Proceedings of the Korean Superconductivity Society Meeting 2000
(KSS 2000), YongPyung, Kangwondo, Korea, Aug. 16-18, 2000

Characteristics of HTS tube fabricated by centrifugal forming process

원심성형법으로 제조한 고온초전도 튜브의 특성 분석

Yong Min Park*, Gun Eik Jang

박 용 민*, 장 건 익

Department of materials engineering, Chungbuk University, Chungbuk Chongju 361-763, Korea
충북 청주시 흥덕구 개신동 산48 충북대학교 재료공학과

Abstract

Bi-2212 HTS tube was fabricated by CFP(Centrifugal Forming Process). Slurry was prepared in the mixing ratio of 8:2 between powder and binder and ball-milled for 24 hrs. Slurry was initially charged into the rotating mold with 300～450 rpm and heated at the temperature ranges of 840～860℃ for partial melting to finally obtain a uniformly textured tube shape. It was observed the plate-like grains with more than 20 ㎛ were well oriented along the rotating axis and the measured T_c was around 67K. In this paper we will discuss and analyze the tube characteristics depending on many different processing parameters such as, powder composition, binder mixing ratio between powder and binder, motor speed, heating temperature and etc...

Keywords : Bi-2212, Bulk, High-Tc superconductor, CFP(Centrifugal Forming Process), Fault current limiter

1. 서 론

BSCCO 계 고온초전도체는 C-축 배향의 판상구조를 비교적 쉽게 얻을 수 있는 장점을 갖고 있으며, C-축 배향된 판상구조는 a-b 면 방향으로 높은 임계전류밀도(J_c)를 갖고 있다. 이는 산화물 고온초전도체의 문제점을 해결할 수 있으며, 전력응용분야에 많은 연구가 이루어지고 있다[1]-[3]. BSCCO 계 고온초전도체의 응용에는 전류도입선과 한류기 분야에 많은 연구가 되고 있으며, 고온초전도 한류기는 전력계통에서 발생할 수 있는 막대한 사고전류를 막아줌으로써 전력기기의 보호에 큰 효과가 있고, 실용화에 대한 연구가치가 높다[4]-[6]. 최근 연구되고 있는 자기차폐형 한류기는 고온초전도 튜브의 사용이 필수적이기 때문에 재료분야에서의 연구개발이 병행되고 있다[7]-[10]. 현재 스위스 ABB 사에서는 한류기용 고온초전도 튜브를 MCP(Melt Casting Process)법으로 제조하여 사용하고 있으며, 독일의 Aventis 사에서도 MCP 법으로 고온초전도 튜브를 제조하여 시편의 크기에 따라 600～4000 A/cm² 의 임계전류밀도를 갖는 제품을 제조하고 있다[11].

본 연구에서는 높은 임계전류밀도를 갖는 고온초전도 튜브를 제조하기 위하여 Bi-2212 조성의 분말을 슬러리로 제조한 후 원심성형법

*Corresponding author. Fax: +82 043 274 8925
e-mail: chomo@just.chungbuk.ac.kr

(CFP: Centrifugal Forming Process)으로 성형과 부분 용융을 하였다. 결정구조와 미세구조, 상분석을 실시하였으며, 초전도 상태에서의 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험내용

순도 99.9% 이상의 출발원료 Bi_2O_3, $SrCO_3$, CaO, CuO 분말을 조성식 Bi:Sr:Ca:Cu= 2:2:1:2 와 2.2:1.8:1:2 Bi-과다조성으로 칭량하였다. 에탄올을 분산매로 Al_2O_3볼을 넣고 24 시간 동안 습식 볼밀하여 분쇄, 혼합하였다. 에탄올 건조 후, 760℃에서 24 시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말을 알루미나 유발에서 분쇄 후 800℃에서 24 시간 동안 2 차 하소하였다. 2 차 하소된 분말 은 48 시간 동안 볼밀하여 분쇄하고 건조시켰다.

