

## Fabrication and characterizations of the BSCCO-2212/SrSO<sub>4</sub> bulk superconductors

Kyu Tae Kim<sup>a</sup>, Seok Hern Jang<sup>a</sup>, Eui Cheol Park<sup>a</sup>, Sumin Hwang<sup>a</sup>, Jinho Joo<sup>\*,a</sup>,  
Gye-Won Hong<sup>b</sup>, Chan-Joong Kim<sup>c</sup>, Hye-Rim Kim<sup>d</sup>, Ok-Bae Hyun<sup>d</sup>

<sup>a</sup> School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>b</sup> The Department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung, GyungGi-Do 429-793, Korea

<sup>c</sup> Nuclear Nanomaterials Development Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

<sup>d</sup> Power System Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

## BSCCO-2212/ SrSO<sub>4</sub> 벌크 초전도체의 제작 및 특성평가

김규태<sup>a</sup>, 장석현<sup>a</sup>, 박의철<sup>a</sup>, 황수민<sup>a</sup>, 주진호<sup>\*,a</sup>,  
홍계원<sup>b</sup>, 김찬중<sup>c</sup>, 김혜림<sup>d</sup>, 현옥배<sup>d</sup>

### Abstract

We fabricated Bi-2212/SrSO<sub>4</sub> bulk superconductors by the casting process and evaluated the effects of the powder mixing method and annealing temperature on the texture, microstructure, and critical current. In the process, the Bi-2212 powders were mixed with SrSO<sub>4</sub> by hand-mixing (HM) and planetary ball milling (PBM) method and then the powder mixtures were melted at 1100°C~1200°C, solidified, and annealed. We observed that the rod made by the PBM had a more homogeneous microstructure and smaller SrSO<sub>4</sub> and second phases than that of the rod made by the HM, resulting in increased I<sub>c</sub>. The I<sub>c</sub> of the rod also depended on the annealing temperature and the highest I<sub>c</sub> was obtained to be 200 A when prepared by HM at 1200°C and annealed at 810°C which is probably due to the moderate density and 2212 texture and the smaller and less second phase compared to that at higher temperature. The possible causes of the variations of I<sub>c</sub> with the powder mixing method and annealing temperature were related to the microstructural evolution based on the SEM, EPMA, and DTA analyses.

*Keywords* : BSCCO-2212, casting process, microstructure, strontium sulfates, texture

### I. 서론

벌크형 고온초전도체는 에너지저장장치, 자기

분리장치, 전류인입선, 한류기 등에 응용되고 있다. 특히 BSCCO-2212 (2212)는 용융공정이 가능하여 열처리만으로도 우수한 집합조직을 형성시킬 수 있고, 상형성 온도가 상대적으로 낮아 상의 형성이 용이하다는 장점이 있다 [1].

\*Corresponding author. Fax : +82 31 290 7371

e-mail : jinho@skku.ac.kr

용융주조법(Melt casting process, MCP)을 이용한 2212는 냉각 시 발생하는 열충격으로 균열(crack)이 쉽게 형성되므로 2212와 SrSO<sub>4</sub>를 복합재료로 제작하는 방법이 연구되어 왔다 [2].

그러나, 2212가 SrSO<sub>4</sub>와 복합재료로 제작되는 경우, 두 재료의 밀도, 용융온도 등 기본물성의 차이로 인한 공정상의 문제점들이 많이 존재하며 이는 불균일한 미세조직의 원인으로 작용하여 임계특성을 저하시킬 수 있다. 본 연구에서는 MCP법을 이용하여 로드(rod) 형태의 2212 초전도 벌크를 제조하고, 초기 분말의 조건과 열처리 온도변수에 따른 미세조직을 관찰하고, 임계특성과의 연관성을 평가하였다.

