

부분용융법을 이용한 BSCCO 초전도 튜브 특성

박용민, 장건익
충북대학교 공과대학 재료공학과

Characteristics of BSCCO Superconductor Tube Using Partial Melting Process

Yong-Min Park*, Gun-Eik Jang**
Department of Materials Engineering Chungbuk National University

E-mail: *chomo@kec.co.kr
**gejang@trut.chungbuk.ac.kr

Abstract - Bi-2212 HTS tube was fabricated by centrifugal forming process(CFP). As a variation of melt casting process(MCP) or centrifugal casting technique, the centrifugal forming process is a flexible method for manufacturing Bi-2212 bulk tubes and has been optimized to achieve smooth surface and uniform thickness. At this process, the slurry was prepared in the mixing ratio of 10:1 between Bi-2212 powder and binder and initially charged into the rotating mold under the speed of 300~450 rpm. Heat-treatment was performed at the temperature ranges of 860~890°C in air for partial melting. The HTS tube fabricated by centrifugal forming process at 890°C under the rotating speed of 450 rpm was highly densified and the plate-like grains with more than 20 μ m were well oriented along the rotating axis. The measured T_c and J_c at 10K were around 85K and 3,000A/cm² respectively.

1. 서 론

고온초전도 장치 중 경제성과 실용화 가능성에 있어서 한류기는 많은 관심이 집중되고 있다. 고온초전도 한류기는 전력계통에서 발생할 수 있는 막대한 사고전류를 막아줌으로써 발전단을 보호할 수 있으며, 기타 전력기기의 보호에 뛰어난 효과와 경제적 장점을 갖고 있어 연구가치가 높다^[1,2]. 현재 연구되고 있는 자기차폐형 고온초전도 한류기는 초전도 튜브를 사용하여 그 효과가 크게 증대될 수 있기 때문에 재료분야에서 고온초전도

선재의 연구가 함께 이루어지고 있다^[3].

D. Buhl등은 doctot blade tape-casting 방법으로 Bi-2212 thick film(130 μ m)을 제조, 880~890°C에서 부분 용융하였다. 77K에서 J_c를 측정한 결과, 880°C에서는 5100A/cm², 885°C에서는 2900A/cm², 890°C에서는 1800A/cm²값을 얻었다고 보고하였다^[4,5].

Peter F. Herrmann등은 MCP를 응용한 centrifugal casting법으로 hot melt를 회전하는 몰드에 주입하여 Bi bulk 튜브를 제조하였다. DC와 AC의 current carrying capabilities를 측정한 결과, 7.5KA와 8.3KA으로 각각 나타났다고 하였다^[6].

본 연구에서는 고온초전도 튜브를 얻기 위해 CFP(Centrifugal Forming Process)로 슬러리를 성형, 부분 용융하여 제조하였다. 이후 CFP와 다양한 공정조건에 의해 제조된 튜브의 결정구조와 미세구조가 초전도 특성에 미치는 영향을 체계적으로 분석 고찰하고자 하였다.

2. 실험

순도 99.9% 이상의 출발원료 Bi₂O₃, SrCO₃, CaO, CuO 분말을 조성식 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2로 칭량하였다. 분산매로 에탄올을 분산매로 Al₂O₃분을 넣고 24시간 동안 습식 불밀하였다. 에탄올 건조 후, 760°C에서 24시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 알루미늄 유발에서 분쇄 후, 800°C에서 24시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소된 분말은 48시간 동안 불밀하여 분쇄하고 건조시켰다. 건조된 분말은 원심성형이 용이하도록 바인더(B73305, FERRO)와 10:1의 비로 슬러리를 제조, 24시간 불밀하였다. 슬러리는 400 rpm 이상으로 회전하는 몰드에 장입되어 튜브형태를 이루었고, 바인더 burn-out 과정을 거쳐 Bi-2212의 용융점에 가까운 860~890°C 범위의 온도까지 가열하여 3시간 유지한

후, 840°C에서 3시간 유지 annealing 하였다. 그림 1은 시편제조를 위한 공정도이다.

