

원심 성형법에 의한 고온초전도체 제조

Fabrication of Bi2212 superconductor by Centrifugal Forming Process

정승호, 장건익
(Seng-Ho Jung, Gun-Eik Jang)

Abstract

BSCCO 2212 HTS was fabricated by CFP(centrifugal forming process). The powder was initially ground in the mixing ratio of 2:2:1:2 with 10% of SrSO₄. The temperature increased up to 1035°C and 1200°C for melting. The melt was poured into the preheated and rotating copper mould from 200 to 60 0°C. The specimen was not broken by thermal impact when the melting temperature was over 1050°C and copper mould was preheated over 400°C for 30min. A tube type of specimen was annealed at 84 0°C or 860°C in oxygen atmosphere for 24hours. Typical microstructure was analyzed in terms of CFP parameters by XRD, SEM, and EDS and also superconducting characteristics were compared.

Key Words : CFP(Centrifugal Forming Process), Bi2212, HTS, microstructure, T_c

1. 서 론

BSCCO계 고온초전도체 튜브의 응용에는 전류 도입선과 한류기 분야에 많은 연구가 되고 있고, 그중 고온초전도 한류기는 전력계통에서 발생할 수 있는 막대한 사고전류를 막아줌으로써 발전단을 보호할 수 있으며, 변압기의 보호 및 기타 전력기기의 보호에 뛰어나 연구가치가 높다¹⁻³⁾. 스위스 ABB 사에서는 한류기용 고온초전도 튜브를 MCP법으로 제조하여 사용하고 있으며, 독일의 Aventis 사에서도 MCP법으로 고온초전도 튜브를 제조하여 시편의 크기에 따라 600~4000 A/cm²의 임계전류밀도를 갖는 제품을 제조하고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 전력기기용 고온초전도 튜브를 제조코자 MCP법을 응용한 원심성형로를 자체 설계 제작하고 공정변수에 따른 초전도 튜브를 제조, 그 특성을 평가하고자 하였다. 또한 기계적 전기적 안정성에 기여하는 것으로 알려진 SrSO₄를 첨가하였고 초전도 튜브의 원활한 탈형을 위해 구

리 몰드재를 선정하여 이에 관한 기초적인 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

원심성형로는 분말 용융과 튜브 성형을 동시에 수행하기 위한 방편으로 가능한 모든 변수를 고려하여 주된 3부분으로 제작되었다. Bi2212 분말의 최단시간 용융을 위해 고안된 고주파 유도 가열 용해로 부분, 원심 성형로 부분, 성형 후 몰드로부터 이형이 용이하도록 고안한 몰드 금형 부분으로 구성되어 있다. 고주파 유도 용해 방식은 분말 용융 시 Bi휘발에 의한 조성의 과도한 불균일성을 배제하기 위하여 채택되었으며 이때 용융체와 도가니의 반응성을 고려 백금 도가니를 사용하였다.

몰드 부분은 내열합금인 Inconel 몰드에 내경 52mm 구리 몰드를 끼워 착탈하는 방식을 취하였으며 회전하는 몰드에 용융체를 주입하여 몰드에 닿은 용융체가 회전하면서 원심성형이 이뤄지도록 하였다.

2.2 실험방법

출발원료는 순도 99.9%의 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃,

충북대학교 재료공학과
(청주시 개신동 산 48번지)
Fax : 043-274-8925
E-mail : rokfleet@korea.com

CuO 분말을 사용하여 조성식 Bi:Sr:Ca :Cu= 2:2:1:2 비율로 칭량, 에탄올과 함께 24 시간 습식 불침하여 에탄올을 완전 건조 후, 74 0℃에서 24시간 동안 하소하여 Attritor에서 ZrO2 볼과 함께 넣어 분쇄 후 760℃에서 24시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소된 분말은 Attritor에서 다시 분쇄하여 최종 Bi2212 파우더를 제조하였다.

