Progress in Superconductivity Vol.9 No.2 pp.193-198 30 April 2008

Effect of Annealing Conditions on Properties of BSCCO-2212 Bulk

Kyu Tae Kim[*,a], Chan-Joong Kim[a], Jun Hyung Lim[b], Eui Cheol Park[b], Jin Hyun Park[b], Jinho Joo[b], Ok-Bae Hyun[c], Hye-Rim Kim[c]

[a] *Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea*

[b] *School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea*

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

열처리조건이 BSCCO-2212 벌크의 특성에 미치는 영향

김규태[*,a], 김찬중[a], 임준형[b], 박의철[b], 박진현[b], 주진호[b], 현옥배[c], 김혜림[c]

Abstract

We fabricated BSCCO-2212(2212) bulk superconductors by using a casting process and evaluated the superconducting properties. The effects of annealing conditions on microstructure and critical properties were studied. It was found that the homogeneous and uniform microstructure improved the critical properties and the microstructures of ingot and annealed rods were different with the size of 2212 rod and tube. The critical current(I_c) of rods increased with increasing annealing time, probably due to increased grain size of 2212. Annealing time of the highest I_c for the smaller rod(diameter of 10 mm) was shorter(150 hr) than that of the larger rod(diameter of 16 mm, 400 hr). This size effect seems to be related to different grain sizes of the intermediate phases such as 2201 and secondary phases in the ingot.

In addition, we fabricated 2212 tubes from the rod by removing the center region which contained inhomogeneous microstructures. The I_c of 2212 tube with the outer diameter of 16 mm and the thickness of 2 mm was measured to 844 A, which corresponds to the critical current density of 1017 A/cm^2 at 77 K.

Keywords : BSCCO-2212, casting process, microstructure

I. 서론

벌크형 고온초전도체는 에너지저장장치, 자기분리장치(magnetic separation), 전류인입선(current lead), 한류기(fault current limiter) 등에 응용되고 있다. 특히 BSCCO-2212 (2212)는 용융과 응고공정을 반복하더라도 2212 상의 형성이 용이하고, 상형성 온도가 상대적으로 넓어 상의 형성이 용이하다는 장점이 있다 [1]. 주조공정을 이용한 2212 벌크는 고상법(solid state reaction)에 의해 제조된 벌크와는 달리 상대적

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8028
e-mail : hotnews1@hanmail.net

으로 밀도가 높고 원하는 형태로 제조하기가 용이하다는 장점이 있다. 특히 튜브형태의 2212 벌크는 회전하는 튜브형태의 몰드에 용탕을 주입하여 제조되며 응고되는 동안 원심력이 작용하므로 더 높은 밀도의 튜브를 제조할 수 있다[2-3]. 일반적으로 용융주조법(Melt casting process, MCP)을 이용한 2212는 냉각 시 발생되는 열충격으로부터 균열(crack)을 방지하고 임계특성의 재현성을 확보하기 위해 2212에 $SrSO_4$를 첨가하여 복합재료로 제작되고 있다 [4].

주조공정을 이용한 2212 벌크는 응고속도에 따라서 주조체의 미세조직이 달라져 열처리 후의 임계특성이 크게 영향을 받게 된다. 만일 벌크의 크기가 달라진다면 용탕(melts)의 양이 달라지게 되고 용탕을 주입한 후 응고되는 속도가 달라지게 된다 [5]. 따라서 벌크의 크기가 달라지는 경우, 같은 예열조건에서 최적의 임계특성을 가지는 상형성 열처리 조건도 달라지게 된다. 또한, 원심성형법을 이용한 2212 튜브 제조는 일반적인 주조법에 비해 주조공정이 복잡하여 몰드의 회전속도 등 더 많은 변수가 추가되고 상대적으로 생산성이 낮다는 단점이 있다. 그러므로, 본 연구에서는 일반적인 주조법을 이용하여 직경이 다른 2212 로드(rod)를 제조한 후, 기계적 가공을 통해 튜브 형태로 제조하고 가공 전후 2212 벌크의 직경 크기 차이에 따른 주조조직 및 열처리 후 미세조직과 임계특성과의 연관성을 평가하였다. 또한, 기계적 가공 후 열처리 분위기가 임계특성에 미치는 영향을 평가하였다.