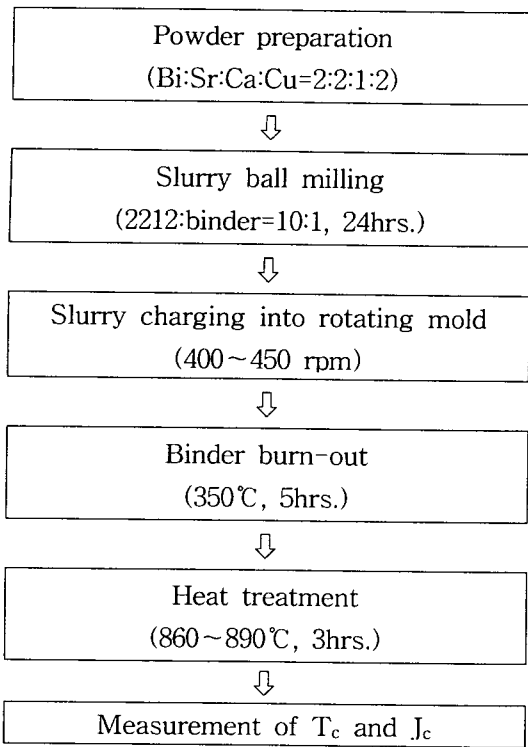


Fig.1. Flow chart of specimen fabrication

시편의 열처리 방식은 입자의 배향성과 밀도를 높이기 위하여 원심력을 가한 부분 용융방식을 택하였다. 시편의 결정구조와 상분석은 XRD, SEM으로 분석하였으며 전기적 특성으로 T_c 를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

시편의 열처리 온도는 그림 2의 열중량분석(TGA-DTA) 결과를 토대로 결정하였다. 200°C 부근에서 시작되는 발열피크와 심한 중량감소는 결합체의 burn-out을 의미하며 본 실험에서는 중량감소가 적게 나타나는 350°C로 중간 열처리 온도를 결정하였다. 또한 865°C 부근의 흡열피크는 시편의 용융이 일어나기 시작하는 온도로 원심성형공정(CFP)의 열처리의 최고온도는 860°C이상으로 회전체에 의한 원심력과 상호작용으로 충분한 부분용융 효과가 나타났다.

그림 3은 다른 열처리 공정온도를 갖는 CFP 튜브시편 몰드접촉면의 XRD 분석 결과이다. 860~890°C에서 부분용융된 시편은 고르게 Bi-2212 상을 나타내고 있었으나 부분용융의 온도가 낮을수록 Bi-2201, CuO 등의 이차상들이 검출되었으며, 이차상피크의 강도 또한 높아졌다. 그중 890°C에서 부분용융된 시편은 이차상의 검출이 거의 없었고 높은 강도의 Bi-2212 상을 보이고 있어 원심성형공정(CFP)에 의한 Bi-2212 고온초전도체 제조가 효과적인 방법임을 확인하였다.

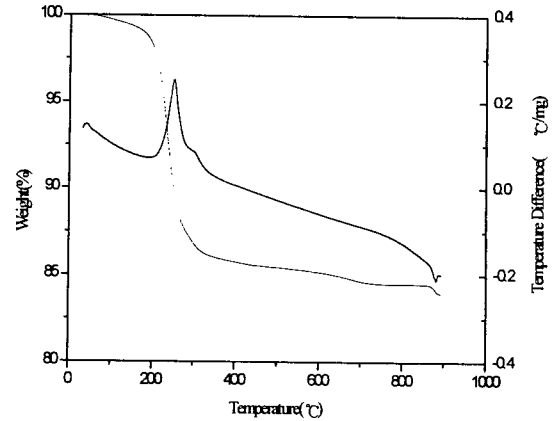


Fig.2. TGA-DTA analysis for the prepared Bi-2212 slurry

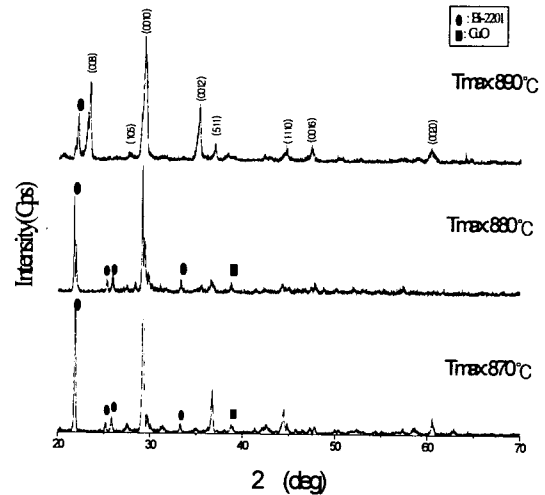


Fig. 3. X-ray diffraction patterns taken from the surface of tube with different processing temperatures.

그림 4는 부분용융 온도에 따른 원심성형공정(CFP) 제조시편들의 파단면을 찍은 SEM 사진들이다. 모든 시편에서 몰드의 회전 방향을 따르는 입자들의 a-b면 방향 성장이 확인되었다. 이러한 c축 배향을 갖는 판상구조의 texture는 튜브시편의 안쪽 면에서 Ag foil 접촉면으로 갈수록 발달하였다. 이렇게 부분용융과 원심력의 상호작용으로 발달된 판상구조의 texture는 Bi계 고온초전도체의 취약성을 보상하여 기계적 강도와 구조적 안정성을 갖게 되었다.

