

급속응고법을 이용한 Bi 계 고온초전도체 전류도입선 제조

Current Leads Fabrication of High T_c Bi System Superconductor Using Rapid Cooling Method

박용민*, 한진만*, 류운선*, 장건익*

Yong-Min Park*, Jin-Man Han*, Un-Sun Ryu*, Gun-Eik Jang*

Abstract

Current leads of high T_c superconductor were fabricated with Bi excess $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_1Cu_2O_x$ composition by rapid cooling method. The dimensions of final samples were fixed 3 mm and 8 mm diameter with 50 mm length each. To control uniform density the samples were preformed by CIP(Cold Isostatic Press) process and followed by partial or full melting process after raising up to 900°C for 30 min. Plate shaped microstructure was clearly observed adjacent to the Ag tube wall and the size of plate was about 100 μ m. However, the severe destruction of growth orientation was shown in the inner growth part. Critical temperature(T_c) was about 53~71 K after directional growth while T_c was decreased about 77~80 K before directional growth. After directional growth critical current(I_c) and critical current density(J_c) in the specimen of 8 mm diameter at 50 K were about 110 A and 280 A/cm² respectively.

Key Words(중요용어) : $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$, High-temperature superconductor(고온 초전도체), Current leads(전류도입선), Critical current density(임계전류밀도), Rapid cooling method(급속응고법)

1. 서 론

다양한 형태의 산화물 초전도 장치 중 전력응용분야의 전류도입선은 실용화 면에서 많은 관심이 집중되고 있다.⁽¹⁾

그 이유로는 임계온도 이하에서 열결의 발생이 없고 초전도 상태에서 세라믹으로서 낮은 열전도율을 갖는 특징을 지니기 때문이다. 산화물 초전도로 만들어진 전류도입선은 재래의 Cu 전류도입선과 비교하여 초전도 소자의 열 손실을 현저히 줄일 수 있고 저온초전도 소자의 냉각매체로서 주로 쓰이는 액체헬륨의 소비를 줄여 운전 단가의 상당한 절약이 기대된다. 현재 널리 연구되고 있는 산화물 초전도체로서는 Y-계, Bi-계의 두 가지 형태가 있다. J. L. Wu⁽²⁾, F. Grivon⁽³⁾, B.

Dorri⁽⁴⁾ 등은 Y-기지의 산화물 초전도체 전류도입선을 소결법으로 제조하여 각각 250 A/cm², 170 A/cm², 1720 A/cm²의 임계전류밀도(J_c)를 보고하였다. 이러한 소결시편으로 제조한 전류도입선은 Cu 전류도입선에 비해 감소된 열손실을 보이지만 J_c 가 낮아서 대전류 사용 시 더 많은 전류도입선이 필요하다. 반면에 H. Mukai⁽⁵⁾는 은막 Bi-기지 초전도체로 만들어진 전류도입선에 대하여 12000 A/cm²의 J_c 를 보고하였다. 이 경우 소결시편보다 더 높은 J_c 를 갖지만 열손실은 은막의 높은 열전도도로 인해 Cu 전류도입선과 같은 수준이었다. J. Bock⁽⁶⁾는 Bi-기지의 고온초전도체 전류도입선을 MCP(Melt Casting Process)법으로 제조하여 시편의 크기에 따라 600~4,000 A/cm²의 J_c 를 얻었다.

본 연구에서는 높은 임계전류밀도와 낮은 열손실을 갖는 전류도입선을 얻기 위하여 온도기울기를 이용한 급속응고법(Rapid cooling method)으로 시편을 제조, 일방향 성장 기법에 의한 Bi 2212계 전류도입선을 제작하였다. 이후

* : 충북대학교 재료공학과(충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48, Fax: 0431-274-8925
E-Mail: chomo@just.chungbuk.ac.kr)
2000년 1월 25일 접수, 2000년 2월 23일 심사완료

XRD, SEM, EDX 등을 통하여 상분석과 미세구조를 분석하였고, I_c 측정용 Jig를 제작하여 초전도 상태의 전기적 특성을 분석, 비교하였다.

