

# 초전도 분말 및 선재 제조기술

김영국 | 재료연구소

## 1. 서 론

1911년 수은에서 초전도 현상이 발견된 이후 초전도 특성을 지니는 물질의 탐색이 지속적으로 이루어져 전력선, 고효율 산업용 모터, 발전기 등 대용량 전력기기, 자기부상열차 같은 차세대 교통수단 등 다양한 분야에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 초전도체를 응용하는 대용량 고효율 기기 개발을 위해서는 무엇보다도 다량의 전류를 흘릴 수 있는 초전도 선재의 개발이 선행되어야 한다.

1960년대 발견된 Nb-Ti 등 금속합금계 저온 초전도체는 10K 근처의 임계온도를 가지며 금속합금으로 이루어져 있으므로 장선재 형태로 기계가공이 용이하다. 또한, 고자장 하에서도 높은 임계전류값을 가지므로 다량의 전류를 흘릴 수 있으며 선재의 가격 면에서도 수 \$/kAm로 낮다는 장점이 있다. 그러나 임계온도가 10K 정도로 낮아서 냉각을 위해서는 고가의 액체헬륨이 필요하여 고가의 냉각 및 운전비용이 소요된다. 또한 1980년대 후반에 발견된  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  (BSCCO),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) 등 구리 산화물계 고온초전도체는 기존의 금속계 저온 초전도체와 달리 액체질소의 비등점(77K)에서도 우수한 초전도 특성을 나타낸다. 그러나 이들 고온초전도체는 대부분 구리산화물로 존재하므로 가공성이 떨어진다는 단점이 있어 금속합금으로 이루어져 있는 저온 초전도체에 비해 장선재 형태로 제조하는 것이 어려우며 초전도체 결정립의 배향성에 따라 임계전류밀도값이 급격히 변화하는 약결합(weak link) 문제가 있다.

한편 2001년 초전도성이 발견된  $\text{MgB}_2$ 계 초전도체는 39K의 임계온도를 가지며 고온초전도체 응용에 있어 문제가 되었던 약결합 문제가 없어 상대적으로 선재 제조가 용이하고, 은, niobium 등 고가의 금속재를 사용하던 기존 초전도 선재에 비해 상대적으로 저렴한 가격으로 입수할 수 있는 원료를 사용하므로 현재 전력기기 분야 응용을 위한 선재 제조 연구가 국내외 연구그룹에서 활발히 진행되고 있다. 알려진 자장하에서의 특성열화가 비교적 심한 단점만 보완된다면, 즉  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  등을 높일 수 있다면, 20K, 5T이하의 자장하에서 운전가능한 전력응용기기에의 도체로의 적용에 큰 기대를 갖게 하는 재료로 각광받을 수 있을 것이다. 자장하에서 특성열화의 원인으로서는 재료자체의 이방성과 전류를 흘렸을 때 Lorentz force에 의해 발생하는 자속선(flux line)들의 요동으로부터 발생하는 손실 등을 들 수 있다. 이런 자속선들의 요동들은 자속선을 포획하여 고정시켜 줄 수 있는 고정점(pinning site)을 도입하여 이로부터 발생하는 손실을 억제 할 수 있다.  $\text{MgB}_2$  초전도체에서는 임계가 고정점 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 더구나  $\text{MgB}_2$  초전도체는 고온 초전도체들에 비해 이방성이 심하지 않고 coherence length도

긴 반면 결정립들 간의 접촉부에서도 충분히 대전류를 흘릴 수 있기 때문에  $MgB_2$ 를 나노크기로 제조한다면  $MgB_2$  초전도체 선재에 자속고정점으로 이용 가능한 입계들이 상당량 존재하게 되어 자장하에서의 특성 향상이 획기적으로 이루어 질 것이다.

