

열처리조건에 따른 Bi-2212 라운드형 선재의 특성

Characteristics of Bi2212 Round-wire Depending on Heat Treatment Condition

이남일*, 장건익**, 오상수***, 하동우***, 김상철#

Lee Nam-il*, Jang Gun-eik**, Oh Sang-su**, Ha Dong-woo**, Kim Sang-cheol#

Abstract: The characteristics of Bi2212 round wire was systematically studied depending on different heat treatment conditions. Initial wire was drawn after routine PIT (Powder In Tube) process. The wire was divided into 3 pieces with 10 cm in length and 2.5 mm in diameter. 3 wires were pre-heat treated separately by different heat treatment schedules, heated in air and nitrogen atmosphere and centrifugally melted. Pre-heated wires were annealed at 845 °C for 40 hours in oxygen atmosphere. SEM results indicate that all pre-heated wires showed highly oriented microstructure. However the wire by centrifugally melted process showed higher density and better electric properties as compared with 2 other wires pre-heated in air and nitrogen atmosphere. The critical current of a centrifugally melted wire was about 18 A in 77 K.

Key Words: PIT, Bi2212, round wire.

1. 서 론

Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO) 초전도체가 발견되어진 후부터 BSCCO를 선재화 하여 실제로 에너지 분야에 응용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 세계적으로 가장 활발하게 선재화의 연구가 진행되고 있는 산화물계는 Bi계의 Bi2212와 Bi2223 상이다. Bi₂Sr₂CaCu₂O_x (Bi2212) 초전도선재는 비교적 간단한 공정으로 긴 길이의 선재를 제작하는데 많은 장점을 갖고 있다[2]. Bi2212상은 4.2K 에서의 임계전류밀도 특성이 기존의 금속계 선재에 배하여 우수하기 때문에 주로 고자장 마그네트용 선재로 실용화하기 위한 연구가 진행되고 있는데 현재 Ti 첨가의 Nb₃Sn 선재로 만든 15T 정도의 back up 자장을 발생 시킬 수 있는 초전도 마그네트에 Bi2212 테이프 선재로 만든 코일을 내부에 삽입한 20T 이상의 자장을 발생 시킬 수 있는 초전도 마그네트가 일본, 프랑스 등에서 개발 연구 중이다[3-4]. 노란 Bi2212 선재는 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi2223) 선재 보다 낮은 T_c값에도 불구하고, 30 K 미

만에서의 높은 피닝 포텐셜 때문에 대 용량 전력기기인 변압기나 초전도 자기 에너지 저장 (SMES) 용으로 사용 될 것으로 기대된다 [3-4]. Bi2212 선재는 일반적으로 Partial-melt growth법을 통해 제작된다[4]. 선재의 높은 임계전류 밀도 값은 초기 단계의 분말의 순도 및 균일성, 분말 충전 밀도, 분말의 유동성 및 입자 분포 등 분말에서 열처리, 가공공정에 이르기 까지 공정상의 많은 변수들이 복합적으로 조정 되어져야 한다. 본 연구에서는 PIT법으로 제작된 단심 선재를 열처리 조건과 분위기를 달리하여 선재의 전기적 및 미세구조적 특성을 평가 하고 이를 바탕으로 선재의 특성을 최적화 하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 분말의 특성 분석

본 연구에서는 NEXANS 사의 Bi2212 분말이 사용되었다. 열처리 온도를 결정하기 위하여 TG-DTA 분석을 실시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

