

Effect of pre-annealing conditions on mechanical and superconducting properties of Bi-2223/Ag tapes

J. S. Yang^{*,a}, D. W. Ha, D. H. Lee, J. G. Choi, S. Y. Hwang, H. S. Ha, S. S. Oh, and Y. K. Kwon, M.H. Kim^a

^a Changwon National University, Changwon, Korea
Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea

Received 18 August 2003

초전도 선재의 전 열처리에 따른 기계적 및 초전도 특성에 미치는 효과

양주생^{*,a}, 하동우, 이동훈, 최정규, 황선역, 하홍수, 오상수, 권영길, 김명호^a

Abstract

Many of research efforts have been focused on the improvement of critical current density (J_c) of silver-sheathed Bi-2223 tapes for practical applications. In this study, the transformation of Bi-2212 phase was investigated, which was transformed to orthorhombic from tetragonal through pre-annealing during powder packing and drawing process. The relationship between hardness of Bi-2212 orthorhombic phase and workability of Bi-2223/Ag tape was investigated. Bi-2223 superconducting wires with 55 filaments were fabricated by stacking and drawing process with different heat-treatment histories. Before rolling process, round wires were pre-annealing at 760 °C and in a low oxygen partial pressure. We confirmed that pre-annealing step was to transform to Bi-2212 orthorhombic structure from Bi-2212 tetragonal structure and to reduce the formation of second phases. However the breakages were created at Ag-alloy clad during rolling for pre-annealed Bi-2223/Ag tapes. Several pre-annealing scenarios were introduced to reduce the breakages during rolling process. Microstructure and critical current density of pre-annealed Bi-2223 superconducting tapes were investigated. We could achieve proper pre-annealing conditions for Ag-alloy clad Bi-2223 superconducting tapes.

Keywords : Bi-2223, pre-annealing, low oxygen partial pressure

I. 서론

Bi-2223/Ag 고온 초전도체는 Powder-in-tube (PIT) 공정으로 제조하여 대부분 테이프 형태

의 선재로 제조되어 현재 케이블, 모터, 발전기, 변압기 등의 초전도 응용분야 연구에 활발하게 이용되고 있다. Bi-2223/Ag 고온 초전도선재의 상용화를 위해 가장 중요한 것 중의 하나가 높은 임계전류밀도 (J_c)를 확보하는 것이다. 고온 초전도 선재의 J_c 는 초전도체의 결정립 간의 약한 결합력과 낮은 결정 배향성에 크게 의존

^{*}Corresponding author. Fax : +82 55 280 1697
e-mail : angelpusan@lycos.co.kr

하는 것으로 많이 알려져 있다. 최근에 전구체 분말의 대부분을 차지하는 Bi-2212의 결정구조를 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화시키는 전열처리를 거친 다음 선재의 기계적 및 초전도 특성을 향상시키기 연구가 진행되고 있다.[1-3] 하지만 장선재의 경우, 0.1%의 산소분압에서 전열처리를 하여 압연을 하게 되면 외부 금속 피막에서 균열이 발생하여 초전도 테이프의 표면이 갈라지거나 심지어 단선이 발생하기도 하였다.[4-7]

본 연구에서는 Bi-2212 결정구조를 변화시키면서도 외부 피복재에서 기계적 가공성이 감소하지 않는 전열처리 조건을 찾고자 하였다. Bi-2223 초전도 하소 분말을 사용하여 선재를 제조한 다음 각각의 도체를 다양한 전열처리 조건을 통해 Bi-2212의 결정구조의 변화와 은 튜브의 합금 조성에 따른 기계적 특성(전열처리 후 압연시 파손여부) 및 초전도 특성에 영향을 미치는 전열처리 효과 및 조건을 찾고자 하였다.

II. 실험

조성이 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1.87}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 인 초전도 전구체 분말을 이용하여 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재를 Powder-in-tube(PIT)법으로 제조하였다. Pb의 조성에 따라 PH($\text{Pb}_{0.39}$), PL($\text{Pb}_{0.33}$)로 구분하였다. 전구체 분말과 순은 튜브로 이루어진 단심 빌렛을 인발하여 최종 육각 선재로 가공하였으며, 제조된 육각단심선재 55심을 다심용 은 합금 튜브에 적층하여 다심 선재를 제조한 후 다시 인발하여 최종직경 1.3 ~ 1.2 mm ϕ 로 만든 후 다양한 전열처리 조건으로 처리하였다.