II. 실험방법

초기 분말은 Nexans 사의 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ 분말과 Aldrich 사의 $SrSO_4$ 분말을 사용 하였으며, $SrSO_4$ 분말의 용융이 용이하도록 30분 이상 균일하게 혼합 시켰다. 혼합된 분말은 백금도가니(Pt crucible)에 넣고 1200℃ 대기분위기에서 10분 이상 용융시킨 후 몰드에 주입하였으며 상온에서 냉각시켰다. 몰드는 직경, 길이가 각각 10 mm, 100 mm 및 16 mm, 100 mm인 두 가지 크기의 석영관을 사용하였으며, 500℃에서 30분간 예열하였다. 냉각된 주조체는 압탕(riser) 부분을 제거하고 최종길이 85 mm로 만든 후 800℃의 대기 분위기에서 60~400 시간 상형성 열처리하였다. 이후 2212 로드는 두께가 일정하도록 중심영역을 기계적으로 가공하여 튜브형태로 제작하였으며, 800℃에서 50시간 후열처리하였다. 후열처리는 대기분위기로 하고 냉각시 산소의 압력을 0.1~1 bar로 달리하였다.

임계특성은 사단자법(1 μV/cm criterion)으로 측정하였으며, 임계온도(T_c) 측정 시 인가전류는 10 mA, 임계전류(I_c)는 액체질소(77 K) 내에서 측정하였다. 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

그림 1에 상형성 열처리 후 직경 10 mm 2212 로드의 온도-비저항 곡선을 나타내었다. 800℃에서 열처리 된 2212 로드의 임계온도(T_c)는 열처리 시간에 따라 증가하여 150시간에서는 92 K, 200시간에서는 93 K의 높은 T_c 값

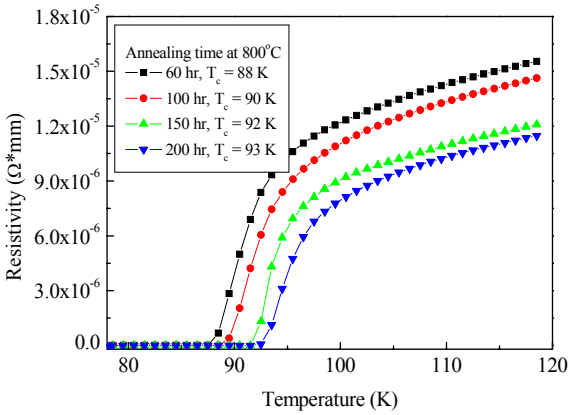


Fig. 1. The temperature versus resistivity curves of the 2212 rod with annealing time.

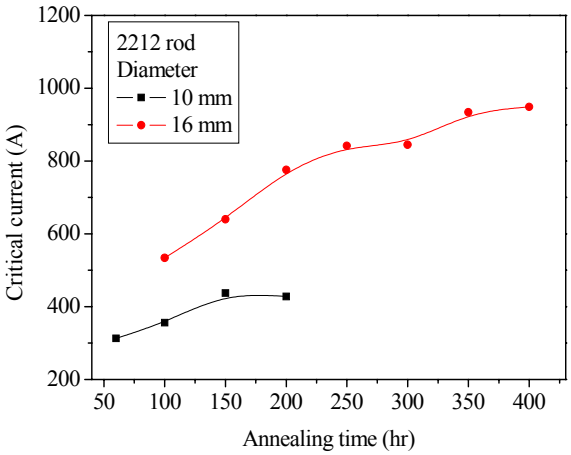


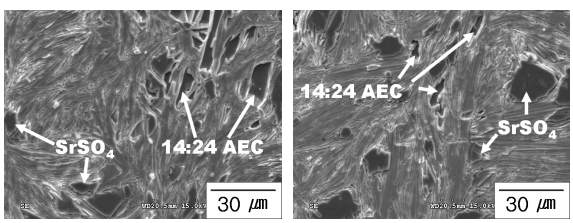
Fig. 2. The variation of the critical current with the annealing time for the 2212 rod with the diameter of 10 mm and 16 mm.

