

## 원심성형법을 이용한 BSCCO계 고온초전도튜브 제조 및 특성 분석

### Fabrication and Characterization of BSCCO System High-Temperature Superconductor Tube Using Centrifugal Forming Process

박용민, 장건익  
(Yong-Min Park, Gun-Eik Jang)

#### Abstract

High-temperature superconductor of Bi-2212 system was fabricated by CFP(Centrifugal Forming Process). To make a uniform specimen slurry was prepared in the ratio of 7:3(powder:binder) and ball milled for 24 hours. Milled slurry was charged into a rotating mold with 450 rpm and dried at room temperature. Then the specimen was performed binder burn-out at 350°C and heated for partial melting to 860°C. XRD analysis of most specimens were shown 2212 phase and observed a local plate shaped microstructure with a well aligned c-axis direction from SEM images. Measured  $T_c$ (Critical temperature) was about 64 K.

**Key Words(중요용어) :** Bi-2212 Bulk, High- $T_c$  superconductor, CFP(centrifugal forming process), Fault current limiter, Current leads

#### 1. 서론

전류도입선과 한류기는 고온초전도 장치 중 경제성과 실용화에 있어서 많은 관심이 집중되고 있으며, 더불어 초전도 선재에 관한 연구도 불가분 하게 되었다. 그중 고온초전도 한류기는 전력계통에서 발생할 수 있는 막대한 사고전류를 막아줌으로써 발전단을 보호할 수 있으며, 변압기의 보호 및 용량증대 효과와 기타 전력기기의 보호에 뛰어나 연구가치가 높다.<sup>1,2)</sup> 현재 연구되고 있는 전류도입선과 고온초전도 한류기는 초전도 튜브를 사용하여 그 효과가 크게 증대될 수 있기 때문에 재료분야에서 고온초전도 선재의 연구가 함께 이루어지고 있다.<sup>3)</sup> 고

온초전도체가 전력분야에 응용되기 위해서는 낮은  $J_c$  문제를 해결해야 하므로 C-축 입자배열을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 BSCCO계의 연구가 주로 진행되고 있다.<sup>4-6)</sup> 이에 Vladimir Plechacek 등은 CIP(Cold Isostatic Press)로 내경 6.4 mm 두께 1.6 mm 길이 29.4 mm의 Bi-2223 튜브를 제조하여 77 K에서 1200 A/cm<sup>2</sup>의  $J_c$ 를 얻었다. 그리고 시편의 두께가 얇을수록 높은 배향성의 미세구조와  $J_c$ 를 나타낸다고 보고하였다.<sup>7)</sup> J. Bock 등은 BSCCO계 고온초전도 튜브를 MCP(Melt Casting Process)법으로 제조하여 시편의 크기에 따라 600~4000 A/cm<sup>2</sup>의  $J_c$ 를 얻었다.<sup>8)</sup> 이는 소결방법으로 얻어진 시편보다 높은  $J_c$ 를 나타내었다.

본 연구에서는 높은 임계전류 밀도를 갖는 고온초전도체를 얻기 위해 CFP(Centrifugal Forming Process)로 시편을 성형, 부분용융하여 제조하였다. 이후 XRD와 SEM을 통하여 결정구조와 미세구조,

\* 충북대학교 재료공학과  
(충북 청주시 사직1동 충북대학교,  
Fax: 0431-274-8925  
E-mail: gejang@trut.chungbuk.ac.kr)  
2000년 5월 15일 접수, 2000년 8월 28일 심사완료

상분석을 하였으며,  $T_c$ 를 측정하여 초전도 상태에서의 전기적 특성을 분석 비교하였다.

## 2. 실험

순도 99.9% 이상의 출발원료  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$  분말을 조성식  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}= 2:2:1:2$ 와  $2.2:1.8:1:2$  Bi-과다조성으로 칭량하였다. 에탄올을 분산매로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 볼을 넣고 24시간 동안 습식 볼밀하였다. 에탄올 건조 후,  $760^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말을 알루미늄 유발에서 분쇄 후  $800^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소된 분말은 48시간 동안 볼밀하여 분쇄하고 건조시켰다. 건조된 분말은 원심성형이 용이하도록 바인더 (B73305, FERRO)와 7:3의 비로 슬러리를 제조, 24시간 볼밀하였다. 슬러리는 400 rpm 이상으로 회전하는 몰드에 장입되어 튜브형태를 이루었고, 바인더 burn-out 과정을 거쳐  $860^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였다. 그림 1은 시편 제조를 위한 공정도이다.