각 전열처리별 조건에 변화를 주어 외부시스의 합금 조성에 따른 선재의 기계적 특성변화를 관찰하기 위해 인장시험기 (Zwick/z030)를 이용하여 표점거리 50 mm, 인장속도 3 mm/min, 0~25 kgf/mm²의 인장응력으로 인장시험을 행하였다. 이때 선재가 인장방향과 평행하지 않을 경우 항복응력보다 낮은 값에서 파단이 일어날 수 있다.

전열처리된 선재를 10%~60%로 압연하여 780~826 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위와 Air, 8% O_2 분위기에

Table 1. Conditions of the pre-annealing.

symbol	atmosphere	Sintering Temp.	Outer sheath
PH-Mg	8% O_2	825	Ag - Mg
PL-Ag	8% O_2	780~826	Pure Ag
PL-Mn	Air, 8% O_2	825	Ag - Mn

Table 2. The composition and heat-treatment conditions of the Bi-2223/Ag superconducting tapes.

Symbol	Pre-heating conditions		
	Temp.($^{\circ}\text{C}$)	Time(hr)	Atmosphere
A	450~550	3~6	O_2
B	450~550	3~6	O_2
	700~800	1~3	0.1% O_2
C	700~800	1~3	0.1% O_2
D	700~800	1~3	Vacuum
E	No pre-annealing		

서 소결 열처리를 2회에 걸쳐 수행하였다. 1차 열처리를 마친 선재를 10%정도 압연하고 2차 열처리를 3-step으로 최종 열처리하였다. Table 1, 2에 각 선재의 조성, 전열처리 및 소결 열처리 조건을 나타내었다.

열처리가 끝난 선재를 액체 질소 내에서 4단 자법으로 self field, 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 기준으로 임계전류를 측정하였다. 전열처리 후 Bi-2212의 결정구조 변화 및 소결 열처리 후 Bi-2223/Ag 고온초전도 선재의 조성을 관찰하기 위해 XRD를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

전열처리에 의한 Bi-2212 상의 변화를 조사하기 위해 450~800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위와 1~6hr의 시간 및 O_2 , 0.1% O_2 , Vacuum의 분위기에서 열처리 한 후 이때의 변화를 XRD로 분석하여 Fig. 1에 나타내었다. 전열처리를 하지 않은 조건 E 선재에서는 Ca_2PbO_4 상의 피크 ($2\theta = 17.7^{\circ}$)가 나타난 것을 볼 수 있었으며, 전열처리 후 에는

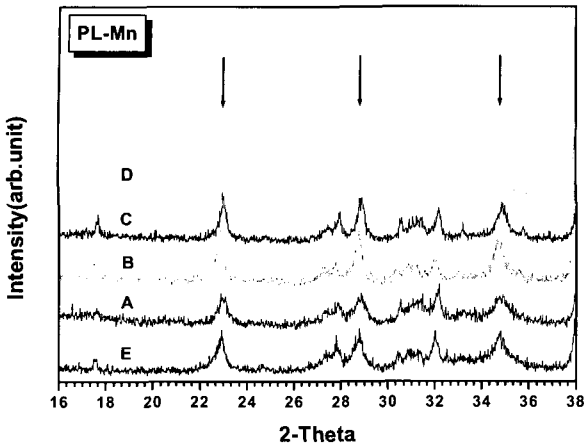


Fig. 1. XRD patterns of pre-annealed round wire at various conditions.

이 피크의 강도가 약해짐을 확인할 수가 있었다.

전열처리를 행한 조건 A, C의 선재에서는 상변태의 경향이 약함을 알 수 있다. 그러나 조건 B, D의 선재에서는 Bi-2212의 orthorhombic 구조와 관련이 있는 23°, 29°, 35° 부근의 피크의 강도가 상대적으로 증가하였음을 나타내고 있다. 즉 tetragonal 구조에서는 이들 피크가 다른 피크들과의 비교에서 큰 차이는 없지만 orthorhombic 구조에서는 이들 피크의 강도가 다른 피크에 비해 상대적으로 크게 나타나게 된다. 따라서 전열처리에 의해 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화되었음을 나타내고 있다. 전열처리 공정을 통해 Bi-2212의 상변태를 확인하였으며 전열처리 유무에 따른 기계적 특성(전열처리 후 압연시 파손여부)을 조사하였다.