을 가지는 것으로 확인되었다. 반대로 상전도 구간에서의 비저항값은 열처리 시간 증가에 따라 오히려 감소하였다. 열처리 시간 증가에 따른 T_c 증가와 상전도구간 비저항값의 감소는 2212 상분율의 증가와 2상(secondary phase)의 감소에 의한 것으로 판단된다 [6].

그림 2는 직경이 각각 10 mm와 16 mm인 2212 로드의 열처리시간 변화에 따른 임계전류(I_c)의 변화를 나타낸 그래프이다. 직경 10 mm인 2212 로드의 I_c는 열처리시간 증가에 따라 증가하여 150시간에서 최대 437 A로 측정되었으며 이후 200시간에서는 428 A로 약간 감소하였다. 그러나, 직경 16 mm인 2212 로드의 경우에는 200시간 이상에서도 I_c가 계속 증가하여 350시간에서 934 A, 400시간에서는 949 A로 측정되었으며 250시간 이상에서 I_c의 증가량은 미세하게 감소되었다.

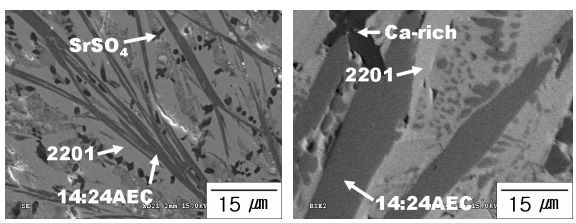
열처리 시간이 증가함에 따라 I_c가 향상 되는 현상을 이해하기 위해 미세조직을 분석하였다. 그림 3에 직경 10 mm 2212 로드의 상형성 열처리 후 SEM 미세조직을 나타내었다. XRD와 EPMA 측정결과 주상(main phase)은 2212상이고 첨가된 $SrSO_4$상 이외에 2상(secondary phase)으로 $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_x$(14:24AEC)와 $CaCuO_2$상이 형성된 것으로 확인되었다. SEM 미세조직 분석결과 $SrSO_4$상과 2상들은 같은 방향성을 가지는 여러 개의 2212 결정립들로 이루어진 2212 번들(bundle) 사이에 존재하는 것으로 관찰되었다 [7]. 또한, 2212 결정립과 $SrSO_4$ 결정립의 크기는 열처리 시간이 증가할수록 더 커지고 200시간 이상에서는 150시간과 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다. 이와는 반대로 2상들의 크기와 양은 열처리시간 증가에 따라 작아지고 감소하였다. 그림 2에서 열처리시간 증가에 따른 I_c의 증가는 2212 상분율의 증가와 2212 결정립성장(grain growth)에 의한 것으로 사료되며 [6], 최적 열처리시간은 직경 10 mm의 경우 150시간, 16 mm의 경우 400시간인 것으로 판단된다.

직경에 따라 최적 열처리 시간이 다른 이유를 고찰해 보기 위해 10 mm, 16 mm 두 시편의 주조조직을 분석하였다(그림 4). 상형성 열처리 전 주조조직은 2201상이 주상으로 관찰되었다. 2201상과 2상들의 크기는 상대적으로 용탕의 양이 적은 직경 10 mm 시편보다 16 mm 시편이 훨씬 더 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 같은 몰드예열 조건에서 용탕의 양이 많은 경우 냉각속도가 더 느리기 때문인 것으로 사



(a) (b)

Fig. 3. The SEM micrographs of the 2212 rod annealed for (a) 60 hr and (b) 150 hr with the diameter of 10 mm.



(a) (b)

Fig. 4. The SEM micrographs of the 2212 ingot with the diameter of (a) 10 mm and (b) 16 mm.