몰드에 주입되기 전까지의 손실량을 감안하여 Bi2212 그리고 Bi2212와 SrSO₄를 9:1 비율로 첨가한 파우더를 160g 씩 칭량하여 균일한 용융체가 되도록 1035~1050℃에서 20분간 용융하였고, 구리 또는 SUS 깔때기를 사용하여 350, 400 RPM으로 회전하는 구리 몰드에 주입하였다. 또한 몰드로부터 초전도 튜브의 탈형 정도를 실험하기 위해 예열을 전혀 하지 않은 시편과 구리 산화막을 생성시킨 시편으로 나누어 실험하였다.

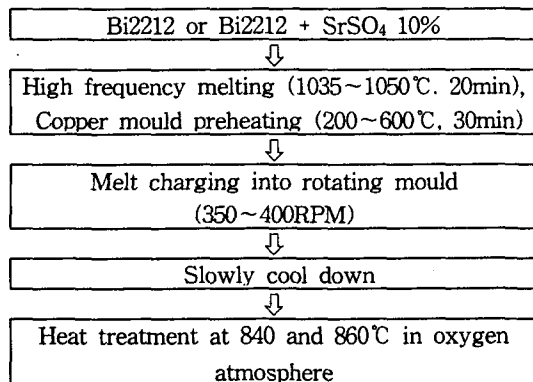


그림 1. 원심성형법에 의한 고온초전도체 제조 공정
Fig. 1. Flow chart of HTS tube fabrication by CFP

Bi2212의 용융체는 가열원이 없을 시에는 수 초 이내에 응고됨에 따라 신속히 처리하였다. 전체적인 실험 과정을 그림 1에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi2212 용융체의 온도가 1035~1050℃ 일 때 원심성형에 적절한 유동성과 점도를 가지고, SrSO₄를 10% 첨가한 시편의 경우 점도가 보다 높으므로 파악되었으나 350~400RPM 정도에서 모두 튜브 형상을 나타내었다.

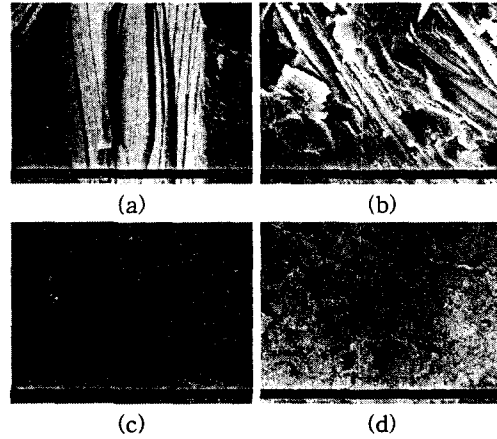


그림 2. 원심성형 공정에 의한 Bi2212 시편 결 표면과 파단면의 SEM 이미지
(a) 열처리 전 Bi2212 파단면
(b) SrSO₄ 10% 첨가 시편의 파단면
(c) 예열하지 않은 시편의 결 표면
(d) 구리 몰드 예열 시편의 결 표면

Fig. 2. SEM Images of surface and cross section in Bi2212 processed by CFP
(a) area on Bi2212 before heat treatment
(b) area on SrSO₄ 10% additive specimen before heat treatment
(c) surface on non preheated Bi2212 specimen
(d) surface on preheated Bi2212 specimen

그림 2는 원심성형 공정을 통해 얻어진 시편의 파단면과, 구리 몰드 접촉면의 SEM 사진이다.

그림 2의 (b)는 SrSO₄를 10% 첨가한 시편의 열처리 전 모습으로 시편 표면이 매우 매끄럽고 조직이 매우 치밀하며 Bi2212 고온초전도체의 판상 형태가 잘 나타났다. 그림 2의 몰드를 예열하지 않은 (c)에 비해 400℃에서 30분간 용융한 (d)는 구리 몰드의 예열에 따른 구리 산화막의 형성 여부를 구분 할 수 있었다.