2. 실험

순도 99.9% 이상의 출발원료 Bi_2O_3 , $SrCO_3$, CaO , CuO 분말을 조성식 $Bi: Sr: Ca: Cu = 2.2: 1.8: 1: 2$ 에 따라 전자저울을 사용하여 칭량하였으며, 메탄올을 분산매로 하여 시료와 Al_2O_3 불을 넣고 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 이후 85℃에서 12시간 건조시킨 후, 760℃에서 24시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 알루미늄 유발에서 1시간 정도 분쇄한 다음 800℃에서 24시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소된 분말은 48시간 동안 불밀하여 분쇄하고 건조시켰다. Bi 2212계 전류도입선 제조를 위해 선정된 Bi 과잉조성의 분말은 일반 프레스로 1차 가성형 된 후 밀도의 분포를 균일하게 유지하기 위하여 실리콘 몰드를 이용한 CIP로 재성형 되었다. CIP에

의해 성형된 시편은 은 튜브(외경 8 mm×길이 70 mm)에 장입, 다시 한번 CIP로 밀봉하였다. 이후 은 튜브에 장입된 봉 형태의 시편은 부분 또는 완전 용융법에 따라 완성되었다. 그림 1은 시편 제조를 위한 대략적인 공정도이다.

시편의 열처리 방식은 입자의 배향된 미세구조로 대전류 통전을 유도하기 위해 온도기울기를 이용한 급속응고 방식을 택하였다. 일방향 성장 공정에서 근본적인 성장 변수는 액상과 고상의 계면에서의 온도기울기($G: ^\circ C/cm$), 성장속도($R: mm/hr$)와 대류의 정도와 분포이다. 일방향 성장 실험은 자체 설계된 2존(zone) 로와 온도구배를 최대한 올리기 위하여 열교환기를 이용한 냉각장치를 사용하였다. 시편은 최고 905℃, puller의 하강 속도는 4 cm/hr, 또는 8 cm/hr로 고정 실험하였으며 Bi-2212상이 성장하는 830℃ 부근에서 30시간을 유지하였다. 710℃~880℃ 구간의 온도구배는 평균 50℃/cm 이었다. 시편의 상 및 미세구조는 XRD, 광학현미경, SEM, EDX로 분석하였으며 전기적 특성으로 Cryogenic system, Keithly Nanovoltmeter, power supply를 이용 T_c , J_c , I_c 를 측정하였다. 시편의 I_c 측정시 액체헬륨의 과도한 소비를 최대한 방지하기 위하여 액체헬륨 분위기에서 1회 3시편을 동시 측정 가능한 Jig를 제작 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 공정상 온도 기울기의 최대 변수인 냉매에 관한 열교환기 사용 전·후의 비교 그래프이다. 상부로의 셋팅온도 900℃, 하부로의 셋팅온도 600℃, 냉각수 온도 2℃, 유량 20 gallon/min 조건에서 온도 profile은 최고 온도가 905℃이고 710℃~880℃ 구간사이의 온도구배는 평균 50℃/cm이다. 열교환기 사용 후의 온도구배는 500℃~750℃ 구간에

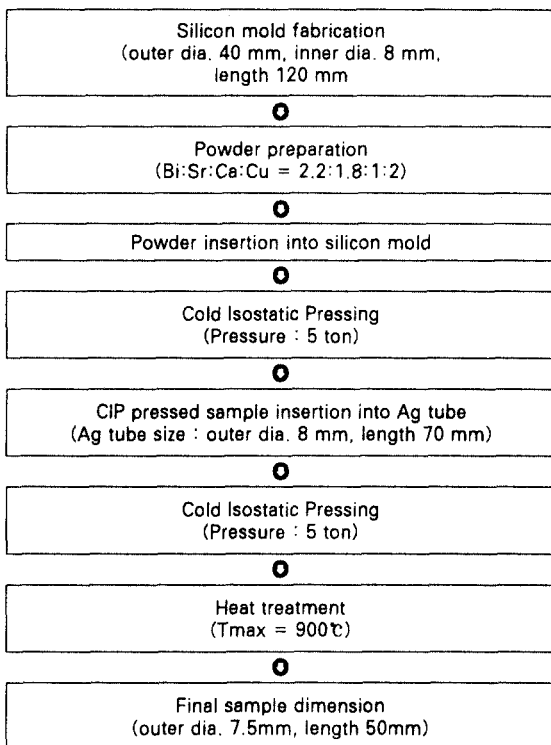


그림 1. 시편 제조를 위한 대략적인 공정도
Fig. 1. Typical flow chart of sample fabrication

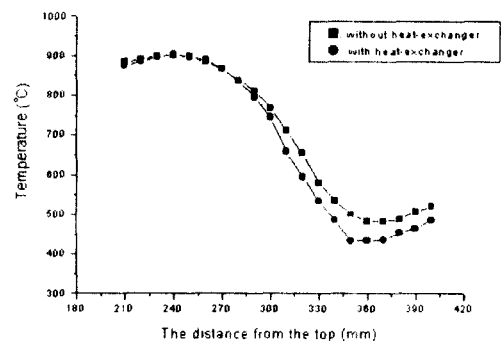


그림 2. 열교환기 사용 전·후의 2존 로의 온도 profile
Fig. 2. Temperature profile of 2-zone furnace with or without heat-exchanger