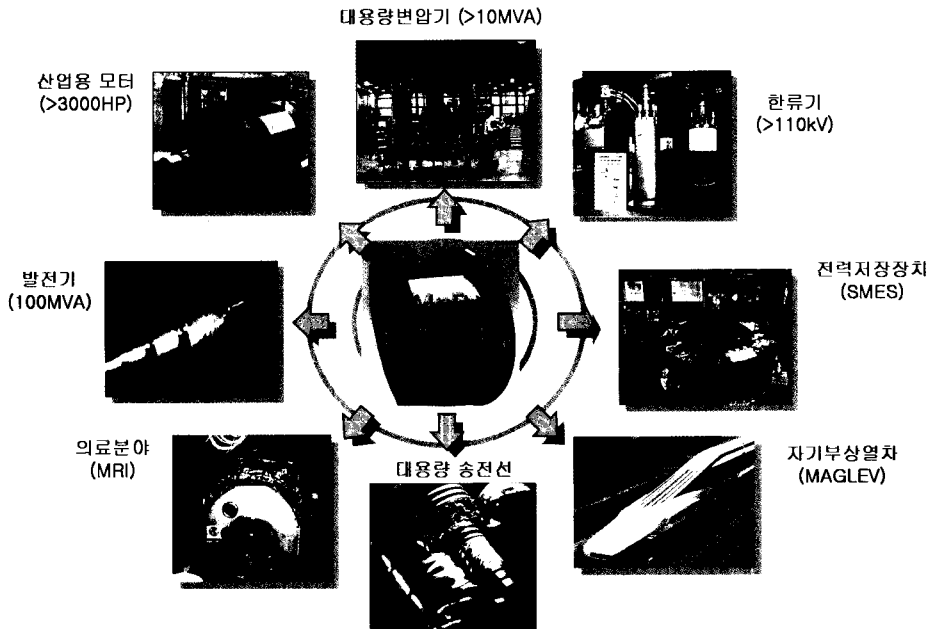


그림 1. 대용량 고효율 전력기기 분야에서  $MgB_2$  초전도 선재 응용

그러나 고온 초전도체와 마찬가지로  $MgB_2$ 계 초전도체 역시 분말로서 매우 경도가 높고 취성을 가지므로 그 자체로는 선재 가공이 매우 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 금속 튜브 내에 초전도체 전구 분말을 충전시켜 인발, 압연 등 기계가공을 통해 선재화시키는 powder-in-tube (PIT)법이 개발되었다. 기기 응용에 적합한 초전도 선재는 1km 이상의 길이를 가져야 하며, 균일한 임계전류특성을 가져야 한다.  $MgB_2$ 의 경우 경도가 매우 높기 때문에 분말과 피복재 간의 경도 차이로 인해 다심선재로 장선화시키는 경우 균일성 및 미세조직에 있어 문제가 발생하는 경우가 많아 이들의 제어를 위해 초전도 전구 분말을 미세화시키고 균일화시키는 연구의 중요성이 크다. 또한 결정 입계가 자장하에서도 임계전류값의 저하를 억제할 수 있는 자속고정점으로 작용하므로  $MgB_2$  분말의 미세화 및 크기 분포 제어가 초전도 선재의 특성에 있어 큰 역할을 한다. 이에 따라 고품성 초전도 선재 개발을 위한 초전도 전구분말의 개발을 위한 노력이 활발히 진행되고 있으며, 본 고에서는 실용화가 가능한 초전도 선재의 개발을 위해 요구되는 고품성 초전도 분말의 당면 문제점 및 그 해결을 위한 연구개발 현황을 살펴보고자 한다. 특히 고가의 액체헬륨에 의한 냉각이 필요한 저온 초전도체와 달리 상용 냉동기에 의한 냉각이 가능하며 경제적인 생산이 가능한  $MgB_2$  초전도 분말 및 선재의 개발현황에 대해 중점적으로 정리하고자 한다.

## 2. MgB<sub>2</sub> 초전도 선재 개발 현황

2001년 일본의 Akimitsu 교수에 의해 초전도성이 발견된 MgB<sub>2</sub>는 결정 입계가 전류 수송을 저해하는 약결합(weak link) 문제가 없어 높은 임계전류값을 가지기 위해 결정립을 배열시킬 필요가 없다는 장점이 있다. MgB<sub>2</sub> 초전도 선재는 Powder-in-Tube (PIT) 공정으로 제조되며 금속 튜브 내에 전구 분말을 채우고, 인발(drawing) 후 압연(rolling)한 뒤에 열처리하는 공정으로 구성된다(그림 2). MgB<sub>2</sub> 선재의 제조를 위해 금속 튜브 내에 충전되는 원료분말은 MgB<sub>2</sub> 분말 자체를 사용하거나, 마그네슘과 붕소 분말의 혼합물이 사용된다.

