

# 고온초전도체 튜브 제조를 위한 원심 성형 공정 개발

정승호, 장건익  
충북대학교 재료공학과

## Development of Centrifugal Forming Process for HTS Tube Fabrication

Seng-Ho Jung and Gun-Eik Jang  
Department of Materials Science & Engineering, Chungbuk National University

qw0016@korea.com, gejang@trut.chungbuk.ac.kr

**Abstract** - We developed the Centrifugal Forming Process(CFP) for HTS tube fabrication. The self-designed equipment for CFP is divided into 3 main parts depending on its role and functions. the meting part by heating of high inductive frequency, centrifugal forming part for the tube and efficient microstructure control of Bi2212 phase and molding part for tube detachment after heat treatment. In this paper we will introduce self designed Centrifugal Forming Process for HTS tube fabrication and discuss about the results related mold materials in terms of high  $T_c$  superconductor.

### 1. 서 론

전류도입선과 한류기에 주로 사용되는 고온 초전도 튜브는 고온초전도 장치 중 경제성과 실용화에 있어서 많은 관심이 집중되고 있다. 고온 초전도체가 전력분야에 응용되기 위해서는 낮은  $J_c$  문제를 해결해야 하므로 C-축 입자배열을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 BSCCO계 위주로 연구가 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup> 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. 또한 시편의 두께가 얇을수록 높은 배향성의 미세구조와  $J_c$ 를 나타낸다고 보고하였다.<sup>4)</sup> J. Bock 등은 BSCCO 고온초전도 튜브를 MCP(Melt Casting Process)법으로 제조하여 시편의 크기에 따라 600~4000 A/cm<sup>2</sup>의  $J_c$ 를 얻었다.<sup>5)</sup> 위 결과는 일반적인 소결방법으로 얻어진 시편보다 높은  $J_c$ 를 나타내고 있으며 현재까지 벌크를 이용한 공정 중에서 경제성 면에서나 특성 면에서 가장 재현성이 높다고 평가되고 있다. 특히 임의의 크기나 두께 조절이 용이하고 제조가 용이하여 다양한 형태의 초전도체 제조가 가능하다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 MCP법을 응용한 원심성형로

를 자체 설계 제작하여 공정변수에 따른 초전도 튜브를 제조하고 특성을 평가하고자 하였다. 또한 초전도 튜브의 원활한 탈형을 위해 구리 몰드재를 선정하여 기초적인 연구를 수행하였다. 특히 XRD와 SEM, EDS를 통하여 구리 접촉면과 고주파 유도 용해 시편의 결정구조와 미세구조, 상분석을 하였으며  $T_c$ 를 측정, 온도에 따른 전기적 특성을 분석하였다.

### 2. 본 론

#### 2.1 원심성형로, 몰드 설계 및 제작,

원심성형로는 분말 용융과 튜브 성형을 동시에 수행하기 위한 방편으로 가능한 모든 변수를 고려하여 제작되었다. 원심성형로는 크게 3부분으로 나뉘어져 있다. 첫째 Bi2212 분말의 최단 시간 용융을 위해 고안된 고주파 유도 가열 용해로 부분, 둘째 용융 후 원심로를 이용하여 성형과 미세구조 제어를 동시에 수행하기 위한 원심

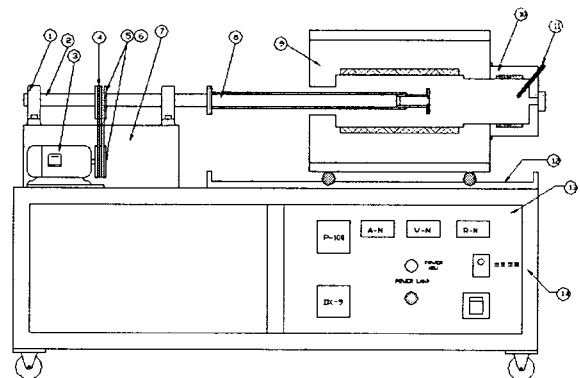


Fig. 1. Schematic diagram of CFP Furnace

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| ① Bearing      | ② SUS 304 shaft |
| ③ Motor        | ④ Belt          |
| ⑤ Pulley       | ⑥ Pulley        |
| ⑦ Holder       | ⑧ Inconel shaft |
| ⑨ Main heater. | ⑩ Sub heater    |

성형로 부분, 셋째 성형 후 몰드로 부터 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.

원심 성형로는 세부적으로 용융체가 주입되는 부분과 원심 성형되는 부분으로 구분되어 있다. 용융체를 몰드에 주입 시에는 세라믹 깔때기를 사용하였으며 열손실 응고를 최대한 억제하기 위해 용융체가 흘러내리는 부위에 보조히터를 설치, 용융체의 응고를 방지하고자 하였다. 몰드 부분은 내열합금인 Inconel 몰드에 구리 몰드를 끼워 착탈하는 방식을 취하였으며 회전하는 몰드에 용융체를 주입하여 원심성형이 이뤄지도록 하였다. 모터의 회전속도는 최대 1200rpm이며 원심로의 최대온도는 1200°C이다.

