

## Fabrication of BSCCO Tube by Centrifugal Melting Process

Ki-Ik Kim<sup>\*,a</sup>, Jung Suk Choi<sup>a</sup>, Sung Young Oh<sup>a</sup>, Byung-Hyuk Jun<sup>a</sup>,  
H.-R. Kim<sup>c</sup>, Ok-Bae Hyun<sup>c</sup>, Hyoung-Seop Kim<sup>b</sup>, Chan-Joong Kim<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research and Institute, Daejeon, Korea

<sup>b</sup> Department of Metallurgical Engineering Chungnam National University, Daejeon, Korea

<sup>c</sup> Advanced Technology Center, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon, 305-353 Korea

### 원심 용융 성형법을 이용한 BSCCO 튜브 제조

김기익<sup>\*,a</sup>, 최정숙<sup>a</sup>, 오성룡<sup>a</sup>, 전병혁<sup>a</sup>,  
김혜림<sup>c</sup>, 현옥배<sup>c</sup>, 김형섭<sup>b</sup>, 김찬중<sup>a</sup>

#### Abstract

Bi-2212 tubes for fault current limiter (FCL) were fabricated by centrifugal melting process.  $\text{SrSO}_4$  (10 wt. %) was added to Bi-2212 powder to lower the melting point of Bi-2212 and to improve the mechanical properties. The BSCCO powder was completely melted at 1300 °C using the RF furnace and then poured into rotating steel mold. The steel mold, preheated at 450 °C~550 °C for 2 hour was rotated at 1020~2520 RPM. The solidified BSCCO tube was cooled down to room temperature in the furnace for 48 hours and separated from the mold between Bi-2212 and the mold.  $\text{ZrO}_2$  solution was used to separate it easily from the mold and Ag tape was attached in the mold inner wall of the mold to analysis electrical property. Bi-2212 tube was often cracked when the cooling rate was high. BSCCO tubes with 70  $\Phi$ ×100 mm, 50  $\Phi$ ×100 mm and 30  $\Phi$ ×150 mm size were fabricated by centrifugal melting process. The  $J_c$ s of tubes with 50  $\Phi$ ×100 mm×4.0 t and 50  $\Phi$ ×100 mm×4.1 t were 178 and 74.2 A/cm<sup>2</sup> at 77K, respectively. The processing condition for Bi-2212 tube fabrication was investigated using XRD and SEM analyses.

**Keywords** : BSCCO 2212, melting centrifugal process, FCL

#### 1. 서론

초전도체는 선재, 케이블, 변압기, 한류기 모터 등 다양한 분야에 응용되고, 기존 전력기기

와 비교하여 그 크기와 에너지의 손실을 절반 이상 절감할 수 있는 차세대 재료이다. 고온 초전도체의 응용분야 중 가장 실용화에 근접한 분야로서, 전력계통에 과도한 사고전류가 흐르는 것을 막아주는 한류기(FCL)는 계통사고로 인한 고장 전류 발생시 부스바(Bus bar), 애자, 차단기 등에 가해지는 기계적, 열적, 전기적 스

\*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275  
e-mail : kkkiiiikkiii@hanmail.net

트레스를 제한시키는 역할을 한다. 초전도 한류기가 전력분야에 응용되기 위해서는 낮은  $J_c$  문제를 해결해야 하므로 C-축 입자배열을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 BSCCO계 위주로 연구가 진행되고 있다 [1,2]. Bi-2212는 상대적으로 집합조직의 형성이 용이하고 용융 공정이 가능할 뿐 아니라 2212 상이 형성되는 온도 범위가 넓은 장점이 있고 분말 야금법(Powder metallurgy), 냉간 정수압(Cold Isstatic Pressing, CIP), 열간 정수압(Hot Isostatic Pressing, HIP), 소결 단조(sinter forging), 용융 주조법(Melt Casting Process, MCP), 원심 성형법(Centrifugal Forming Process, CFP) 등 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 용융 공정인 MCP와 CFP는 일반적인 소결 방법으로 얻어진 시편보다 높은  $J_c$ 를 나타내고 있으며, 현재까지 벌크를 이용한 공정 중에서는 경제성 면이나 특성 면에서 가장 재현성이 높다고 평가되고 있다 [3-5]. 특히, 임의의 크기나 두께 조절이 용이하고 제조가 간단하여 다양한 형태의 초전도체를 만들 수 있다.

