

MgB<sub>2</sub> 초전도용 전구체 분말 및 합성 연구

정국채, 김영국, 이정구  
한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹

## 1. 서론

Mg과 B 원소로 이루어진 MgB<sub>2</sub> 초전도 물질에 대한 연구도 벌써 9년이라는 시간이 흘렀다. 그동안 전 세계적으로 많은 연구자들이 초전도 특성을 이해하기 위해 노력하였으며 또한 실질적인 응용을 위한 연구개발도 꾸준히 매진하였다. 그 결과 박막 및 벌크 형태뿐 아니라 초전도 선재에서도 많은 발전이 이루어졌다. 하지만 실제 초전도 전력 및 응용기에 사용되기 위해서는 자기장하 초전도 임계전류특성이 더욱 더 향상될 필요가 있으며 이를 해결하기 위한 연구들이 아직도 활발하게 진행되고 있다. 본 논문에서는 그러한 연구들의 맥락에서 진행되어 온 MgB<sub>2</sub> 초전도의 전구체 분말 및 합성이라는 관점에서 접근을 해 보았다 [1-8].

오늘날 실질적인 MgB<sub>2</sub> 초전도의 전자기적 특성 향상은 다양한 종류의 도핑 물질에 의한 자속고정 특성향상에 기인하고 있지만, MgB<sub>2</sub> 초전도를 구성하고 있는 물질(Mg과 B) 자체에 대한 연구도 매우 중요한 부분이며 향후 새롭고 우수한 도핑 물질을 탐색하는데 있어서도 많은 도움을 줄 것으로 사료된다. 본 논문에서는 먼저 Mg분말 제조 및 관련 연구들을 살펴보았다 [1-3]. 두 번째로 MgB<sub>2</sub> 초전도의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 B분말에 대한 연구동향을 좀 더 자세히 살펴보았다 [4-6]. 그리고 마지막으로 MgB<sub>2</sub> 분말 자체에 대한 최근의 몇몇 연구결과를 살펴볼 것이다 [7,8]. 각각의 내용에 대하여 주목할 만한 결과라고 판단된 내용들을 주로 기술하였다.

## 2. Mg 분말 제조 및 합성 연구

Mg에 대해 간단히 언급하면 주기율표 제 2족에 속하는 알칼리 토금속으로 녹는점 650°C · 끓는점 1,100°C · 비중은 1.741이

다. 단일원소로 존재하지 않으며 황산·탄산들과 함께 결합한 염의 형태로 많이 존재하며 은백색의 금속으로 굳기는 2.6이다. 순수금속 제조용 환원제로 사용될 뿐 아니라 가볍고 높은 강도를 가져 항공기·수송기계 등의 구조재로서도 수요가 크다 [9,10].

먼저, MgB<sub>2</sub> 초전도에서 상용화된 Mg분말을 사용하는 경우가 많은데 입도는 평균 325 mesh이고 대부분 표면이 산화되어 있음을 주지해야 한다. 이를 해결하기 위해 MgH<sub>2</sub> 분말을 사용한 경우가 있다. MgH<sub>2</sub>를 사용함으로써 Mg과 B의 반응성을 크게 높일 수 있고 따라서 입자간 연결성을 향상시켜 최종적으로 초전도 임계 전류 향상을 가져온 결과가 보고되었다 [1].

2004년 APL에 나온 H. Yamada *et. al.* [2]의 보고에 의하면 thermal plasma 방식을 적용하여 Mg분말을 나노미터 크기로 줄였으며 이를 MgB<sub>2</sub>에 적용하여 초전도 특성을 향상시켰다. 이 방식은 약 10,000K 고온의 Ar 가스 플라즈마를 통하여 상용 Mg분말을 증발시킨 후 급냉과정을 거치게 하여 미세한 결정질의 Mg분말을 얻었다. 그림 1에 이 방식으로 제조된 Mg분말의 미세구조 사진을 나타내었으며 입자크기는 약 300 nm이다.