료된다. 일반적으로 2212상은 2201상과 2상들의 반응으로 형성되는데 [8] 이러한 초기상들의 크기가 큰 경우 2212 상으로 상변태 되기 위해서는 더 많은 열처리 시간이 필요하게 된다. 따라서, 직경 16 mm 로드의 최적 열처리시간이 더 오래 걸린 이유는 상대적으로 느린 냉각속도에 의해 형성된 큰 2상들 때문인 것으로 판단된다. 열처리 시간 150 시간인 경우 최대 I_c를 가지는 10 mm 로드의 임계전류밀도(J_c)값은 556.7 A/cm^{2}이고, 직경 16 mm 로드의 J_c는 318.3 A/cm^{2}로 상대적으로 더 낮았다. 또한, 400 시간 열처리 된 직경 16 mm 로드의 임계전류값밀도값은 483.9 A/cm^{2}로 증가하였다.

주조법을 이용한 2212 로드 제작 시 분말의 용융온도는 1200℃이고 몰드의 예열온도는 500℃ 이기 때문에 온도편차가 매우 클 수 밖에 없다. 용탕과 몰드의 큰 온도편차는 벌크가 냉각되는 동안 중심 영역에 용탕이 수축하여 형성되는 수축공(shrinkage cavity)과 많은 기공(pore)들을 형성시키는 원인이 된다. 주조법으로 제작된 2212 로드는 크기에 상관없이 그림 5의 횡단면 미세조직과 같이 중심 영역에 많은 기공이 형성된 것으로 확인되었으며 이러한 불균일한 미세조직 때문에 중심영역에서는 초전류의 흐름이 원활하지 못할 것으로 사료된다.

불균일한 미세조직을 가지는 2212 로드의 중심영역을 기계적으로 가공하여 튜브형태로 만들었으며, 가공 정도에 따른 I_c 및 J_c를 평가하였다. 그림 6에 2212 벌크의 기계적 가공 정도를 제거된 내부 홀(hole)의 크기로 나타내어

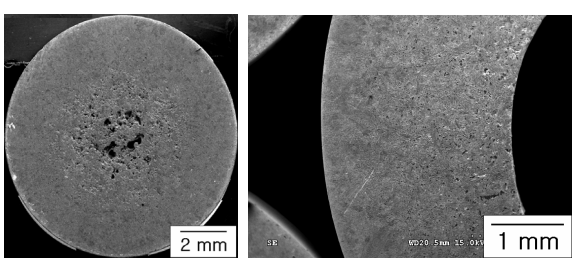


Fig. 5. The SEM micrographs of the 2212 rod ; (a) before machining, (b) enlarged microstructure of the rectangular section after machining.

홀 크기에 따른 I_c 변화를 나타내었다. 그림 6(a)에서와 같이 150시간 열처리 된 직경 10 mm 튜브의 경우, 가공된 중심영역의 직경이 6 mm(튜브두께 2 mm)까지는 I_c의 감소가 크지 않았으나 J_c는 크게 증가하였다. 그러나, 직경 7.5 mm 이상을 가공한 경우 I_c는 크게 감소되었다. 따라서, 직경 약 6 mm 이내의 중심영역은 초전류의 흐름에 크게 기여하지 못하는 영역임을 알 수 있고 초전류는 표면에서 중심방향으로 약 2 mm 이내에 해당하는 표면영역에서 대부분 흐르는 것으로 판단된다. 또한, 표면에 가까울수록 초전류의 흐름에 크게 기여하는 영역인 것으로 사료된다. 직경 16 mm 2212 로드는 그림 6(b)에서와 같이 가공 직경이 10 mm

