

BSCCO(2212) 벌크 초전도체의 주조조건 및 SrSO₄ 최적함량에 대한 연구

A Study on the Casting Process Variables and Optimum SrSO₄ Content of the BSCCO(2212) Bulk Superconductor

김규태¹, 박의철¹, 장석현¹, 임준형¹, 주진호^{1,a}, 김찬중², 김혜림³, 현옥배³
(Kyu Tae Kim¹, Eui Cheol Park¹, Seok Hern Jang¹, Jun Hyung Lim¹, Jinho Joo^{1,a}, Chan-Joong Kim², Hye-Rim Kim³, and Ok-Bae Hyun³)

Abstract

We fabricated BSCCO-2212 (2212) rod by the melt casting process (MCP) and evaluated the effect of the melt flowing on the critical current (I_c) by using vertical and tilt casting. It was observed that the 2212-SrSO₄ rod processed by the tilt casting method with homogeneous pre-heating temperature of the mold had a higher I_c than that processed by the vertical casting method. We also evaluated the influence of the strontium sulfates (SrSO₄) addition on the texture, microstructure, critical current and temperature, and mechanical hardness of the 2212-SrSO₄ rods. It was observed that the addition of SrSO₄ improved the critical current (I_c) and mechanical hardness of the 2212. The I_c of the 2212 increased as the SrSO₄ content increased and reached a peak value (260 A at 77 K) at an SrSO₄ content of 6 wt.%. In addition, the addition of SrSO₄ had a beneficial effect on the mechanical hardness of the 2212. We studied the possible cause of the variation in the I_c with the melt flowing and the SrSO₄ content based on the XRD, EPMA analysis and the microstructural observation.

Key Words : BSCCO-2212, Melt casting process, Strontium sulfate, Tilt casting

1. 서론

벌크형 고온초전도체는 한류기(fault current limiter), 자장보호시스템(magnetic shield system), 전류인입선(current lead), 부스바(bus bar) 등 다양한 초전도장치로 응용될 수 있다. BSCCO-2212 (2212) 초전도재료는 임계온도가 높고, 초전도 상의 형성 온도범위가 넓으며, BSCCO-2223 재료와는 달리 용융과 응고 과정을 거치더라도 다시

2212상이 형성되는 특성을 가진다[1]. 따라서 2212 벌크 초전도체는 용융주조법(melt casting process, MCP)으로 제작이 가능하며, 용융주조법으로 제조한 2212 벌크 초전도체는 복잡한 형태로 제조하기 용이하며 일반적인 고상소결법에 비하여 높은 밀도를 가진다. 또한 강한 집합조직을 가지는 미세조직을 유도하여 매우 높은 임계전류값을 얻을 수 있는 장점이 있다[2].

용융주조법을 이용한 2212 벌크 초전도체의 제작은 1989년 독일 Hoechst사의 J. Bock에 의해 시작되어 현재 Nexans사를 중심으로 진행되고 있으며 직경 26 mm, 두께 1.6 mm인 튜브(tube) 형태의 벌크 초전도체에서 임계전류값이 최대 1600 A(77 K)의 우수한 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다[3]. 용융주조법은 분말의 용융, 주조, 응고 및 열처리의 단계로 진행되며, 각 단계별 공정조건

1. 성균관대학교 신소재공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
2. 한국원자력연구소 초전도재료연구팀
3. 한전전력연구원 전력시스템연구소
a. Corresponding Author : jinho@skku.ac.kr
접수일자 : 2006. 1. 2
1차 심사 : 2006. 4. 13
심사완료 : 2006. 5. 18

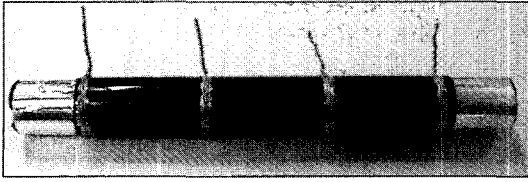


그림 1. 4개의 전압단자를 제작한 2212 로드.
Fig. 1. The 2212 rod with the four voltage probe.

