

BSCCO 선재에서 극점도를 통한 초전도심의 깊이에 따른 집합조직 연구

A Study of Texture Through the Depth of Core for BSCCO Superconductor Tape with Pole Figure Analysis

지봉기*, 주진호*, 나완수**, 류경우***, 박노진****

(Bong Ki Ji*, Jinho Joo*, Wansoo Nah**, Kyung-Woo Ryu***, No-Jin Park****)

Abstract

We evaluated the degree of texture through depth of the superconductor core of Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) superconductor tape. The degree of texture was characterized by pole figure analysis indicating that the degree of texture varied significantly with depth of the superconductor core. It was observed that the degree of texture was higher near the interface than inside the superconductor core. Specifically, as getting near to the center from the sheath/core interface, the orientation of BSCCO became dispersed from normal direction(ND) which, in turn, resulted in the degradation of <001>-fiber texture. In addition, the <001> texture was non-uniform and, better texture was developed along rolling direction(RD), compared to transverse direction(TD). Microstructural investigation showed that grain alignment was locally degraded by the existence of second phases. It was observed that larger grain size and better texturing were developed near the relatively straight interface compared to those inside the superconducting core. Based on our study, the region near the interface is thought to carry significant current compared to that inside the core.

Key Words : Grain alignment, pole figure, superconductor core, texture

1. 서론

초전도 선재가 응용 가능한 분야로는 발전기, 한류기, 변압기, 송전선 등의 전력기기로써 이들

기기에는 길이가 1 km 이상에서 임계전류밀도(J_c)가 25,000 A/cm² 정도의 우수한 긴 선재형태가 요구되고 있다[1]. 이러한 초전도 선재는 powder-in-tube(PIT)법으로 제조한 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (2223)선재가 유망하며, 특히 4.2 K, 외부자장 하에서도 높은 임계전류밀도를 가지므로 NMR 등의 고자장 마그네트에도 응용[2]이 기대된다.

2223 선재는 피복금속과 산화물 초전도심(core)으로 구성된 일종의 복합재료라고 할 수 있으며, 기계적 변형에 대하여 일반적인 금속과는 다른 반응을 보인다. 또한, 재료와 변형기구(tools) 사이의 마찰력과 같은 제한요소 때문에 불균일한 변형을 하게 되고, sausage 효과 등으로 불균일한 Ag/초

* : 성균관대학교 금속·재료공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
Fax : 031-290-7371
E-mail : jinho@skku.ac.kr

** : 성균관대학교 전기전자및컴퓨터공학부

*** : 전남대학교 전기공학과

**** : 금오공과대학교 신소재시스템공학부

2001년 3월 6일 접수, 2001년 4월 4일 1차심사완료

2001년 4월 23일 2차심사완료

전도심의 계면으로 인해 J_c 값을 감소시킨다. 2223 초전도 선재가 높은 J_c 값을 갖기 위해서는 초전도 상의 고순도성, 우수한 집합조직, 결정립 간의 연결성, 초전도심과 피복금속 간 계면의 균일성 등이 확보되어야 한다.

높은 J_c 값을 얻기 위한 초전도체의 최적두께는 여러 번 보고되었으나 그 이론과 실험결과가 서로 일치하지 않고 뒷받침할만한 J_c 값과 미세조직의 상관관계가 명확히 관찰되지 않았다[3-5,7]. 또한 초전도심의 부분별 초전류의 이동을 분석하기 위해 선재의 두께방향으로 연마해감에 따라 J_c 값을 측정 한 보고들도 서로 상반된 결과를 보여주고 있으며 [3,5], 계면주위의 우수한 집합조직의 형성을 입증해 줄 수 있는 명확한 미세조직의 관찰이 어려워 이 이론을 직접적으로 뒷받침해주지 못하고 있다.

