

## Fabrication of BSCCO Superconductor Tube for Current Lead Application

Jung-Suk Choi<sup>a</sup>, Byung-Hyuk Jun<sup>\*,a</sup>, Ok-Bae Hyun<sup>b</sup>, Chan-Joong Kim<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

<sup>b</sup> Advanced Technology Center, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon, Korea

(Received 5 March 2009; revised 2 April 2009; accepted 8 April 2009)

## 전류인입선 응용을 위한 BSCCO 초전도 튜브의 제조

최정숙<sup>a</sup>, 전병혁<sup>\*,a</sup>, 현옥배<sup>b</sup>, 김찬중<sup>a</sup>

### Abstract

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  (BSCCO 2212) superconductors for current lead were fabricated by centrifugal melting process (CMP). BSCCO 2212 powder was melted at 1200 °C in a resistance furnace using a Pt crucible and poured in a rotating cylindrical mold preheated at 550 °C for 2 hour. The solidified BSCCO-2212 samples were heat-treated by partial melting process in oxygen atmosphere. The current-voltage curves at 77 K of the samples were obtained by transport measurement, and the microstructure was investigated by scanning electron microscope. The  $J_c$  values at 77 K of the tubes partially melted at 840 °C, 860 °C and 880 °C were 492, 430 and 398 A/cm<sup>2</sup>, respectively. It was observed that the plate-like grains in BSCCO 2212 tube was more developed in the sample heat-treated at 840 °C. It was found that the critical current of the BSCCO 2212 samples was dependent on the partial melting schedule regarding the grain shape and size of the BSCCO 2212.

*Keywords* : BSCCO 2212, centrifugal melting process, critical current, partial melting heat-treatment

### I. 서론

고온초전도체는 발전 이래 전기 에너지의 발전, 저장 및 수송 등 여러 전력계통분야에 응용될 것

으로 기대되어 많은 연구가 이루어지고 있다. 초전도를 이용한 전력응용기술이 가속화됨에 따라 전력관련 기기(핵융합로, 초전도 모터, 대용량 자석, 발전기, 가속기용 자석 등)에 전력을 공급하는 고효율 초전도 전류인입선(current lead)의 개발이 필요하다. 특히 액체 헬륨이나 액체질소와 같은 냉매를 사용하는 기기의 운영 효율을 높이기 위

\*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275

e-mail : bhjun@kaeri.re.kr

해 열전달이 낮고 통전용량이 높은 벌크형 초전도체 전류입선이 절대적으로 요구된다.

초전도 전류입선이 전력분야에 응용되기 위해서는 벌크형 고온초전도체의 낮은  $J_c$  문제 해결이 우선적이다. 이에 c-축 입자배열을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 Bi-계 초전도체 연구가 활발히 진행되고 있다 [1, 2]. 또한 BSCCO 2212는 상대적으로 집합조직의 형성이 용이하고 용융 공정이 가능할 뿐 아니라 2212 상이 형성되는 온도 범위가 넓다는 장점이 있다.

BSCCO 벌크 초전도체 중 용융 원심 성형법 (centrifugal melting process, CMP)으로 제조되는 BSCCO 2212 tube는 일반적인 소결 방법으로 얻어진 시편보다 높은  $J_c$ 를 나타내고 있으며, 현재까지 벌크를 이용한 공정 중 경제성이 우수하고 특성면에서 재현성이 높게 나타난다고 평가되고 있다 [3]. CMP 법으로 제조된 BSCCO 2212 tube 초전도체는 조직이 치밀하고 결정립 정렬 (grain alignment)이 좋아 높은 임계 전류값을 갖는다 [4].

본 연구에서는 CMP 방법으로 BSCCO 2212 tube를 제조하여 열처리 온도에 따른 BSCCO 2212 tube의 전기적 특성 변화와 미세조직의 관계에 대하여 분석하고 이를 기술하였다.