에 따라서 임계특성이 크게 변화한다. 또한, 전기적 특성은 물론 기계적특성의 향상을 위해 Ag, MgO, BaSO₄, SrSO₄ 등의 합금원소를 첨가하기도 하는데, 특히 SrSO₄의 경우 임계전류값을 향상시키는 물론, 공정 중 발생 가능한 미세균열을 방지하고 원하는 형태로의 2차 가공을 용이하게 하는 장점을 가지는 것으로 보고 되고 있다[4-6]. 그러나 주조공정 시 용탕의 주입방법에 따른 임계특성의 변화와, 기계적 전기적 특성을 향상시키는 SrSO₄의 최적함량에 관한 체계적인 연구는 보고 되지 않고 있다.

본 연구에서는 순수한 2212와 3~15 wt.%의 SrSO₄ 성분을 첨가한 2212/SrSO₄ 벌크 초전도체를 용융주조법으로 만들고, 수직주조법(vertical casting)과 경동주조법(tilt casting)의 두 가지 용탕 주입방법에 따른 임계전류값의 변화를 평가하였다. 또한 SrSO₄ 함량에 따른 임계특성의 변화와 미세조직과의 연관성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

Nexans사와 Kojundo사의 Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8.6} (2212) 분말과, SrSO₄ 분말을 균일하게 섞은 후 알루미늄 도가니에 넣고, 1200 °C에서 10분간 용융하였다. 이후 500 °C로 예열된 석영관(quartz) 몰드(길이 100 mm, 내경 10 mm)에 용탕을 부은 후 공랭(air cooling)시켜 주조체를 제작하였다. 이 때 용탕을 붓는 방법은 수직주조법(vertical casting)과 경동주조법(tilt casting) 두 가지로 하였다. 수직주조법은 몰드를 수직으로 세운 상태에서 용탕을 붓는 방법이고, 경동주조법은 몰드를 일정한 각도로 기울인 상태에서 용탕을 붓는 동안 몰드를 천천히 수직으로 세우는 방법이며, 이 때 경동각도는 60°로 고정하였다[7]. 제작된 주조체는 상부와 중앙부 그리고

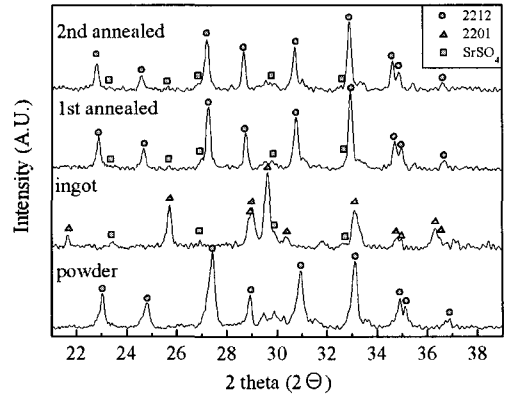


그림 2. 순수한 2212 분말, 2212-SrSO₄ 주조체, 1차 및 2차 열처리 후 2212-SrSO₄ 시편의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2. XRD patterns for the 2212 powder, 2212-10 wt.% SrSO₄ ingot, and 2212-10 wt.% SrSO₄ rod after the 1st and 2nd heat treatments.

하부 각각의 영역별 임계특성을 관찰할 수 있도록 은선(silver wire)을 이용하여 4개의 전압단자를 만들었다. 제작된 시편의 형태를 그림 1에 나타내었다. 주조체는 2212 초전도상이 형성되도록 800 °C 산소분위기에서 120시간 1차 열처리하고, 이후 산소의 함량을 최적화함으로써 높은 임계온도값을 얻기 위하여 650 °C 질소분위기에서 20시간 2차 열처리 하였다.

상 분석은 X-선 회절분석기(RIGAKU, 12KW)와 전자탐침미소분석기(SHIMADZU, EPMA-1600)로 분석하였고, 미세조직은 주사전자현미경(HITACHI, S-3000S)과 광학현미경으로 관찰하였다. 경도값은 미세비커스경도측정기(MITUTOYO, MVK-H2)로 측정하였다. 임계온도는 4단자법으로 측정하였으며 인가전류는 10 mA로 고정하였다. 임계전류는 77 K 자기장 하에서 4단자법으로 측정하였으며 1 μN/cm를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 순수한 2212 분말과, 2212-10 wt.% SrSO₄ 주조체 및 열처리 후 시편의 X-선 회절패턴을 나타내었다. 순수한 2212 분말은 대부분 2212 상으로 구성되어 있고, AEC(alkaline earth cuprate)를 포함한 약간의 2상이 나타났다. 2212-10 wt.%