Larbaestier[3], Yamada[4] 등은 각각 실험에서 초전류가 대부분 Ag/2223 계면근처에 존재하는 초전도심으로 흐른다고 관찰하였으나, Glowacki[5] 등은 유사한 실험에서 초전류가 초전도심에서 균일하게 분포하여 지나간다고 보고하였다. 특히 Larbaestier는 계면주변의 입자가 초전도심의 내부보다 더 크고 집합조직도 더 우수하며 또한 제 2상이 적다고 주장하였으나 입자의 상대적 크기에 대한 근거제시가 부족하였다. 그러나 Glowacki는 계면 주변과 초전도심 내부의 집합조직은 차이가 없이 같고 오직 제 2상의 정도만 차이가 난다고 주장하였다. 그러므로 초전도상과 피복재료인 Ag 사이의 계면에서 상호작용 유무나 영향 등에 관한 분석은 2223 초전도 선재의 제조에 매우 중요한 인자임에 분명하다.

그러므로 2223 초전도 선재를 제조하는데 있어서 분말합성기술, 기계적 가공 및 열처리 공정 등을 최적화하는 것과 더불어 초전류의 흐름과 연관이 있는 초전도심의 집합도 해석 및 집합도와 J_c 변화의 상관관계에 대한 연구가 필수적이다. 또한 대부분의 연구자들이 미세조직관찰이나 XRD의 상대강도를 비교하여 집합조직을 간접적으로 분석하였으나[6] 보다 정량적이라 할 수 있는 극점도(pole figure)를 이용하여 초전도심의 집합도를 평가할 필요가 있다.

본 연구에서는 PIT법을 통해 2223 단심선재를 제조하였으며, Larbaestier, Grasso[7], Glowacki의 상반된 실험결과를 이해하기 위하여 피복금속으로부터 깊이에 따른 초전도심의 집합도 변화율 극점도를 통하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

초전도 분말의 조성이 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_{10.8}$ 가 되도록 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 분말들을 적정량 혼합하였다. 혼합한 분말을 에탄올과 알루미나 볼과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣어 24 시간 볼 밀(ball mill) 처리를 하였다. 균일하게 혼합된 슬러리(slurry)를 건조 후 700-855°C, 대기 분위기에서 24 시간, 3회 하소처리 후 800°C, 대기 분위기에서 24 시간 동안 탈기처리하여 2223 분말을 제조하였다[8]. 제조된 분말의 XRD 분석결과 2212 상과 2223 상의 혼합상으로 구성되어 있으며, 소량의 Ca_2PbO_4 , CuO , CaCuO_2 , CaCO_3 등의 2상들이 존재하는 것으로 관찰되었다.

PIT 방법을 이용하여 선재형태로 만들기 위해 튜브형 몰드에 2223 분말을 충전하고 냉간 정수압(cold-isostatic-press, CIP방법)을 가하여 만든 성형체(compact, 직경 0.42 cm, 길이 8.5 cm)를 은 튜브(내경 0.46 cm, 외경 0.6 cm, 길이 12 cm)에 삽입하였다. 성형체와 은 튜브와의 공극을 최소화시키기 위해 성형체가 삽입된 은 튜브를 다시 냉간 정수압을 가하였으며, 이후 스웨이징, 인발, 압연공정을 통해 선재를 가공하였다. 인발공정은 매 공정단

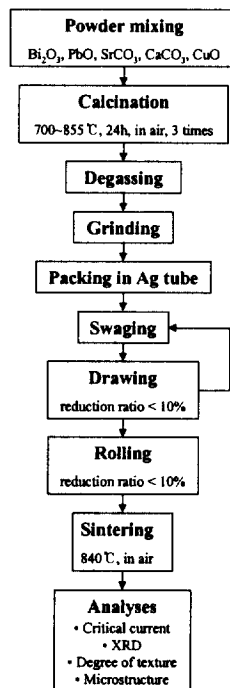


그림 1. 실험 공정 순서도.

Fig. 1. Flow-chart of experimental procedures.