## II. 실험 방법

BSCCO 초전도 튜브를 제조하는 데 사용된 초기 분말은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (BSCCO 2212)로 Nexans사의 분말을 사용하였다. BSCCO 2212 분말에  $\text{SrSO}_4$  분말을 첨가하여 복합체 (composite)로 제작하는 경우 BSCCO 용탕의 용융온도와 점성을 낮추어 용탕의 물성을 조절하게 된다. 또한 세라믹 재료의 단점인 가공성과 기계적 특성이 개선되고 전기적 특성이 향상되어 실제 응용에 유리하다는 연구보고에 따라 [5], BSCCO 2212 분말에  $\text{SrSO}_4$ 를 10 wt.%를 혼합하여 사용하였다. 준비된 분말은 백금도가니에 넣고 전기로를 이용하여  $1200^\circ\text{C}$ 에서 용융되었다.

BSCCO 2212 튜브제조용 몰드는  $30\ \Phi \times 150\ \text{h}$  크기의 스테인레스 스틸을 사용하였다. 몰드의 재질

과 용탕과의 반응, 냉각 후 몰드와 튜브의 분리를 고려하여  $550^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 몰드를 예열하였고,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 완전히 용융된 용탕을 2500 rpm의 고속으로 회전하는 금속 몰드에 주입하였다. 원심력에 의해 성형된 BSCCO tube는 약 48시간 동안 로에서 서냉 후 금속 몰드에서 분리되었다. 이때 몰드에서 튜브를 쉽게 분리하기 위한 이형제로서 BSCCO 2212 powder를 사용하였고 임계전류측정을 위하여 Ag tape 단자를 튜브 끝단에 부착하였다.

제조된 tube는 BSCCO 2212의 상형성을 위해 산소열처리를 행하였다. 본 연구에서는 열처리 온도에 따른 임계전류특성 향상을 알아보기 위하여 BSCCO 2212의 부분용융을 위해 용융점에 가까운  $840\sim 880^\circ\text{C}$  범위의 온도까지 가열하여 5분 유지 후, 상형성 온도인  $810^\circ\text{C}$ 에서 120시간 열처리하는 부분용융열처리를 시행하였다 (Fig. 1).

열처리 후 BSCCO tube는 임계전류 ( $I_c$ )와 임계전류밀도 ( $J_c$ )를 77 K의 액체 질소에서 측정하였다. 임계특성을 평가할 수 있도록 튜브 끝단에 전류 단자를 부착하고 길이방향으로의 임계전류 특성의 균일도를 알아보기 위해 32 mm 간격으로 4개의 전압단자를 만들어 시편의 각 영역별 전기적 특성을 4 단자법 ( $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$  criterion)으로 측정하였다.

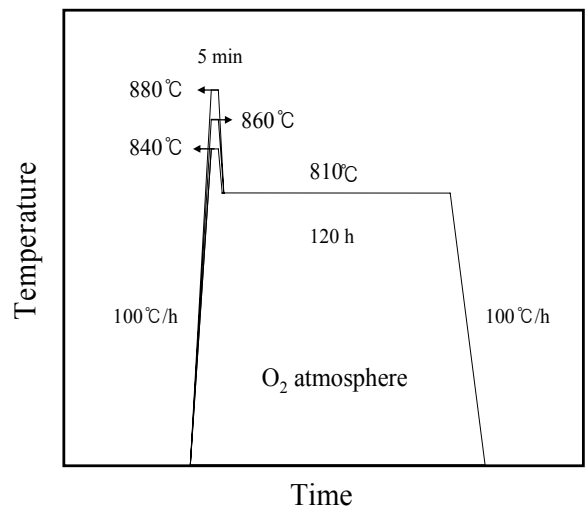


Fig. 1. Heat-treatment schedule of BSCCO 2212 tube.

X-ray diffraction(XRD)과 scanning electron microscope(SEM)을 이용하여 BSCCO tube의 온도 별 상분석과 미세조직을 비교 분석 하였다.