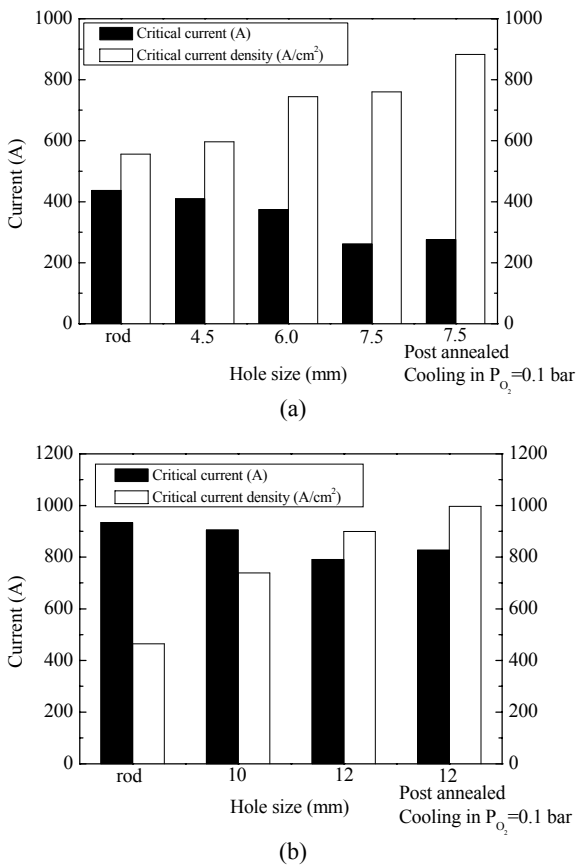


Fig. 6. I_c and J_c variations of the 2212 bulk annealed for (a) 150 hr with the diameter of 10 mm and (b) 350 hr with the diameter of 16 mm.

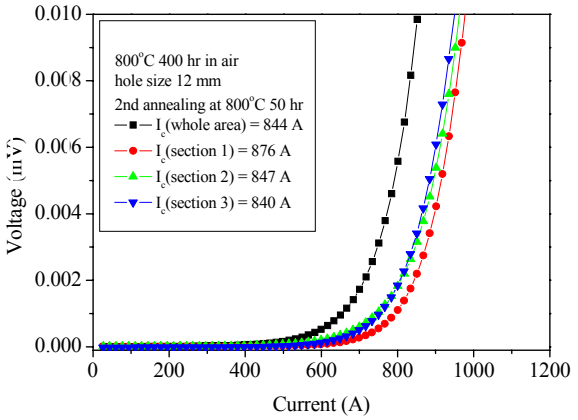


Fig. 7. V-I curves of the 2212 bulk annealed for 400 hr with the diameter of 16 mm.

까지는 큰 변화가 없으나 12 mm에서는 가공 전 I_c(934 A)의 약 15.3%가 감소한 791 A로 측정되었다. 직경 16 mm 로드의 경우 초전류는 표면에서 약 3 mm 이내에 해당하는 영역에서 흐르는 것으로 판단된다. 이러한 차이는 로드의 직경에 따라 최적 열처리 시간뿐 아니라 수축공과 기공 등의 주조결함이 생기는 영역 또한 다르기 때문으로 사료된다.

가공된 2212 튜브는 가공 시 형성될 수 있는 미세균열(micro crack)을 회복시키고 임계특성을 향상시키고자 800℃ 대기분위기에서 50시간 후열처리(post annealing) 한 후 다시 임계특성을 측정하였다. 열처리 후 T_c(T_c-zero)는 외경 10 mm, 16 mm 모두 열처리 전 T_c인 92 K보다 약 5~7 K 감소하여 85~ 87 K으로 측정되었으며 임계전류값도 약 15% 감소하였다. 일반적으로 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 상의 최적 산소함량은 δ값이 0.16~0.18 범위인 것으로 보고되고 있으며 [9 - 10] 700℃ 이하의 냉각구간에서 δ값은 0.20 이상으로 과잉첨가(over doping) 되어 T_c가 저하되는 것으로 알려져 있다 [11]. 후열처리 이후 I_c가 감소한 이유는 냉각 시 산소가 과잉첨가 될 수 있는 표면적이 로드형태보다 거의 2배 증가하여 T_c가 감소하였기 때문으로 판단된다. 따라서, 냉각 시 최적 산소함량을 유지할 수 있도록 냉각구간의 산소분압을 0.1 bar로 감압하였다. 그 결과 그림 6에서와 같이 후열처리 후 I_c는 열처리 전보다 오히려 향상되는 것으로 확인되었다.