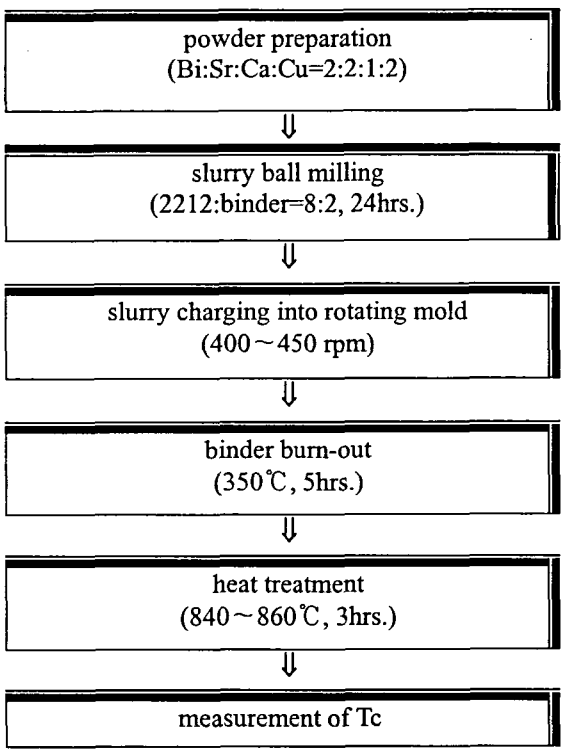

그림 1. 시편 제조를 위한 공정도.
Fig. 1. Flow chart of specimen fabrication.

건조된 분말은 원심성형을 하기 위하여 바인더 (B73305, FERRO)와 6:4, 7:3, 8:2 의 비로 슬러리를 제조, 24 시간 볼밀하였다. 슬러리는 400 rpm 이상으로 회전하는 몰드에 장입되어 튜브형태를 이루고, 바인더 burn-out 과정을 거쳐 840~860℃에서 열처리하였다. 그림 1 은 시편제조를 위한 공정도이다.

시편의 열처리 방식은 입자의 배향성과 밀도를 높이기 위하여 원심력을 가한 부분 용융방식을 택하였다. 시편의 결정구조와 상분석은 XRD, SEM으로 분석하였으며, EDS를 통한 정성분석을 하였다. 초전도상태의 전기적 특성으로 임계온도(T_c)를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

시편의 열처리온도는 그림 2의 열중량분석 (TGA-DTA) 결과를 토대로 결정하였다. 200 ℃ 부근에서 시작되는 발열피크와 중량감소는 바인더 burn-out을 나타내며 본 실험에서는 중량감소가 적게 나타나는 350℃로 중간 열처리

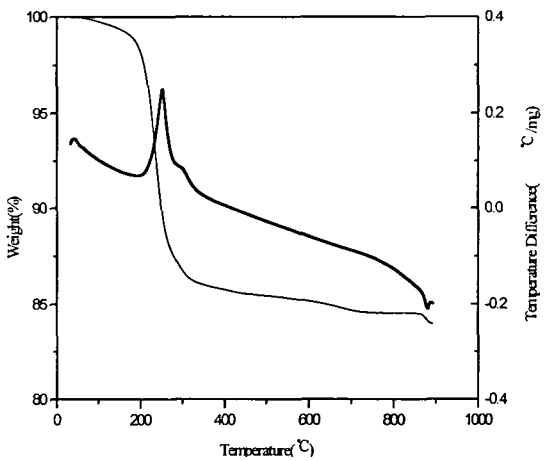

그림 2. Bi-2212 슬러리의 열중량 분석 곡선.
Fig. 2. TGA-DTA curve of Bi-2212 slurry.

온도를 결정하였다. 또한 865℃ 부근의 흡열피크는 분말의 용융이 일어나기 시작하는 온도로 본 실험공정에서는 열처리 온도를 대략 840℃

이상으로 결정, 원심력과 함께 충분한 부분용융 효과를 얻고자 하였다.

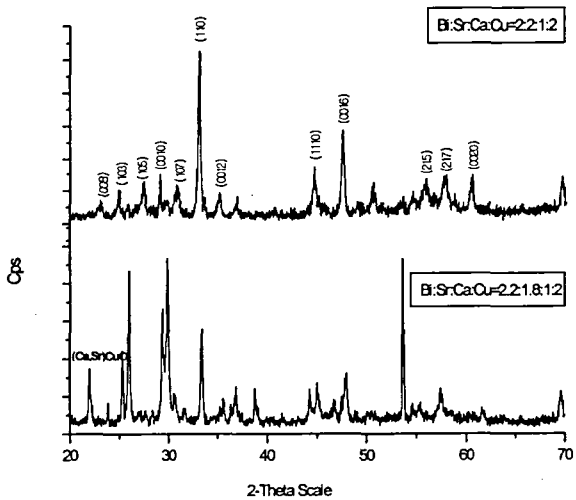

그림 3. Bi-2:2:1:2 와 2.2:1.8:1:2 조성의 XRD 결과.
Fig. 3. XRD patterns of Bi-2:2:1:2 and 2.2:1.8:1:2 compositions.