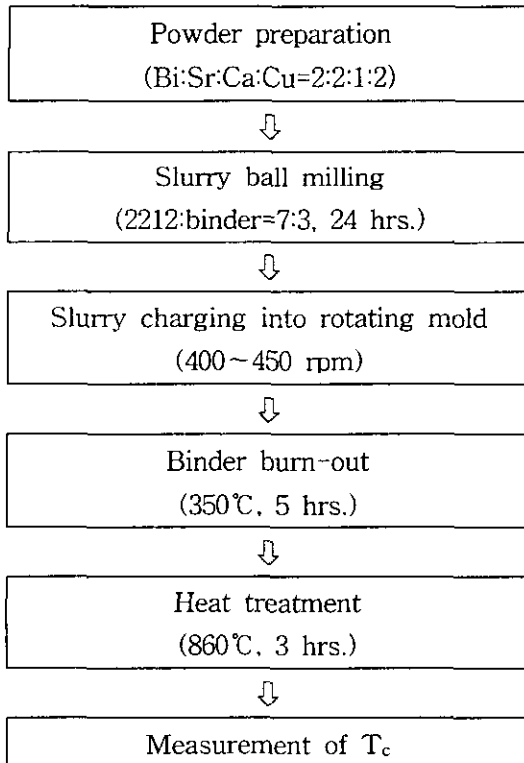


그림 1. 시편 제조를 위한 공정도  
Fig. 1. Flow chart of specimen fabrication

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

## 3. 결과 및 고찰

시편의 열처리온도는 그림 2의 열중량분석 (TGA-DTA) 결과를 토대로 결정하였다.  $200^\circ\text{C}$  부근에서 시작되는 발열피크와 중량감소는 바인더 burn-out을 의미하며 본 실험에서는 중량감소가 적게 나타나는  $350^\circ\text{C}$ 로 중간 열처리 온도를 결정하였다. 또한  $865^\circ\text{C}$  부근의 흡열피크는 분말의 용융이 일어나기 시작하는 온도로 본 실험에서는 열처리 온도를  $860^\circ\text{C}$ 로 결정, 원심력과 함께 충분한 부분용융 효과가 나타났다.

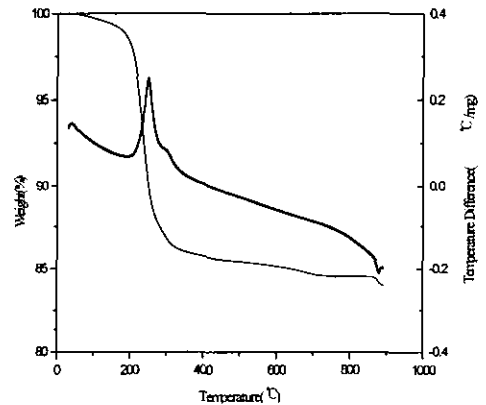


그림 2. Bi-2212 슬러리의 열중량 분석 곡선  
Fig. 2. TGA-DTA curve of Bi-2212 slurry

그림 3은  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:1:2$  조성과 Bi 과다 조성의 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,  $\text{CaO}$ ,  $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}$  등의 이차상들이 검출되고 있다.

그림 4는  $860^\circ\text{C}$ , 450 rpm에서 원심 성형한 2212 조성의 파단면 SEM 분석사진이다. 2212 조성의 시편은 부분적으로 판상형 미세조직이 원심방향과 평행하게 성장하였으나, 비교적 큰 기공의 존재와 입자들의 배향성이 균일하지 않았다. 이는 바인더의

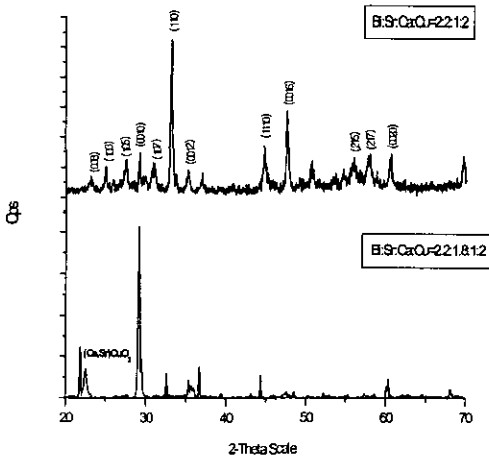


그림 3. Bi-2:2:1:2와 2:2:1.8:1:2 조성의 XRD 결과  
 Fig. 3. XRD patterns of Bi-2:2:1:2 and 2:2:1.8:1:2 compositions



(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

burn-out 과정에서 생긴 기공이 원심력에 의해 충분히 용융되어 충전되지 않았기 때문이다.

그림 5는 판상구조가 발달된 부분의 EDS 분석결과로 우려하던 Bi의 과도한 휘발은 나타나지 않았으며, 중량비에 따른 2212 조성이 균일하게 분포함

을 알 수 있다.

그림 6은 온도에 따른 2212 조성 시편의 초전도 특성을 나타낸 그래프이다. 시편의  $T_c$ (critical temperature)는 대략 64 K로 나타났다. 이는 초전도상과 함께 많은 이차상과 잔류 불순물의 존재로 볼 수 있다.