시편들의 판상형 미세 조직은 원심력 방향과 평행하게 성장하였으나 열처리 온도가 낮아질수록 비교적 큰 기공의 존재와 배향에 어긋난 입자들이 관찰되었다. 이는 결합체의 burn-out 과정에서 생긴 기공들이 부분용융 과정에서 원심력에 의해 충분히 치밀화가 되지 않았기 때문인 것으로 사려된다.

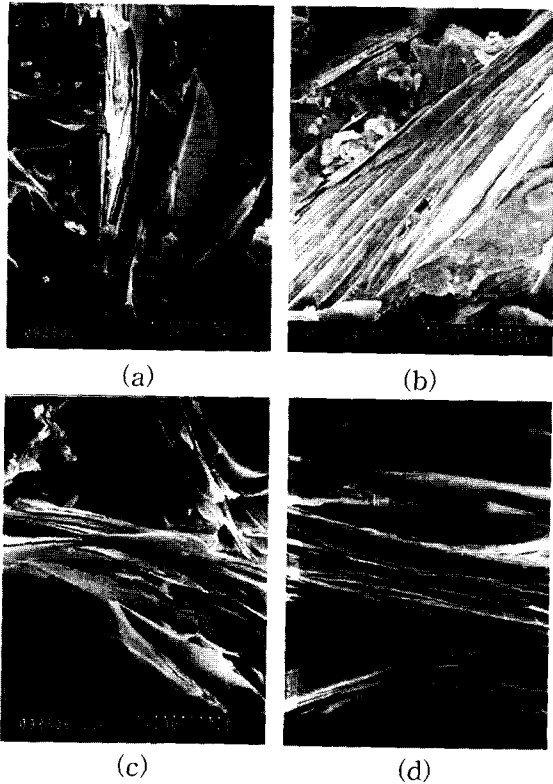


Fig. 4. SEM micrographs of a fractured tube surface a) T_{max} : 860°C, b) T_{max} : 870°C c) T_{max} : 880°C, d) T_{max} : 890°C

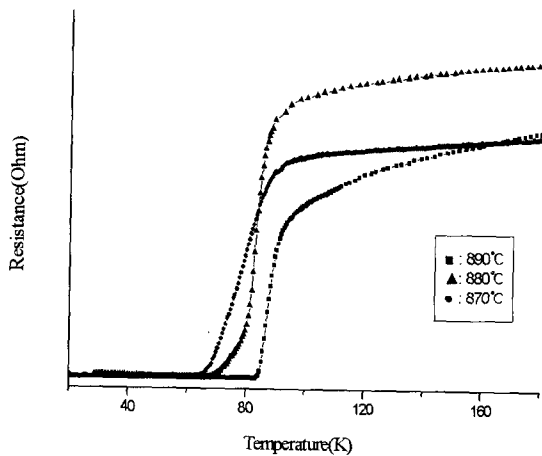


Fig. 5. Temperature-resistivity characteristics curve.

그림 5는 각기 다른 부분용융 온도에 의해 제조된 시편들의 온도에 따른 전기저항의 변화이다. 모든 시편들은 부분용융 온도에 관계없이 85K 이상에서 전기저항이 감소되는 현상을 보여주고 있다. 890°C에서 부분용융된 시편은 90K 이상에서 전기저항의 감소 경향을 보이는데 이는 부분적인 Bi-2223 고온초전도상이 존재하는 것으로 보인다. 880°C에서 부분용융된 시편은 80K 부근에서 급격히 전기저항이 감소하는 것으

로 보아 Bi-2212등의 이차상이 상당량 공존하는 것으로 판단되며 전기저항은 72K에서 0으로 나타났다. 870°C에서 부분용융된 시편은 85K에서 전기저항이 감소되는 것으로 보아 Bi-2212 상의 존재를 확인할 수 있었으나 전이폭은 비교적 크게 나타났다. 이는 아직 Bi-2212 상이 충분히 생성되지 않은 결과로 사려된다.

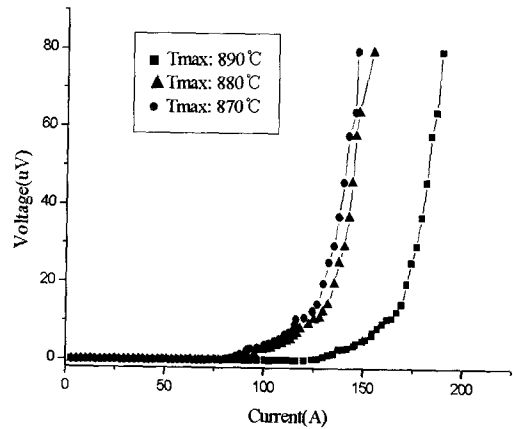


Fig. 6. Current vs. Voltage characteristics measured at 10K($B=0$ Tesla).