## II. 실험방법

초기 분말은 Nexans사의 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 분말과 Kojundo사의 SrSO<sub>4</sub> 분말을 사용 하였으며, 분말 혼합방법이 임계특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 hand mixing (HM)과 planetary ball milling (PBM)의 두 가지 방법으로 혼합 시켰다. 혼합된 분말은 알루미늄 도가니에 넣고 1100~1200℃ 대기분위기에서 10분간 용융시킨 후 몰드에 붓고 상온에서 냉각시켰다. 몰드는 크기가 내경, 외경, 길이가 각각 10 mm, 12 mm, 100 mm인 석영관을 사용하였으며, 500℃에서 30분간 예열하였다. 냉각된 구조체는 압탕 (riser) 부분을 제거하고 최종길이 85 mm로 만든 후 790~840℃의 산소분위기에서 120시간 열처리 하였다.

임계온도는 냉동기(HELIX, CTI-350)를 이용하였으며 인가전류는 10 mA로 하였다. 임계전류는 사단자법(1 μV/cm criterion)으로 77 K에서 측정하였다. 분말 크기는 입도분석기(MALVERN, MASTERSIZER), 상 분석은 X-선 회절분석기(RIGAKU, 12KW)와 전자탐침미소분석기(SHIMADZU, EPMA-1600)를 이용하였다. 미세조직은 주사전자현미경(HITACHI, S-3000H)을 이용하여 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

입도분석기로 혼합하기 전의 초기 2212 분말과 SrSO<sub>4</sub> 분말의 크기와 입도분포를 측정하였다. 2212 분말은 두 범위의 입도분포가 관찰되었으며, 각각의 평균크기는 2.9 μm와 65.5 μm로 측정되었다. 이와는 반대로 SrSO<sub>4</sub> 분말의 경우 오직 한 범위의 입도분포만 관찰되었고, 평균 크기는 22.5 μm로 측정되었다. 2212 분말의 큰 입도분포는 SEM 분석결과 2212 분말이 서로 뭉쳐진 응집체(agglomerates)에 해당하는 것으로 확인되었다.

Fig. 1에 HM 방법과 PBM 방법으로 혼합된 분말의 미세조직과 입도분포를 각각 나타내었다. HM 방법으로 혼합된 분말은 2212 초기분말에서 확인되었던 덩어리 형태의 분말들이 존재하였고, 평균 크기는 각각 2.7 μm와 41.4 μm로 측정되었으며, 분말의 크기 변화는 없고 응집체들의 크기만 약간 감소하는 것으로 확인되었다. 이와는 반대로, PBM 방법으로 혼합된 분말은 90% 이상의 분말들이 평균 크기 2.3 μm의 입도분포를 나타내었으며, SEM 관찰결과 HM 방법보다 미세하고 균일한 것으로 확인되

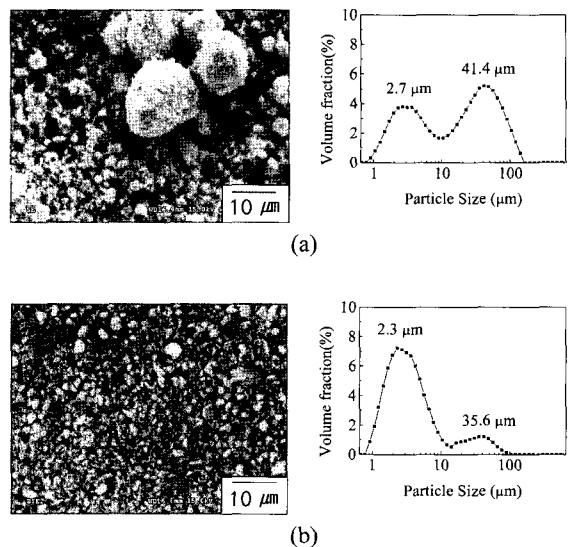


Fig. 1. The SEM micrographs and particle size distributions of the (a) HM-powder and (b) PBM-powder.