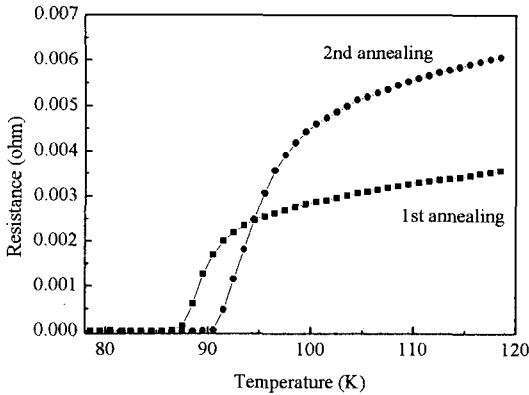


그림 3. 2212-SrSO₄ 시편의 1, 2차 열처리 후 온도-저항 곡선.

Fig. 3. Temperature-resistance curves of the 2212-10 wt.% SrSO₄ rod after the 1st and 2nd heat treatments.

SrSO₄ 주조체는 주상인 2201상과 SrSO₄ 상이 확인되었으며, XRD 분석으로는 확인이 되지 않으나 EPMA 분석결과 (Sr, Ca)CuO_x, CaCuO₂ 상 또한 존재하는 것으로 확인되었다. 반면에 1차 및 2차 열처리 후의 2212-10 wt.% SrSO₄ 시편은 거의 유사한 회절 패턴을 보이고 있으며, 2201상이 없어지고 2212상이 주상인 것으로 관찰되었으며, SrSO₄ 상과 약간의 2상이 잔존하였다. X-선 회절분석 결과로부터 용융과 응고를 거친 2212 분말은 2201과 AEC 상들로 분해가 되고 SrSO₄와는 반응이 없다는 것을 알 수 있다. 또한, 2201 상은 산소분위기 열처리를 거치면서 Ca-, Cu-rich 상들과 반응하여 2212 상을 형성하는 것으로 판단되며, 열처리하는 동안에도 SrSO₄와는 반응이 없는 것으로 사료된다[8].

그림 3에 1, 2 차 열처리 후 임계온도의 변화를 나타내었다. 1차, 2차 열처리 후 시편의 임계온도는 각각 88 K, 91 K으로 측정되었으며, 2차 열처리 후 임계온도값은 항상은 1차 열처리 후 과잉으로 남아있는 산소의 함량이 질소분위기를 거치면서 감소하여 최적값에 가까워졌기 때문에 사료된다. Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+δ} (2212) 상은 일반적으로 열처리 후 냉각하는 동안 800 °C ~ 500 °C 사이의 온도에서 산소의 함량이 8.20 이상으로 최적값보다 과잉의 상태로 남게 되며 산소의 함량인 8+δ가 약 8.16~8.20 사이의 값을 가질 때 임계온도가 가장 높은 것으로 보고 되고 있다[9].