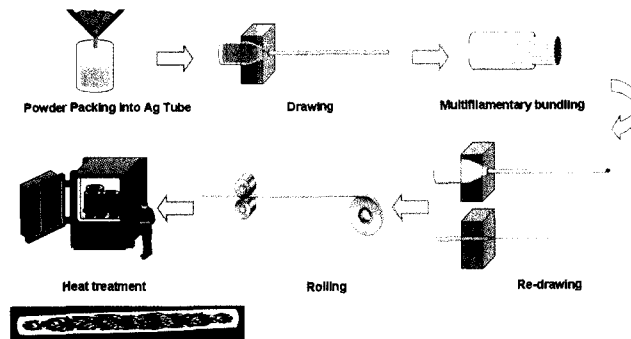


그림 2. PIT법에 의한 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재 제조 공정

전자와 같은 ex-situ 방법에서는 선재 제조 후 900°C 이상에서 후열처리하여 MgB<sub>2</sub> 입자 간의 연결성을 높이고 분말 내의 잔류 응력을 제거하는 방식이 주로 사용되고 있으나, 마그네슘 및 붕소 분말을 혼합하여 PIT 공정으로 선재화시킨 후 600-800°C 가량에서 반응시켜 제조하는 in-situ 공정에 비하여 MgB<sub>2</sub> 입자 간의 연결성이 떨어져 임계전류 특성이 낮은 실정이다.

현재 사용되고 있는 PIT 공정은 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재 제조시 단심선재로서는 장선화에 큰 문제가 없는 편이다. 그러나 AC loss 억제 및 strain tolerance 향상 등을 위해 장선화 및 다심선재화 할 경우 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말의 경도가 높아서 기계가공시 피복재료인 금속 재료와 단단한 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말의 경도차이로 계면불균일성(sausaging effect)이 나타나기 쉽다. 이런 계면불균일성이 발생하면 국부적인 초전도면적의 감소로 인해 임계전류 등과 같은 초전도 특성이 현저히 떨어지게 되기 때문에 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말의 충전율(초전도체/단면적)을 높이지 못한다(다심선재 충전율: <15%). 이는 높은 경도를 갖는 피복재를 사용하게 되면 극복될 수 있지만 이 역시 반복된 인발, 선전 공정으로 가공경화가 일어나기 쉽다. 미국의 Hyper Tech Research Inc.사에서 적용하고 있는 조관선전공정과 같이 분말투입과 두께가 얇은 조관공정을 동시에 하게 되면 높은 경도값을 갖는 피복재와 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말의 충전율을 높일 수 있기 때문에 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재 제조 공정으로 좀더 바람직한 방법으로 판단된다(그림 3 참조).

현재 미국 Columbus superconductor사를 중심으로 PIT 공정에 의한 MgB<sub>2</sub> 선재 개발이 진행 중이며 동사의 MgB<sub>2</sub> 선재를 이용하여 2008년 초에는 개방형 MRI 시제품을 개발하였다. 또한 미국 HyperTech Research사에서는 조관선전 공정(continuous powder filling and tube forming)을 적용하여 PIT 공정에서 문제가 되었던 선재 가공 및 충전율 문제를 개선함으로써 3-4km에 달하는 장선재를 개발하였으며, 현재 한류기, 모터, 변압기, 케이

블, SMES 등 전력응용기기의 개발 분야에 적용되고 있다.