(a) (b)

그림 4. 2212 조성 시편의 파단면 사진, 원심력에 (a) 평행면 (b) 수직면.
Fig. 4. Cross section SEM images of 2212 composition, centrifugal force with (a) parallel (b) perpendicular.

그림 3은 원심성형과 부분용융을 거쳐 제조된 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2 조성과 Bi 과다 조성 시편의 XRD 결과이다. 2212 조성과 2.2:1.8:1:2 조성 대부분의 피크가 Bi-2212 상을 나타내고 있으며 2.2:1.8:1:2 조성에서는 부분적인 2201, CaO 등의 이차상들이 검출되고 있다.

그림 4는 860℃, 450rpm에서 원심성형된 2:2:1:2 조성의 파단면 SEM 분석사진이다. 시편은 부분적으로 C-축 배향의 판상형 미세조직이 원심방향과 평행하게 성장하였으나, 비교적 큰 기공과 입자들의 배향성이 좋지 않았다. 이는 바인더의 burn-out 과정에서 생긴 기공이 원심력에 의해 충분히 용융되어 충진되지 않았기 때문이다.

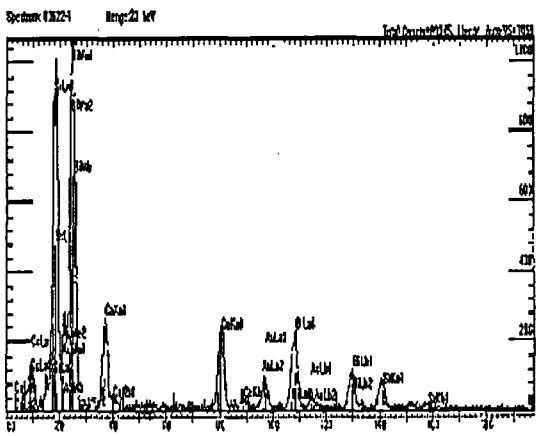

그림 5. 860℃, 450rpm에서 제조된 2212 시편의 EDS 측정결과.
fig. 5. EDS analysis of the 2212 specimen fabricated at 860℃, 450rpm.

그림 5는 C-축 배향의 판상구조가 발달된 부분의 EDS 분석결과로 Bi의 휘발은 나타나지 않았으며 2212 조성이 균일하게 분포함을 알 수 있다.

그림 6은 860℃, 450rpm에서 제조된 2:2:1:2 조성 시편의 온도에 따른 초전도 특성을 나타낸 그래프이다. 시편의 임계온도(T_c)는 대략 64 K로 나타났다. 이는 초전도상과 함께 많은 이차상들이 잔류 불순물로 존재한다고 볼 수 있다.

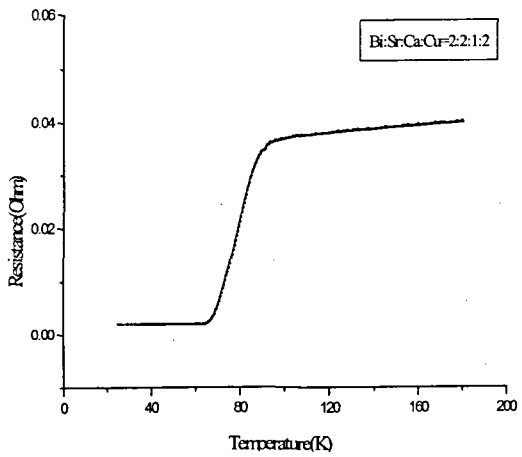

그림 6. Bi-2212 시편의 온도에 따른 초전도 특성.

Fig. 6. Resistance with the variation of temperature in Bi-2212 specimen.