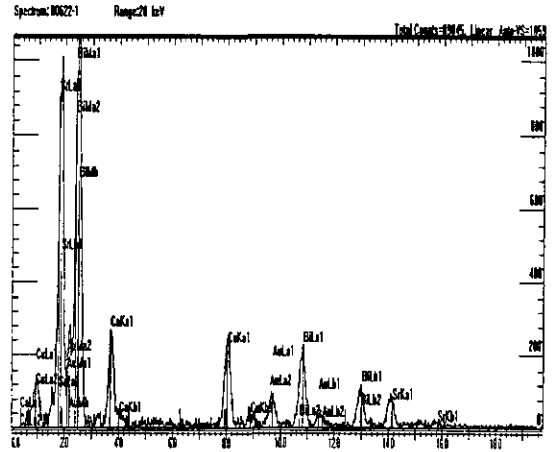


그림 5. 860°C, 450 rpm에서 제조된 2212 시편의 EDS 측정결과.

Fig. 5. EDS analysis of the 2212 specimen fabricated at 860°C, 450 rpm.

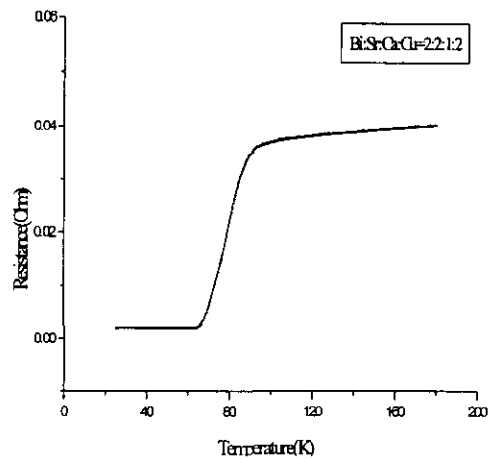


그림 6. Bi-2212 시편의 온도에 따른 초전도 특성  
 Fig. 6. Resistance with the variation of temperature in Bi-2212 specimen

본 실험에서 얻고자 했던 튜브시편은 유기용매의 건조와 결합제의 burn-out 과정에서 생긴 균열과, 부분용융 과정에서의 부피감소에 따른 수축으로 튜브형태의 유지가 어려웠다. 이는 건조속도와 전체적인 부피감소비가 과도했기 때문이다. 완벽한 튜브 제조를 위한 원심성형법의 주된 공정변수로는 적절한 결합제의 선택, 분말과 결합제의 혼합비율, 분말 조성, 몰드의 회전속도, 열처리 온도 등 다양하며 이에 관한 연구가 현재 체계적으로 진행되고 있다.

#### 4. 결론

높은 임계전류밀도( $J_c$ )의 Bi-2212 벌크 시편을 얻기 위해 원심성형법(centrifugal forming process)을 이용하여 2212와 Bi 과다 조성의 시편을 제조하였다. 본 연구로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1). 열중량분석 결과에 따라 바인더 burn-out 온도는 350℃, 부분 용융온도는 860℃로 채택하였다.
- (2). XRD 분석결과 2212 조성의 대부분 피크는 2212상을 나타냈으며, Bi 과다조성의 시편에서는 부분적인 2201, CaO, (Ca,Sr)CuO 등의 이차상들이 검출되었다.
- (3). 860℃, 450 rpm에서 제조된 2212 조성의 파단면 SEM 사진분석 결과 C축 배향된 판상형 미세조직이 부분적으로 관찰되고 있으나, 많은 기공과 배향성의 파괴가 나타났다.
- (4). 판상구조가 발달된 부분의 EDS 정성분석결과 Bi의 과다한 휘발은 나타나지 않았으며, 2212 조성으로 확인되었다.
- (5). 2212 조성 시편의  $T_c$ 는 64 K로 측정되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년도 특정연구개발사업 연구과제(과제번호:98-NP-01-02-A-06)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [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]. A.K. Ghosh, A.N. Basu, "The Influence of Synthesis Conditions on  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  Superconductors", Supercond. Sci. Technol. No. 11, pp852-857, 1998
- [5]. Xuefeng Sun, Wenbin Wu, Liangbin Wang, Guien Zhou, Xiao-Guang Li, Yuheng Zhang, "Superconductivity and structure of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  Single crystals with various oxygen content", Physica C, 282-287, pp839-840.1997
- [6]. T.G. Holesinger, D.J. Miller, L.s. Chumbley, "Melt Processing of The  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  Superconductor in Oxygen and Argon Atmospheres" IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 3, No. 1, pp1178-1181, 1993
- [7]. Vladimir Plechacek, Jiri Hejtmanek, Vladimir Sima, "The Use of the Bi-2223 Superconducting Tubes", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 7, No. 2, pp703-706. 1997
- [8]. J. Bock, S. Gauss, A. Hobl, D. Krischel, M. Schillo, P. Schafer, "HTc Current Leads in Commercial Magnet Systems Applying Bi 2212 MCP BSCCO Material", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 9, No. 2, pp495-498, 1999