계마다 단면감소율을 약 10%로 하여 직경 2.0 mm 까지 변화시켰다. 소성변형 동안에 은 튜브의 가공경화 효과로 인한 손상을 줄이기 위해 200-600℃ 온도에서 약 10-30 분 동안 중간 소둔처리를 하였다. 이후 압연공정은 매 단계 두께 감소율을 약 10%로 하여 최종두께가 0.20 mm가 되도록 선재를 제조하였다. 제조된 선재는 840℃ 대기 분위기에서 50 시간 열처리하였다.

미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, XRD(X-ray diffraction pattern)와 EDX(energy dispersive X-ray analysis)를 이용하여 제 2상의 변화를 관찰하였다. 임계전류(I_c) 측정은 4단자법으로 77 K, 0 T에서 $1 \mu V/cm$ 의 기준으로 행하였다.

초전도심의 깊이에 따른 집합도의 분석은 우선 에칭액을 이용하여 피복금속을 제거하고 2cm 길이의 시편 네 개를 압연방향(rolling direction, RD)이 동일하게 나란히 위치하여, 표면과 표면으로부터 두께 방향으로 초전도심을 15%, 29%, 39%, 51%씩 차례로 제거해가면서 Co-K α (BRUKER-AXS, D5005)회절을 이용하여 (115), (119), (0014), (220)면의 극점도를 측정하였다. 측정은 0°에서 70°까지 5°간격으로 기울임 각(chi angle)을 변화시키며, 회전각(rotation angle)은 0°에서 355°까지 5°간격으로 변화시키면서 수행하였다. 그림 1에 실험 공정 순서도를 간략하게 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

소결된 선재의 임계전류값을 측정하기 위하여 V-I 곡선을 구하여 그림 2에 나타내었다. 시편을 840℃ 온도와 대기 분위기에서 50 시간 열처리한 후 I_c 를 $1 \mu V/cm$ 를 기준으로 무자장하에서 측정하였다. 측정된 임계전류는 19.8 A이며, n값은 전계 범위 1-5 μV 에서 21.1로 측정되었다.

시편에서 집합도의 정도를 평가하기 위하여 시편의 기울임 각(chi angle)을 달리하며 측정한 X-선 회절무늬를 그림 3에 나타내었다. 이는 집합조직이 강하게 발달한 경우 시편의 기울임 각에 따라 결정면간의 회절강도가 변화함으로써 2223 초전도체와 같이 결정구조가 복잡한 경우에 모든 회절면의 위치를 정확히 알 수 있기 때문이다. 시편의 기울임 각이 증가할수록 2223 상의 (001)면 상의 회절강도값이 감소하는데, 이는 2223 결정립의

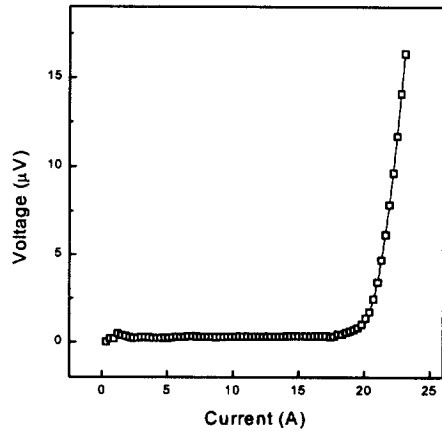


그림 2. 초전도 선재의 V-I 곡선.
Fig. 2. V-I curve of superconductor tape.

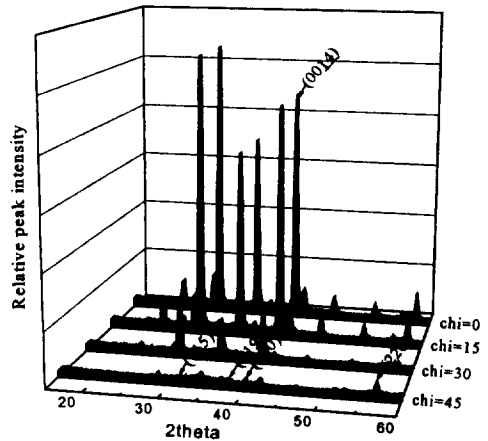


그림 3. Chi angle에 따른 초전도 선재의 X-선 회절 패턴.
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of superconductor tape through chi angle.