임계 전류 특성 향상을 위해 행해지는 전열처리로 인해 Bi-2212의 상은 변화하게 되며, 외부 은 합금 피복재도 연화되기는 하지만 압연 시 소성변형 과정에서 은합금 피복재에서 균열이 발생하였다. 이러한 원인으로서는 전열처리 과정 동안 은 합금 피복재의 결정립계에서 Mg 또는 Mn 산화물이 형성되고 이들이 결정립계에서 편석이 되어 이후의 소성변형 공정에서 결정립계에 편석한 석출물이 은합금의 균일한 변형을 방해하여 압연 시 균열이 발생하는 것으로 추측되었다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위

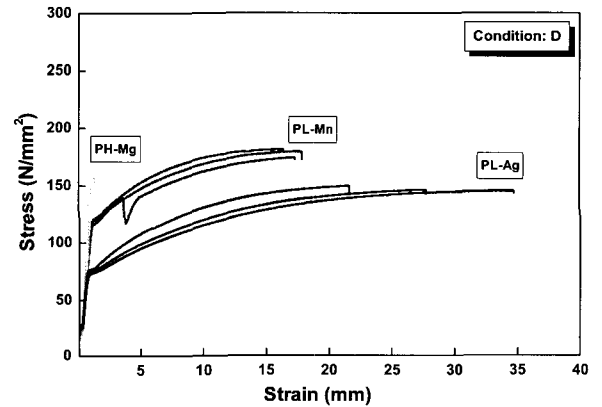
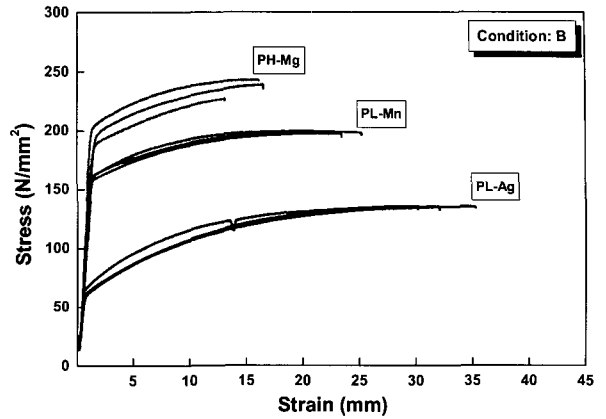


Fig. 2. Tensile strength of wires prepared under different Pre-annealing conditions.

하여 Table 1에 나타난 방법으로 전열처리를 행한 다음 인장 시험을 통하여 전열처리 조건에 따른 초전도 선의 기계적 특성을 평가하고자 하였다.

전열처리조건으로 처리된 각 선재의 인장 시험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Table 1의 여러 조건 중 특성이 우수하였던 조건 B와 D로 전열처리한 선재의 인장결과를 보면 외부 피복재의 합금조성에 따라 Mg, Mn, Pure Ag 순으로 같은 인장변형을 가한 경우 변형률 값이 크며, 조건 B, D로 전열처리된 선재를 각 합금조성별로 비교해 보면 Pure Ag를 제외한 인장변형에 따른 변형률 값이 조건 B가 큼을 알 수 있었다. 전열처리 후 인장 결과로부터 기계적 조건 B가 D보다 초전도선재에 요구되는 기계적인 특성이 좋음을 알 수 있다. 조건 D의 경우는

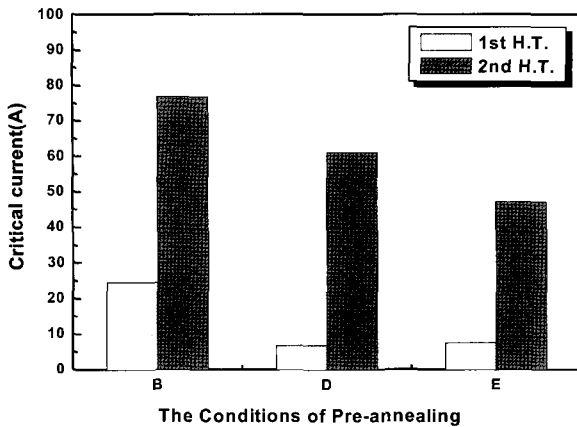


Fig. 3. Critical current of Bi-2223/Ag tapes at 77K and self-field.

