

Study on the Processing Variables of BSCCO-2212 Superconductor made by Melt Casting Process

Kyu Tae Kim, Seok Hern Jang, Jun Hyung Lim, Jinho Joo,[†] Chan-Joong Kim,*
Gye-Won Hong,** Hye-Lim Kim,*** and Ok-Bae Hyun***

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Nuclear Material Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

**The Department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University, GyungGi-Do 429-793, Korea

***Power System Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

(Received May 20, 2005; Accepted June 8, 2005)

용융주조법으로 제조한 BSCCO-2212 초전도체의 공정변수 연구

김규태 · 장석현 · 임준형 · 주진호[†] · 김찬중* · 홍계원** · 김혜림*** · 현옥배***

성균관대학교 신소재공학부

*한국원자력연구소 원자력재료 기술개발팀

**한국산업기술대학교 전기공학과

***한국전력공사 전력연구원

(2005년 5월 20일 접수; 2005년 6월 8일 승인)

ABSTRACT

We fabricated BSCCO-2212 (2212) bulk superconductor by melt casting process, and evaluated the dependence of the critical properties on the temperature and cooling rate of mold and the pouring methods of melt. It was observed that the critical current (I_c) of 2212 was significantly dependent on the pre-heating temperature of the mold. At the pre-heating temperature of 500°C followed by air cooling condition, I_c of 48 A at 77 K was obtained which was higher than others processed at different temperatures. In addition, the I_c improved to 132 A when tilt casting method was applied. The improved I_c is probably due to the fact that the tilt casting reduced a turbulent flow of the melt during casting causing less porosity and more homogeneous microstructure. Critical temperature was measured to be 87 – 89 K after the first heat treatment and it improved to 90 – 91 K when subsequently heat treated at 650°C in a nitrogen atmosphere. This improvement was considered to be due to an optimization of the oxygen content in the range of 8.16 – 8.2.

Key words: BSCCO-2212, Critical current, Melt casting process, Texture, Tilt casting

1. 서 론

별크형 초전도체는 에너지저장장치, 자기분리장치, 전류인입선, 한류기 등 다양한 분야에 응용이 가능하다. 별크형 고온초전도체 재료들 중에서 BSCCO-2212 (2212)는 상대적으로 집합조직의 형성이 용이하고 용융공정이 가능할 뿐 아니라 2212 상이 형성되는 온도범위가 넓은 장점이 있다. 또한 2212 초전도체를 SrSO₄ 분말과 복합재료(composite)로 제작할 경우 가공성과 기계적 특성이 개선되어 세라믹재료의 단점을 일부 보완할 수 있으며 전기적 특성이 향상되어 실제 응용가능성이 더욱 높다.¹⁾ 2212 초전도체는 분말야금법(powder metallurgy), 냉간정

수압(Cold Isostatic Pressing, CIP), 열간정수압(Hot Isostatic Pressing, HIP), 소결단조(sinter forging), 용융주조법(Melt Casting Process, MCP), 원심성형법(Centrifugal Forming Process, CFP) 등 다양한 제조방법으로 제조할 수 있다.²⁻⁴⁾

용융공정인 MCP와 CFP 공정을 이용한 2212 초전도체는 밀도가 높고 임계특성이 우수하여 대전류 통전에 적합한 초전도 한류기, 초전도 전류인입선 등에 적용되고 있다. CFP 공정으로 제조된 초전도체는 조직이 치밀하고 집합조직(grain alignment)이 잘 형성되어 약 3,000 A(77 K)의 높은 임계전류값을 가지나 제조할 수 있는 형태가 튜브(tube) 모양으로 제한된다.⁵⁾ 반면에 MCP법은 집합조직과 임계특성은 상대적으로 낮으나 공정방법이 간단하고 원하는 형태와 크기로 용이하게 제작할 수 있는 장점이 있다. 특히 이 방법은 실린더(cylinder) 형태의 초전도체 제조에 많이 이용되고 있으며 이 경우 자기장계(self field)에 의한 임계전류의 감소가 크므로⁶⁾ 500 A(77 K) 정도의

[†]Corresponding author : Jinho Joo

E-mail : jinho@skku.ac.kr

Tel : +82-31-290-7385 Fax : +82-31-290-7371

전류를 통전하는 전류인입선이나 부스바(Bus bar) 등에 많이 응용되고 있다.

