

Effects of Heat-treatment Temperature on the Critical Current of BSCCO 2212 Tube Prepared by CMP Method

Jung-Suk Choi^{*,a}, Sung Young Oh^a, Byung-Hyuk Jun^a, Hyoung-Seop Kim^b,
He Lim Kim^c, Ok-Bae Hyun^c, Chan-Joong Kim^a

^a Nuclear nanomaterials development laboratory, Korea Atomic Energy Research and Institute, Daejeon, Korea

^b Department of Metallurgical Engineering Chungnam National University, Daejeon, Korea

^c Advanced Technology Center, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon, Korea

CMP 방법으로 제조한 BSCCO 2212 튜브의 임계전류특성에 미치는 열처리 온도의 영향

최정숙^{*,a}, 오성룡^a, 전병혁^a, 김형섭^b, 김혜림^c, 현옥배^c, 김찬중^a

Abstract

Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (BSCCO 2212) tubes were fabricated by centrifugal melting process (CMP). BSCCO 2212 powder was melted in a Pt crucible and solidified in a rotating steel mold. The BSCCO 2212 tube samples separated from steel mold were heat-treated at 800°C and 810°C in oxygen flow. The critical current (I_c) of the samples was measured by transport measurement at 77K, and the microstructure was investigated by scanning electron microscope. The J_c at 77K of the tubes heated treated at 800°C and 810°C were 197 and 240 A/cm², respectively. It was observed that the plate like grains in BSCCO 2212 tube was more developed in the sample heat treated at 810°C than 800°C heated tube. It is found that the critical current (I_c) of the BSCCO 2212 sample was dependent on the heating schedule regarding the growth of the BSCCO 2212 grains.

Keywords : BSCCO 2212 tube, centrifugal melting process

I. 서론

고온초전도체는 발전 이래 전기 에너지의 발전, 저장 및 수송 등 여러 전력계통분야에 응

용될 것으로 기대되어 많은 연구가 이루어지고 있다.

특히 전력기에 큰 타격을 줄 수 있는 고장 전류 발생시 상전이를 이용하여 전류를 제한하는 초전도 한류기(superconductor fault current limiter, SFCL)로의 응용이 증대되고 있다. 초전도 한류기가 전력분야에 응용되기 위해서는 낮

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275

e-mail : cjsbcsg@nate.com

은 J_c 문제 해결이 우선적이다.

이에 c-축 입자배열을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 Bi-계 초전도체 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-2].

또한 BSCCO 2212는 상대적으로 집합조직의 형성이 용이하고 용융 공정이 가능할 뿐 아니라 2212 상이 형성되는 온도 범위가 넓다는 장점이 있다.

BSCCO 벌크 초전도체 중 용융원심성형법 (centrifugal melting process, CMP)으로 제조되는 BSCCO 2212 tube는 일반적인 소결 방법으로 얻어진 시편보다 높은 J_c 를 나타내고 있으며, 현재까지 벌크를 이용한 공정 중 경제성이 우수하고 특성면에서 재현성이 높게 나타난다고 평가되고 있다 [3].

CMP 법으로 제조된 BSCCO 2212 tube 초전도체는 조직이 치밀하고 집합조직 (grain alignment)이 잘 형성되어 약 3,000A (77K)의 높은 임계전류 값을 가진다 [4].

본 연구에서는 CMP 방법으로 BSCCO 2212 tube를 제조하여 열처리 온도에 따른 BSCCO 2212 tube의 전기적 특성 변화와 미세조직의 관계에 대하여 및 그에 따른 분석에 대해 기술하였다.

II. 실험 방법

초기 분말은 Nexans사에서 제조된 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 분말에 Aldrich사의 SrSO_4 분말을 10wt. % 를 혼합하여 사용하였다.

이는 BSCCO 2212 분말에 SrSO_4 분말을 섞어서 복합체 (composite)로 제작하는 경우 세라믹 재료의 단점인 가공성과 기계적 특성이 개선되고 전기적 특성이 전기적 특성이 향상되어 실제 응용에 유리하다는 연구보고에 따른 것이다 [5].

준비된 분말은 도가니에 넣고 전기로를 이용하여 1200°C 에서 용융시킨다. 1200°C 에서 완전히 용융된 용탕을 2520rpm으로 회전하는 금속 몰드에 주입하였고 원심성형에 사용되는 금속

몰드는 550°C 온도로 2시간 예열 후 사용하였다. 원심력에 의해 성형된 BSCCO tube는 약 48시간 동안 로에서 서냉 후 금속 몰드에서 분리하였다.