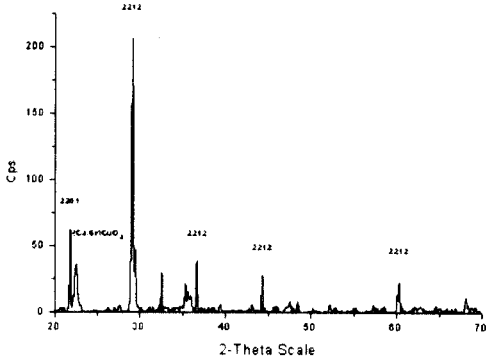


그림 3. $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 조성 시편의 일방향 성장 후 XRD 결과
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ composition after directional growth

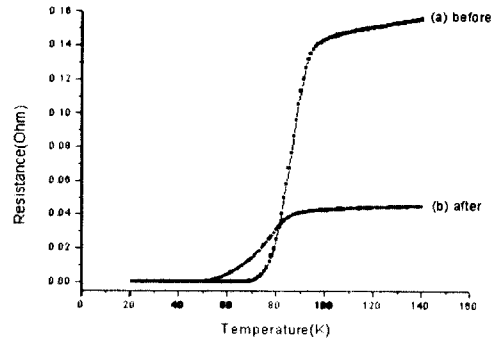


그림 5. $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 시편의 일방향 성장전·후 온도에 따른 초전도 특성 (a) 일방향 성장 전과 (b) 일방향 성장 후
 Fig. 5. Resistance with the variation of temperature in $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ sample before and after directional growth (a) before directional growth and (b) after directional growth

서 냉각수를 상온에서 사용하였을 때보다 대략 $10^\circ\text{C}/\text{cm}$, 최대 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 정도의 온도구배가 증가하였다.

그림 3은 Bi:Sr:Ca:Cu=2.2:1.8:1:2 조성의 시편을 일방향 성장시킨 이후의 XRD 결과이다. Bi 과잉조성 (2.2:1.8:1:2) 대부분의 피크가 2212상을 나타내고 있으며 부분적인 2201, CaO, (Ca,Sr)CuO₂ 등의 이차상들이 검출되고 있다.

그림 4는 Bi 과잉조성(2.2:1.8:1:2)의 직경 8 mm 시편을 일방향 성장시킨 후의 파단면 SEM 분석사진이다. 은 튜브에 근접한 부분에서는 $100\ \mu\text{m}$ 이상의 판상형 미세조직이 뚜렷이 관찰되고 있으나 성장부위가 내부로 갈수록 입자의 배향성이 파괴되는 현상이 나타나고 있다.

그림 5는 온도에 따른 시편(Bi:Sr:Ca:Cu= 2.2:1.8:1:2)의 초전도 특성을 나타내는 그래프이다. 일방향 성장 전의 T_c 는 대략 $77\sim 80\ \text{K}$ 였으나 성장후의 T_c 는 $53\sim 71\ \text{K}$ 로 감소하였다.

그림 6과 그림 7은 직경 8 mm 시편(Bi:Sr:Ca:Cu= 2.2:1.8:1:2)을 일방향 성장 전·후 50 K에서 측정된 임계전류치(I_c) 결과와 임계전류밀도(J_c)이다. I_c 는 $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$ 를 기준 시 일방향 성장 전 약 90 A에서 성장시킨 후 110 A로 증가하였으며 임계전류 밀도(J_c)는 약 $220\ \text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $280\ \text{A}/\text{cm}^2$ 로 증가하였다.

배향성이 비교적 잘 형성되었음에도 불구하고 전기적 특성의 부분적 증가는 시편내 형성된 기공과 이차상이 입계에서

그림 4. 직경 8 mm 시편을 일방향 성장시킨 후의 파단면 사진 (a) 중심부와 (b) Ag 튜브 근처
 Fig. 4. Cross sectional SEM images of 8 mm diameter sample after directional growth (a) center and (b) near Ag tube

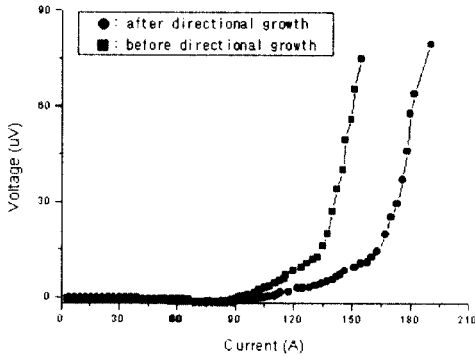


그림 6. $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 시편을 일방향 성장시킨 후 50 K에서 측정된 임계전류치(I_c) 결과

