

## Bi-Sr-Ca-Cu-O계 고온초전도 선재의 제조기술

한상철, 성태현, 한영희, 김상준  
전력연구원 전력계통연구실 전기이용기술그룹

### 1. 서 론

고온초전도 선재 제조기술은 초전도 기술 분야 중에서 핵심적인 기술로, 고온초전도체의 발견 이후 새롭게 떠오른 기술이다. 이 기술은, 임계온도 아래에서 초전도체의 전기저항이 0이 되어 전류손실이 거의 없다는 독특한 현상 때문에, 다양한 응용이 가능하여 현재 활발히 연구가 진행되고 있고 이미 미국 전력회사에서는 2000년에 초전도 케이블을 설치하겠다고 선언하였다[1]. 이는 초전도 선재기술이 상용화 차원에 접근하였음을 말하여 주는 것이다. 이 기술이 적용될 수 있는 응용분야는 케이블, 발전기, 환류기, SMES, 전동기와 같은 전력/수요분야와 MRI와 같은 의료분야로서 각 분야의 기기들이 상용화되면 산업혁명에 버금가는 변화를 가져다 줄 것으로 기대된다.

고온초전도 선재가 응용되기 위해서는 유연하면서도 강한 기계적 특성과 미세조직을 배향화하여 큰 전류를 수송할 수 있는 능력이 있어야만 한다. Y-계 고온초전도체는 수분에 약하고 취약하며 일방향 성장을 위한 열처리온도가 피복재(Ag)의 녹는점(960.5°C)보다 높기 때문에 선재 형태의 가공이 어렵다. 따라서 지금까지 초전도 선재 제조기술 연구는 Bi-계 고온초전도체를 중심으로 기계적 특성을 향상시키기 위한 피복재 연구와 임계전류밀도를 높이기 위한 제조공정 개발에 집중되었다. 피복재는 연성이 좋은 금속을 이용하여 산화물이 갖는 취성을 보완해서 가공성을 높여 주고, 열전달이 잘 이루어져서 냉각효과를 크게 하고, 초전도 특성을 잃어버렸을 때 대신해서 전류를 흘릴 수 있게 해주는 등의 역할을 하는 것으로 Ag, Cu, Au, Pt 등이 있다. Au나 Pt는 초전도체와 반응하여 제 2상을 형성하기 때문에 응용에 제약이 있다. Ag는 산화가 되지 않고 산소의 용해도를 가지므로 초전도체를 열처리할 때, 피복재료를 통화하여 산소를 산화물 내부로 공급할 수 있고 초전도 재료와도 반

응하지 않기 때문에 초전도 선재의 경우 Ag를 피복재로 사용하고 있다. 그러나 고가의 Ag 가격으로 인하여 초전도 선재를 응용한 초전도 기기들이 상용화되기 어렵기 때문에, 최근에 국내에서는 Cu를 피복재로 사용한 Bi-계 고온초전도 테이프 제조 연구를 진행하고 있다[2].

Bi-계 고온초전도 선재 제조 방법은 크게 powder in tube(PIT)[3], partial melt-growth[4-6], 그리고 동피복 부분용융법 등으로 나눌 수 있다. 이 방법들 중에서 높은 임계 전류 밀도를 얻을 수 있고 가장 많이 연구되고 있는 방법으로는 PIT와 partial melt-growth 법이다. PIT 법은 상용화 수준은 아니지만 실용화에 가장 근접한 방법으로서 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>에 많이 이용되고, partial melt-growth 법은 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>에 많이 쓰이는 방법이다. 이 방법들에 대한 자세한 설명은 뒤에 다시 하도록 하겠다.

### 2. 국내외 기술동향 및 수준

고온초전도 선재 분야에서 가장 앞서 있는 나라는 미국으로 ASC에서는 전류밀도가 50,000 A/cm<sup>2</sup> 이상인 Bi-2223계 장선재를 제작하고 있으며, EURUS 사에서는 77 K에서 26±5 A, 26 K에서 92±5 A의 임계전류를 나타내는 Bi2223/Ag 테이프를 3 km까지 제작할 수 있는 기술을 개발하였고, 이를 \$19.75 US/m에 판매하고 있다. 덴마크의 NST (Nordic Superconductor Technologies A/S)에서도 임계전류밀도 24,000 A/cm<sup>2</sup>, 임계전류 30 A의 특성을 갖는 Bi계 고온 초전도선재를 1 km까지 제작할 수 있는 기술을 확보했으며, 이를 판매하고 있다(인터넷자료). 일본에서도 초전도 선재에 대한 기술 개발은 활발히 진행되고 있으며, 1998년 일본과학기술청 금속재료기술 연구소에서는 4 K, 10 tesla의 자장 하에서 5×10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도를 갖는 Bi계 고

온초전도 선재를 개발하였다고 발표하였다(한국 전기신문 1998. 4.13일자). 또한 임계전류밀도 16,000 길이 1 km인 다심 선재 제작 기술을 확립하였으며, 1000여 가닥 이상의 선재 시작품을 제작한 바 있다. 선진국의 Bi계 선재 기술의 대부분은 초전도 분말을 은(Ag) 튜브에 넣어 제조한 것으로, 경제적인 면에서 경쟁력이 없어, Ag를 대체할 합금 개발을 진행하여 미국에서는 Ag-Ni 합금, 독일에서는 Ag-Mg, 일본에서는 Ag-Cu, Ag-Au, Ag-Cu-Hf(Ti, Zr) 합금을 개발하고 있으나, 아직도 경제적인 해결책을 찾지 못하고 있다.