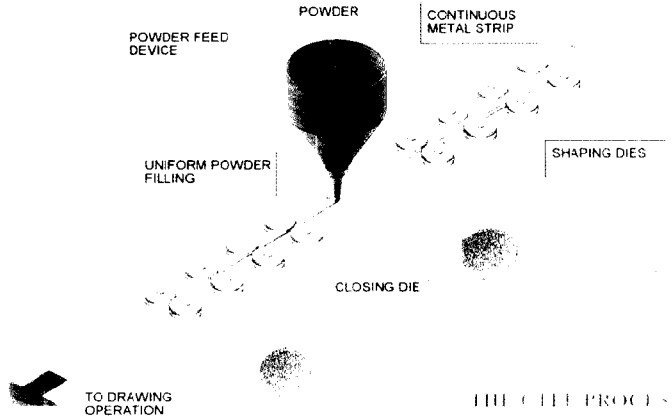


그림 3. 조관신선 공정에 의한 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재 제조

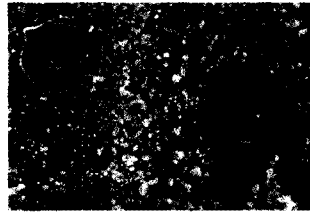
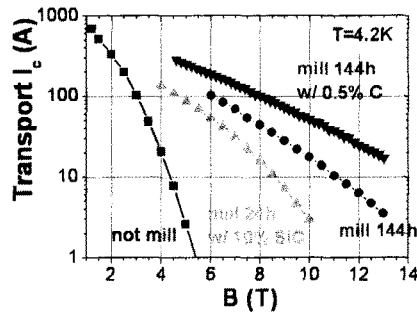
### 3. MgB<sub>2</sub> 초전도 전구분말 개발 현황

상업적으로 생산되고 있는 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말의 경우 붕소 분말과 Mg 분말을 MgO coated Fe 용기 내에서 수소 기체를 흘리면서 800℃로 가열하는 방법이 사용되고 있다. 그러나 Mg 분말의 경우 융점이 650℃ 가량이어서 반응온도에서는 Mg가 액체 상태로 존재하는 반면, 붕소분말은 고체 상태로 존재하기 때문에 본 분말의 크기 및 형상의 제어가 쉽지 않으며, 제조 조건이 매우 가혹하기 때문에 제조된 분말의 크기가 조대하고 입자가 균일하지 못하다(그림 4).

초기 분말입자크기가 크고 입도분포가 균일하지 않으면 선재 가공시 피복재와의 계면이 매끈하지 못하여 단선되기 쉽기 때문에 미세한 원료 분말사용과 입도분포가 균일한 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말 제조가 필요하며 또한 전술한 바와 같이 입제가 자속고정점 역할을 하기 때문에 자속고정점들의 숫자를 늘리는 면에서도 미세 MgB<sub>2</sub> 분말 제조 연구가 필요하다.

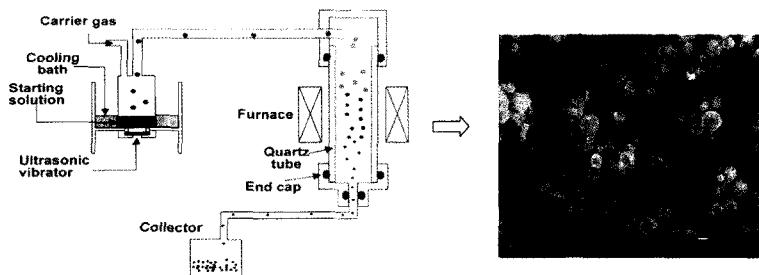
#### 3.1 Ball milling에 의한 미세 MgB<sub>2</sub> 분말 제조

상업적으로 제조되는 MgB<sub>2</sub> 분말의 경우 입자크기 분포가 불균일하고 조대하다. 이러한 문제 해결을 위해 Planetary mill 등 high energy ball milling 공정을 적용하여 MgB<sub>2</sub> 분말의 크기를 미세화하는 연구가 미국 Columbus superconductor사, 스위스 연방공대 등 여러 연구그룹에서 진행되어 왔다. 그림 5와 같이 분말의 ball milling 시간을 늘려감에 따라 입자크기가 미세해 지고 그에 따라 특히 고자장하에서 임계전류 특성이 뚜렷이 향상되는 것을 알 수 있다. 그러나 ball milling에 의한 제조 방법은 100시간 이상의 장시간 공정이 필요하며 다량의 분말을 필요로 하는 장선재 개발에 직접 적용하기 위해서는 불순물 혼입문제 등 여러 문제점들을 극복하여야 한다.