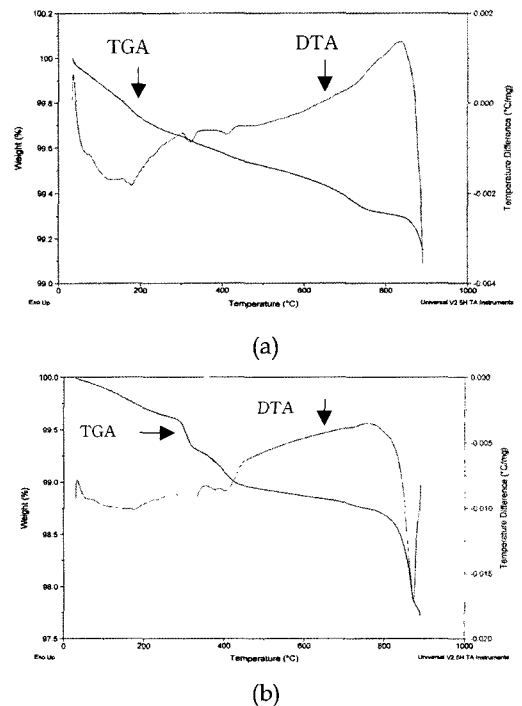


Fig. 1. TG-DTA analysis for pre-heating treatment : (a) in air and (b) in N₂.

* 학생회원 : 충북대학교 신소재공학과 석사과정
 ** 정 회 원 : 충북대학교 신소재공학과 교수
 *** 정 회 원 : 한국 전기연구원 초전도그룹 연구원
 # 정 회 원 : NEXANS Korea, RND center
 원고접수 : 2006년 8월 7일
 심사완료 : 2006년 9월 14일

(a)는 air 분위기내의 결과로서 약 200 °C, 320 °C, 410 °C에서 Bi, Sr, Ca 화합물이 각각 분해가 일어나는 것으로 분석 되었고, 분말 전체의 녹는점은 약 866 °C로 나타났다. (b)는 N₂ 분위기하의 분석 결과로서 약 190 °C, 310 °C, 405 °C에서 Bi, Sr, Ca 화합물의 분해가 각각 이루어 졌고, 분말 전체의 녹는점은 약 860 °C로 분석 되었다. N₂ 분위기와 air 분위기를 비교했을 때 N₂ 분위기의 분해 온도나 녹는점이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

2.2. Round wire 제작

라운드형 선재 제조는 은 튜브에 Bi2212 분말을 충전 시키는 Powder-In-Tube (PIT)법을 적용하였다. 인발과 신선을 통해 직경 약 2.5 mm의 선재를 제작한 후 길이 10 cm로 잘라 여러 개의 샘플을 제작하고 유압 프레스를 이용해 샘플의 양쪽 외각을 밀봉하였다. 인발과 신선과정 중에 은 튜브의 가공 경화를 피하기 위하여 250 °C에서 1시간 중간 어닐링을 실행하였다.

2.3. 분위기에 따른 사전 열처리

분위기에 따른 Bi2212 라운드 선재의 특성을 알아보기 위하여 원심을 가한 상태에서의 용융을 통한 열처리, N₂, air 분위기에서 사전 열처리를 진행하였다. 사전 열처리가 끝난 선재들은 산소 분위기의 로에서 845 °C, 40 시간 동안 재 열처리 되었다.

Fig. 2는 원심 열처리 실험을 위해 제조된 몰드의 개괄적인 구조로써 몰드의 재질은 SUS304가 사용 되었으며 선재를 감싸고 있는 튜브와 로 내의 온도 일치를 위해 몰드의 외벽에 지름 10mm의 구멍을 4방향 3개씩 총 12개를 가공하였다.

각 조건의 사전 열처리 공정을 Fig. 3에 나타내었다.

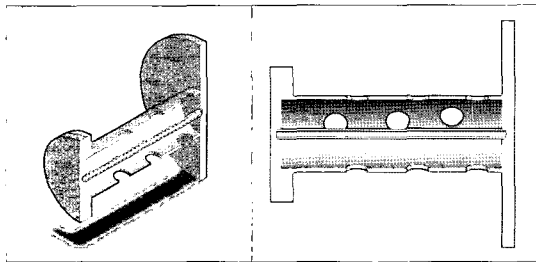


Fig. 2. Scheme of the mold for centrifugal pre-heat treatment schedule.