MCP 공정을 이용한 2212 벌크 초전도체는 이미 유럽의 Nexans사와 Hoechst사에서 개발하여 상업적으로 제조하고 있으나 국내에서는 많이 연구되지 않은 상태이다. 본 연구에서는 MCP법을 이용하여 실린더 형태의 2212 초전도 벌크를 제조하고, 몰드의 예열온도와 주조체의 냉각조건에 따른 임계특성의 변화를 평가 하였으며, 임계특성과 미세조직과의 연관성을 비교 분석하였다. 또한 기공의 형성을 최소화 시키고 균일한 미세조직을 유도하기 위해 경동주조법(tilt casting)과⁷⁾ 일반주조법으로 제조한 시편을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

초기 분말은 Kojundo chemical사와 Merk사의 2212 분말과 SrSO₄ 분말을 사용 하였으며 두 분말을 각각 9:1의 중량비로 혼합시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 1100°C 대기분위기에서 10분간 용융시켰다. 몰드는 크기가 내경, 외경, 길이가 각각 10 mm, 12 mm, 100 mm인 석영관(quartz tube)을 사용하였으며, 초전도체에 전류인가를 원활히 할 수 있도록 용융체(melt)를 주입하기 전에 두께 200 μm, 폭 10 mm, 길이 31 mm인 은(Ag) 테이프를 원형으로 감아서 석영관의 상하단부에 고정시켰다.⁸⁾ 몰드 예열장치는 용융체의 주입이 원활하도록 수직 개방형으로 제작하였으며 300°C에서 700°C 온도범위로 가열하였다. 용융체는 예열된 몰드에 주입시키고, 완전히 냉각된 후 응고(solidification) 시 발생하는 수축공을 제거하기 위하여 상단부 15 mm를 다

이아몬드 휠 커터(diamond wheel cutter)로 절단하여 최종 길이 85 mm인 주조체(ingot)를 제작하였다. 냉각 방법은 용융체를 몰드에 주입한 후 몰드를 예열장치에서 꺼내어 상온에서 빠르게 냉각시키는 방법(air cooling)과, 예열장치의 전원을 차단시킨 후 예열장치 내에서 천천히 냉각시키는(furnace cooling) 두 가지 방법을 사용하였으며, 전자를 AC, 후자를 FC로 명하였다. 제작된 주조체는 영역별 임계특성을 평가할 수 있도록 20 mm 간격으로 4개의 전압 단자를 만들고, 800°C의 산소분위기에서 70 - 120시간 1차 열처리, 650°C 질소분위기에서 20시간 2차 열처리하였다. Fig. 1은 1, 2차 열처리공정의 온도와 시간을 나타내었으며, Fig. 2는 열처리 완료된 시편의 사진이다.

임계온도는 온도조절기(Lakeshore Model 330)와 실리콘 다이오드(Lakeshore DT-470-CU-13)를 이용하여 냉동기(HELIX, CTI-350)로 측정하였으며 인가전류는 10 mA로 하였다. 임계전류는 직류전류장치(HP 6681A)와 전압측정장치(HP 34420A)를 이용하여 사단자법(1 μV/cm criterion)으로 77 K에서 측정하였으며 길이방향으로 임계전류값의 균일도를 평가하기 위하여 Fig. 2에서 보듯이 4개의 전압 단자를 이용하여 시편의 하단부, 중앙부, 상단부의 임계특성을 각각 측정하였다. 상 분석은 X선 회절분석기(RIGAKU, 12KW)를 이용하였으며, 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경(scanning electron microscopy, HITACHI, S-3000H)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 몰드의 예열온도 및 냉각조건 변수

1100°C에서 용해시킨 용융체를 몰드에 주입할 때 몰드의 예열온도와 냉각조건을 최적화하기 위하여 몰드의 온도를 300, 500, 600, 700°C로 고정시켰으며 또한 이 온도로부터 상온까지 냉각속도를 다르게 하였다. 냉각속도는 노냉과 공냉법으로 조절 하였으며 냉각된 시편은 1차 열처리온도 800°C, 70시간, 2차 열처리온도 650°C, 20시간으로 고정하여 제조하였다.