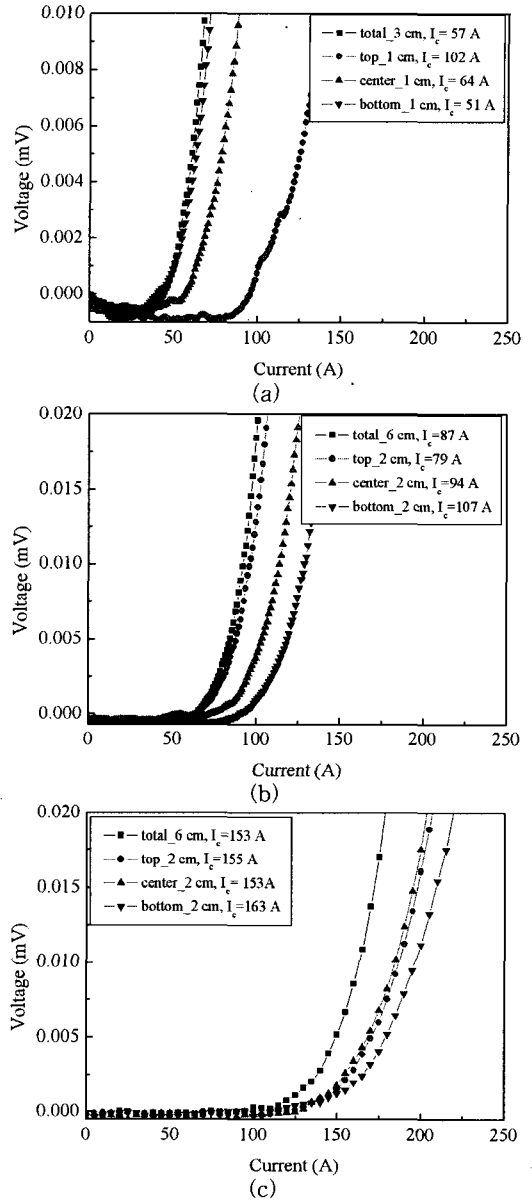


그림 4. 주조방법과 몰드의 예열온도 편차에 따른 전압-전류 곡선의 변화 ; (a) 수직주조법, (b) 경동주조법, (c) 균일한 예열온도 및 경동주조법.

Fig. 4. The voltage-current characteristics of the rods processed with the different casting methods and different pre-heating temperatures of the mold ; (a) vertical casting, (b) tilt casting, (c) tilt casting with homogeneous pre-heating temperature.

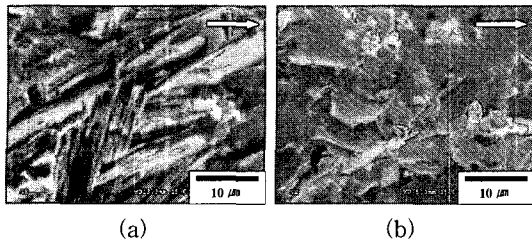


그림 5. (a) 수직주조법과 (b) 경동주조법으로 제작한 시편의 SEM 파단 미세조직 사진 ; 화살표는 시편의 길이방향을 나타냄.

Fig. 5. SEM micrographs of the fracture surface of the rods processed by (a) the vertical casting method and (b) the tilt casting method ; the arrow indicated the longitudinal direction of the rod.

용융주조법으로 제작 시 주조방법에 따른 2212-SrSO₄ 시편의 임계특성 변화를 평가하기 위하여 수직주조법과, 경동주조법 두 가지 방법으로 시편을 제작하였다. 그림 4(a), 4(b)에서와 같이 수직주조법과 경동주조법으로 제작한 시편의 임계전류값은 각각 57 A와 87 A로 경동주조법으로 제작한 시편이 더 우수한 것으로 나타났다. 수직주조법에서는 용탕을 주입 시 용탕에 난류(turbulent flow)가 형성되어 응고가 진행되는 동안 주조체 내부와 표면에 많은 기공이 형성되는데[7] 이러한 기공의 형성이 판상의 2212 결정립들의 집합조직 형성을 방해하고 전류가 흐르지 못하는 영역을 증가시키기 때문에 임계전류값을 감소시킨 것으로 사료된다. 반대로 경동주조법에서는 용탕에 난류가 형성되지 않고 몰드내부로 균일하게 층상유동(laminar flow) 형태로 주입이 되기 때문에 기공의 형성이 상대적으로 감소하여 임계전류값이 향상된 것으로 판단된다. 수직주조법과 경동주조법으로 제작한 시편의 기공율은 각각 3.54 %와 2.98 %로 측정되어 경동주조법으로 제조된 시편이 상대적으로 낮은 기공율(porosity)을 갖는 것을 알 수 있다.

시편의 영역별 임계전류값의 차이를 측정하였다. 수직주조법으로 제작한 시편은 상부, 중앙부, 하부의 영역별 임계전류값이 각각 102, 64, 51 A로 측정되었고, 경동주조법으로 제작한 시편은 각각 87, 79, 107 A로 전체 영역의 임계전류값은 임계전류값이 가장 낮은 영역에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 수직주조법 및 경동주조법의 영역별 임계전류값의 편차가 각각 36.6 %, 15.0 %로

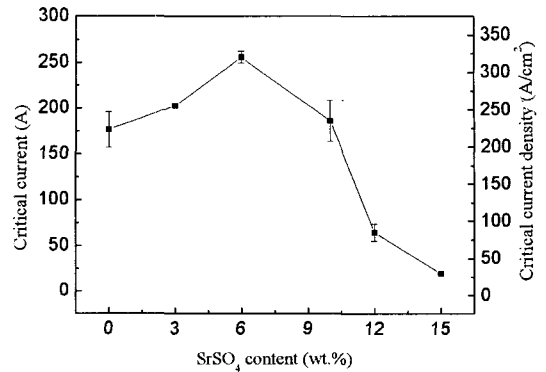


그림 6. SrSO₄ 함량에 따른 2212 로드의 임계전류값 변화.