몰드에서 튜브를 쉽게 분리하기 위해 이형제로서 BSCCO 2212 powder를 사용하였고 임계전류 측정을 위하여 Ag tape 단자를 튜브 끝단에 부착하였다.

BSCCO tube 제조 공정에 있어 최적화된 용융 온도, 몰드 예열 온도, 회전 속도 등의 조건을 고려하여 30 diameter \times 150 height 크기의 몰드로 튜브를 제조하였다.

제조된 BSCCO 2212 tube는 상형성 열처리 온도에 따른 임계전류의 영향을 알아보기 위해 800°C 와 810°C 의 온도에서 120시간 동안 산소 열처리 하였다 (Fig. 1).

또한 열처리 후 BSCCO tube는 임계전류 (I_c)와 임계전류 밀도 (J_c)를 77K의 액체 질소에서 측정하였다.

임계특성을 평가할 수 있도록 튜브 끝단에 전류단자를 부착하고 길이방향으로의 임계전류 특성의 균일도를 알아보기 위해 24mm 간격으로 5개의 전압단자를 만들어 시편의 각 영역별 전기적 특성을 4단자법 ($1\mu\text{V}/\text{cm}^2$, criterion)으로 측정하였다.

x-ray diffraction (XRD)과 scanning electron microscope (SEM)을 이용하여 BSCCO tube의 온도별 상분석과 미세조직을 비교 분석 하였다.

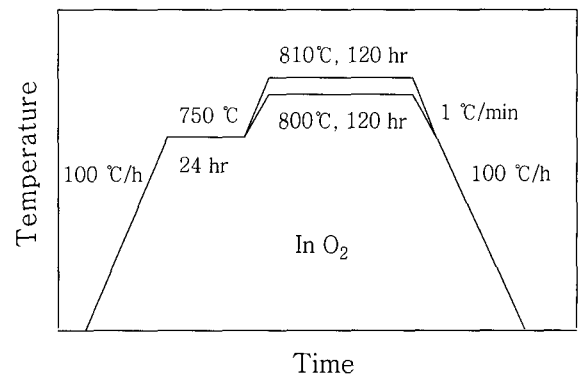


Fig. 1. Heat-treatment schedule of BSCCO 2212 tube.

III. 결과 및 고찰

용융원심성형으로 제조된 BSCCO 2212 튜브의 형상을 Fig. 2에 나타내었다.

초기 실험된 BSCCO tube sample은 튜브 표면에 많은 기공과 미세한 균열들이 발생하였다. 이후 전기로에서 1200°C의 균일한 온도와 충분한 유지시간으로 인해 향상된 용탕의 물성으로 튜브 성형 시 용탕 주입이 용이하고 분리 시에도 균열생성이 적고 표면성 또한 높은 BSCCO 2212 tube를 얻게 되었다.

열처리 전 튜브 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 전 튜브에서 많은 2차 상들이 관찰되었고 또한 BSCCO 2212 상의 peak도 확인할 수 있었다.

이는 일반적으로 BSCCO 용탕이 몰드 내에서 응고될 때에는 응고속도에 따라 다르지만

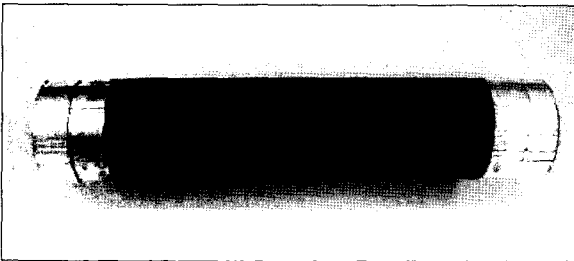


Fig. 2. BSCCO tube fabricated by centrifugal melting process.

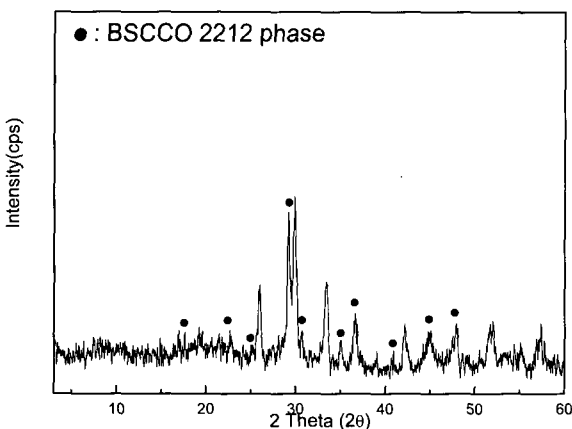


Fig. 3. XRD patterns of BSCCO tube.