그림 7은 400시간 열처리 한 직경 16 mm 2212 로드를 직경 12 mm(튜브두께 2 mm)의 크기로 가공하고 후열처리 한 이후의 영역별 전압-전류 곡선이다. 기계적 가공 전 I_c는 949 A로 측정되었으며 J_c는 472 A/cm^{2}으로 계산되었다. 영역별 I_c의 편차는 2.42%로 매우 균일한 것으로 확인되었다. 후열처리 조건은 800℃, 50시간으로 하였으며, 냉각 시 산소과잉첨가를 방지하기 위해 0.1 bar로 감압하여 냉각시켰다. 열처리 후 튜브의 전체영역 I_c는 844 A로 측정되었고 J_c는 1017 A/cm^{2}으로 계산되었다. 영역별 I_c는 각각 876, 847, 840 A로 측정 되었으며 편차는 2.23%로 가공 전 로드와 비교하여 균일성이 다소 향상되었다.

IV. 결론

2212/$SrSO_4$ 벌크 초전도체를 제작하고, 열처리 시간과 열처리 분위기가 임계특성에 미치는 영향을 평가하였다. 벌크의 최적열처리 시간은 직경에 따라 다른 것으로 확인되었으며 이는 용탕량의 차이에 의한 냉각속도 차이 때문에 열처리 전 초기상들의 크기가 다르기 때문인 것으로 판단된다.

2212 로드는 용탕과 몰드의 큰 온도차이로 인해 중심영역에 많은 수축공과 기공이 형성되었다. 이러한 중심영역을 가공하여 튜브형태로 제작하더라도 I_c에 크게 영향을 미치지 않았다. 그러나 직경에 따라 다공성 영역의 크기는 상이하였다. 튜브형태 2212 벌크의 임계특성은 산소분압에 영향을 받았으며 800℃ 이하로 냉각하는 동안 산소의 과잉첨가를 방지하기 위해서 감압분위기를 유지해야 하는 것으로 확인되었다. 본 실험에서 제작한 2212 벌크는 직경 16 mm 두께 2 mm 의 튜브에서 J_c가 최대 1017 A/cm^{2}의 결과를 나타내었다.

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-355-D00011).

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 and S. Elschner, "Melt cast processed (MCP)-BSCCO 2212 tubes for power applicastions up to 10 kA", IEEE Trans. Appl. Supercon., 5, 1409-12 (1995).

[3] S. Elschner, J. Bock, G. Brommer and P. Herrmann, "High currents in MCP BSCCO 2212 bulk material", IEEE Trans. Magnetics, 32, 2724-27 (1996).

[4] 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).

[5] M. C. Flemmings, "Solidification processing", McGraw-Hill, New York , 6-12 (1974).

[6] S. M. Khalil and A. Sedky, "Annealing temperature effect on the properties of Bi:2212 superconducting system", Physica B, 357, 299-304 (2005).

[7] S. Elschner, J. Bock and H. Bestigen, "Influence of granularity on the critical current density in melt-cast processed $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$", Supercond. Sci. Technol., 6, 413-20 (1993).

[8] X.-H. Gao, J. Li, S.-F. Jiang, D. Gao, G.-D. Zheng, S. Gao, "The kinetics of the formation of the Bi-based superconducting phase", Physica C, 244, 321-32 (1995).

[9] D. Buhl, T. Lang and L. J. Gauckler, "Critical current density of Bi-2212 thick films processed by partial melting", Supercond. Sci. Technol., 10, 32-40 (1997).

[10] H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and N. Sugiyama, "Effect of high oxygen partial pressure heat treatment on the superconducting properties of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$/Ag tapes", J. Appl. Phys., 80, 5162-68 (1996).

[11] F. Jean, J.-F. Marucco, G. Collin, M. Andrieux and N. Blanchard, "Dependence of oxygen stoichiometry and critical temperature of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\Delta}$ on oxygen partial pressure between 300 and 700℃", Supercond. Sci. Technol., 13, 1167-69 (2000).