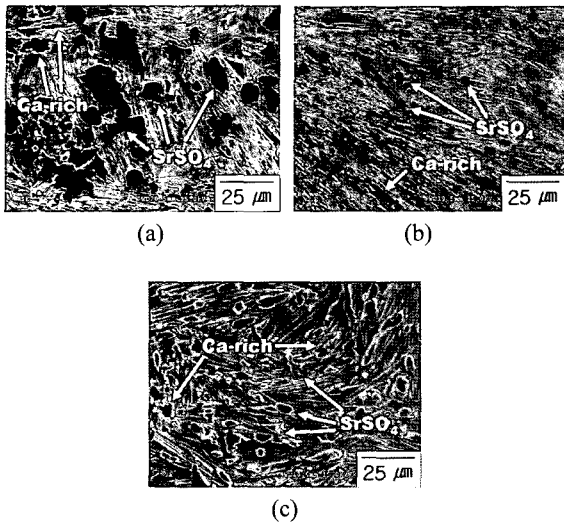
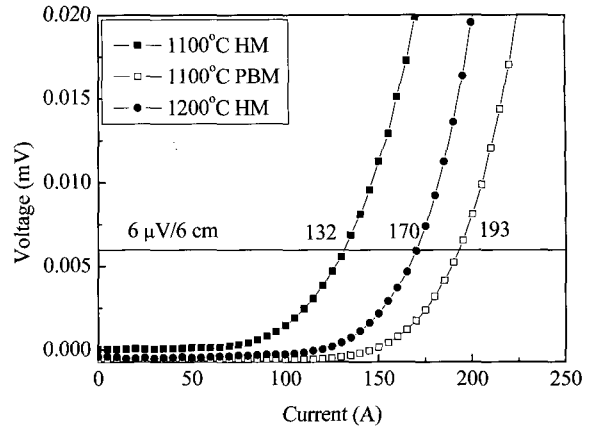


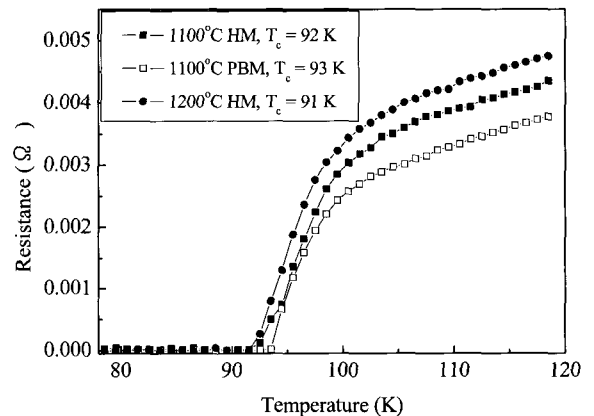
Fig. 2. The SEM micrographs of the rods by (a) HM and (b) PBM melted at 1100°C and (c) HM melted at 1200°C.

었다. 따라서, PBM 방법의 경우 분말의 크기를 감소시키고, 분말의 응집(agglomeration)을 제거하는데 매우 효과적인 것으로 판단된다. 또한, PBM 법에 의한 미세하고 균일한 상태의 초기 혼합분말은 HM 방법에 비하여, 용융과 응고 시 분말 상호간의 반응을 촉진시켜, 보다 균일한 구조 미세조직의 유도가 용이할 것으로 사료된다.

두 가지 혼합방법으로 제작된 2212/SrSO<sub>4</sub> 주조체를 800°C에서 열처리 한 후의 미세조직을 Fig. 2에 나타내었다. EPMA 분석결과, 판상의 결정립들은 2212, 검은색의 입자들은 SrSO<sub>4</sub> 상과 (Sr,Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>x</sub> 또는 Ca-rich 상으로 확인되었다. HM 혼합분말을 1100°C의 용융온도로 제작한 시편(Fig. 2(a))의 경우, PBM 혼합분말로 제작한 시편(Fig. 2(b))에 비해 2212 결정립의 방향이 무질서하고, SrSO<sub>4</sub> 결정립이 더 크고 분포가 불균일하며 약간의 2상들도 관찰되었다. PBM 방법에서 형성된 균일한 미세조직은 미세하고 균일한 초기 분말 때문인 것으로 판단된다. PBM 분말의 경우 열분석결과 2212 분말의 용융온도가 HM 분말보다 약 2°C 감소하였는데, 이는 PBM 공정 시 축적된 더 큰 내부 에너지 때문인 것으로 사료된다. 이러한 미세



(a)



(b)

Fig. 3. Dependence of the (a)  $I_c$  and (b)  $T_c$  of the rods on mixing methods and melting temperatures.