전열처리 동안 산소가 없는 분위기에서 열처리를 행함으로 합금 원소의 산화를 막고자 한 것이었으며, D의 경우는 미리 낮은 온도에서 완전 산소 분위기에서 미리 산화시키고 이들이 결정립계 뿐만아니라 선재 전체에 걸쳐 고루 석출되도록 유도하였던 것이었다.

전열처리 된 선재의 특성을 비교 분석을 한 결과 조건 A ~ D 중 조건 B, D가 전열처리 효과 및 기계적인 특성이 우수하였으며 이 중에서도 B의 경우 연신율 및 강도 결과가 D의 경우보다 약간 더 나음을 알 수 있었다.

전열처리 하지 않은 조건 E 선재와 전열처리 조건 중 전열처리 효과 및 기계적인 특성이 우수한 조건 B, D의 선재를 소결 열처리하여 임계전류를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 측정 결과를 분석해보면 전열처리 조건 B가 D보다 Bi-2212의 상변태가 우수하며, 압연시 쪼개지는 현상이 없고 소결 열처리 후 초전도 특성을 향상시키는 효과가 크다는 것을 알 수 있었다.

IV. 결론

조성이 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1.87}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 인 초전도 전조 분말을 사용한 Bi-2223/Ag 고온 초전도 선재를 전열처리 하여 Bi-2212의 결정구조가 tetragonal에서 orthorhombic 구조로 변화하였음을 XRD 분석을 통해 확인하였으며 전열처리를 하지 않은 도체에서의 I_c 값보다 더 높은 값을 얻을 수

있었다.

기계적인 특성평가로부터 은 튜브의 합금조성에 따라 압연 시 파손이 되지않으면서 초전도 특성을 향상시키는 전열처리의 효과 및 조건을 확인하였다.

감사의 글

“본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

References

- [1] 최정규, 하홍수, 이동훈, 양주생, 황선역, 오상수, 권영길, 이세종, “Bi-2223 초전도 선재의 열처리에 따른 초전도 특성 및 상분석”, 2003년 한국전기전자재료학회 초전도/자성체 전문연구회 춘계 학술대회 논문집, vol. 1. pp73-76, 2003.
- [2] P.M. Grant, “Superconductivity and electric power: promises, promises...past, present and future”, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 7, pp. 112-133, 1997.
- [3] 하동우, 양주생, 하홍수, 오상수, 이동훈, 최정규, 이연용, 권영길, “조성이 다른 전구체 분말에 따른 Bi-2223/Ag 초전도 테이프의 특성 변화”, 2003년 한국전기전자재료학회 초전도/자성체 전문연구회 춘계학술대회 논문집, vol. 1. pp69-72, 2003.
- [4] W.G. Wang, J. Horvat, J.N. Li, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C297(1998)1-9.
- [5] K. Katagiri, H.S. Shin, Y. Shoji, N. Ebisawa, K. Watanabe, K. Nato, T. Okada, M. Hiraoka and S. Yuya, “Tensile strain/transverse compressive stress dependence of critical current in Ag-Sheathed Bi(2212) 7-core superconducting wires” Cryogenics, Vol. 36, pp491-494, 1996.
- [6] K. Osamura, M. Sugano, “Mechanical property of mono- and multi-filamentary Bi-2223 tapes” seminar in Keri, 2001
- [7] C.H. jiang, J.M. Yoo, J.W. Ko, H.D. Kim, S.C. Kang, H.S. Chung, Y.Z. Wang, G.W. Qiao, “Controlling the initial conditions of precursor powders and its effects on the phase evolution and J_c properties of Bi-2223/Ag tapes” Progress in Superconductivity, Vol. 3 No. 1 pp91-94, 2001.