본 실험에서 얻고자 했던 튜브 시편은 유기 용매의 건조와 결합제의 burn-out 과정에서 성형체에 생긴 균열과, 부분용융 과정에서의 부피감소에 따른 수축으로 튜브형태의 유지가 어려웠다. 이는 건조속도와 전체적인 부피감소비가 과도했기 때문이다. 완벽한 튜브 제조를 위한 원심성형법의 주된 공정변수로는 적절한 바인더의 선택, 분말과 바인더 비율, 분말조성, 몰드의 회전속도, 열처리 온도 등 다양하며 이에 관한 연구가 현재 체계적으로 진행되고 있다.

4. 결 론

높은 임계전류밀도(Jc)의 Bi-2212 벌크 시편을 얻기 위해 원심성형법(centrifugal forming process)을 이용하여 2212 와 2.2:1.8:1:2 조성을 제조하였다. 본 연구로 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1). 열중량분석 결과에 따라 바인더 burn-out 온도는 350℃, 부분 용융온도는 840~860℃였다.

(2). XRD 분석결과 2:2:1:2 조성의 대부분 피크는 2212 상을 나타냈으며, 2.2:1.8:1:2 조성의 시편에서는 부분적인 2201, CaO 등의 이차상들이 검출되었다.

(3). 860℃, 450rpm 에서 제조된 2:2:1:2 조성의 파단면 SEM 사진분석 결과 C-축 배향된 판상형 미세조직이 부분적으로 관찰되고 있으나, 많은 기공과 배향성의 파괴가 나타났다.

(4). 판성구조가 발달된 부분의 EDS 정성분석 결과 Bi 의 휘발은 나타나지 않았으며, 2212 조성으로 확인되었다.

(5). 860℃, 450rpm 에서 제조된 2:2:1:2 조성 시편의 임계온도(T_c)는 64 K 로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 1999 년도 특정연구개발사업 연구과제(과제번호: 98-NP-01-02-A-06)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

[1] A.K. Ghosh, A.N. Basu, "The Influence of Synthesis Conditions on Bi2Sr2CaCu2O8 Superconductors", Supercond. Sci. Technol. No. 11, pp852-857, 1998

[2] Xuefeng Sun, Wenbin Wu, Liangbin Wang, Guien Zhou, Xiao-Guang Li, Yuheng Zhang, "Superconductivity and structure of Bi2Sr2CaCu2Oy Single crystals with various oxygen content", Physica C, 282-287, pp839-840.1997

[3] T. G. Holesinger, D.J. Miller, L.s. Chumbley, "Melt Processing of The Bi2Sr2CaCu2Oy Superconductor in Oxygen and Argon Atmospheres" IEEE Transaction on App;ied Superconductivity, Vol. 3, No. 1, pp1178-1181, 1993

[4] E. M. Leung, A. Podriguez, G. W. Albert, B. Burley, M. Dew, P. Gurrola, D. Madura, "High Temperature Superconducting Fault Current Limiter Development", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 7, No. 2, pp985-988, 1997

[5] C. Meggs, G. Dolman, T.C. Shield, J.S. abell, T.W. Button, "HTS Thick Film Components for Fault Current Limiter Applications", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 9, No. 2, pp676-679, 1999

[6] S. Odaka, S. B. Kim and A. Ishiyama, "Development of kA-class Gas-Cooled HTS Current Lead for Superconducting Fault Current Limiter", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 9, No. 2, 1999

[7] S. Zannella, L. Jansk, P. Donadio, "Inductive High-Tc Superconducting Fault Current Limiter Based on Bi-2212 Tube", Cryogenics, Vol. 37, No. 10, pp667-670, 1997

[8] Vladimir Plechac 다, Jiri Hejtmanek, Vladimir Sima, "The Use of the Bi-2223 Superconducting Tubes", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 7, No. 2, pp703-706. 1997

[9] A. K. M. Alamgir, H. Yamada, N. Harada, K. Osaki and N. Tada, "Effects of on the Microstructure and Superconductivity of Bulk BSCCO 2212", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 9, No. 2, 1999

[10] Y. Yamada, K. Itoh, K. Wada and K. Tachikawa, "Structures and Superconducting Properties of Bi-2212 Oxide Cylinders Prepared by the Dip-Coating and Subsequent Diffusion Reaction", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 9, No. 2, 1999

[11] J. Bock, S. Gauss, A. Hobl, D. Krischel, M. Schillo, P. Schafer, "HTc Current Leads in Commercial Magnet Systems Applying Bi 2212 MCP BSCCO Materials", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 9, No. 2, pp495-498, 1999