Fig. 6. Variation of the I_c value of the 2212 rods with the SrSO₄ content.

크게 나타났는데, 이는 몰드의 영역별 예열온도가 균일하지 못하기 때문인 것으로 사료되며, 상부와 하부의 예열온도가 최대 50 °C 이상의 차이를 보였다. 이전의 연구결과에 의하면 몰드의 예열온도가 시편의 미세조직 및 임계전류에 영향을 미치는 것으로 보고 되었으며[10], 몰드의 온도 편차를 보완하기 위하여 몰드전체의 예열온도 편차가 3 °C 이하가 되도록 조절하고 경동주조법으로 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 임계전류값은 상부, 중앙부, 하부의 임계전류값이 각각 155, 153, 163 A로 측정되었고, 편차는 3.37 %로 매우 균일하였으며 전체영역의 임계전류값 또한 153 A로 크게 증가하였다.

그림 5(a), 5(b)에 각각 수직주조법과 경동주조법으로 제작한 시편 파단면의 SEM 미세조직을 나타내었다. 몰드의 예열온도가 균일한 조건에서 경동주조법으로 제작한 시편이 예열온도의 편차가 큰 조건에서 수직주조법으로 제작한 시편보다 기공이 적고 집합조직도 더 우수한 것으로 나타났다. 또한 경동주조법의 경우 시편의 길이 방향으로 더 많은 결정립들이 배열하고 있으며 수직주조법에 비하여 집합조직이 균일한 것으로 확인되었다. 따라서, 균일한 예열조건과 함께 경동주조법으로 제작한 시편의 향상된 임계전류값은 치밀하고 균일한 미세조직 때문인 것으로 사료된다.

경동주조법에서 경동각과 경동속도 등의 변수를 최적화 한 후 SrSO₄ 함량에 따른 임계특성의 변화를 평가하였다. 순수한 2212와 2212 분말에 3, 6, 10, 12, 15 wt.%의 SrSO₄ 분말을 첨가한 시편을

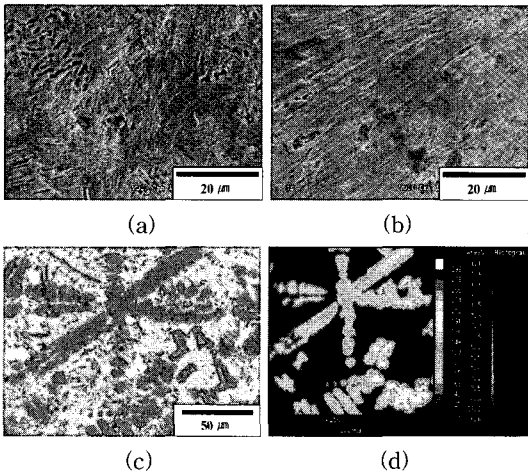


그림 7. (a) 순수한 2212, (b) 2212-6 wt.%, 2212-15 wt.% SrSO₄ 로드의 (c) SEM 미세조직 사진과 (d) S 성분의 EPMA mapping ; 수지상이 SrSO₄임을 확인함.

Fig. 7. SEM micrographs of the (a) pure 2212, (b) 2212-6 wt.%, and (c) SEM micrograph and (d) EPMA mapping of the Sulphur in the 2212-15 wt.% SrSO₄ rod ; dendrite in the rod corresponds to SrSO₄.