본 연구에서는 MCP와 CFP 공정을 동시에 적용한 용융 원심 성형로를 설계 제작하여 Bi-2212 튜브를 제조하였고, 분말의 용융, 몰드의 예열온도 및 회전속도, 냉각 속도, 몰드 크기에 따른 튜브의 형상과 전기적 특성을 분석하였다. 또한 XRD와 SEM을 통하여 튜브의 부위별 미세구조와 상 분석을 하였다.

## 2. 실험 방법

Bi-2212 초전도 한류기 튜브를 제조하기 위하여, Nexans사에서 구입한  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+δ}$  분말과 Aldrich사의  $\text{SrSO}_4$ 를 사용하였다. 용융되는 분말은 Bi-2212분말과  $\text{SrSO}_4$ 을 각각 9:1의 무게비로 혼합시킨 후, 백금 도가니에 넣고 RF 유도로를 이용하여  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  이하에서 빠르게 용융시켰다. 몰드 예열 온도는 몰드의 재질과 용탕의 반응과 냉각 후 몰드와 튜브의 분리를 고려하여  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하였고, 몰드 회전속도는  $1020 \sim 2500\text{ rpm}$ 으로 하였다. 몰드 재질은 스

테인레스 스틸을 사용하였고 그 크기는  $70\ \Phi \times 100\text{ h}$ ,  $50\ \Phi \times 100\text{ h}$ ,  $30\ \Phi \times 150\text{ h}$ 로 각각 튜브를 제조하였다. 튜브의 임계전류 측정을 위해 몰드 내부의 양 끝단에 은 테잎을 사용하여 끼워 넣었다. 튜브의 냉각은 로냉으로 약 48시간동안 서서히 이루어졌고 냉각 후 튜브와 몰드의 분리가 용이하도록  $\text{ZrO}_2$ 를 몰드 내부에 얇게 도포하였다. 서냉 후 몰드로부터 분리된 튜브는  $800\text{ }^\circ\text{C}$  산소 분위기에서 70~120 시간 1차 열처리,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  질소 분위기에서 20시간 2차 열처리 하였다. 열처리 전 튜브의 상부, 중부, 하부 시편을 부위별로 채취하여 XRD, SEM 분석하였으며 열처리 후와 비교 분석 하였다. 또한 가공과 열처리 후의 전기적 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

용융 온도, 몰드 예열 온도, 회전 속도 등을 고려하여  $70\ \Phi \times 100\text{ h}$ ,  $50\ \Phi \times 100\text{ h}$ ,  $30\ \Phi \times 150\text{ h}$  크기의 몰드로 제조된 튜브를 Fig. 1에 나타내었다.

용융 온도는 용탕의 유동성을 고려하여  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 충분히 높여 주었고 몰드에 주입되기 전까지 그 점성을 유지하였다. 용융되는 과정