이때 Mg분말의 산화를 피하기 위해 사용한 Ar 가스는 불순물의 농도를 10 ppm이하의 것을 사용하였다. 이후 비정질의 B분말과 30분 정도 혼합한 후 피복재인 Fe tube를 사용하여 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재를 제조하였으며 그림 1에서와 같이 자기장하 초전도 임계전류 밀도 특성을 얻었다. 나노크기의 Mg분말을 사용함으로써 상용 Mg분말을 사용한 초전도 선재에 비하여 10배 이상의 초전도 임계전류 향상을 이루었다. 한편, 나노크기의 SiC를 MgB<sub>2</sub>에 도핑하였을 때 자기장하 초전도 임계전류 특성이 향상되는 것은 잘 알려져 있다. 본 실험에서도 5 mol% SiC를 도핑한 경우, 나노크기의 Mg를 사용하면 상용 Mg를

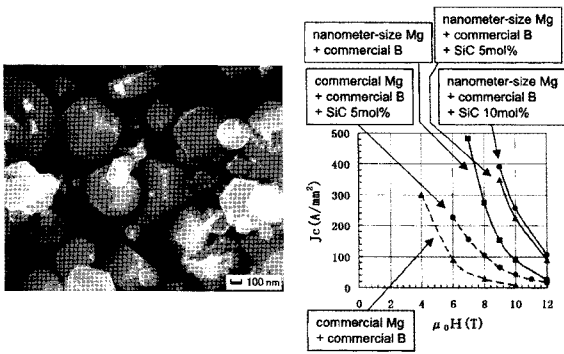


그림 1. thermal plasma법으로 제조된 Mg분말의 미세구조 및 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재 특성 [2].

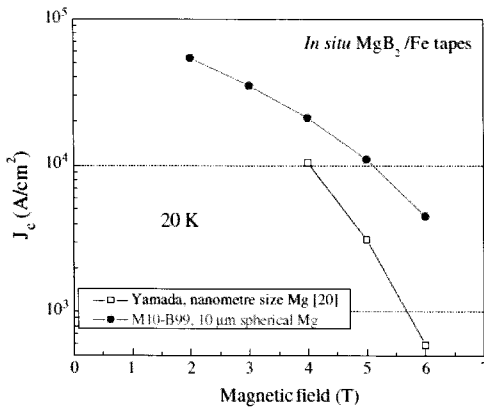


그림 2. 10 µm 크기 Mg를 사용한 MgB<sub>2</sub> 초전도 선재의 자기장하 임계전류 특성 비교 [3].

사용한 경우보다 초전도 임계전류가 약 5배 정도 향상되었다. 또한 초전도 선재 제조 후 MgB<sub>2</sub>의 미세구조는 비슷하게 보이나 MgB<sub>2</sub>의 입경도 나노크기의 Mg분말을 사용한 경우가 약 200 nm로 상용 Mg분말을 사용한 경우보다 작게 나왔다.

Mg분말의 크기에 따른 MgB<sub>2</sub> 초전도의 특성변화에 대한 연구가 2007년 D. Wang *et al.* [3]에 의해 보고되었다. 앞선 Thermal plasma 방식보다는 분말 제조비용이 훨씬 낮을 것으로 판단된다. 중국 Tangshan Weihao Co.에서 제조된 Atomized spherical Mg분말로서 순도는 99.8%이고 입자크기는 각각 10, 20, 70 µm이다. 사용된 비정질 B분말은 두 종류로 97과 99.99% 순도를 사용하였다. Mg분말의 입도 크기가 줄어들수록 B분말과의 반응이 균일하고 빨리 진행되기 때문에 초전도 임계전류밀도가 증가

한 것을 보여주었다. 하지만 Mg분말의 크기에 따른 초전도 임계전류 변화는 크지 않으며, 오히려 B분말의 순도차이에 의해 초전도 임계전류밀도가 약 10배 정도 증가한 결과를 볼 수 있다. 다만 높은 온도인 20K에서 자기장하 임계전류특성이 ~300 nm 크기의 Mg분말을 사용한 앞선 일본의 경우보다 높은 자기장에서 초전도 임계전류밀도가 높은 것은 주목할 만하다(그림 2). 이때 Mg분말의 크기는 10 µm로 30배 이상 크지만 형태가 구형이라는 점이 다르며 B분말과의 반응성에 차이가 있을 것으로 판단된다.