집합성이 법선방향(normal direction, ND)으로 더욱 잘 발달되었음을 뜻한다. 특히 시편을 기울이지 않은 경우 (0010), (0012), (0014) 등 (001)면이 다른 면들에 비하여 높은 강도값을 보이며, 2223(0014)의 강도값이 2212(0012)의 강도값에 비하여 약 8.2 배 정도 높은 값을 나타내었다. 그러므로 그림 3의 결과로부터 본 실험에 사용된 시편에 강한 집합조직이 형성되어있음을 확인 할 수 있었으며, JCPDS 41-0374와 근접한 격자상수를 얻을 수 있었다. 즉

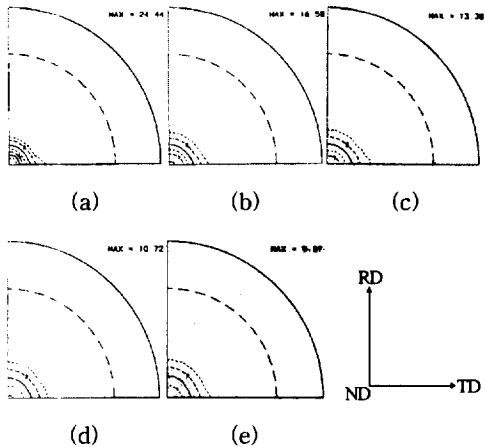


그림 4. 초전도심의 표면으로부터 (a) 표면(0%), (b) 15% 부분 (c) 29% 부분, (d) 39% 부분, (e) 51% 부분의 (0014) 극점도.

Fig. 4. (0014) experimental pole figure of (a) surface(0%), (b) 15% cut off, (c) 29% cut off, (d) 39% cut off, and (e) 51% cut off surface of the core.

계산된 격자상수는 $a = 5.305 \text{ \AA}$, $b = 5.356 \text{ \AA}$, $c = 36.695 \text{ \AA}$ 으로써 보고된 값 ($a = 5.410 \text{ \AA}$, $b = 5.410 \text{ \AA}$, $c = 37.129 \text{ \AA}$)과 유사하게 나타났다.

초전도심에서 위치에 따른 집합조직을 정량적으로 평가하기 위해서 초전도심을 표면과 표면으로부터 두께 방향으로 15%, 29%, 39%, 51%씩 차례로 제거해가면서 측정된 (0014) 극점도를 그림 4에 나타내었다.

모든 경우에서 섬유집합조직(fiber texture)이 발달하며, {00l}극의 강도가 ND방향으로 가장 조밀하게 분포되어 있으며 그 강도는 두께 층의 위치에 따라 변화하는 것을 보여주고 있다. 즉, 표면에서는 최대강도가 24.44이나 점차적으로 감소하여 중심부에서는 9.87로 60% 가량 감소하는 것으로 평가되었다. 이는 초전도심이 피복재료와의 계면으로부터 멀어짐에 따라 결정의 c-축이 ND방향으로부터 방위분산이 일어나면서 <001>-섬유집합조직이 덜 발달함을 알 수 있다. 또한 극점도를 살펴보면 균일한 섬유집합조직이 발달하지 않고 RD방향과 횡방향(transverse direction, TD)으로 약간 차이가 있음을 알 수 있는데, 이는 (0014) 극점도 강도의 반가폭(FWHM)을 이용하여 판단할 수 있다. 즉, 표면의 경우 반가폭이 RD방향으로 15°, TD방향으로 19°로 나타났으며, 표면으로부터 15% 깊이