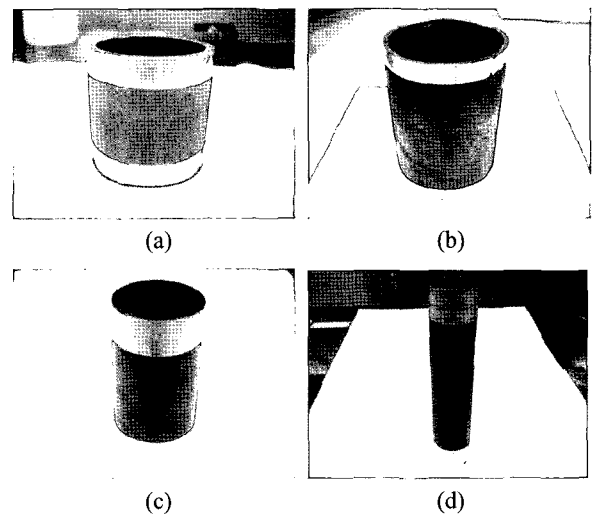


Fig. 1. BSCCO tube was fabricated by centrifugal melting process. (a)  $50\ \Phi \times 50\text{ h} \times 3.3\text{ t}$  (b)  $70\ \Phi \times 100\text{ h} \times 2.8\text{ t}$ , (c)  $50\ \Phi \times 100\text{ h} \times 3.4\text{ t}$ , (d)  $30\ \Phi \times 150\text{ h} \times 4.1\text{ t}$ .

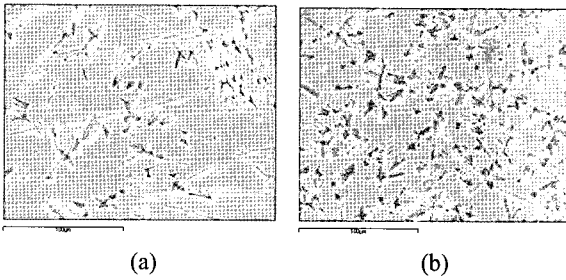


Fig. 2. SEM Images of (a) outer and (b) inner region.

에서, 분말 내에 잠재되어 있는 기체가 밖으로 나오면서 발생하는 끓음 현상이 육안으로 확인되었다. 몰드 예열 온도가 너무 낮을 경우 튜브와 몰드의 열 충격이 발생하여 균열이 발생하기 쉽고, 반대로 온도가 너무 높을 경우에는 튜브가 몰드에 달라붙어 분리가 안 되는 현상이 발생하였다. 최적화된 몰드 예열은 500 °C 부근에서 2시간 정도로 판단된다. 몰드 예열 시간이 짧을 경우, 같은 500 °C 임에도 불구하고 튜브에 균열이 발생하는 현상을 확인하였다.

튜브의 크기와 길이에 따라서 몰드 회전 속도를 1020 rpm, 1500 rpm, 2500 rpm으로 빠르게 해주었으며, 이는 몰드 내부에 용탕이 균질하게 도포되도록 하기 위해서이다. 용융 원심 성형으로 제조된 튜브를 절단 하여 절단면의 조밀도를 주사 전자 현미경을 통해 관찰하였다. 튜브 시편을 길이 수직 방향으로 절단하여 그 절단면을 SEM 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었고, 튜브의 외부로 갈수록 (a) 기공이 줄고 조직이 치밀하며, 내부로 갈수록 (b) 기공이 많아지고 불균질한 조직이 관찰되었다. 이는 용융 원심 성형에서 작용하는 원심력이 내부보다는 외부로 갈수록 그 힘이 더 강하게 작용하여 나타나는 현상으로 사료된다.

튜브의 조직과 상 생성을 확인하고자 열처리 전 튜브의 상부, 중부, 하부 시편을 채취하여 XRD, SEM 분석하였다.

Fig. 3은 XRD 분석을 통해 열처리 전 튜브 상부, 중부, 하부의 2212 상 생성을 확인하고 (a), 산소 열처리 후의 상 생성을 (b) 비교한 것이다.