그림 4. Commercial MgB<sub>2</sub> Powder그림 5. Ball milling에 의한 MgB<sub>2</sub> 분말 미세화 및 그에따른 임계전류 특성 향상 (미국 Columbus superconductor 사, 2008)

### 3.2 분무열분해 공정(Spray pyrolysis)

한편 재료연에서는 2002년부터 분무 열분해법을 이용하여 미세한 MgB<sub>2</sub> 분말을 제조하는 연구를 수행해 왔다. 분무 열분해법은 금속염을 전구체로 사용하는 전구용액을 초음파 등의 방법을 이용하여 액적으로 분무시키고 열분해함으로써 균일한 입자를 제조할 수 있는 방법이다(그림 6). 분무 열분해법으로 제조된 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말은 입도 분포가 균일하고 구형의 입자로 구성되어 미세 가공성이 좋다. 제조된 MgB<sub>2</sub> 분말은 전구 용액의 농도가 짙을 수록 입자크기가 크고 입자분포가 비교적 불규칙적임을 알 수 있었다(그림 7). 열분해 온도가 850°C이고 용액의 농도가 0.05M 일때 평균입자의 크기는 0.1 $\mu$ m 이하 이었으며 비교적 좁은 입도분포를 갖는 균일한 마그네슘 다이보라이드분말을 얻을 수 있었다.

그림 6. 분무 열분해 공정에 의한 구형의 균일 입자 형태의 MgB<sub>2</sub> 분말 제조

분무 열분해법으로 제조된 MgB<sub>2</sub> 분말을 PIT법으로 선재가공하여 임계전류 특성을 측정된 결과 고자장하에서

높은 임계전류밀도값을 가지는 것을 알 수 있다(그림 8). 따라서 분무 열분해에 따른 분말크기 미세화에 의해 MgB<sub>2</sub>의 자장하 임계전류밀도 특성이 향상되었음을 알 수 있다. 이와같이 분무 열분해법을 이용하여 특성이 우수한 미세 초전도 분말을 제조할 수 있으나, 수율이 낮은 분무 열분해법의 특성상 장선재 개발에 소요되는 다량의 분말을 확보하기 위해서는 공정 및 장비의 개선이 요구된다.

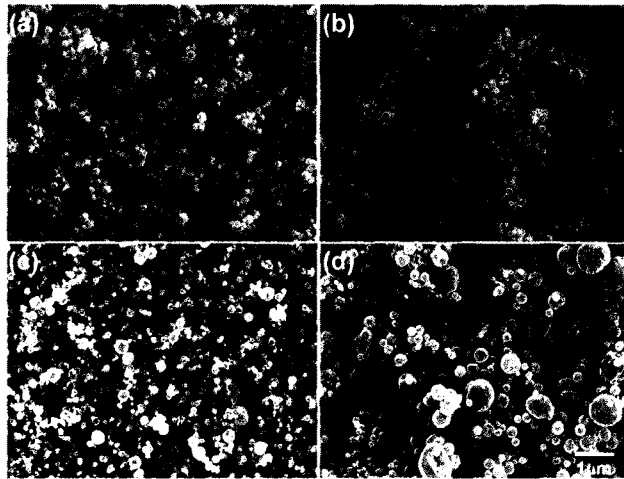


그림 7. 분무열 반응법에 의해 얻은 마그네슘 다이보라이드 분말의 주사전자 현미경 사진 (반응온도: 850°C)  
 (a) 용액농도 0.05mol/l, (b) 용액농도 0.1mol/l, (c) 용액농도 0.2mol/l, (d) 용액농도 0.5mol/l