하고 균일한 초기분말 조건과, 낮은 용융온도가 용융과 응고 공정 중에 더욱 미세하고 균일한 미세조직을 유도하는 것으로 생각된다. HM 방법으로 1200°C에서 용융한 시편의 경우 1100°C 시편보다 2212 결정립의 크기는 증가하였으며 SrSO<sub>4</sub>와 2상의 크기가 감소하였으며, 전반적으로 미세조직이 균일해 졌음을 알 수 있다.

Fig. 3에 분말 혼합 방법과 용융온도에 따른 임계특성의 변화를 나타내었다. 모든 시편은 Fig. 2의 조건과 같이 800°C 산소분위기에서 120시간 열처리 하였다. 1100°C HM의 경우 임

계전류값이 132 A로 PBM(193 A)보다 낮은 것으로 측정되었다. 그러나 용융온도가 1200°C로 증가한 경우, 임계전류값은 170 A로 증가하였다. 이러한 임계특성의 향상은 Fig. 2에서 설명한 바와 같이 균일한 미세조직 때문인 것으로 판단된다. 임계온도는 Fig. 3(b)에서와 같이 90 K 이상으로 큰 차이가 없었으며, 분말혼합방법과 용융온도는 임계온도에 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

HM 혼합분말을 1200°C로 용융한 시편의 열처리 온도에 따른 임계특성의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 2212/SrSO<sub>4</sub> 초전도체의 임계전류값은 열처리 온도에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 열처리 온도 790°C인 경우 임계전류값은 140 A로 측정되었고, 810°C에서 200 A로 가장 높은 값을 나타냈으며, 이후 온도증가에 따라 점점 감소하여 840°C에서는 71 A로 낮게 나타났다. 이러한 임계전류값의 변화를 이해하기 위하여 미세조직을 관찰하였다.

Fig. 5에 열처리 온도 변화에 따른 2212/SrSO<sub>4</sub> 벌크 초전도체의 SEM 미세조직을 나타내었다. Fig. 5(a)에서와 같이 790°C에서 열처리 한 시편의 경우 2212 결정립의 크기가 상대적으로 작으나 결정립의 집합조직이 우수하고, SrSO<sub>4</sub>의 크기와 2상의 크기는 각각 1.5-8.7 μm와 4.7-

16.5 μm의 범위로 미세하게 분포하고 있는 것으로 관찰되었다. 810°C로 열처리 온도가 증가한 경우(Fig. 5(b))에는, SrSO<sub>4</sub>의 크기와 2상의 크기가 다소 증가하였으나, 집합조직의 큰 변화 없이 2212의 결정립이 성장하였고, 온도가 증가함에 따라 기공이 감소하였다. 810°C에서의 임계전류값 상승은 이러한 2212 결정립의 성장, 기공의 감소에 따른 밀도의 증가 등에 의한 것으로 사료된다. 온도가 더욱 증가하여 840°C로 열처리 한 경우, Fig. 5(c)에서와 같이 2212 결정립의 방향이 무질서해지고, SrSO<sub>4</sub>와 2상의 크기가 증가하는 등 매우 불균일한 미세조직을 가지는 것으로 관찰되었다. 840°C 열처리 후 관찰된 SrSO<sub>4</sub>와 2상의 크기는 각각 5.2-18.6 μm와 12.4-27.8 μm의 범위로 790°C 조건의 시편보다 크게 증가하였다. 이 시편에서 관찰된 2상은 EPMA 분석결과 주로 Bi<sub>9</sub>Sr<sub>11</sub>Ca<sub>5</sub>O<sub>x</sub> 또는, (Sr, Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>x</sub> 인 것으로 확인되었다.

810°C 이상의 고온 조건에서 임계전류값의 감소는 다음과 같은 메커니즘에 의한 것으로 사료된다. 일반적으로 2212 결정립의 성장은 자유표면이나 제 2상 그리고, 또 다른 2212 결정립 등과 같은 장애물과 만나게 되는 경우,

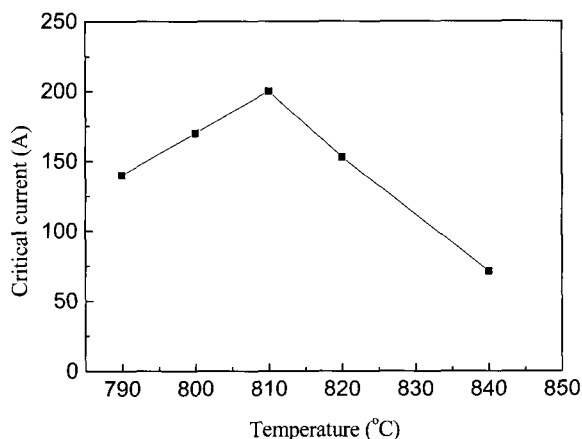


Fig. 4. Dependence of the  $I_c$  of the rods on annealing temperature.