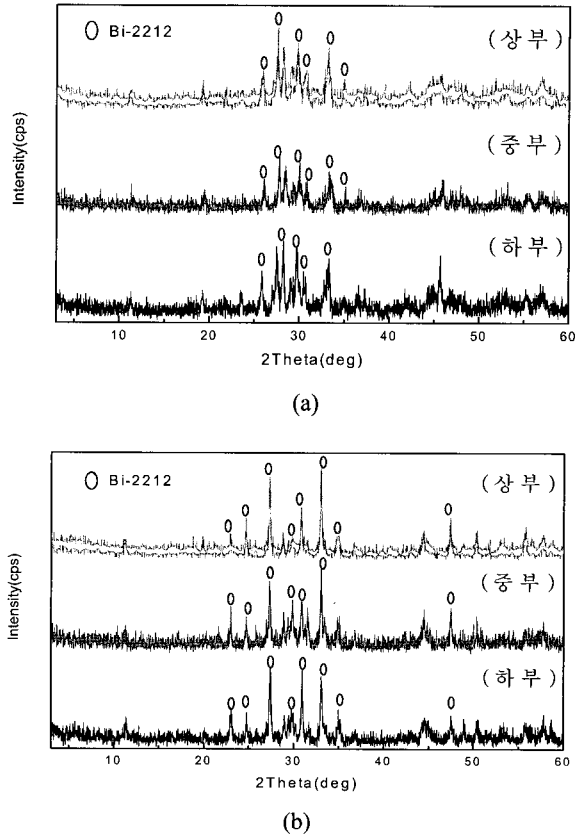


Fig. 3. XRD patterns of the tube (a) before Heat-treatment and (b) after Heat-treatment.

XRD 결과, 열처리 전 튜브의 상, 중, 하에서 Bi-2212 상과 많은 2차상들이 관찰되었다. 일반적으로 BSCCO 용탕이 응고될 때에는 응고속도에 따라 다르지만 Bi-2201 상이나 비정질 상이 생기는데 반해, 본 시편의 경우에는 2차상들과 함께 약간의 Bi-2212 상이 포함되어 있다. 이는 본 연구시편의 경우 응고속도가 느려서 소량의 Bi-2212상이 생성된 것으로 사료된다. 또한, 산소 열처리 후 Bi-2212 상들은 열처리 전에 비해 더 많아졌고, 강도도 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 주사전자현미경으로 관찰된 열처리 전의 표면사진은 평평하고 매끄러운 부분들이 대부분 관찰되었으며 상부, 중부, 하부의 전체적인 튜브길이 방향에서 비슷한 형상을 보였다 (Fig. 4). 또, 산소분위기 열처리 후 SEM 분석결과 열처리 전에 비해 Bi-2212 상들이 다

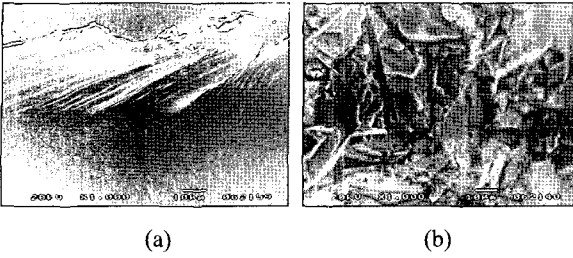


Fig. 4. SEM images of surface (a) and fracture (b) before heat-treatment.

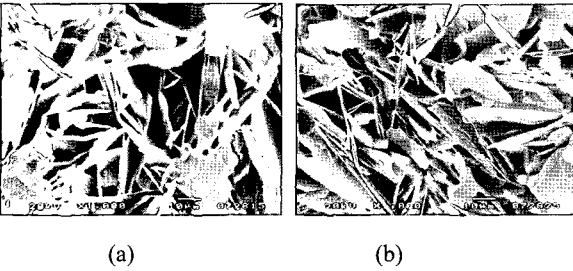


Fig. 5. SEM images of surface (a) and fracture (b) after heat-treatment.

량 생성됨에 따라 시편조직에서는 바늘모양의 Bi-2212 상들이 관찰되었다 (Fig. 5). 이는 2차원 형상이 바늘과 같으나 실제 원 모습은 두께가 얇은 판상을 이루고 있다 [6,7].