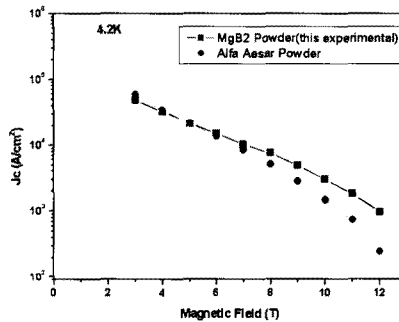


그림 8. Alfa Aesar분말과 본연구에서 제조된 마그네슘 다이보라이드 분말을 이용하여 제조된 초전도 선재의 자장하에서의 임계전류밀도 측정 결과

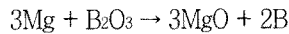
### 3.3 열 플라즈마법

최근 발표된 일본 NIMS의 Kumakura박사 그룹의 결과를 보면 Mg 분말 대신 열 플라즈마법에 의해 제조된 미세 Mg 분말을 사용하여 MgB<sub>2</sub> 선재의 자장 하에서의 특성을 향상시켜 실용화가 가능한 수준까지 근접시켰다 (J<sub>c</sub>=3×10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>, 4.2K, 10T, Supercond. Sci. Technol. 20 (2007)). 장선재 개발을 위해서는 다량의 원료 분말이 필요하나, 열 Plasma법의 특성상 분말의 가격이 높은 문제가 있고 경제성 및 수율 면에서 문제가 있어 실용 공

정에 적용하기는 어려울 것으로 전망된다. 또한 Arc plasma를 이용하는 경우에 있어서도 동일한 성능의 결과를 얻었으나, 역시 수율 및 경제성 문제가 해결되어야 할 것이다.

### 3.4 자전연소 합성 (self-propagating high temperature synthesis)

자전연소 합성은 무기화합물을 구성하는 원료 간의 화학반응이 보통 강한 발열 반응인 것을 적극적으로 이용하는 재료합성법으로서 원료 혼합분말을 펠릿 형태로 제작하여 한쪽 끝에서 저항열선, 마이크로파, 레이저 등을 이용하여 반응을 일으킴으로써 발생하는 반응열을 이용하여 반응을 전체 혼합분말 펠릿으로 전파시키는 공정이다. 본 연구팀에서는 자전 연소법에 의한 미세 Boron 분말 제조 공정을 적용하여 미세하고 균일한 전구 분말을 제조하였다. 산화붕소로부터 붕소 분말을 제조하기 위하여 아래 식과 같이 Mg를 환원제로하는 반응을 일으켜 이때 발생하는 반응열로 자전연소 반응을 진행시킨다.



이러한 산화붕소의 환원 반응을 통해 얻어지는 붕소 및 MgO 혼합 분말을 염산 등을 이용해 산처리를 함으로써 MgO 등 불순물을 제거하고 최종적으로 붕소분말을 얻을 수 있다. 본 공정에서는 그림 9과 같이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 Mg(환원제)를 혼합하여 불활성 기체 중에서 아래와 같이 자전연소반응을 유도하여 저렴한 비용으로 미세한 Boron 분말을 얻을 수 있었다. 그림 10에는 자전연소반응을 이용하여 얻은 붕소 분말의 입도분포를 나타내었다. 현재 시판되는 동일 순도의 붕소분말이 1-2 $\mu\text{m}$ 의 입도분포를 가지는데 반하여 본 공정으로 제조된 붕소 분말은 0.1-0.2 $\mu\text{m}$ 의 크기 분포를 가지며, 분말의 수율이 상대적으로 높아 대량 생산이 가능하다. 또한 Mg 분말과 함께 미세 Boron 분말을 혼합하여 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재 제조 공정에 적용하는 경우 열처리 후 생성되는 MgB<sub>2</sub>의 입도는 미세 Boron 분말의 크기에 의해 주로 결정된다.(그림 11) 따라서 본 공정을 통해 제조된 붕소 분말을 적용하여 미