### 3. B 분말 제조 및 합성 연구

B를 검색해 보면 금속광택을 가지는 검은색의 반도체로 고온에서는 금속처럼 전기전도성을 가지며 저온에서는 거의 절연체가 된다고 나와 있다. 녹는점 2300°C · 끓는점 2550°C · 비중은 1.73이며 물리·화학적 특성이 carbon과 비슷하기 때문에 boron이라 부르게 되었다고 한다. 모스 경도는 9.3으로 다이아몬드 다음이고 로켓의 점화제나 우주항공 분야의 필라멘트 등에 이용되고 있다 [9].

B분말을 제조하기 위해 많이 사용하는 방법은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 Mg분말을 혼합한 후 진공 또는 불활성 분위기에서 1000°C 이상의 고온에서 가열하는 것이다. 그러나 이 방법은 높은 온도에서 환원된 B분말이 Mg분말과 반응할 때 MgB<sub>2</sub>화합물이 생성되어 고순도의 B분말을 제조하기 어렵다는 단점이 있다. 비정질 B분말을 제조하기 위한 개선된 방법으로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 Mg분말을 혼합한 후 적당한 크기로 성형체를 제조한 후 진공 또는 불활성분위기에서 시료의 한쪽 끝에 텅스텐 저항발열체 등을 이용하여 점화를 시켜 연소반응을 이용하는 것이다. 이후 반응물은 분쇄 · 산처리 · 수세 · 건조 등의 공정을 통해 비정질 B분말을 제조할 수 있다 [11].

Specialty Materials, Inc.(미국)에서는 나노크기의 B분말을 그림 3에 나와 있는 gas phase plasma 합성법으로 제조하였다 [4]. BCl<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>를 혼합한 후, 약 45 kW의 RF plasma에 직접 주입함으로써 환원된 B분말을 얻었다. Plasma torch에 불활성 기체인 Ar를 일종의 sheath gas로서 각각 방사(70L/min.)와 소용돌이(70 L/min)형태로

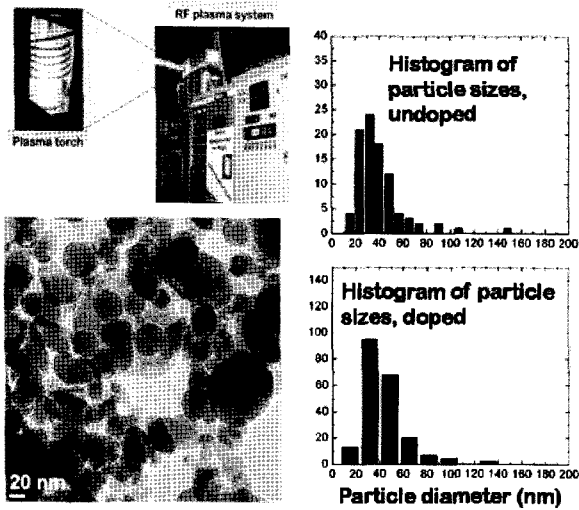


그림 3. 미국 Specialty Materials Inc.의 B분말 플라즈마 합성 장치, TEM 사진, 그리고 입도 분포도 [4].