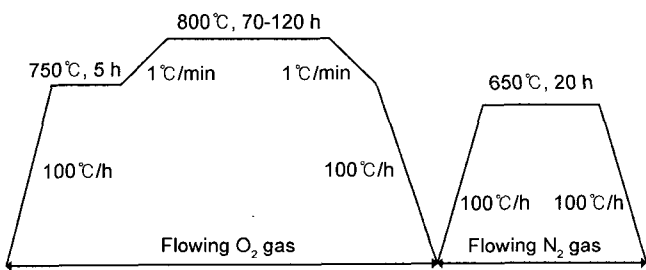


Fig. 1. Heat treatment schedules of BSCCO-2212 superconductor.

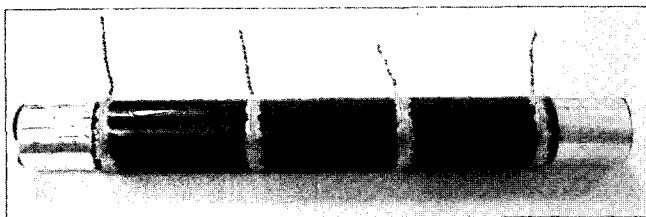


Fig. 2. BSCCO-2212 cylinder with four voltage probe and Ag current contact.

Table 1. Variation of Critical Current of BSCCO-2212 with Mold Temperature and Cooling Rate

| Mold temp./cooling rate | Critical current (A) | | | |
|-------------------------|----------------------|--------|-----|----------------|
| | Bottom | Center | Top | Whole specimen |
| 300/FC | 10 | 12 | 12 | 11 |
| 300/AC | - | 37 | - | - |
| 500/FC | 37 | 41 | 57 | 40 |
| 500/AC | 42 | 55 | 70 | 48 |
| 600/AC | - | 34 | - | - |
| 700/AC | 33 | 30 | 31 | 31 |

Table 1에 몰드의 예열온도와 용융체의 냉각조건에 따른 임계전류값의 결과를 나타내었다. 임계전류값은 예열 조건과 냉각조건에 따라 큰 차이를 나타내었다. 예열온도가 300°C인 경우에는 임계전류가 11-37 A로 낮은 값을 보였으며, 예열온도가 500°C로 증가함에 따라 임계전류값이 37-70 A 범위로 향상되었다. 600°C와 700°C로 예열 온도를 증가시켰을 경우에는 임계특성이 감소하였으며 또한 석영관 몰드와 반응이 형성되어 표면 특성이 좋지 못한 것으로 관찰되었다. 임계온도는 예열온도와 무관하게 약 90 K로 측정되었으며 임계전류값으로부터 500°C의 온도가 최적 예열온도로 사료된다.

예열온도 500°C에서 서냉(500/FC) 및 급냉(500/AC)으로 냉각한 경우 시편 전체의 임계전류값이 각각 40 A와 48 A로 나타났다. 시편 부위별로 측정된 임계전류값은 500/FC 시편에서 하단부, 중앙부, 그리고 상단부에서 각각 37 A, 41 A, 57 A, 500/AC 시편에서는 42 A, 55 A, 70 A로 측정되어 급냉한 시편에서의 임계값이 서냉한 시편보다 미세하게 향상되었음을 알 수 있다. 또한 시편 길이방향의 임계특성이 크게 차이를 나타내는데 이는 주조공정에서 응고되는 동안 시편전체에 걸쳐 미세조직이 불균일하게 유도되었음을 나타내며 2212 상과 SrSO₄ 상의 비중 차이(2212:5.9, SrSO₄:3.95)에 의한 편석(segregation) 현상과 연관이 있는 것으로 추측된다. 그리고 시편 하단부의 임계특성이 낮으며 전체 시편의 임계특성과 유사한 값을 가지는데, 이는 임계특성이 낮은 영역에 의해 전체 시편의 임계특성이 제한됨을 알 수 있다. 그러므로 용융공정에서 균일한 용융체를 유도하고 주조공정 시 몰드의 부위별 예열온도와 냉각속도 차이를 줄여줌으로써 시편 전체에 균일한 미세조직을 갖도록 하는 방법이 필요한 것으로 판단된다.

1차 열처리 시간의 효과를 평가하기 위해 열처리 시간을 70시간에서 120시간으로 증가시켰다. 500/FC 시편의 경우 임계전류값이 40 A에서 57 A로 향상되었으며 이는 2212 상 분율과 결정립간의 연결성의 향상에 의한 것으

로 사료되며,⁹⁾ 최적의 열처리 온도 및 시간변수에 대한 연구가 수행되어야 한다.