Bi-2201 상이나 비정질 상이 생기는데 반해, 본 시편의 경우에는 2차 상들과 함께 약간의 Bi-2212 상이 포함되어 있다. 이는 본 연구시편의 경우 응고속도가 느려서 소량의 Bi-2212상이 생성된 것으로 사료된다.

BSCCO 2212 tube의 미세구조를 알아보려고 용융 원심 성형으로 제조된 튜브를 길이 수직 방향으로 절단하여 그 단면을 SEM을 통해 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a)는 튜브 단면을 x30의 배율로 측정된 사진이고 (b)는 튜브의 중간부를 x2000의 배율로 측정된 사진이다

(a) 튜브의 외부로 갈수록 기공이 줄고 조직이 치밀하며, 내부로 갈수록 기공이 많아지고 불균질한 조직이 관찰되었다. 이는 용융 원심 성형에서 작용하는 원심력이 내부보다는 외부로 갈수록 그 힘이 더 강하게 작용하여 나타나는 현상으로 사료된다.

(b) 튜브의 각 부분에서 바늘모양의 미세조직이 관찰되는 데 이는 BSCCO 2212의 3 차원의 특징적인 판상의 결정립으로 이차원의 image에서 침상의 형태로 보여지는 것이다. 각 온도 별로 열처리 된 튜브의 전기적 특성은 Fig. 5에 나타내었다. 800°C 열처리(a)인 튜브는 I_c tot: 604A, J_c : 197A/cm², 810°C 열처리(b)는 I_c tot: 832A, J_c : 240A/cm²의 J_c 값을 가졌다. (Table 1)

I_c 균일도는 각 구간별 I_c 값의 분포가 12%를 넘지 않는 특성을 가지고 있다. 이는 충분한 용융이 이루어진 용탕의 효과와 빠른 시간 내에 이루어지는 주입, 고속회전으로 인한 높은 원심력 등에 의해 튜브 자체의 영역 별 균일도가 향상된 것으로 판단된다.

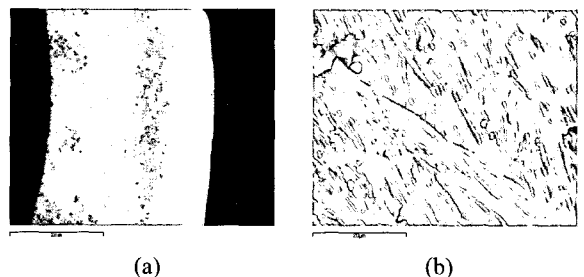
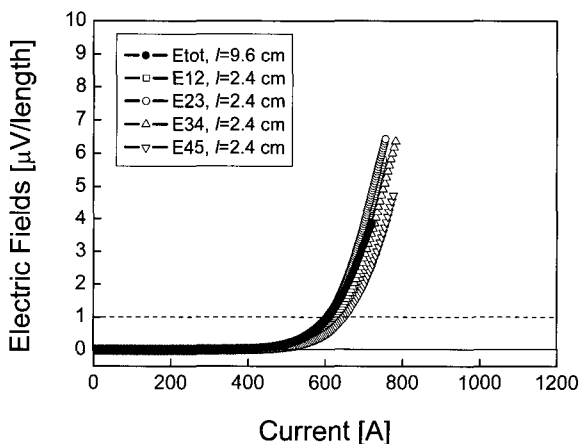


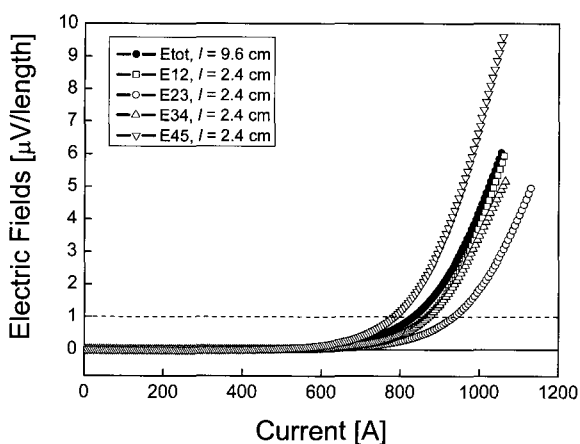
Fig. 4. SEM images of the tube fracture (a) x30, (b) x2000.