전혀 예열하지 않거나 200℃ 정도의 저온으로 예열한 시편의 경우 튜브 형상을 갖춘 직후 열충격에 의해 깨어졌다. 이에 반해 용융체의 온도가 1035℃, 구리 몰드의 예열온도가 400℃ 이상의 조건에서는 산화막 형성과 함께 온전한 튜브 형태를 유지하였다.

시편의 두께는 전체적으로 2mm±0.2 였으며 용

용체의 온도가 높을수록 튜브의 두께는 얇아지고 손실량은 적어졌다.

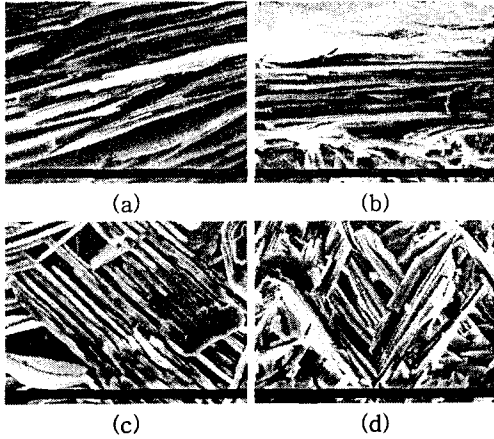


그림 3. 산소 분위기에서 열처리 후 Bi2212 시편의 SEM 이미지

- (a) 1035°C, none, 350 RPM, 840°C, 24hr
- (b) 1035°C, 400°C, 400 RPM, 840°C, 24hr
- (c) 1035°C, 200°C, 350 RPM, 860°C, 24hr
- (d) 1050°C, 200°C, 400 RPM, 860°C, 24hr

Fig. 3. SEM Images of Bi2212 specimen after heat treatment in oxygen atmosphere

- (a) 1035°C, none, 350 RPM, 840°C, 24hr
- (b) 1035°C, 400°C, 400 RPM, 840°C, 24hr
- (c) 1035°C, 200°C, 350 RPM, 860°C, 24hr
- (d) 1050°C, 200°C, 400 RPM, 860°C, 24hr

그림 3은 용융 후 840, 860°C 산소 분위기에서 열처리한 시편의 파단면 사진이다. 방향성을 지닌 Bi2212의 전형적인 판상 구조를 보이고 있다. EDS 분석 결과 우려했던 Bi의 과도한 휘발은 나타나지 않았으며, Bi2212 조성이 균일하게 유지되었다. 또한 SrSO₄를 첨가하지 않은 대부분의 시편도 그림 4와 비슷한 결과를 나타내었다.

그림 4는 성형을 마친 후 840, 860°C 산소분위기에서 24시간 열처리한 Bi2212 시편의 XRD 결과이다. 시편 A는 구리 물드의 예열 없이 온도 1035°C에서 20분간 용융 후 350RPM에서 제조하였으며 시편 B는 200°C에서 30분 예열 후 동일한 조건에서 물드를 400RPM으로 회전시켜 제조하였다.

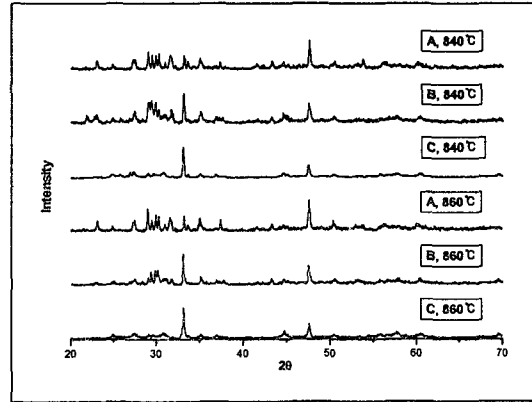


그림 4. 840, 860°C 산소 분위기에서 열처리된 Bi2212 와 Bi2212+SrSO₄ 9:1 시편의 XRD 회절 패턴

Fig. 4. XRD patterns of Bi2212 and Bi2212 + SrSO₄(9:1) specimen after heat treatment at 840 and 860°C for 24hr in oxygen atmosphere

시편 C는 Bi2212 와 SrSO₄의 9:1 혼합된 파우더를 사용하여 200°C에서 40분간 예열 후 동일한 용융 조건에서 350 RPM의 속도로 제조하였다. 일반적인 용융 시편은 최종 열 처리 후 높은 밀도의 판상 구조를 갖는 Bi2212 상들로 형성되었으나 일부 부분적인 이차상들이 검출되었다.