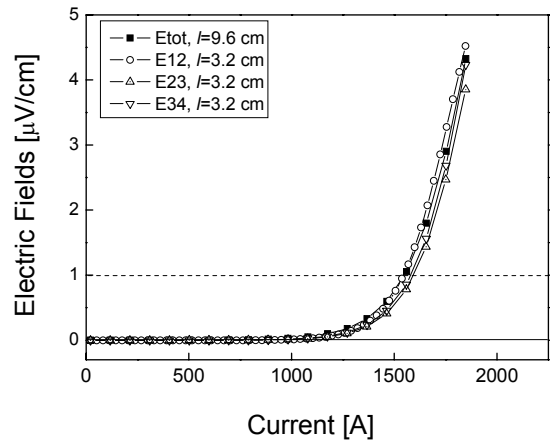
### III. 결과 및 고찰

용융원심성형법으로 제조된 30 Φ×150 h×4 t 크기의 BSCCO 2212 튜브를 Fig. 2에 나타내었다. 전기로에서 1200 °C의 균일한 온도와 충분한 유지시간으로 인해 용탕의 유동성과 고른 용융을 확인하였고 향상된 용탕의 물성으로 성형시 몰드로의 용탕의 주입이 용이하였다. BSCCO 2212 튜브 성형시 고속회전으로 인한 원심력에 의해 몰드 내부에 용탕이 균질하게 도포되었고 기공이 적고 조직이 치밀한 표면성이 높은 BSCCO 2212 tube를 얻게 되었다. 또한 이형제로 인한 몰드와의 용이한 튜브분리로 균열생성이 적은 튜브를 제조하였다.

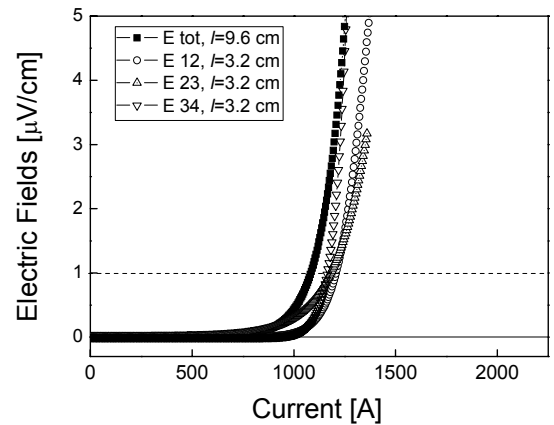
열처리 온도에 따른 임계전류특성 향상 연구의 일환으로 840 °C, 860 °C, 880 °C의 부분용융열처리를 하였다. BSCCO 2212 상의 미세조직 조대화를 위해 고온에서 부분용융열처리를 하였고 낮은 온도에서의 유지 열처리는 가능한 많은 BSCCO 2212 상을 얻기 위하여 산소분위기에서 실시하였다. 각 온도 별로 열처리 된 튜브의 전기적 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 840 °C 열처리된 튜브 (a)



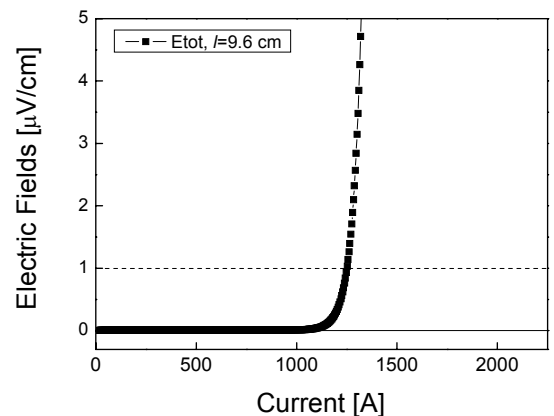
Fig. 2. BSCCO tube fabricated by centrifugal melting process. (30 Φ×150 h×4 t)



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. I-V curves of the BSCCO 2212 tube partially melted at (a) 840 °C, (b) 860 °C and (c) 880 °C.

는  $I_{c,tot}$  1542 A,  $J_{c,tot}$  492 A/cm<sup>2</sup> 그리고 860 °C 열처리 튜브 (b)는  $I_{c,tot}$  1344 A,  $J_{c,tot}$  430 A/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 한편 880 °C에서 부분용융 열처리된 튜브 (c)에서는  $I_{c,tot}$  1250 A,  $J_{c,tot}$  398 A/cm<sup>2</sup>의 임계 물성 값을 확인하였으나 구간별 임계전류 특성은 측정하지 못하였다.