500/AC 시편의 횡단면(transverse plane)의 미세조직 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 시편의 표면 부위(Fig. 3(a))에서는 미세한 결정립을 가지고 시편 중심방향으로 결정립이 성장되는 집합조직을 관찰할 수 있으며, 내부(Fig. 3(b))로 갈수록 결정립의 크기가 증가함과 동시에 기공(pore)의 양과 크기가 증가하였다. 또한, 기공 주위의 2212 결정립들은 기공을 둘러싸면서 결정립의 방위가 무질서해짐을 알 수 있으며 이러한 많은 양의 기공은 낮은 임계전류값을 갖게 하는 원인이 된다.⁴⁾ Fig. 4는 시편의 중심영역을 확대한 사진이다. 전반적으로 주조조직인 수지상정(dendrite)과 주상정(columnar) 조직들이 많이 존재하며, 이러한 조직은 주조체 전체의 균일성을 저하시키고 결합으로 작용하여 기계적 특성을 저하시킬 수 있으므로 적절하게 제어되어야 한다.

몰드 예열온도에 따른 상형성을 X-선회절로 분석하였다. 분석결과 Fig. 5에서와 같이 거의 순수한 2212 상이 형성되었음을 확인하였으며 2상(second phase)은 관찰되지 않았다. 그러나, 임계특성이 우수한 시편의 경우 같은

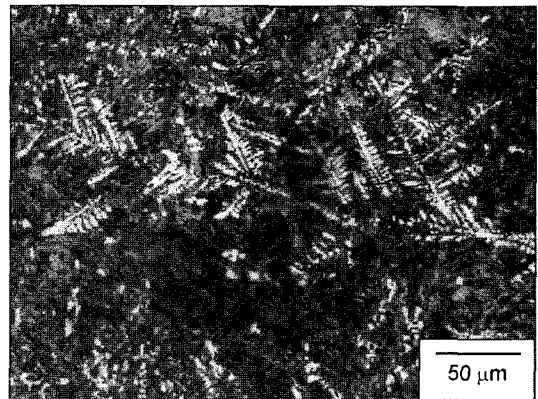


Fig. 4. The dendrite microstructures of center area of transverse cross section.

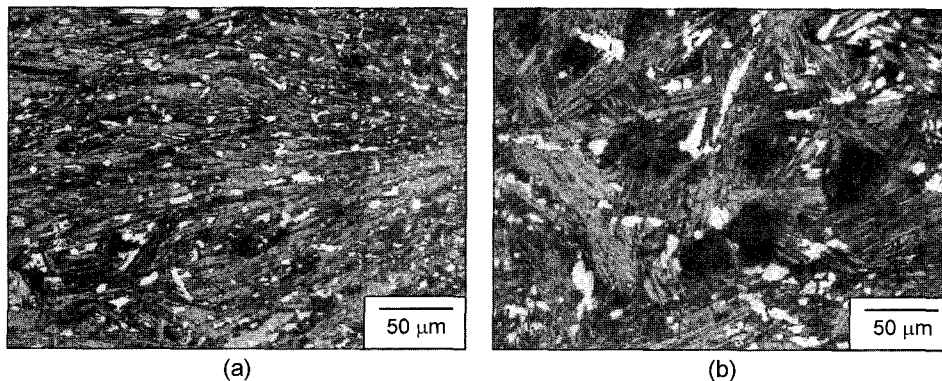


Fig. 3. The optical micrographs of (a) surface and (b) center area of transverse cross section.

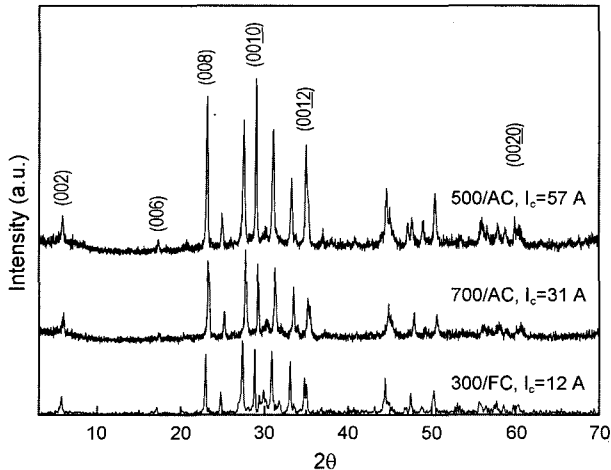


Fig. 5. XRD patterns of BSCCO-2212.

