중선이 되는 중심 부위의 경우 초전도체의 분포가 매우 미약함을 볼 수 있다. 이러한 이유로 인하여 초전도체의 분포가 균일하지 못하고 결과적으로는 임계 특성의 저하를 가져온다.

다심 선재의 경우 초전도체의 단위 면적이 매우 적어 이러한 분포를 확인하기는 어려우나 길이 방향에 따라 관찰된 면(그림 3-a)을 보면 테이프의 길이 방향을 따라 연결되어진 초전도선의 모양을 확인하여 볼 수 있다. 또한 선재들의 횡단면 (그림 3-b)을 살펴보면 다심제조 공정에 따라 초전도체들이 그룹지워져 분산되어 있는 모양을 관찰 할 수 있다.

각 단계별로 4 단자법을 이용하여 임계 전류밀도를 측정 하였다. 임계 전류밀도의 경우 일반적으로 낮은 온도로 내려 갈수록 높은 수치를 나타내고 있지만 측정시의 조건은 향후 상용화를 고려하여 액체질소 온도인 77 K, 영 자계 상태에서 실시하였다. 측정값을 기초로하여 단면적에 따라 환산하여 임계전류밀도 값을 얻었다.

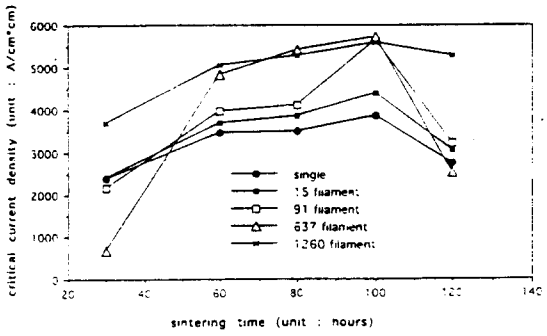

그림 4. 프레싱된 선재의 열처리 시간에 따른 임계 전류 밀도
(a) 단심 (b) 15 심 (c) 91 심 (d) 637심 (e) 1260 심

Fig. 4. Critical current densites of pressing tapes with different sintering time.
(a) single filament (b) 15 filaments (c) 91 filaments (d) 637 filaments (e) 1260 filaments

그림 4에 나타난 인발과 프레싱 공법을 통하여 만들어진 초전도 테이프의 임계전류밀도를 살펴보면 열처리 시간의 증가에 따라 값이 증가되고 120 시간 이상의 열처리에서는 오히려 감소됨을 볼 수 있다. 그 이유로는 누적된 프레싱에서 오는 스트레스와 반복된 열처리 공정에 의하여 발생하는 초전도상의 파괴가 주원인인 것으로 보인다.[9] 이러한 현상은 다소의 차이가 있으나 시료 모두에서 동일한 임계전류밀도의 변화를 나타내었으며 심수의 증가에 따라 다소 그 값이 향상됨을 알 수 있다.

로울링법을 이용하여 제작된 테이프들의 열처리 시간에 따른 임계전류밀도를 살펴보면 그림 5와 같이 나타남을 알 수 있다. 전반적인 경향은 프레싱된 테이프의 변화와 거의 유사함을 볼 수 있다. 그러나 동일한 열처리 시간별 최고 임계전류밀도의 경우 로울링되어 열처리된 다심 선재에서 보다 높은 수치를 나타냄을 알 수 있다.

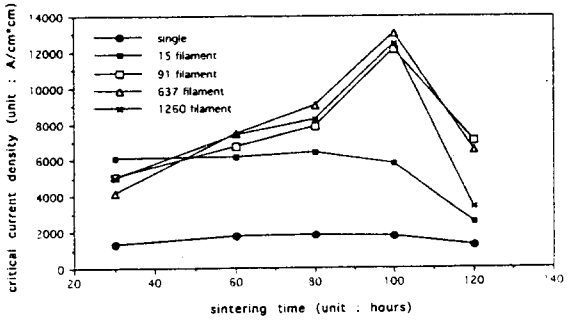

그림 5. 로울링된 선재의 열처리 시간에 따른 임계 전류 밀도
(a) 단심 (b) 15 심 (c) 91 심 (d) 637 심 (e) 1260 심

Fig. 5. Critical current density of rolling tapes with different sintering time.
(a) single filament (b) 15 filaments (c) 91 filaments (d) 637 filaments (e) 1260 filaments

4. 결 론

위의 몇가지 결과를 토대로 고온 초전도 다심 선재의 제작에 있어서 다음과 같은 몇 가지 결론을 도출 할 수 있었다.