사용하였다. 이때 흘러준 가스유량은 5 L/min( $\text{BCl}_3$ )와 12 L/min( $\text{H}_2$ )이다. 또한  $\text{MgB}_2$  초전도의 자속고정 특성 향상을 위한 carbon 도핑소스로  $\text{CH}_4$ 를 약 0.1 L/min.으로 흘러주기도 하였다. 전체 반응기의 압력은 약 300 Torr로 유지하였으며 배출되는 가스는 water seal을 이용하여 처리하였다. 한편 제조된 B분말은 stainless steel screen 또는 반응기 아래쪽에서 포집하였다. 제조된 B분말은 약 50 nm의 크기를 가졌으며 1~50  $\mu\text{m}$  레이스형태로 응집된 것으로 그림 3의 SEM사진 및 입도 분포도에서 볼 수 있다. 이러한 방식으로 제조된 B분말을 사용하여 미국 Hyper Tech Research Inc.에서 purification 공정을 거친 후 CTFF 및 PIT 공정으로  $\text{MgB}_2$  선재를 제조하고 있다. 현재 Specialty Materials, Inc.는 비정질 B분말에 carbon 도핑·도핑량 최적화 및 다른 도핑 소재에 대하여 연구하고 있다.

결정질 Mg분말(Alfa Aesar, 99.8%, 325 mesh)에 각각 다른 순도 및 결정상태 B분말과의 합성실험이 2005년 영국 Cambridge 대학의 MacManus-Driscoll교수팀에서 수행되었다 [5]. 그림 4에서와 같이 결정질 B분말은 B의 할로젠화물을 수소가스를 사용하여 고온에서 환원하여 형성되어 산소 불순물이 적은 것으로 보이는 반면 비정질 B분말의 경우  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 고온에서 Mg 환원으로 제조되어 결정질 B분말보다는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를

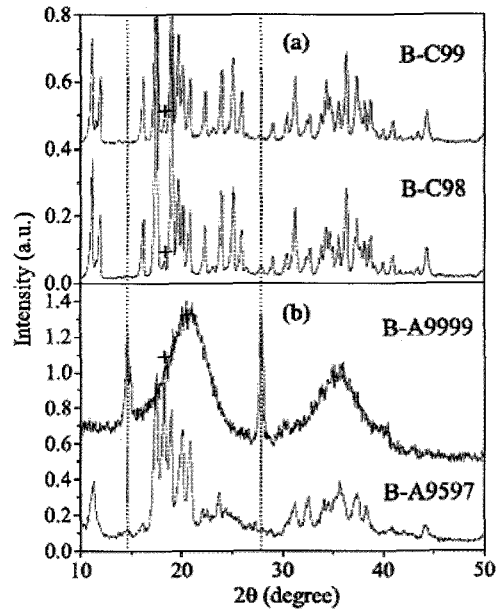


그림 4. 결정질 B분말(a)과 비정질 B분말(b)의 XRD 회절 패턴. 눈금선은  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 위치를 나타냄 [5].

더 포함하는 것으로 예상되었다. 비정질 B분말의 경우에도 결정질 형태의 B상이 XRD에서 관측되고 있으며 모든 순도의 비정질 B분말은 환원과정에서의 Mg이 대부분의 불순물로서 남아 있었다.  $\text{MgB}_2$  초전도체를 제조한 경우에도 비정질 B분말을 사용한 경우에는 이차상으로 MgO만 유일하게 발견되었지만, 결정질 B의 경우에는 붕소산화물·마그네슘 붕소 산화물·Mg 등 여러 종류의 이차상이 동시에 발견되었으며 이는 결정질과 비정질 B분말의 반응성 차이에서 연유한 것으로 설명되고 있다. 자기장하 초전도 임계전류밀도에서도 고순도의 비정질 B분말의 경우가 결정질 B분말을 사용한 경우에 비해 10배 이상 높게 측정되었다. 이 또한 반응성 차이에 의해 생긴 이차상의 존재와 이로 인한  $\text{MgB}_2$  입자간의 연결성에 크게 영향을 받은 것으로 보인다.