조건에서 XRD 강도값이 더 크게 나타났고, 또한 (00l) 면의 상대강도 값이 크게 나타나는 것으로 보아 시편의 집합조직이 우수할수록 임계특성이 향상됨을 간접적으로 확인할 수 있었다.

3.2. 용융체 주입방법 및 예열온도 균일성의 효과

전술한 분석 결과들로부터 균일한 미세조직을 가지는 주조체를 제조하기 위해서는 최적의 예열온도와 냉각 조건이 확립되어야 하고 기공 형성이 최소화 되어야 한다. 또한 균일한 미세조직과 함께 집합조직의 형성 등이 임계특성을 향상시킬 수 있는 중요한 변수들임을 알 수 있다. 미세조직을 균일하게 제어하고 기공의 형성을 최소화시키기 위한 방법으로 경동주조법(tilt casting)으로 시편을 제조하였다.⁷⁾ 경동주조법은 몰드를 기울인 상태에서 수직 방향으로 각도를 줄이면서 용융체를 주입시키는 주조법이다. Fig. 6에 경동주조법으로 제조한 2212 시편의 임계특성을 일반주조법(conventional casting or vertical casting)으로 제작한 시편과 비교하여 나타내었다. 몰드는 500°C로 예열하였고 냉각은 공냉(air cooling)조건으로 하였다.

1, 2차 열처리 조건을 동일하게 고정하여 제조 하였을 때 전체시편의 임계전류값은 65 A로 일반 주조법으로 제작한 시편(500/AC)보다 높게 나타났으며 시편의 하단부, 중앙부, 상단부의 임계전류값은 각각 75 A, 65 A, 60 A로 상대적으로 균일한 것으로 확인되었다(Fig. 6, tilt casting/large T에 해당). 이러한 차이는 용융체의 주입형태에 기인하는 것으로 사료된다. 즉 기존의 일반주조법에서는 수직으로 고정되어 있는 몰드에 용융체를 주입함으로써, 액체 상태의 용융체는 몰드 내에서 난류(turbulent flow)를 형성하고 동시에 많은 기공이 발생하여 주조체 외부로 빠져나오지 못하고 고립 되는 원인이 된다. 그러나, 경동주조의 경우 용융체는 몰드의 내벽을 따라 층상유동(laminar flow) 형태로 이동하여 난류의 형성이 억제됨으로써 기공

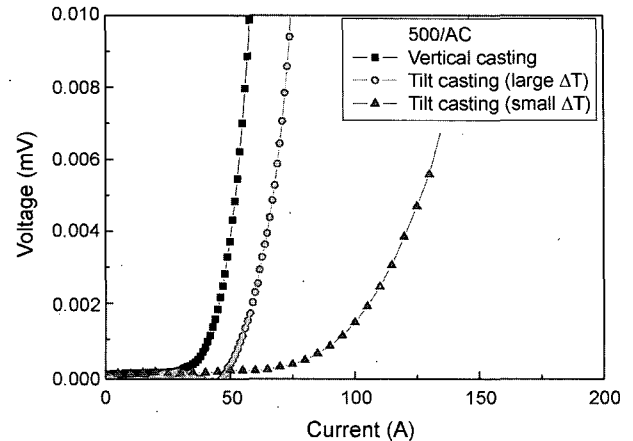


Fig. 6. V-I curves of the 2212 made by vertical and tilt casting process.

의 형성을 감소시키고, 균일한 미세조직과 임계전류값을 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

일반주조법과 경동주조법으로 제작한 시편의 기공률을 아르키메데스법으로 측정하였다. 건조시편의 무게는 70°C에서 48시간 건조 시킨 후 측정하였으며, 포수시편의 무게는 100°C 증류수 내에서 1시간 끓인 후 상온으로 냉각시키고 대기와 증류수에서 무게를 측정하였다. 일반주조법과 경동주조법으로 제작한 시편의 기공률은 각각 5.42%, 5.05%로 경동주조법으로 제작한 시편이 더 치밀한 것으로 확인되었다.