Table 1. Critical current of BSCCO 2212 tube.

| | 800°C heated tube | 810°C heated tube |
|-----------------------|---|---|
| Sectional Ic | I _c _12 : 605A @ 77K | I _c _12 : 869A @ 77K |
| | I _c _23 : 605A @ 77K | I _c _23 : 934A @ 77K |
| | I _c _34 : 622A @ 77K | I _c _34 : 870A @ 77K |
| | I _c _45 : 655A @ 77K | I _c _45 : 786A @ 77K |
| Total Ic | Ic-15 : 604A @ 77K, Jc : 197A/cm² | Ic-15 : 832A @ 77K, Jc : 240A/cm² |
| Max. Ic | Ic_45 : 655A @ 77K, Jc : 214A/cm ² | Ic_45 : 934A @ 77K, Jc : 269A/cm ² |
| Max. Ic at 65K | Ic_45 : 1965A @ 65K, Jc : 655A/cm ² | Ic_45 : 2802A @ 65K, Jc : 807A/cm ² |
| Ic Uniformity | 8% | 12% |



(a)



(b)

Fig. 5. V-I curves of the BSCCO 2212 tube (a) 800°C heat treatment, (b) 810°C heat treatment.

810°C에서 열처리 된 튜브의 전기적 특성(J_c: 240A/cm²)은 800°C로 열처리 된 튜브(J_c: 197 A/cm²)보다 더 높은 임계전류 값으로 측정되었다.

BSCCO 2212 tube의 임계전류특성이 열처리 온도에 따라 다른 측정값을 나타낸 바를 알아 보고자 XRD와 SEM을 이용하여 상분석과 미세구조를 측정하였다.

XRD 측정 결과, 각 조건별 열처리 튜브에서 산소 열처리 후 이차상의 발생이 감소하고 BSCCO 2212 상들은 열처리 전에 비해 더 증가함을 확인할 수 있었다. (Fig. 6)

BSCCO 2212의 상형성은 800°C와 810°C의 열처리 시편은 거의 동일한 분석결과를 보여주고 있다.

이는 800°C와 810°C에서 열처리를 한 두 조건의 BSCCO 2212 tube의 경우 BSCCO 2212 상을 형성하기에는 충분한 열처리 조건임으로 사료된다.

이에 대해 각 조건 별 튜브의 미세구조를 SEM image를 분석하여 열처리 온도와 임계특성과의 연관성을 알아보려고 하였다.

800°C 열처리된 튜브 단면의 미세조직을 확인한 결과 열처리 후 BSCCO 2212 상들이 다량 생성됨에 따라 시편조직에서는 바늘모양의 BSCCO 2212 상들이 관찰되었다. 이는 2차원 형상이 바늘과 같으나 실제 모습은 두께가 얇은 판상을 이루고 있다 [6]. (Fig. 7)

810°C 열처리된 튜브의 SEM image 역시

BSCCO 2212의 판상의 결정립이 관찰되었고 이러한 미세조직이 튜브 전체에 걸쳐 확인되었다.

800°C 열처리된 튜브보다 높은 온도인 810°C에서 열처리한 튜브의 SEM image에서 판상의 결정립이 더 많은 지역에서 고루 분포하였고

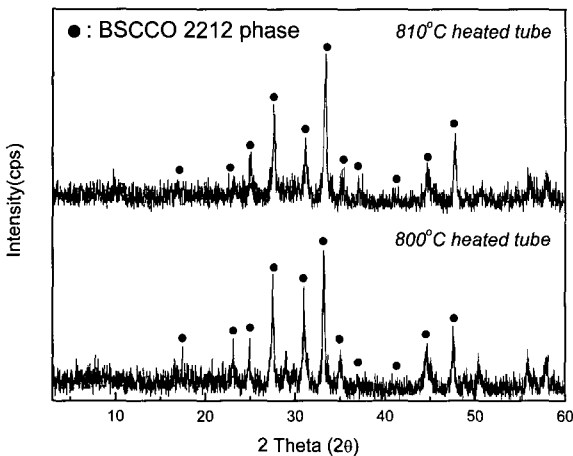


Fig. 6. XRD patterns of 800°C and 810°C heated BSCCO tube.