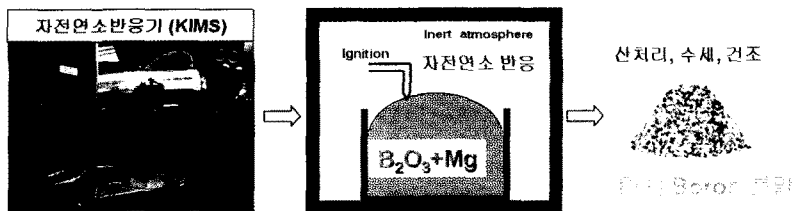


그림 9. 자전 연소 반응에 의한 미세 Boron 분말 제조 공정

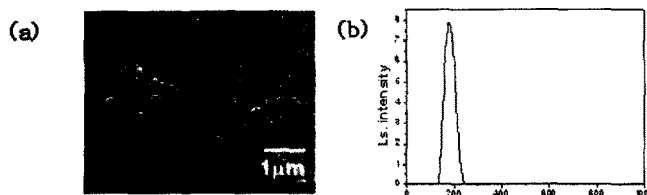


그림 10. 자전연소반응에 의해 제조된 붕소분말의 (a) 형상 및 (b) 입도분포

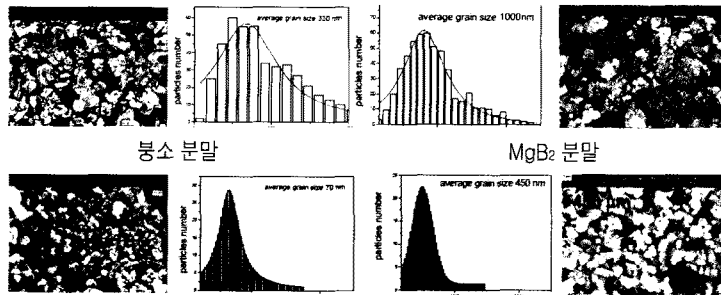


그림 11. in-situ MgB<sub>2</sub> 제조 공정에서 붕소분말 크기에 따른 MgB<sub>2</sub> 분말 크기 변화

세한 결정립을 가지는 MgB<sub>2</sub> 초전도체를 제조할 수 있을 것으로 기대되며 이를 통해 자장하에서의 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다. 현재 본 공정을 이용한 초전도 선재 개발이 진행 중이며 특성 향상을 위해 자전연소 반응으로 얻어진 붕소 분말의 순도를 높이는 연구가 진행되고 있다.

#### 4. 결 론

본 고에서는 고가의 액체헬륨에 의한 냉각이 필요한 저온 초전도체와 달리 상용 냉동기에 의한 냉각이 가능하며 경제적인 생산이 가능한 MgB<sub>2</sub> 초전도 분말 및 선재의 개발현황에 대해 중점적으로 정리하였다. 일반적인 고상반응법, ball milling, 분무열분해, 자전 연소법 등 다양한 공정이 고특성 분말의 제조를 위해 적용되고 있으며, 향후 분말 특성 향상을 통해 실용화가 가능한 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재의 개발이 가능해질 것으로 기대된다.

#### ✻ 참고문헌

- [1] C. Buzea and T. Yamashita, "Review of superconducting properties of MgB<sub>2</sub>", Superconductors Science & Technology, 14(11) (2001) R115-R146
- [2] D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldmann and A. Polyanskii, "High-T<sub>c</sub> superconducting materials for electric power applications", Nature, 414 (2001) 368-377
- [3] D.K. Aswal et al., "Synthesis and characterization of MgB<sub>2</sub> superconductor", Physica C 363 (2001) 149-154
- [4] G.L. Messing, S.-C. Zhang and G.V. Jayanhi, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", J. Am. Ceram. Soc., 76(11) (1993) 2707-2726
- [5] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fuji, H. Hatakeyama, H. Kitaguchi, K Tanaka, M.Okada, "Tape and wire processing of MgB<sub>2</sub> material", ISS 2003, Tsukuba, 2003.10.27-29.
- [6] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fuji, H. Hatakeyama, H. Kitaguchi, K Tanaka, M.Okada, H. Yamada and M. Hirakawa, "Fabrication and superconducting properties of PIT tapes and wires", 2004 ICMC topical workshop on Materials processing, Microstructures and Critical current of superconductors, Wollongong Univ., 2004.2.10-13.





김 영 국

· 재료연구소 나노기능분말연구그룹 선임연구원  
· 관심분야 : 초전도 선재 제조, 분말 합성  
· E-mail : voice21@kims.re.kr