기존의 개방형 예열장치는 몰드의 길이방향으로 하단부와 상단부에서의 온도차이가 약 $\pm 100^\circ\text{C}$ 로 상당히 큰 온도 편차를 가지는 것으로 확인되었다. 몰드전체의 예열온도가 500°C로 동일하게 유지되도록 예열장치를 폐쇄형으로 개조시키고 이전과 동일한 경동주조법으로 시편을 제작하였다. Fig. 6의 결과에서와 같이 임계전류값은 132 A로 약 2배 증가하였으며 이는 몰드 전체의 온도가 최적의 예열온도로 유지되어 영역별 임계특성이 향상되었기 때문인 것으로 판단된다.

제작된 2212 초전도 시편의 임계특성과 미세조직과의 관계를 평가하기 위해 일반주조법과 경동주조법으로 제작한 두 시편의 미세조직을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 7(a)와 (b)는 각각 일반주조법과 경동주조법으로 제작한 시편의 중앙부 영역 종단면(longitudinal plane)의 SEM 사진이며 각 시편의 임계전류는 각각 40 A와 132 A이다. 결정립의 방향성으로부터 임계전류가 높은 시편은 상대적으로 시편의 길이방향으로 집합조직이 형성되고, 반대로 임계전류가 낮은 시편은 집합도가 낮고 또한 길이방향에 수직방향으로도 결정립이 형성된 것으로 관찰되었다. 즉, 그림과 같이 결정립의 방향이 전류의 통전방향(화살표방향)인 시편의 길이방향과 수평으로 정렬될수록 높은 임계전류값을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 시편의 국소

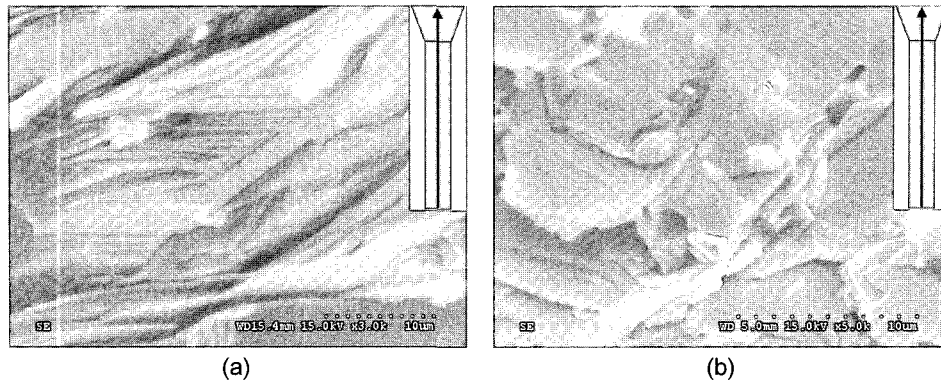


Fig. 7. The SEM micrographs of (a) vertical and (b) tilt casting specimen.

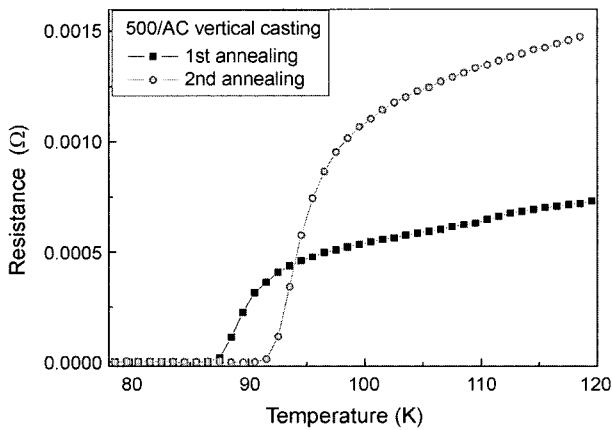


Fig. 8. R-T curves of the 2212 after 1st and 2nd annealing.