용융체는 세라믹 깔때기를 통해 몰드에 주입된 후 회전과 동시에 원심로 중앙으로 천천히 이동, 이후 원심로 내부에서 Bi2212상 제어를 위한 최종 열처리 공정이 이루어지도록 고안하였다. 원심 성형로의 대략적 그림을 Fig. 1에 나타내었다.

## 2.2 고주파 용융 실험

출발원료는 순도 99.9%의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO 분말을 사용하였으며 조성식 Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2 비율로 칭량, 에탄올과 함께 24시간 습식 분말하였다. 에탄올을 완전 건조 후, 740°C에서 24시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말은 다시 Attritor에 ZrO<sub>2</sub> 볼과 함께 넣어 분쇄 후 760°C에서 24시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소된 분말은 Attritor에서 습식 분쇄 및 건조시켜 최종 Bi2212 파우더를 제조하

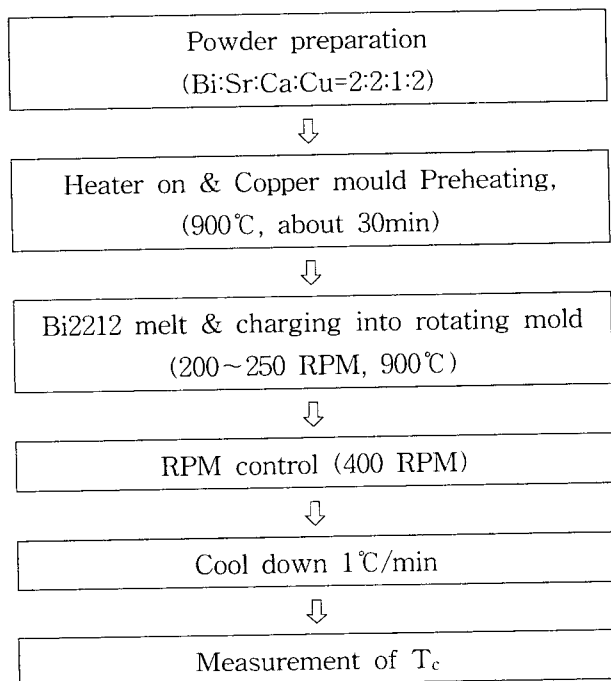


Fig 2. Flow chart of specimen fabrication

였다. 이후 80g의 Bi2212 파우더를 칭량하여 고주파 유도 용해로 1.5Kw 출력으로 약 5분 정도 용융하였다. 용융체는 세라믹 깔때기에 부어 회전하는 구리 몰드에 주입하였으며 이 때 용융체가 균일하게 구리 몰드 전체에 도포될 수 있도록 저속으로 회전하였다.

Bi2212의 용융은 아주 짧은 시간에 이루어져 가열원이 없을 시에는 급속 응고됨에 따라 신속히 처리하였다. 용융체의 주입을 마친 다음 Heating zone은 몰드의 중심 부분으로 이동하여 열처리되었다. 전체적인 실험 과정을 Fig 2에 요약하였다.

## 2.3 용융 시편과 구리 몰드의 분석

Fig. 3은 용융 후의 시편 파단면 사진으로 SEM 분석결과 방향성을 지닌 Bi2212의 전형적인 판상 구조를 보이고 있다.



Fig. 3. SEM images of Bi2212 composition

Fig. 4는 EDS 분석결과로 우려하던 Bi의 과도한 휘발은 나타나지 않았으며, 2212 조성이 균일하게 유지되었다.

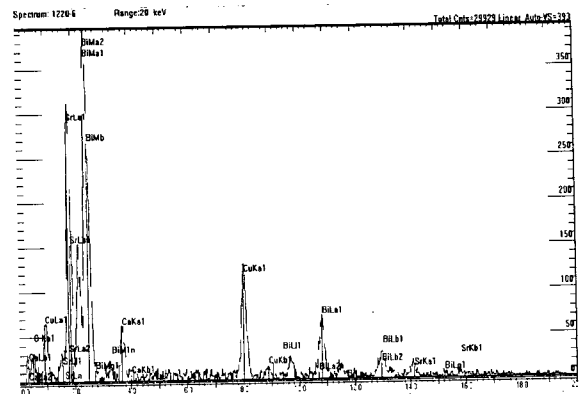


Fig. 4. EDS analysis of Bi2212 specimen

Fig.5는 고주파(RF) 용융 후 열처리 여부에 따른 부위 별 XRD 결과이다.