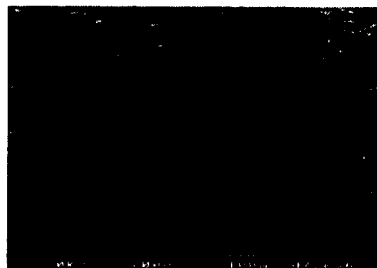
에서는 18°, 22°로 나타났다. 또한 표면으로부터 29%, 39% 및 51% 깊이에서는 RD방향으로 19°, 20° 및 21°, TD방향으로 23°, 24° 및 25°로 나타났는데, 이는 모든 경우에서 RD방향에서의 {00l} 집합도가 TD방향보다 더 강하게 발달했음을 보여주는 결과이다. 이는 소결과정 중 초전도심이 2223/Ag 계면에서 Ag와 상호작용으로서 집합조직이 발달되는 현상과 연관이 있는 것으로 판단된다.

초전도선재의 미세구조를 관찰하기 위해 선재를 횡단면 축에 평행하게 연마한 후 표면을 부식 처리하여 SEM으로 관찰하였다. 그림 5는 선재의 횡단면에 대한 조직사진으로써 2223상의 결정립 정렬상태가 관찰되며 또한 다른 명암으로 보이는 제 2상이 불규칙하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 제 2상에 대한 EDX 분석결과 2212, Ca_2PbO_4 , CuO, CaCuO_2 등의 상들이 존재하는 것으로 확인되었다.

결정립 정렬상태는 그림 5-a에서 보듯이 결정립이 시편의 횡단축 방향을 따라 배열된 형태로 관찰된다. 그림 5-b에 의하면 초전도심 내부에 비해 계면주위에서 상대적으로 우수하게 정렬된 것으로



(a)



(b)

그림 5. 초전도 선재 종단면의 SEM 사진.

(a : $\times 750$, b : $\times 2,000$)

Fig. 5. SEM photomicrograph of longitudinal cross section of superconductor tape.

(a : $\times 750$, b : $\times 2,000$)

관찰되며, 또한 초전도심 내에서 2223 결정립의 배열은 모양과 배열이 다른 2상의 존재로 인해 2상의 주위에서 국부적으로 불규칙해지므로 집합성이 감소하는 것을 알 수 있다. 계면주위에서 우수한 집합도는 그 두께가 약 $5 \mu\text{m}$ 로 관찰되었으며 이는 계면의 형태가 편평한 경우에만 해당되며, 계면의 형태가 불규칙적인 경우에는 우수한 집합도가 관찰되지 않았다.

특히 Ag/2223 계면의 형태가 편평할 경우 2223 결정립의 a-b면이 계면과 평행하게 성장하도록 직선형태의 계면이 기판작용을 하여 계면과 접한 부분에는 2223 결정립의 크기와 집합성이 초전도심 내부에 비해 향상되는 것으로 사료된다[9]. 초전도 결정립의 집합도가 계면에서 더 우수하며 초전도심 내부로 갈수록 감소하는 미세조직 관찰결과는 극점도해석 결과와 일치하는 것으로 판단된다.

계면에서 2223 결정립의 성장은 Ag와 초전도상과의 상호작용으로 인하여 촉진되는 것으로 추측되며, 이러한 상호작용은 DTA 분석결과 2223 재료와 2223-Ag 재료에 대한 용융 시작온도가 차이가 나는 사실에 의해 뒷받침되나[10], 상호작용에 대한 명확한 해석은 아직 완전히 규명되지 않은 상태이다. 또한 Larbalestier는 계면주변의 결정립이 초전도심의 내부보다 더 크고 집합조직도 더 우수하며 2상이 적다고 주장하였으며, Grasso는 계면주변과 초전도심 내부의 집합조직은 차이가 없이 같고 오직 2상의 정도만 차이가 난다고 주장하였다. 그러나 그림 4 및 5에 의하면 계면의 형태가 우수한 국부적인 부분에서만 초전도 결정립이 초전도심 내부보다 크고 집합조직도 더 우수한 것으로 나타났으며, 2상의 정도에 대한 차이는 관찰되지 않아 Larbalestier의 주장과 어느 정도 일치하는 것으로 나타났다.