영역의 결정립의 방향성을 나타내지만, 각 영역의 많은 부분에서 그림과 유사한 방향으로 결정립이 성장되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 일반주조법으로 제작한 시편의 1차 열처리해 해당하는 800°C, 120시간 열처리 후의 온도-저항 곡선과, 2차 열처리에 해당하는 650°C, 20시간 열처리 후의 온도-저항 곡선을 나타냈다. 1차, 2차 열처리 후의 임계온도값 (T_c -zero)은 각각 88 K, 91 K로 2차 열처리 후 임계온도값이 약 3 K 증가하였다. 일반적으로 산소분위기 또는 대기분위기에서 700°C 이하로 냉각시킬 때, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 초전도상은 산소의 함량을 나타내는 δ 값이 0.2 이상으로 증가하는 경향을 가지는 것으로 보고 되고 있다.⁹⁾ 2212 초전도상의 임계온도값은 δ 값이 0.16-0.2 사이의 값을 가질 때 90 K 이상의 높은 값을 가지는 것으로 보고 되고 있으며 2차 열처리 후 임계온도값이 증가한 것은 과잉 산소가 질소분위기를 통하여 감소되었기 때문인 것으로 사료된다.¹⁰⁾ 일반주조, 경동주조, 예열온도 조절 후 경동주조한 시편의 임계온도는 각각 1차 열처리 후 87-89, 2차 열처리 후에는 90-91 K로써 유사한 값을 나타내었으며 용체의 주입방법과 예열온도의 균일성 정도에 따른

영향은 관찰되지 않았다.

4. 결 론

2212 벌크 초전도체를 용융주조법으로 제조하였다. 제작된 시편의 임계전류특성은 몰드의 예열온도와 냉각속도에 크게 영향을 받는 것으로 평가되었다. 몰드 예열온도 500°C에서 공냉한 조건에서 임계전류가 48 A로 300°C와 700°C의 예열온도에 비하여 높은 특성을 얻었으나, 영역별로 임계특성이 불균일한 것으로 측정되었다. 이러한 불균일성은 주조체 제조 시 난류의 형성으로 인한 기공과 2212와 SrSO_4 의 비중차 등에 의한 불균일한 미세조직의 형성과 연관이 있는 것으로 사료된다.

몰드의 예열온도를 균일하게 유지시키고 경동주조법으로 제조한 2212 초전도체는 임계전류값이 최대 132 A로 측정되었으며, 시편 부위별로 임계특성이 상대적으로 균일하였다. 이는 경동주조법으로 용융체의 난류에 의한 기공의 형성이 감소되고 미세조직의 균일성이 향상되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 650°C, 질소분위기에서 2차 열처리 하였을 때 임계온도는 약 91 K로 1차 열처리 후에 비하여 임계온도가 약 3 K 증가하였으며 이러한 증가는 질소분위기에 의해 2212 초전도체의 산소함량이 최적화 되었기 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행 되었습니다.

REFERENCES

1. 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).

2. K. C. Goretta, M. E. Loomans, L. J. Martin, J. Joo, R. B. Poeppel, and N. Chen, "Fracture of Dense, Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$," *Supercond. Sci. Tech.*, **6**, 282-86 (1993).
3. C.-Y. Chu, J. L. Routbort, N. Chen, A. C. Blondo, D. S. Kupperman, and K. C. Goretta, "Mechanical Properties and Texture of Dense Polycrystalline $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$," *Supercond. Sci. Tech.*, **5**, 306-12 (1992).
4. S. Elschner, J. Bock, and H. Bestgen, "Influence of Granularity on the Critical Current Density in Melt-Cast Processed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$," *Supercond. Sci. Tech.*, **6**, 413-20 (1993).
5. M. Chen, T. Baumann, P. Unternahrer, and W. Paul, "Fabrication and Characterization of Superconducting Rings for Fault Current Limiter Application," *Physica C*, **282-287**, 2639-40 (1997).
6. S. Elschner, J. Bock, and G. Brommer, "High Currents in MCP BSCCO 2212 Bulk Material," *IEEE Trans. Magnetics*, **32** [4] 2724-27 (1996).
7. M.-S. Lee, K.-Y. Kim, and S.-W Kim, "Effect of Tilting Speed and Angle on Gas Intrapment in Gravity Diecasting," *J. Kor. Foundrymen's Soc.*, **14** [4] 353-62 (1994).
8. E. Preisler, J. Bayersdorfer, M. Brunner, J. Bock, and S. Elschner, "Electrical Contacts on Bismuth-Based Bulk High-Temperature Superconductors in High-Current Applications," *Supercond. Sci. Tech.*, **7** 389-96 (1993).
9. D. Buhl, T. Lang, and L. J. Gauckler, "Critical Current Density of Bi-2212 Thick Films Processed by Partial Melting," *Supercond. Sci. Tech.*, **10** 32-40 (1997).
10. S. Kambe, T. Matsuoka, M. Takahasi, M. Kawai, and T. Kawai, "Superconductive Transition at 98.5 K in Monoclinic $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$," *Phys. Rev. B*, **42** [4] 2669-72 (1990).