또한 BSCCO 2212 용융온도(840 °C, 860 °C, 880 °C)에서 5분유지 열처리를 하지 않은 810 °C, 120 시간의 열처리 튜브와 비교하여볼 때  $I_c$  값이 832 A,  $J_c$ 가 240 A/cm<sup>2</sup>로 부분용융열처리를 한 튜브에서 높은  $I_c$ 값을 얻었고  $J_c$  값 역시 기존열처리보다 향상되었다

840 °C의 경우 영역별 임계전류값의 분포가 매우 균일한 결과를 보였다. 그러나 860 °C, 880 °C의 부분용융열처리 시편의 결과, 보다 고온에서 부분용융효과가 잘 일어나 튜브 내의 활발한 BSCCO 2212 입자 성장으로 향상된 임계전류특성을 예상하였던 것과 달리 840 °C의 임계전류특성 값보다 낮은 양상을 보이고 있다. 또한 860 °C의 결과 영역별 균일도가 840 °C에 비해 현저히 떨어지는 것을 보였으며 심지어 880 °C에는 튜브 내의 저항발생으로 인해 구간별  $I_c$ 가 측정되지 않음을 확인하였다. 이는 재현성 실험에서도 840 °C 열처리에서 가장 높은  $I_c, J_c$  측정결과를 확인할 수 있었다.

BSCCO 2212 tube의 임계전류 특성이 위와 같이 열처리 온도에 따라 다른 측정값을 나타내었으며 이를 알아보고자 XRD와 SEM을 이용하였다. XRD

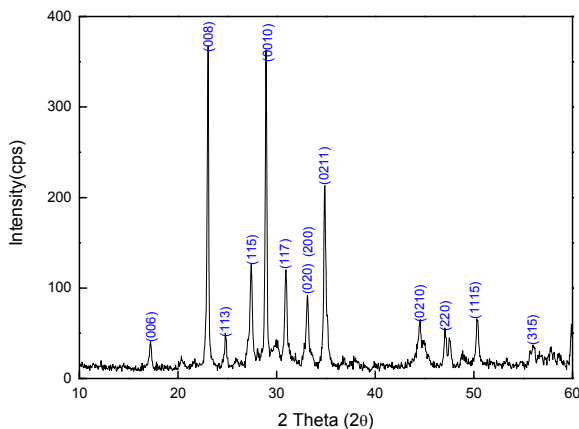
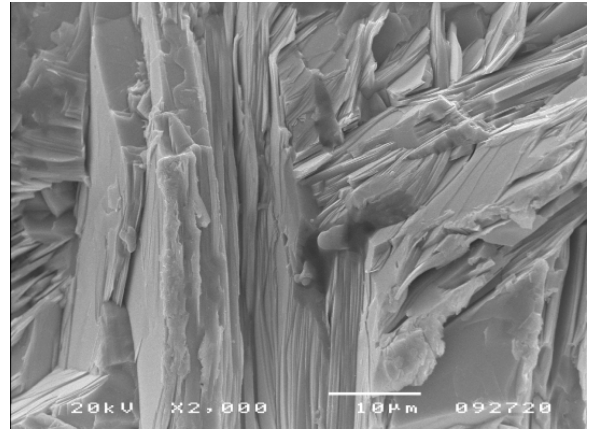
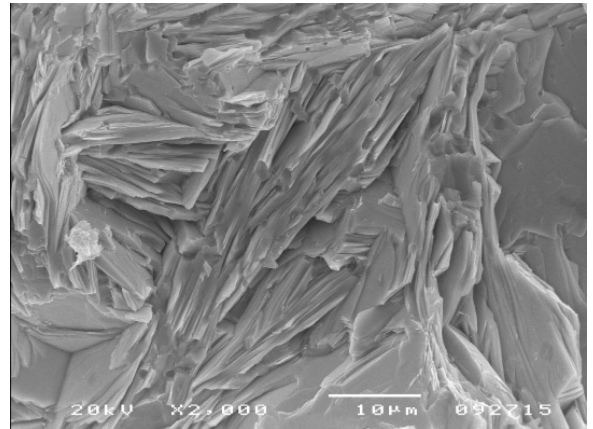