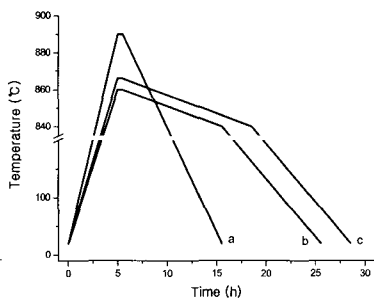


Fig. 3. Scheme of pre-heat treatment schedule: (a) centrifugal pre-heat treatment schedule, (b) in N₂ and (c) air atmosphere.

(a)는 자체 제작한 몰드에 선재를 결속시키고 약 1000RPM 으로 회전 중의 열처리 공정이다. 선재는 890 °C에서 30분 열처리 후 로냉으로써 비정질 형태의 상을 유도하였고, (b)는 N₂ 분위기에서의 열처리 공정으로써 선재는 860 °C에서 30분 열처리 후 840 °C까지 시간당 2 °C로 냉각시킨 후 로냉 하였다. 열처리 시 1 cc/min의 N₂ 가스를 주입 시켜 주었다. (c)는 air 분위기에서의 열처리 공정으로써 선재는 866 °C에서 30분 열처리 후 840 °C까지 시간당 2 °C로 냉각시킨 후 로냉 하였다.

각 조건별로 사전 열처리가 끝난 선재들은 박스로의 O₂ 분위기 내에서 열처리 되었다. 상온에서 2.5 °C/min의 승온 속도로 Bi2212 초기 상 형성온도인 760 °C까지 가열한 후 0.5 °C/min의 승온 속도로 845 °C까지 가열, 845 °C에서 40시간 동안 지속하여 주었다. 그 후 760 °C까지 0.5 °C/min의 냉각 속도로 냉각 하였으며 760 °C 이후에 로냉 시켜 주었다. Fig. 4는 열처리 공정 스케줄이다.

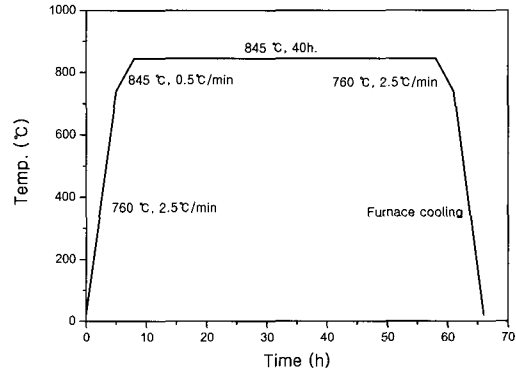


Fig. 4. Heat treatment schedule in O₂.

2.4. 특성 분석

결정 구조 및 상분석을 위하여 X-ray diffraction (XRD) 분석을 하였다. X-선 회절용 시편으로는 선재의 은 피복을 제거한 Bi2212만을 사용하였고, 회절 각도 2θ는 10° ~ 80° 범위로 측정하였다. 생성된 각 상들을 확인하고, 각 상들의 성장 및 은 피복과 Bi2212와의 계면에서의 반응을 관찰하기 위해 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하였으며, Bi2212 조성을 확인하기 위하여 EDS로 성분 분석을 하였다. 선재의 I-V 전기적 특성은 4단자 법을 이용하여 액체 질소 내에서 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세 구조

원심 열처리 선재는 완전 용융되어 뚜렷한 층상 구조를 나타내었으며, 결정 크기도 약 40 μm 이상으로 확인 되었다. 하지만 원심력이 작용하는 방향으로 결정들이 성장하지는 않았으며 용융물이 응고하며 발생한 것으로 보이는 기공을 Fig. 5를 통해 확인할 수 있었다.

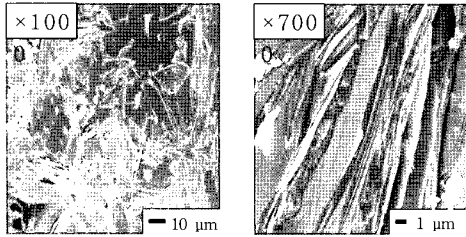


Fig. 5. SEM micrographs of centrifugal round wire depending on pre-heat treatment.