경동주조법으로 제작하고 동일한 조건(800°C, 120 시간)으로 열처리 하였다. SrSO₄ 함량에 따른 임계 전류값의 변화를 그림 6에 나타내었다. 순수한 2212의 임계전류값은 177 A로 측정되었고, SrSO₄를 첨가함에 따라 임계전류값은 증가하여 6 wt.% SrSO₄를 첨가할 경우 최대 256 A 값을 나타내었다. 이후 10 wt.%에서는 186 A로 다시 감소하는 경향을 보였고, 12 wt.% 이상의 SrSO₄를 첨가하는 경우 임계전류값의 급격한 감소를 보였다. 6 wt.%까지의 SrSO₄ 첨가에 따른 임계특성의 향상은 다른 연구들에서 보고 된 결과들과 유사하였다[11, 12]. 그러나 SrSO₄가 임계특성에 미치는 역할은 구체적으로 보고 된 바가 없으며, SrSO₄ 함량 변화에 따른 임계전류값의 변화를 미세조직의 변화와 연관시켜 평가하였다.

그림 7에 순수한 2212와 2212-6wt.%SrSO₄, 2212-15wt.%SrSO₄ 시편의 SEM 미세조직을 나타내었다. 순수한 2212 시편에서는 많은 기공이 형성되었고, 결정립들의 방향이 서로 평행하게 배열되

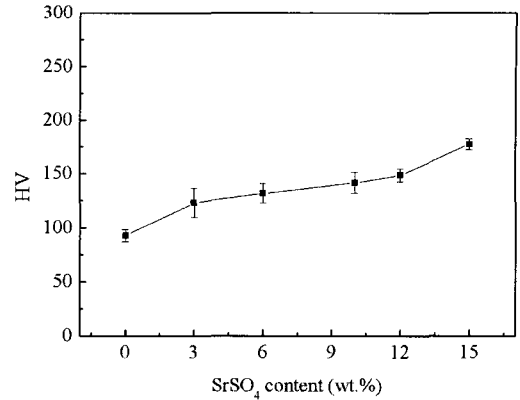


그림 8. SrSO₄ 함량에 따른 비커스 경도값의 변화.
Fig. 8. Variation of the Vickers hardness of the 2212 rods with the SrSO₄ content.

지 못한 것으로 관찰되었다. 이와는 반대로, 2212-6wt.%SrSO₄ 시편의 경우, 기공이 상대적으로 매우 적고, 2212 결정립의 크기가 더 크며, 순수한 2212에 비해 결정립의 집합조직이 매우 우수한 것으로 확인되었다. 또한, 검은 원형의 입자들은 EPMA 분석결과 SrSO₄ 인 것으로 확인되었다. 열분석의 결과에 의하면 2212의 용융온도는 SrSO₄가 첨가될 경우 약 6 °C 정도 감소하는데, 이러한 용융온도의 감소는 열처리과정에서 2212의 확산속도를 증가시켜 밀도와 결정립의 성장 및 집합조직을 향상시키는 원인이 되는 것으로 판단된다. 즉, 향상된 미세조직이 순수한 2212 시편의 임계전류값을 증가시키는 중요한 원인이 되는 것으로 사료된다.

2212-15wt.%SrSO₄ 시편의 경우(그림 7(c)), 2212 결정립은 집합조직이 잘 형성되지 못하였으며, 표면에서부터 대표적인 주조결합조직인 수지상(dendrite)이 형성되었다. 또한, 수지상들은 시편의 중심방향으로 갈수록 밀도와 크기가 증가하였다. EPMA 분석결과 이러한 수지상들은 SrSO₄ 상인 것으로 확인되었으며, SrSO₄ 함량의 증가에 따른 수지상의 형성고 크기 증가에 대한 이유는 정확하게 알 수 없으나, 이러한 수지상이 집합조직의 형성을 방해하여 임계특성을 감소시키는 원인이 되는 것으로 생각된다. 또한, SrSO₄의 함량이 증가함에 따라 2212의 상분율이 감소하고, 조대한 수지상들이 서로 연결될 경우 2212 결정립들 간의 연결성은 크게 감소한다. 따라서, 12 wt.% 이상의

SrSO₄ 함량에서 급격한 임계전류값의 감소는 2212 결정립의 집합조직 감소와 연결성 감소에 의한 것으로 판단된다.

SrSO₄ 함량에 따른 2212-SrSO₄ 시편의 비커스 경도값 (Vickers hardness) 변화를 측정하였다. 순수한 2212의 경도값은 92.8로 측정되었고, 이는 SrSO₄의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 3, 6, 10, 12, 15 wt.%의 SrSO₄를 첨가한 시편의 경도값은 각각 123.3, 131.8, 141.7, 177.2로 측정되었으며 이러한 경도값의 증가는 상대적으로 경도값이 높은 SrSO₄(≈193)[13] 합금원소의 첨가에 의한 분산강화(dispersion hardening) 등의 강화 효과에 의한 것으로 사료된다.