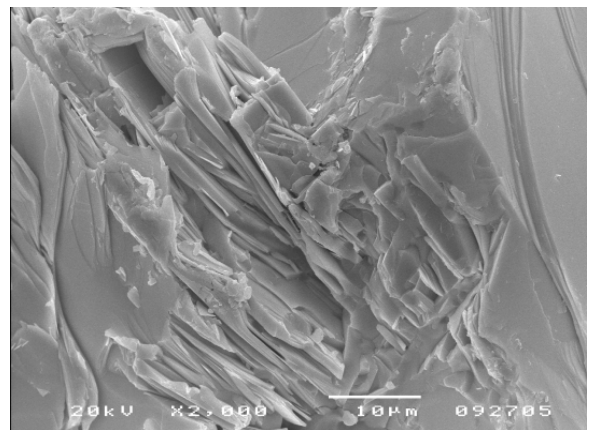
Fig. 4. Representative XRD pattern of BSCCO tube.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM Images of BSCCO 2212 tubes partially melted at (a) 840 °C, (b) 860 °C and (c) 880 °C.

분석결과, 각 조건별 열처리 튜브에서 BSCCO 2212의 특징적인 상 형성을 확인하였다(Fig. 4).

이는 840 °C~880 °C에서 열처리를 한 세 조건의 BSCCO 2212 tube의 경우 BSCCO 2212 상을 형성하기에는 모두 충분한 열처리 조건이라 사료되며 임계전류 특성의 변화를 설명하기는 어려웠다. 한편 Fig. 5에서와 같이 각 조건별 튜브의 미세구조를 분석하여 열처리 온도와 임계특성과의 연관성을 알아보려고 하였다. 840 °C 열처리된 튜브 단면의 미세조직을 확인한 결과, 열처리 후 BSCCO 2212 상들이 다량 형성됨에 따라 시편 조직에서 바늘 모양의 BSCCO 2212 상들이 관찰되었다. 이는 2차원 형상이 바늘과 같으나 실제 모습은 두께가 얇은 판상을 이루고 있다 [6]. 860 °C와 880 °C에서 부분용융 열처리된 튜브의 미세조직에서도 BSCCO 2212의 판상의 결정립을 확인할 수 있으나 온도가 올라갈수록 결정립의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 부분용융 열처리된 BSCCO 2212 튜브의 임계전류 특성과 미세조직의 분석 결과, 고온 열처리시 부분적으로 생기는 2차상에 의해 BSCCO 2212의 결정립 성장이 방해받을 것으로 사료된다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 용융 원심 성형법을 이용하여 초전도 전류인입선용 튜브를 제조하였다. 1200 °C의 온도에서 초전도 분말 용융시, 용탕의 충분한 유동성을 보여 튜브 성형에 있어 균일한 조직을 형성하였다. 이형제가 사용된 금속 몰드를 550 °C에서 2시간 예열하고 2520 rpm으로 몰드를 회전시켰을 때 균질한 형상의 BSCCO 튜브가 제조되었다.

840 °C, 860 °C, 880 °C의 부분용융 산소 열처리는 BSCCO 2212의 상 형성에 있어 충분한 열처리 조건임을 확인하였으며 각 온도별 열처리 시편에서 BSCCO 2212 결정립을 볼 수 있었다. 임계특성 측정결과 77 K에서 각각 492 A/cm<sup>2</sup>, 430 A/cm<sup>2</sup>,

398 A/cm<sup>2</sup>으로 840 °C의 부분용융 열처리 온도에서 보다 높은  $J_c$  값을 나타내었다. 이는 840 °C의 부분용융 열처리된 시편에서 판상조직의 우수한 방향성과 큰 결정립 크기에 기인한다고 판단된다.

본 실험으로부터 840 °C의 부분용융 열처리가 최적의 온도로 사료되며 임계전류 특성이 더 우수한 초전도 전류인입선 튜브를 제조하기 위해서는 기 실험된 부분용융 열처리 조건을 기반으로 추후 연구가 진행될 예정이다.

#### 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>Ca<sub>1</sub>Cu<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 Bi2212 Thick Film Cylinder", IEEE Trans. Appl. Supercon., Vol. 5, No. 2, 1067-1070 (1995)
- [3] 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)
- [4] 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)
- [5] 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)
- [6] 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)