한편, 기존 상용 B분말의 정제 효과에 대한 논문이 2006년 미국 Wisconsin대학의 J. Jiang *et. al.* [6]에 의해 보고되었다. 비정질 B분말(Alfa Aesar, 99%)를 수소 4%가 함유된 Ar분위기에서 950°C에서 48시간동안 열처리하여  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 제거한 실험이었다. 그림 5의 XRD에서  $\text{B}_2\text{O}_3$  peak이 사라진 것을 확인할 수 있다. 또한 Mg과 반응시켜

MgB<sub>2</sub>를 제조한 후에도 MgO peak이 감소하였으며 함유량도 정제 후에 5.1에서 1.5 mol%도 줄어들었다. 그림 5의 미세구조 관찰에서도 볼 수 있듯이, 정제되지 않은 B분말

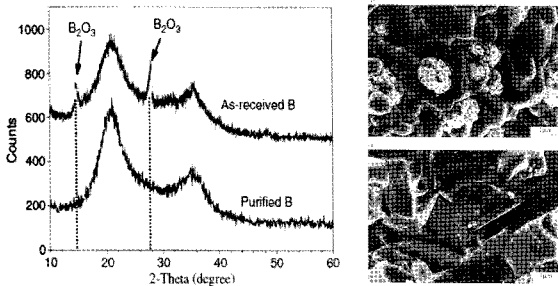


그림 5. 상용 B분말의 정제 효과 및 MgB<sub>2</sub> 제조 후 미세구조 비교 [6].

의 경우 MgB<sub>2</sub>에서 전체의 약 25%가 MgO clusters 형태로 덮여있으며 inter-granular fracture를 보여준 반면, 정제된 B분말의 경우 흰색을 띠는 약간의 MgO 입자만 관찰되며 trans-granular fracture를 보여주었다. 또 다른 효과로 초전도 전류가 실제 흐를 수 있는 영역을 계산한 effective cross section area,  $A_F$ 도 0.25에서 0.48로 2배 이상 증가되었다.

#### 4. MgB<sub>2</sub> 분말 관련 연구

초전도 선재 제조 시 선재피복재 내부의 MgB<sub>2</sub> 초전도 코어 밀도가 떨어지는 문제로 인하여 입자 연결성이 크게 저하되어 초전도 임계전류밀도 또한 낮아지는 현상이 발생하고 있다. 2005년 일본 NIMS의 T. Nakane *et. al.* [7]는 MgH<sub>2</sub>+2B 혼합분말에 MgB<sub>2</sub>와 Mg+2B 분말을 각각 첨가하여 초전도 코어 밀도에 대한 조사 결과를 발표하였다. 그림 6에서와 같이 MgB<sub>2</sub>를 30% 첨가하였을 경우 임계전류밀도 향상이 있었고 이는 선재 내부 MgB<sub>2</sub> 코어밀도의 증가로 인한 연결성 향상에 기인하였다.

MgB<sub>2</sub> 초전도는 명목상의 화학양론적 조성 비율은 1:2이지만, 실제 합성 후 적어도 600°C 이상에서 열처리 과정에서 Mg(녹는 점 650°C)의 증발을 고려해야 한다. Mg이 약간 모자란 경우에 높은 자기장에서 높은 초전도 임계전류를 가지며, 반대로 Mg이 약간 많은 경우에 낮은 자기장에서 높은 초전도 임

계전류를 가진다는 보고가 있다. 또한 Mg이 작은 경우가 많은 경우보다 내부 미세구조의 결함이 증가하고 따라서 자기장하 초전도 임계전류밀도가 전체적으로 높다는 보고도 있다. 호주 ISEM의 Y. Zhang *et. al.* [8]은 Mg의 조성비를 각각 0.9에서 1.3까지 변화

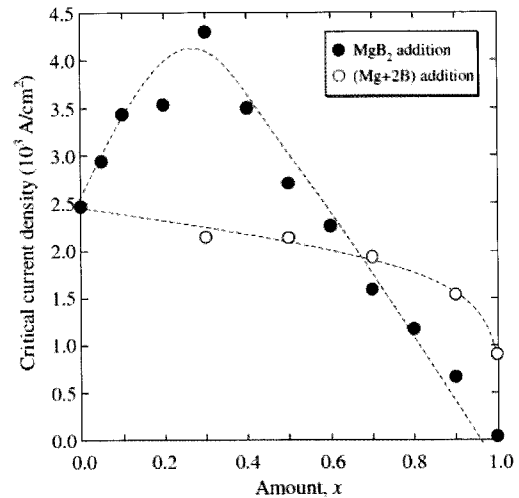


그림 6. MgH<sub>2</sub>+2B에 넣어준 MgB<sub>2</sub>와 Mg+2B의 첨가량에 따른 초전도 임계전류밀도 비교 [7].