구리 접촉면에서 열처리 이전에는 적자색을

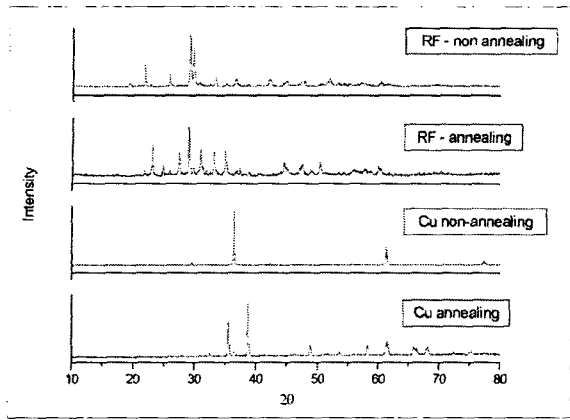


Fig. 5. XRD Analysis on the area of RF heated specimen and copper contacted

뜨는  $\text{Cu}_2\text{O}$  산화막이, 열처리 후에는 검은색의  $\text{CuO}$  상이 형성되었음을 알 수 있었다. 검은색의  $\text{CuO}$ 는 시편의 이형을 용이하게 하였으며 따라서  $\text{CuO}$  형성 여부가 향후 초전도 튜브 탈형여부에 커다란 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 용융 시편은 최종 열 처리 후 전형적인  $\text{Bi2212}$  상이 형성되었음을 알 수 있었다.

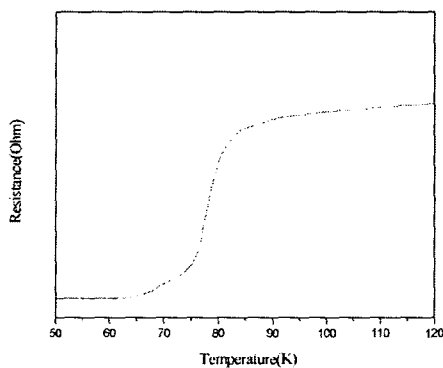


Fig. 6. Tc curve of Bi2212 specimen

Fig. 6는 MCP 법으로 만들어진  $\text{Bi2212}$  시편의 임계온도 측정결과로 시편의 임계온도는 대략 63 K로 나타났다. 이는 초전도 상과 함께 많은 이차상과 구리 산화물 등의 잔류 불순물 존재로 사려된다.

### 3. 결 론

원심성형로를 설계, 제작하여 시편 제조의 가능성 여부를 조사하였다. 또한 고온 초전도 튜브의 제조를 위해 용융 응고된 시편과 구리의 이형 정도를 실험하였다. 고주파 용해 후 우려하였던  $\text{Bi}$ 의 휘발은 일어나지 않았으며 시편은 열처리 이후  $\text{Bi2212}$ 상의 초전도 상임을 확인할 수 있었

다. 임계온도 측정결과 시편의 임계온도는 대략 63 K로 나타났다. 몰드 이형에 있어서는 부서지기 쉬운  $\text{CuO}$  산화막의 형성 조건 제어가 이형 여부에 결정적인 영향을 하고 있음을 알 수 있었다. 이에 따라 향후  $\text{Bi2212}$ 와 구리 몰드 사이에 최적의 산화막 생성을 위한 추가적 연구가 필요하다고 판단된다.

### Acknowledgment

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

This research was supported by a grant from Center for Applied Superconductivity Technology of the 21st Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Science and Technology, Republic of Korea

### [참 고 문 헌]

- [1]. A.K. Ghosh, A.N. Basu, "The Influence of Synthesis Conditions on  $\text{Bi2Sr2CaCu2-O8}$  Superconductors", Supercond. Sci. Technol. No. 11, pp852-857, 1998
- [2]. Xuefeng Sun, Wenbin Wu, Liangbin Wang, Guien Zhou, Xiao-Guang Li, Yuheng Zhang, "Superconductivity and structure of  $\text{Bi2Sr2CaCu2Oy}$  Single crystals with various oxygen content", Physica C, 282-287, pp839-840, 1997
- [3]. T.G. Holesinger, D.J. Miller, L.S. Chumbley, "Melt Processing of The  $\text{Bi2Sr2Ca-Cu2Oy}$  Superconductor in Oxygen and Argon Atmospheres" IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 3, No. 1, pp1178-1181, 1993
- [4]. Vladimir Plechac, Jiri Hejtmanek, Vladimir Sima, "The Use of the  $\text{Bi-2223}$  Superconducting Tubes", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 7, No. 2, pp703-706, 1997
- [5]. J. Bock, S. Gauss, A. Hobl, D. Krischel, M. Schillo, P. Schafer, "HTc Current Leads in Commercial Magnet Systems Applying  $\text{Bi 2212}$  MCP BSCCO Material", IEEE Transactionctivity, Vol. 9, No. 2, pp495-498, 1999