Fig. 6. I_c of $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ sample at 50 K after directional growth

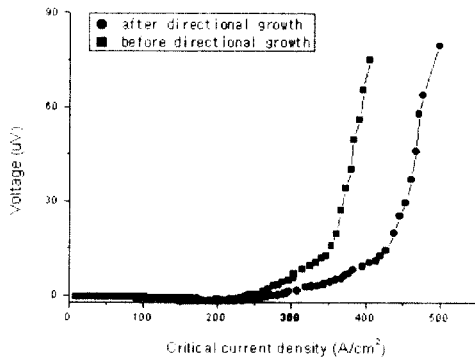


그림 7. 일방향 성장시킨 후 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 시편을 50 K에서 측정된 임계전류 밀도치(J_c) 결과

Fig. 7. J_c of $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ sample at 50 K after directional growth

의 연결성을 떨어뜨려 결국 초전도 물성에 상당부분 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결론

높은 임계전류밀도와 낮은 열손실을 갖는 전류도입선을 얻기 위하여 급속응고법(rapid cooling method)에 따른 시편 제조법을 채택하여 일방향 성장 기법에 의한 Bi 2212계 전류도입선을 제작하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) 열교환기의 사용결과 로의 온도구배는 최고 20℃/cm

증가하였다.

- (2) 일방향 성장 이후 XRD 분석결과 Bi 과잉조성 (Bi:Sr:Ca:Cu=2.2:1.8:1:2)을 가진 시편의 대부분 피크는 2212상을 나타내고 있으나 부분적인 2201, CaO, (Ca,Sr)CuO₂ 등의 이차상들이 검출되었다.
- (3) 일방향 성장시킨 후의 파단면 사진분석 결과는 은 튜브에 근접한 부분에서 100 μm 이상의 판상형 미세조직이 뚜렷이 관찰되고 있으나 성장부위가 내부로 갈수록 입자의 배향성이 파괴되었다.
- (4) Bi 과다조성(Bi:Sr:Ca:Cu=2.2:1.8:1:2)에서 일방향 성장 전의 Tc는 77~80 K였으나, 용융 성장후의 Tc는 53~71 K로 감소하였다. 직경 8 mm 시편을 일방향 성장시킨 후 50 K에서 측정된 임계전류치(I_c)는 1 μV/cm를 기준 시 약 110 A로 나타났으며 임계전류 밀도는 약 280 A/cm²로 나타났다.

이상의 결과로부터 BSCCO계 고온초전도 전류도입선은 그 조성비에 따라 상형성, 미세구조, 전기적 특성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 특정연구개발사업 연구과제(과제번호:98-NP-01-02- A-06)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- (1) Y. Yamada, T. Yangiya, T. Hasebe, K. Jikihara, M. Ishizuka, S. Yasuhara and M. Ishihara, "Superconducting current leads of Bi-based oxide", IEEE Trans. Appl. Supercon. Vol.3, NO.1, pp. 923-926, 1993
- (2) J. L. Wu, J. T. Dederer, P. W. Eckels, S. K. Sinho, J. R. Hull, R. B. Poepfel, C. A. Youngdahl, J. P. Singh, M. T. Langan, U. Balachandran, IEEE Trans. Magn. M-27, 1991
- (3) F. Grivon, A. Leriche, C. Cotteville, J. C. Kermarrec, A. Petitbon, A. Fervier, IEEE Trans. Magn. M-27, 1991
- (4) B. Dorri, K. Herd, E. T. Laskaris, J. E.

급속응고법을 이용한 Bi 계 고온초전도체 전류도입선 제조.....박용민, 한진만, 류운선, 장건익

Tkaczyk, K. W. Lay, IEEE Trans. Magn. M-27, 1991

- [5] H. Mukai, N. Shibuta, T. Masuda, T. Hikata, M. Ueyama, T. Kato, K.Sato, In Advances in Superconductivity III, Springer-Verlag, Tokyo, pp. 607-612, 1991
- [6] J. Bock, S. Gauss, A. Hobl, D. Krischel, M. Schillo, P. Schafer, "HTc Current Leads in Commercial Magnet Systems Applying Bi 2212 MCP BSCCO Material", IEEE Trans. Appl. Supercon. Vol.9, NO.2, pp. 495-498, 1999