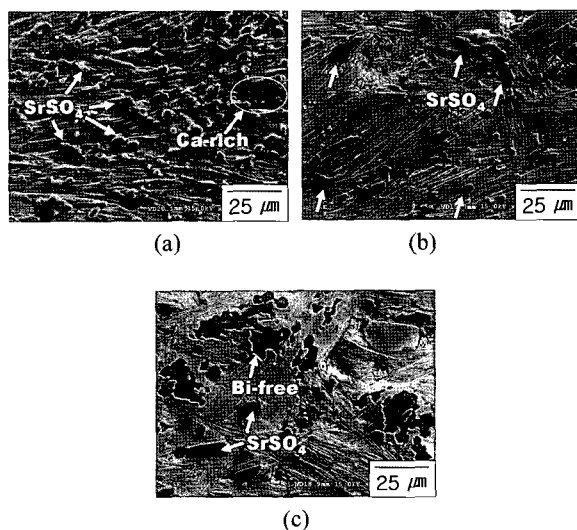


Fig. 5. The SEM micrographs of the rods annealed at (a) 790°C, (b) 810°C, and (c) 840°C.

성장을 멈추거나 그 장애물과의 계면을 따라 결정립이 구부러져 방향을 바꾸는 것으로 보고되고 있다 [3-5]. 따라서, 고온 열처리 조건에서의 임계특성 저하는  $\text{SrSO}_4$ 와 2상의 크기 증가 및 성장된 이들 상들이 결정립 성장의 장애물로 작용하여 2212 결정립의 집합조직을 감소시켰기 때문인 것으로 사료된다.

#### IV. 결론

2212/ $\text{SrSO}_4$  벌크 초전도체를 제작하고, 초기 분말조건과, 열처리 온도가 임계특성에 미치는 영향을 평가하였다. 초기 분말은 PBM 방법에 의한 미세하고 균일한 혼합분말이 열처리 후 더욱 균일한 미세조직과, 작은  $\text{SrSO}_4$  및 2상을 형성하여 더 높은 임계전류값을 가지는 것으로 확인되었다.

2212/ $\text{SrSO}_4$  벌크의 임계전류값은 열처리 온도 증가에 따라 증가하여 810°C에서 200 A로 가장 높게 측정되었고, 이후 온도증가에 따라 크게 감소하여, 840°C에서는 71 A로 측정되었다. 810°C까지의 증가는 2212의 결정립 성장과 밀도의 증가에 의한 것으로 사료되며, 이후의 감소는  $\text{SrSO}_4$  상과 2상의 크기 증가에 따른 집합조직의 감소 때문인 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### References

- [1] W. Paul, Th. Baumann, "Inductive measurements of intergranular critical currents in ceramic rings: A comparison between sintered and melt processed Y-, Bi- and Tl-based superconductor," *Physica C*, 175, 102-110 (1991).
- [2] 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, 1659-62 (1993).
- [3] Th. Lang, D. Buhl, D. Schneider, S. Al-Wakeel and L. J. Gauckler, "Texture in melt-processed Bi-2212," *Journal of Electroceramics* 1:2, 133-44 (1997).
- [4] E. Cecchetti, P. J. Ferreira and J. B. Vander Sande, "A model for texture development in BSCCO high-Tc superconductors," *Supercond. Sci. Technol.*, 13, 1270-8 (2000).
- [5] T. D. Aksenova, P. V. Bratukhin, S. V. Shavkin and V. L. Melnikov, "Texture formation in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$  tapes prepared by partial melt process," *Physica C*, 205, 271-9 (1993).