4. 결론

BSCCO-2212 초전도 벌크를 용융주조법으로 제작하고 주조방법 변화와 예열온도의 편차 및 SrSO₄ 함량에 따른 임계특성의 변화를 평가하였다. 주조방법의 경우 수직주조법으로 제작한 시편보다 경동주조법으로 제작한 시편의 미세조직이 더 치밀하고 균일하며 집합조직이 우수한 것으로 확인되었다. 이는 경동주조법의 경우 수직주조법에서 형성되는 용탕의 난류형성이 최소화되기 때문인 것으로 사료된다. 몰드의 예열온도가 균일한 조건에서 임계전류값 및 영역별 편차는 크게 향상되었다.

2212 벌크의 임계전류값은 SrSO₄ 함량에 따라 크게 변화하였다. SrSO₄의 증가에 따라 임계전류값은 증가하여 6 wt.%의 SrSO₄를 첨가한 경우 최대 260 A로 측정되었으며 10 wt.% 이상의 함량의 경우 임계전류값은 감소하였다. 6 wt.%까지의 SrSO₄를 첨가 시 임계전류값이 증가한 것은 2212의 용융점 감소로 확산속도가 증가하여 2212의 기공율이 감소하고, 결정립의 크기가 증가하며 집합조직이 향상되었기 때문인 것으로 판단된다. 이와는 반대로 10 wt.% 이상의 SrSO₄를 첨가한 경우 임계전류값의 감소는 조대한 SrSO₄ 수지상의 형성으로 인한 2212 결정립의 집합조직과 연결성의 감소 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행 되었습니다.

참고 문헌

- [1] W. Paul and Th. Baumann, "Inductive measurements of intergranular critical currents in ceramic rings", *Physica C*, Vol. 175, p. 102, 1991.
- [2] S. Elschner, J. Bock, and H. Bestgen, "Influence of granularity on the critical current density in melt-cast processed Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 6, p. 413, 1993.
- [3] L. Kovalsky, X. Yuan, J. Bock, and S. Schwenterly, "Superconductivity for electric systems", 2004 annual DOE peer review, Washington DC, 2004.
- [4] T. A. Deis, M. Lelovic, N. G. Eror, and U. Balachandran, "Effect of Ag doping on structure and critical temperature of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+δ} superconductors", *Appl. Supercond.*, Vol. 6, No. 6, p. 279, 1998.
- [5] S. Pavard, C. Volland, D. Bourgault, and R. Tournier, "Effect of adding MgO to bulk Bi2212 melt textured in a high magnetic field", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 11, p. 1359, 1998.
- [6] J. Bock, H. Bestgen, S. Elschner, and E. Preisler, "Large shaped parts of melt cast BSCCO for applications in electrical engineering", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 3, No. 1, p. 1659, 1993.
- [7] J. Mi, R. A. Harding, and J. Campbell, "The tilt casting process", *Int. J. Cast Metals Res.*, Vol. 14, p. 325, 2002.
- [8] J. Bock and E. Preisler, "Preparation of single phase 2212 bismuth strontium calcium cuprate by melt processing", *Solid State Commun.*, Vol. 72, No. 5, p. 453, 1989.
- [9] D. Buhl, T. Lang, and L. J. Gauckler, "Critical current density of Bi-2212 thick films processed by partial melting", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 10, p. 329, 1997.
- [10] K. T. Kim, S. H. Jang, J. H. Lim, J. Joo, C-J. Kim, G-W. Hong, H-L Kim, and O-B Hyun, "Study on the processing variables of BSCCO-2212 Superconductor made by melt casting process", *Journal of the Korean*

Ceramic Society, Vol. 42, No. 6, p. 437, 2005.

- [11] J. Bock and E. Preisler, "High-temperature superconductor comprising barium sulfate, strontium sulfate or mixtures thereof and a process for its preparation", US Patent, 5,

294, 601, 1994.

- [12] J. Bock and E. Preisler, "Process for molding a high-temperature superconductor", US Patent, 5, 389, 605, 1995.

- [13] 김병희, "이화학사전", 한국사전연구소, p. 1199, 2002.