Fig. 7. SEM Images of 800°C heated tube at (a) x1000 and (b) x2000 magnification.



Fig. 8. SEM Images of 810°C heated tube at (a) x1000 and (b) x2000 magnification.

보다 좋은 방향성을 띄고 있음을 확인하였다. 또한 810°C 열처리 시편에서 BSCCO 2212의 결정립 크기가 800°C 열처리 시편보다 크게 나타남을 확인하였다. (Fig. 8)

각 튜브의 임계 전류 측정결과와 열처리 온도별 미세구조를 비교하여 볼 때, 열처리 온도가 800°C에서 810°C로 증가하면서 BSCCO 2212의 상형성이 보다 잘 이루어졌다고 사료된다.

IV. 결론

본 연구에서는 용융 원심 성형법을 이용하여 초전도 한류기 튜브를 제조하였다.

금속 몰드의 산화와 튜브의 분리를 고려하여 550°C에서 2시간 몰드 예열을 실시하고, 2520 rpm으로 몰드를 회전시켰을 때 균질한 모양의 튜브가 제조되었다. 1200°C의 온도에서 용융시 용탕의 충분한 유동성을 보여 튜브 성형에 있어 균일한 조직을 형성하였다.

이 튜브의 단면을 관찰한 결과, 원심력에 의해 튜브 외부의 조직이 내부 조직에 비해 더욱 치밀함이 관찰되었고 튜브의 상 생성과 표면 조직은 일관성 있게 관찰되었다.

800°C와 810°C의 산소 열처리 후 임계특성 측정결과 77K에서 각각 197 A/cm², 240 A/cm²으로 810°C 고온의 열처리 온도에서 보다 높은 J_c 값을 나타내었다.

XRD의 BSCCO 2212 상분석 시 800°C와 810°C의 산소열처리는 BSCCO 2212의 상형성에 있어 충분한 열처리 조건임을 확인하였다. 또한 SEM을 이용한 미세구조 분석에서는 810°C 열처리 시편에서 분포도, 방향성에 있어서 보다 향상된 BSCCO 2212 결정립을 볼 수 있다.

이러한 결과는 임계전류 특성분석에서도 810°C 열처리 튜브에서 보다 향상된 J_c 값을 나타냄과 비교될 수 있다. 이는 BSCCO 2212 tube의 열처리 온도 증가 시 BSCCO 2212 상으로 보다 향상되어 BSCCO 2212 결정립의 증가에 따라 임계전류 특성 또한 높은 값을 나타낸 것으로 판단된다.

전기적 특성이 우수한 한류기 튜브를 제조하기 위해서는 BSCCO 2212 tube의 성형조건을 최적화하고 본 연구에서 연구 분석된 열처리 조건을 중심으로 계속된 연구가 진행되어야 할 것이다.

Acknowledgments

본 연구는 산업자원부 전력산업기반기금 과제의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Xuefeng Sun, Wenbin Wu, Liangbin Wang, Guien Zhou, Xiao-Guang Li, Yuheng Zhang, "Superconductivity and structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ Single crystals with various oxygen content", *Physica C*, 282-287, 839-840 (1997).
- [2] Michiharu Ichikawa and Masayuki Okazaki, "A Magnetic Shielding Type Superconducting Fault Current Limiter using a Bi2212 Thick Film Cylinder", *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, Vol. 5, No. 2, 1067-1070 (1995).
- [3] S. Elschner, F. Breuer, M. Noe, A. Wolf, J. Bock, "Qualification of MCP BSCCO 2212 bulk material for use in resistive current limiters", *Physica C*, 372-376, 1668-1672 (2002).
- [4] E. Cecchetti, P. J. Ferreira, J. B. Bander Sande, "The influence of elevated magnetic fields on the texture formation of melt-processed Bi-2212", *Physica C*, 336, 192-198 (2000).
- [5] J. Bock, H. Bestgen, S. Elschner, and E. Preisler, "Large Shaped Parts of Melt Cast BSCCO for Applications in Electrical Engineering", *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, 3[1] 1659-62 (1993).
- [6] S. Stassen, A. Vanderschueren, R. Cloots, A. Rulmont, M. Ausloos, "Texturation of Bi-based 2212 superconducting bulk ceramics", *Journal of Crystal Growth*, 166, 281-285 (1996).