Fig. 6은 N₂ 분위기에서 사전 열처리 된 선재의 SEM 사진이다. 결정 크기는 약 2 ~ 5 μm 정도를 나타내었고, 방향성을 갖는 층상구조 보다는 랜덤 한 층상 구조를 나타내었다.

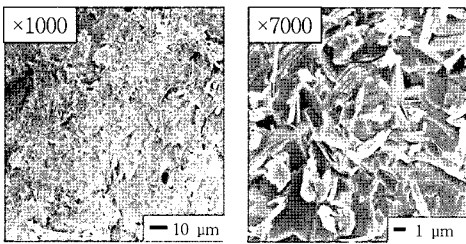


Fig. 6. SEM micrographs of round wire depending on pre-heat treatment in N₂ atmosphere.

air 분위기 열처리 선재는 완전 용융으로 인해 잘 발달된 층상 구조를 보이나, 용융 후 응고하는 과정시 발생한 것으로 보이는 기공이 많고, 결정의 층 사이가 다소 이격되어 있는 모습을 Fig. 7에서 확인할 수 있었다. 원심 열처리 선재와 비교 했을 때에는 같은 완전 용융이 일어났을지라도 원심력에 의해 발생하는 조직의 치밀화가 일어나지 않아 결정 간의 층간 이격이 심해지고, 밀도가 낮아지는 결과를 갖는 것으로 판단 된다.

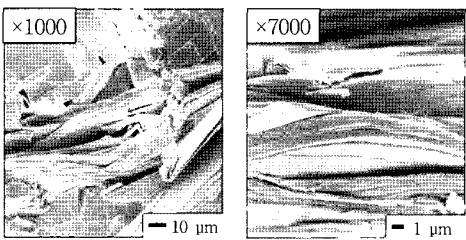


Fig. 7. SEM micrographs of round wire depending on pre-heat treatment in air atmosphere.

3.2. 은 피복과 초전도체와의 결합

Skin effect에 의해 은 피복과 Bi2212와의 결합력이 좋지 않으면 저항이 증가하고 통전 손실을 야기하게 된다. Fig. 8은 피복과 Bi2212 간의 결합 모습을 나타낸다. (a), (c) 선재는 원심 열처리 선재와 air 분위기 열처리 선재로서 모두 완전 용융된 선재이다. 두 선재는 (b)인 N₂ 분위기 선재보다 결합이 비교적 양호하다. 그러나 같은 air 분위기 완전 용융시에도 원심을 가해준 (a) 선재의 결합이 더욱 양호하며, 부분 용융이 일어난 (b)의 선재는 약 26.5 μm 정도의 이격을 확인할 수 있었다. 이것은 부분 용융시 Bi2212가 은 피복과 완전 결합하지 못한 채 응고가 일어나 수축으로 인해 발생하는 것으로 판단된다. 이렇게 발생하는 두 물질간의 이격은 통전을 위해 또는 저해 시키는 중요한 요인이 될 수 있다.

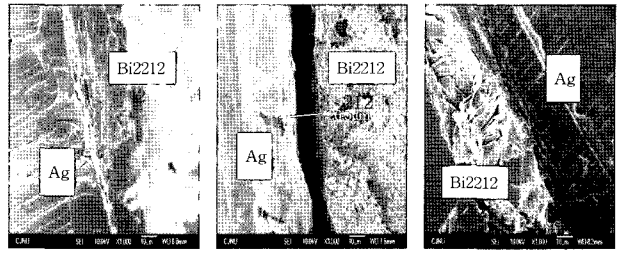


Fig. 8. SEM micrographs of round wire depending on various atmosphere treatment : (a) Centrifugal wire, (b) N₂ atmosphere and (c) air atmosphere.