극점도와 미세조직 관찰결과만을 고려할 때 초전류는 초전도심의 내부보다는 계면주위에서 더 잘 흐를 것으로 사료되며, magneto optical(MO) 영상기법을 이용하여 전류분포를 관찰하는 연구결과[11]와 일치하는 것으로 판단된다.

4. 결론

PIT 공정으로 제조한 BSCCO 초전도 단심선재에서 초전도심의 깊이에 따른 극점도 관찰결과 집합조직은 표면과 내부에서 분명한 차이를 보였다. <001>-섬유집합조직의 발달이 표면에서는 최대강

도가 24.44로 강한 집합조직이 형성되었으나 점차적으로 감소하여 중심부에서는 9.87로 60% 가량 감소하는 것으로 평가되었다. 이는 초전도심이 피복재료와의 계면으로부터 멀어짐에 따라 결정의 c-축이 법선방향으로부터 방위분산이 일어나면서 <001>-섬유집합조직이 덜 발달함을 알 수 있다. 또한 균일한 <001>-섬유집합조직이 발달하지 않고 압연방향에서의 {00l} 집합도가 횡방향보다 더 강하게 발달하고 있음을 확인하였다. 극점도에 의한 집합조직의 변화는 미세조직 관찰결과와도 일치하며, 계면주위에서 우수한 집합조직도 그 두께가 약 $5 \mu\text{m}$ 로 관찰되었으나 이는 계면의 형태가 편평한 경우에 주로 해당되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-2-30200-002-3)지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] NST-General Product Information (www.nst.com), 1999.
- [2] 이호진, 김원주, 김기백, 권선철, 홍계원, "Bi-2223 테이프 선재를 이용한 고온 초전도자석 제조 및 특성연구" 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 7, p. 657, 1999.
- [3] D. C. Larbalestier, X. Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A. Umezawa, G. N. Riley Jr., and W. L. Carter, "Position-sensitive measurements of the local critical current density in Ag sheathed high-temperature superconductor (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y tapes. The importance of local micro- and macro-structure" Physica C, Vol. 221, p.229, 1994.
- [4] Y. Yamada, "Powder-in-tube Bi-2223 Ag-sheathed tape", Bismuth-based high-temperature superconductors, 1996.
- [5] B. A. Glowacki, W. Lo, J. Yaun, J. Jackiewicz, and W. Y. Liang, "Distribution of the transport critical current in Ag-(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x reinforced tape-form conductors", IEEE Trans. on Appl. Supercond., Vol. 3, p.953, 1993.
- [6] 지봉기, 김태우, 주진호, 김원주, 이희균, 홍계

원, "BSCCO 초전도 선재의 미세조직 및 임계 전류밀도에 미치는 공정변수 효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, No. 11, p. 1014, 1998.

- [7] G. Grasso, A. Prrin, and R. Flukiger, "Deformation-induced texture in cold-rolled Ag sheathed Bi(2223) tapes" *Physica C*, Vol. 250, p. 43, 1995.
- [8] 임준형, 지봉기, 박형상, 주진호, 장미혜, 고태국, 이상진, 하홍수, 오상수, "Twisting된 Bi-2223 선재의 제조, 미세조직 관찰 및 임계 특성 평가" 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 3, p. 241, 2000.
- [9] R. Flukiger, T. Graf, M. Decroux, C. Groth, and Y. Yamada, "Critical currents in Ag sheathed tapes of the 2223-phase in (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O", *IEEE Transactions on, Magn.*, Vol. 27, p.1258, 1991.
- [10] J. Joo, J. P. Singh, T. Warzynski, A. Grow, and R. B. Poeppel, "Effect of Ag additions on mechanical and superconducting properties of YBCO and BSCCO superconductors", *Appl. Supercon.*, Vol. 2. p.401, 1994.
- [11] M. R. Koblishka, and R. J. Wijngaarden, "Magneto-optical investigations of superconductors" *Supercon. Sci. Tech.*, Vol. 8, p. 199, 1995.