그림 6은 10K($B=0$ Tesla)에서 측정된 원심성형공정 제조시편들의 전류(Current)-전압(Voltage) 특성곡선이다. 870°C, 880°C에서 부분용융된 시편의 경우 임계전류는 79A, 85A로 다소 낮게 나타났고, 890°C에서 부분용융된 시편은 120A로 비교적 높은 값을 나타냈다.

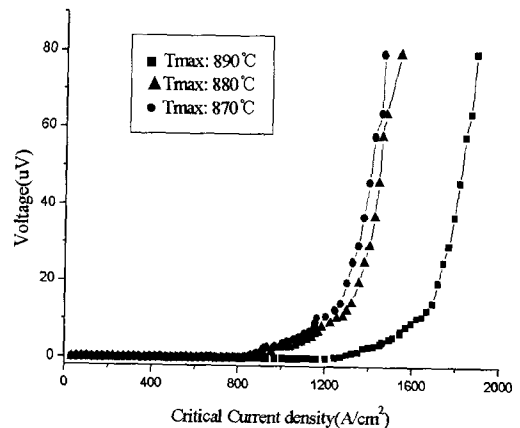


Fig. 7. Critical current density vs. Voltage characteristics measured at 10K($B=0$ Tesla)

그림 7은 부분용융 온도에 따른 원심성형 제조 시편들의 임계전류밀도(J_c) 특성곡선을 보여준다. 측정에 사용된 시편들의 크기는 0.5mm × 0.2mm의 절단시편이다. 870°C, 880°C에서 부

부분용융된 시편의 임계전류밀도는 $786\text{A}/\text{cm}^2$, $846\text{A}/\text{cm}^2$ 이었다. SEM 분석에서 배향성이 비교적 잘 형성되었음에도 불구하고 낮은 임계전류 밀도를 갖는 이유는 시편내 형성된 기공과 이차상이 입계에서 초전도상들의 연결성을 떨어뜨려 결국 초전도 물성에 상당부분 영향을 미친 것으로 판단된다. 890°C 에서 부분용융된 시편의 임계전류 밀도는 $1200\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 이는 고상법으로 제조되어 보고된 bulk 시편들의 임계전류밀도 값보다 상당히 높은 편이었다.

4. 결 론

부분용융을 포함한 원심성형공정을 이용하여 한류기용 Bi-2212 고온초전도 튜브를 제조하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1) 열중량분석 결과에 따라 바인더 burn-out 온도는 350°C , 부분 용융온도는 $860\sim 890^\circ\text{C}$ 로 채택하였다. 860°C 이상에서 열처리된 시편들은 원심력에 의한 상호작용으로 충분한 부분용융 효과를 얻었다.

2) XRD 분석결과 860°C 이상의 열처리 과정을 거친 시편들은 모두 Bi-2212 상을 형성하였으며, $860^\circ\text{C}\sim 890^\circ\text{C}$ 까지 열처리 온도가 증가함에 따라 Bi-2201, CuO 등 이차상의 피크강도가 감소함을 보였다.

3) SEM 분석을 통해 원심성형공정에 의해 제조된 시편들은 대체로 원심력의 방향을 따라 판상구조의 배향을 갖고 있음을 확인하였고, 부분 용융온도가 높을수록 큰 기공이 적고 배향성이 우수한 것으로 나타났다.

4) 870°C 에서 부분용융된 시편은 T_c 64K, I_c 79A, J_c $786\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전기적 특성을 보였으며 880°C 에서 부분용융된 시편은 T_c 72K, I_c 85A, J_c $846\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전기적 특성을 얻었다. 높은 밀도와 배향성을 보였지만 부분적인 Bi-2201, CuO 등 이차상과 기공의 존재로 낮은 전기적 특성을 보였다.

5) 890°C 에서 부분용융된 시편은 T_c 85K, I_c 120 A, J_c $1200\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전기적 특성을 보였다.

[참 고 문 헌]

[1] 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.

[2] 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.

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

[4] D. Bukl, T. Lang, L. J. Gauckler, "Critical current density of Bi-2212 thick film prossed by partial melting", Supercond. Sci. Technol., 10, pp32-40, 1997.

[5] D. Bukl, T. Lang, L. J. Gauckler, "Phase composition and grain alignment in partial melting prosses Bi-2212 thick films", Applied Superconductivity Vol. 4, No. 7/8, pp293-317, 1996.

[6] Steffen Elschner, Joachim Bock, G. Brommer, Peter F. Herrmann, "High Current in MCP BSCCO 2212 Bulk Material", IEEE. Transactions on magnetics., vol. 32, No. 4, 1996.