3.3. XRD 결과

완전 용융된 원심 열처리 선재와 air 분위기 열처리 선재가 부분 용융된 N₂ 선재보다 강한 피크 강도와 잘 발달한 Bi2212 상을 나타내었다. 완전 용융 선재를 비교해 볼 때 XRD 측정에 의한 상 분석시 원심에 의한 Bi2212 상 발달 효과는 미미한 것으로 Fig. 9를 통해 확인할 수 있었다. 이것은 SEM 에서도 관찰 되듯이 원심력의 방향에 따라 Bi2212 상이 성장하지는 않았고, 원심력에 의한 Bi2212 상의 일 방향 성장 보다는 완전 용융에 의한 상 형성이 더욱 큰 영향력으로 작용하는 것으로 판단된다.

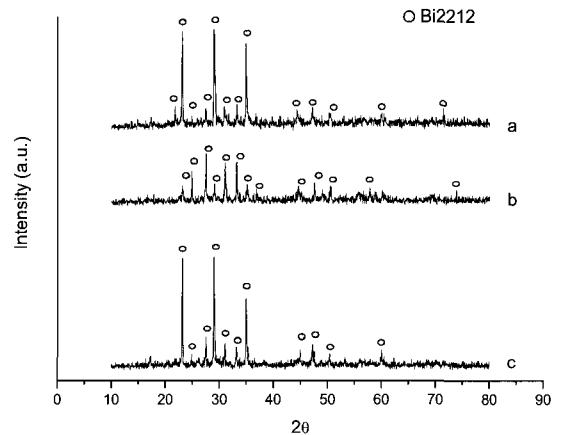


Fig. 9. SEM micrographs of round wire depending on atmosphere treatment : (a) Centrifugal wire, (b) N₂ atmosphere and (c) air atmosphere.

3.4. I-V 특성

Fig. 10은 열처리 분위기에 따른 I_c 측정 결과이다. 원심 열처리 선재는 약 18 A의 값을 나타내었고, air 분위기 열처리 선재는 약 9 A의 값을 나타내었다. N₂ 분위기의 선재는 약 3A의 I_c 특성을 나타냈다. 원심에 의한 은 피복과 Bi2212 간의 뛰어난 접합에 의해 약 2배 정도의 전기적 특성을 보이는 것으로 판단되며, N₂ 분위기의 선재는 SEM 에서도 보여 지듯이 은 피복과 Bi2212 간의 좋지 못한 접합과 이격에 의해 통전이 저해 되어 I_c 특성이 좋지 않은 것으로 판단되었다. 따라서 열처리 시 은 피복과 Bi2212 와의 접합을 향상시키는 것이 전기적 특성을 향상 시키는 중요한 요소가 될 것이며, 은 피복과 Bi2212의 접합을 저해시키는 PIT 공정 중 은 튜브 내의 이물질이나 유기물 등이 흡착 되는 것을 최소화 하는 것도 중요한 요소가 될 것으로 판단된다.

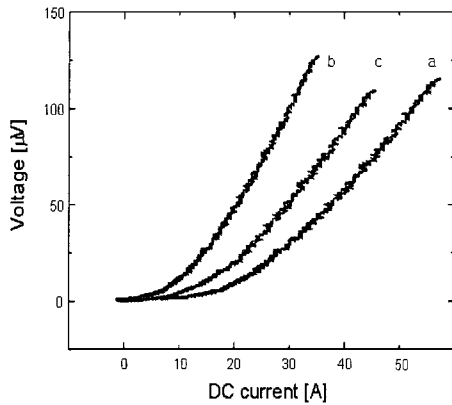


Fig. 10. I_c characteristics of round wire depending on various atmosphere : (a) Centrifugal wire, (b) N_2 atmosphere and (c) air atmosphere.

4. 결 론

단심 round형 선재의 전 열처리 과정을 분위기 별로 원심 열처리, N_2 분위기 열처리, air 분위기로 나누어 실시하였으며, 그에 따른 미세구조, XRD, 전기적 특성을 비교 평가 하였다.