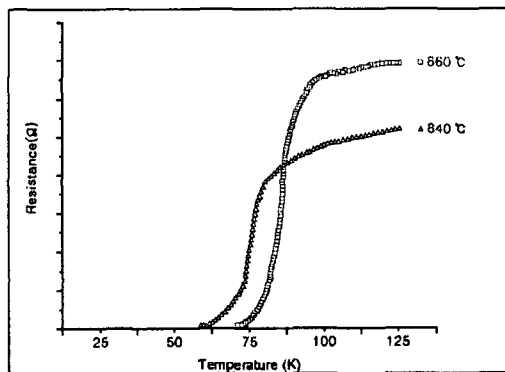


그림 5. Bi2212 + SrSO₄ 9:1 시편의 Tc 측정

- 860°C에서 24시간 열처리
- △ 840°C에서 24시간 열처리

Fig. 5. Measurement of Tc in the Bi2212 + SrSO₄ 9:1 specimen

- annealed at 860°C for 24hr
- △ annealed at 840°C for 24hr

그림 5는 Bi2212 + SrSO₄ = 9:1 조성의 임계온도 측정결과이다. 산소 분위기에서 860℃, 24시간 열처리한 시편의 임계온도는 대략 70K, 840℃에서 24시간 열처리 시편의 경우는 60K로 각각 나타났다. 이는 초전도 상이 일부 구리 산화물 등의 잔류 불순물과 함께 임계에 혼재하는 탓으로 판단된다.

현재 임계온도 상승을 위한 조성 및 열처리 공정 연구가 진행 중에 있다.

4. 결 론

원심성형로를 설계, 제작하여 Bi2212 그리고 Bi2212에 SrSO₄를 10% 첨가한 고온 초전도체 튜브를 제조하고 몰드로 부터 이형 정도를 실험하였다. 주된 공정 조건으로는 용융체의 온도, 몰드 예열 조건과 회전 속도였다. 본 연구로 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 구리 몰드를 일차적으로 400℃ 이상에서 예열, 산화막을 형성시킨 상태에서 1050℃ 이상의 온도에서 용융한 시편의 경우 열충격 저항에 의해 쉽게 깨어지지 않았다. 따라서 용융체 주입 이전의 예열 조건 제어는 시편의 기계적 강도와 몰드의 이형에 결정적 영향을 주는 것으로 판단된다.

(2) 판상구조가 발달된 미세구조에 대하여 EDS 정성분석 결과 2212 조성으로 확인되었으며 따라서 용융 도중 과도한 Bi의 휘발은 일어나지 않은 것으로 판단된다.

(3) XRD 분석결과 Bi2212 와 SrSO₄ 첨가 시편의 대부분 피크는 Bi2212상으로 나타났으며, 일부 이차상들도 검출되었다. 이는 고온에서 구리 몰드에서 구리 성분이 확산을 통하여 Bi2212 내부로 스며들거나 냉각속도에 따른 조성의 불균일에 의한 이차상이 형성되었다고 사려된다.

(4) 산소 분위기에서 860℃, 24시간 열처리한 시편의 임계온도는 대략 70K, 840℃에서 24시간 열처리 시편의 경우는 60K로 각각 나타났다. 열처리 및 조성의 최적화 연구는 현재 진행 중에 있다.

감사의 글

본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도용융기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

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. 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
- [4] 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