50 Φ×100 mm×4.0 t and 50 Φ×100 mm×4.1 t로 제조된 튜브의 전기적 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 가공과 열처리 후, 단면적이 5.11cm<sup>2</sup> (a), 4.72 cm<sup>2</sup> (b)인 튜브는 각각 178 A/cm<sup>2</sup>, 74.2 A/cm<sup>2</sup>의 J<sub>c</sub> 값을 나타내었다. 튜브의 전기적 특성은 열처리 공정의 변화와 단면적 최소화를 통해 향상될 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 용융 원심 성형법을 이용하여 초전도 한류기 튜브를 제조하였다. 금속 몰드의 산화와 튜브의 분리를 고려하여 500 °C 부근에서 몰드 예열을 실시하고, 튜브크기에 따라 1020 rpm, 1500 rpm, 2500 rpm으로 몰드를 회전시켰을 때 균질한 모양의 튜브가 제조되었

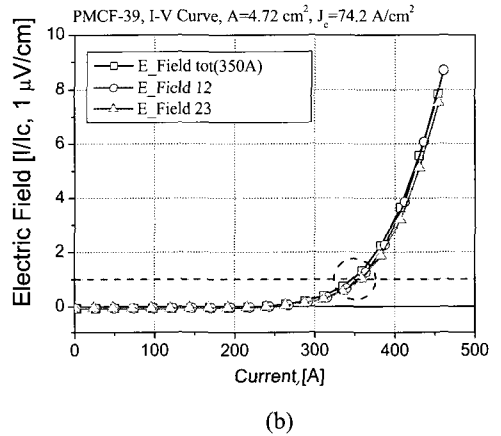
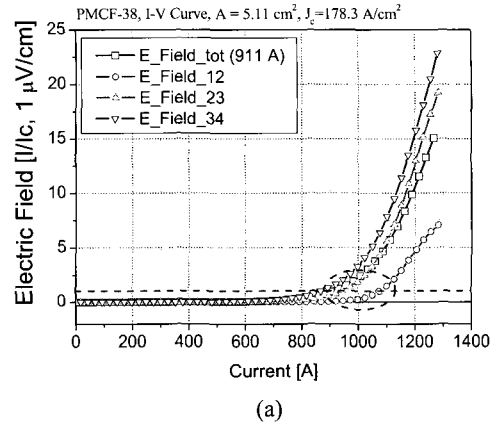


Fig. 6. V-I curves of the 2212 tube.

다. 튜브의 절단면을 관찰한 결과, 원심력이 작용하는 힘에 의해서 튜브 외부조직이 내부 조직에 비해 더욱 치밀함이 관찰 되었다. 이는 원심력이 튜브 내부보다는 외부에 더욱 강하게 작용하기 때문으로 판단된다. 열처리 전 튜브에서의 상 생성과 표면 조직은 일관성 있게 관찰되었고 산소 열처리 후 Bi-2212상으로 상 변화가 일어남을 확인하였다. 크기가 50 Φ×100 h 이고 단면적이 각각 5.11cm<sup>2</sup>, 4.72 cm<sup>2</sup>인 한류기 튜브는 77K에서 178 A/cm<sup>2</sup>, 74.2 A/cm<sup>2</sup>의 J<sub>c</sub> 값을 나타내었다.

전기적 특성이 우수한 한류기 튜브를 제조하기 위해서는 Bi-2212의 상 생성을 최대화하고 최적화된 열처리 조건과 튜브 제조 공정이 더욱 연구 되어야 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 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 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 Bi<sub>2212</sub> Thick Film Cylinder", *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, **Vol. 5, No. 2**, 1067-1070 (1995).
- [3] 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).
- [4] J. Bock, S. Gauss, A. Hobl, D. Krischel, M. Xchillo, P. Schafer, "HTc Currint Leads in Commercial Magnet Systems Applying Bi 2212 MCP BSCCO Material", *IEEE Transactionctivity*, **Vol. 9, No. 2**, 495-498 (1999).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 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).