가) 미세구조 분석 결과 완전 용융 선재의 파단 조직은 방향성을 갖는 층상구조로 발달되었고, 부분 용융 선재의 파단 조직은 랜덤한 방향으로 약 2~5 μm 의 비교적 작은 크기의 성장이 이루어 졌다.

나) 은 피복과 Bi2212의 결합부분의 SEM 결과 N_2 분위기의 선재는 약 26.5 μm 의 이격 부분이 확인되었고, 원심 열처리 선재와 air 분위기 열처리 선재는 이격은 없었으나 원심 열처리 된 선재가 더욱 향상된 결합을 보여 주었다.

다) XRD 결과 완전 용융된 원심 열처리 선재와 air 분위기 열처리 선재가 부분 용융된 N_2 선재보다 강한 피크 강도와 잘 발달한 Bi2212 상을 나타내었다.

라) 전기적 특성은 원심 열처리 선재가 약 18 A, air 분위기의 열처리 선재 약 9 A, N_2 분위기의 선재는 약 3 A의 I_c 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력 산업 연구 개발 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] S. Nagaya, T. Nakano, H. Morita, M. Minami, H. Kawashima, T. Sato, "Proposal of 40 MWh hybrid power storage System with Superconducting Flywheel and HTc-SMES". Adv. Supercond. X, pp. 1301-1304, Vol.2, 1998.

[2] T. Koizumi, T. Nakatsu, N. Ohtani, Y. Aoki, T. Hasegawa, N. Hirano, S. Nagaya, "Development of Large Current Capacity Bi-2212 Monolithic Conductors". Physica C, pp. 1025-1029, Vol. 392-396, 2003.

[3] M.D. Collings, R.M. Sumption, D.R. Scanlan, L.R. Dietderich, R.S. Motowidlo, Y. Sokolowski, T. Aoki, "Bi:2212/Ag-based Rutherford cables : production, processing and properties". Supercond. Sci. Technol. pp. 87-96, 12(2), 1999.

[4] K. Heine, J. Tenbrink, H. Krauth, "Critical currents and flux pinning in Ag stabilized high Tc Superconductor wires". Cryogenics, pp. 422-426, Volume 30, 1990.

저 자 소 개



이남일 (李南一)

1979년 5월 2일생, 2005년 충북대 공대 재료공학과 졸업, 현 충북대 공대 재료공학과 석사과정.



장건익 (張建翼)

1956년 5월 8일생, 1982년 한양대 무기재료공학과 졸업, 1987년 미국 유타대 재료과 (공학석사) 졸업, 1992년 미국 미시간주립대 재료과 (공학박사) 졸업, 1994-1995년 원자력 연구소 초전도 응용기술팀 선임연구원, 현재 충북대학교 신소재 공학과 교수.



오상수 (吳詳秀)

1959년 11월 1일생, 1982년 경북대 금속공학과 학사졸업, 1989년 일본 Kyoto대학 재료공학과 졸업 (공학석사), 1992년 일본 Kyoto대 대학원 재료공학과 졸업 (공학박사), 현재 한국전기연구원 책임연구원, 초전도재료연구그룹 그룹장.



하동우 (河東雨)

1962년 7월 12일 생, 1985년 경북대 금속공학과 졸업, 1987년 동 대학원 졸업 (공학석사), 2001년 연세대 대학원 금속공학과 졸업 (공학박사), 2004. 7 ~ 2005. 7 미국 NHMFL 방문연구원, 현재 한국전기연구원 초전도재료그룹 책임연구원.



김상철 (金相澈)

1971년 1월 17일 생. 1997년 부경대 재료공학과 졸업, 1999년 부경대 재료공학과 대학원 졸업 (공학석사), 현재 넥상스코리아(주) 기술연구소 대리, 경북대 금속공학과 박사과정.