시켜 조사한 결과 10%가 들어간 경우에 입자 연결성이 가장 향상되었고 측정온도 5K와 20K 모두에서 전체 자기장 범위에서 높은 임계전류가 측정되었다고 보고하였다. 또한 Mg 조성비 변화에 따라 순수한 MgB<sub>2</sub> 분말의 변화가 있었으며 1.1에서 가장 높은 90%이상을 보여주었다. 조성비가 낮은 0.9와 1에서는 MgB<sub>4</sub>상이 관찰되며 1.2와 1.3에서는 Mg이 남아 있는 것으로 측정되었다. 그리고 실제 초전도 전류가 흐를 수 있는 effective cross section area,  $A_F$ 도 Mg이 부족한 경우에 비해 많은 경우가 약 2배정도 향상된 결과를 보여주었다.

#### 4. 결 론

MgB<sub>2</sub> 초전도의 전구체 분말 제조 및 합성과 관련된 주요 논문들을 살펴보았다. 실질적인 응용을 위한 자기장하 높은 초전도 임계전류를 얻기 위해서는 초기 시작분말의 입도·형태·불순물·도핑 등 여러 요인들이 복합적으로 작용한다는 것을 알 수 있었다. 또한

초기 시작분말의 상태가 이후 진행되는 선재 제조 및 열처리 공정 등에도 매우 결정적인 영향을 미치고 있다는 판단을 하게 되었다.

아울러 대부분의 연구자들이 익히 알고 있듯이 MgB<sub>2</sub> 초전도의 B분말, 특히 비정질 B분말의 고순도 및 미세화 확보는 매우 중요하다. 또한 향후 이러한 고특성의 MgB<sub>2</sub> 전구체 분말을 저가의 대량생산 공정을 통해 제조가 가능해야 할 것이다. 이는 MgB<sub>2</sub> 초전도가 실질적으로 응용에 사용되기 위해서는 꼭 필요한 일이 될 것이며 이와 관련된 연구도 늦었지만 국내에서도 활발하게 진행되길 기대해 본다.

### 참고문헌

- [1] H. Fuji, K. Togano, H. Kumakura, *Supercon. Sci. Technol.* 15 (2002) 1571.
- [2] H. Yamada, M. Hirakawa, H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Kitaguchi, *Appl. Phys. Lett.* 84, 10 (2004) 1728.
- [3] D. Wang, Y. Ma, Z. Yu, Z. Gao, X. Zhang, K. Watanabe, E. Mossang, *Supercond. Sci. Technol.* 20 (2007) 574.
- [4] Specialty Materials, INC. 홈페이지, <http://www.specmaterials.com>
- [5] S. Chen, K. Yates, M. Blamire, J. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 1473.
- [6] J. Jiang, B. Senkowitz, D. Larbalestier, E. Hellstrom, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) L33.
- [7] T. Nakane, H. Fujii, A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, *Physica C*, 426-431 (2005) 1238.
- [8] Y. Zhang, C. Lu, S. Zhou, K. Chung, W. Li, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19 3 (2009) 2775.
- [9] 두산백과사전 EnCyber & EnCyber.com
- [10] 대한민국 특허 10-2003-0070194
- [11] 대한민국 특허, 10-2008-0062283

### 저자이력



정국채(鄭國采)

1996년 경희대 물리학과, 1998년 한국과학기술원 물리학과(이학석사), 2004년 한국과학기술원 물리학과(이학박사), 2004년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹 선임연구원.



김영국(金榮國)

1995년 고려대 재료공학과, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과(공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과(공학박사), 2002년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹 선임연구원.



이정구(李正九)

1998년 성균관대 금속공학과, 2001년 오사카대학 재료공학(공학석사), 2003년 오사카대학 재료공학과 (공학박사), 2003-2006년 오사카대학 조교수, 2006년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹 선임연구원.