- 로울링된 선재의 경우 프레싱된 선재에 비하여 얇은 두께를 지님을 알 수 있다. 이러 한 이유로는 연속적인 로울러의 압력에 의한 길이 방향으로의 팽창이 주 원인이라고 할 수 있다.
- 로울링된 선재와 프레싱된 선재 모두에서 열처리 시간에 따른 임계전류밀도의 경우 시간의 경과에 따라 증가함을 알 수 있다. 그러나 일정 시간 이상의 열처리는 오히려 특성의 감소를 나타내며 그 원인은 반복되는 가압과 열처리에 기인한다. 따라서 일정 시간 이상의 반복된 가압공정의 열처리는 피하는 것이 좋다.
- 다심수에 따른 임계전류밀도의 경우 637심에서 최대치를 나타내었으며 과다한 심수의 증가는 초전도체의 단절을 가져와 임계전류밀도의 감소를 가져옴을 알 수 있다.
- 임계전류밀도의 경우 로울링된 테이프가 프레싱된 초전도 테이프에 비하여 보다 높은 수치를 나타냄을 볼 수 있다. 이러한 이유로는 연속적인 가공에 따른 기계적 안정도와 고른 압력의 분포에 기인한다.

본 논문을 통해 임계특성과 응용기기 제작을 위한 장선화 문제 등에 있어서 로울러를 이용한 선재 제작 방법이 현재까지 가장 안정화된 방법으로 널리 사용되고 있는 powder-in-tube법과 프레싱을 이용한 가압공정에 비하여 보다 우수하고 편리한 제작 방법임을 알 수 있어 이를 바탕으로 한 장선화 및 응용기기 제작에 대한 지속적인 연구가 필요하리라 여겨진다.

※본 연구는 1995년도 마산전문대학 학술연구비 지원에 의하여 수행 되었습니다.

5. 참고 문헌

1. V. Selamanickam, et al., "Fabrication of $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ tapes by a tubular wire process," Supercond. Sci. Technol., No.8, pp. 587-590 (1995).
2. H. Maeda et al., "A new high-T_c oxide supercondictor without a rare earth element," J. Appl. Phys., No. 72, pp. 209 (1988).
3. C. J. Kim et al., "Texture formation in PbBiSrCaCuO bulk superconductor, J. Mater. Sci. Lett., No. 9, pp. 774 (1990).
4. H. Sekine et al., "Fabrication of Bi(Pb) SrCaCuO mono and multifilamentary superconductors and improvement in critical current density," J. Appl. Phys., No, 66. pp. 2762 (1991).
5. M. Ueyama et al., "Microstructres and Jc characteristics of Ag - sheathed Bi based superconducting wire," J. Appl. Phys., No. 30, L1384 (1991)
6. P. Haldar et al., "Transport critical current densities of silver clad Bi Pb-Sr-Ca-Cu O tapes at liquid helium and hydrogen temperature," Appl. Phys. Lett., No. 61, pp. 604 (1992).
7. G. A. Whitlow et al., "High current density Bi-Sr Ca-Cu-O superconductor wires produced by hot isostatic pressing," Supercond. Sci. Technol., No. 4, pp. 353-354 (1991).
8. Kozo Osamura et al., "Work instability and its influence on the critical current density of silver sheathed Bi2223 tapes," Supercond. Sci. Technol., No. 5, pp. 1 6 (1992).
9. 김민기 외 3인, "후열처리 과정에서 냉각조건에 따른 Bi계 초전도 선재의 임계특성," 대한전기학회 Vol. 43, No. 6, pp. 958 964,(1994).

저자소개

김민기

1966년 12월 5일생. 1992년 전북대학교 전기공학과 졸업. 1994년 동 대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 전북대학교 대학원 전기공학과 박사과정.

최명호

1965년 12월 5일생. 1992년 2월 전북대학교 공대 전기공학과 졸업. 1995년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 전북대학교 대학원 박사과정.

허원일

1973년 1월 10일생. 1995년 전북대학교 공대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정.

한병성

1951년 12월 22일생. 1975년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 프랑스 루이파스퇴르대학(공박). 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립과학연구소) 연구원. 1989년-현재 전북대 공대 전기공학과 부교수.