동 피복재를 이용한 초전도 선재 개발은 일본에서 동 파이프 속에 용체급냉법을 이용한 비정질 체를 분말로 하여 넣고 열처리함으로써 동파이프 표면에 초전도 막을 형성하는 방법으로 동 파이프 속에 있는 전구체가 표면으로 나오기까지 장시간 열처리해야 하는 문제로 동파이프가 과도하게 산화되는 문제점을 갖고 있는 기초 실험 단계에 있다.

또한 Y123 고온 초전도 소재는 Bi계 초전도와는 달리 강력한 자장 하에서도 초전도 성질을 유지할 수 있기 때문에, 모터, 발전기의 코일, 변압기, 에너지 저장 등에 적용될 수 있어, 연구개발이 활발히 진행되고 있다. Y123 고온 초전도 선재의 임계전류밀도를 높이기 위해서는 입자의 배향이 중요한 핵심 기술로 DOE의 Los Alamos National Laboratory에서는 IBAD 기술을 적용하여 Y123 film을 배향하는 방법으로 77K에서 자체발생 자장 하에서  $1 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도를 갖고, 8 tesla의 자장 하에서도 100,000 A/cm<sup>2</sup> 이상의 임계전류밀도를 갖는 선재를 개발하였다. Oak Ridge National Laboratory에서는 RABiTS (Rolling-Assisted Biaxial Textured Substrate)이라는 공정을 개발하여, 이렇게 처리된 기판 위에 배향된 Y123 박막을 입혀 77 K에서 300,000 A/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도를 얻었고, 최근에는 77 K에서 1 tesla의 자장 중에서도 100,000 A/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도를 얻었다(ORNL 인터넷 자료). 그러나 Y123 고온 초전도 선재는 매우 취약하고 장선재화 되지 못하여, 아직도 실제적인 적용은 이루어지지 못하고 있다.

고온 초전도 선재 분야에서, 은피복 Bi계 단심선재 개발에 있어서는 한국원자력연구소에서 임계전류밀도 35,000A/cm<sup>2</sup>, 임계전류

30A를 갖는 선재를 개발하고 있는 단계이며, 다심 선재 분야에서 한국기계연구원과 한국전기연구소에서 각각 11A, 13 A를 흘릴 수 있는 100 m급의 선재를 개발하였다. 은피복재를 대신할 합금의 연구는 한국기계연구원에서 이미 알려진 Ag 합금의 제조에 관한 연구가 일부 진행되었다. 이러한 기술 상황에서 국내의 초전도 선재기술이 나아가야 할 방향은 장선재화가 용이한 Bi계 고온 초전도체의 저비용화라고 할 수 있다. 즉 선재원가의 3/4을 차지하는 Ag를 저가의 Cu로 대체하는 동피복재를 이용한 선재 기술은 선진국에서도 아직 개발하지 못한 기술이고, 국내에서는 기초실험이 성공되어 논문에 발표된 바 있다.

### 3. Bi계 초전도체의 결정구조

Bi계 초전도 상은 일반적으로  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ 로 표현되며, 전통적인 소결방법으로 세가지 상,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  ( $n=1$ , Bi2201상,  $T_c \leq 20$  K) [7],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  ( $n=2$ , Bi2212상,  $T_c \approx 85$  K), 그리고  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  ( $n=3$ , Bi2223상,  $T_c = 110$  K) [8]이 형성될 수 있다고 알려져 있다. 이 세상은 서로 각 상 사이로 성장하기 때문에 단상을 준비하는 것은 어려운데 Bi2223이 특히 그러하다.

그림1-1은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ 의 식에서  $n=1$ (Bi2201), 2(Bi2212) 그리고 3(Bi2223)인 경우의 결정구조를 나타낸 것이다. 세 결정구조 모두 유사정방정계의 대칭성을 갖는 구조이고 대칭성 관점에서 c-축으로 반만 나타낸 것이다.  $n=2$ 인 Bi 2212 상의 전체 단위 셀 구조를 단순히 원자면을 쌓는 순서로 나타내면, Fig. 1과 같이 표현될 수 있고 이 면들은 두 종류의 층으로 나눌 수 있다. 하나는 페로브스카이트 구조를 갖고 있는 SrO/CuO<sub>2</sub>/Ca/CuO<sub>2</sub>/SrO를 포함하는 층이다. 이 층에서 CuO<sub>2</sub> 면들은 초전류가 흐르는 면들로 작용한다. 다른 한 층은 NaCl 구조를 갖고 있는 SrO/(BiO)<sub>2</sub>/SrO층으로서, (BiO)<sub>2</sub> 면들은 전하 저장고의 역할을 한다. 그림1-1의 세 가지 구조 모두 전도층과 전하 저장층을 갖고 있고 이 구조들 사이의 차이는 면의 개수이다.

XRD로 측정된 단위 셀의 격자상수는 다음과 같다. Bi2201 상의 경우  $a=5.383$  Å,

## 재료 및 소자특집

$b=5.376\text{\AA}$  그리고  $c=24.38\text{\AA}$  ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{6+x}$ , 단결정)이고 Bi2212 상은  $a=5.395\text{\AA}$ ,  $b=5.390\text{\AA}$  그리고  $c=30.65\text{\AA}$  ( $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ , 단결정)이며[9] Bi2223 상은  $a=b=5.4\text{\AA}$ ,  $c=37\text{\AA}$  (다결정)[10]이다. 각 상들이 안정할 수 있는 조성범위 내에서 양이온이 치환되는 양에 따라서 격자상

수는 약간씩 변한다.

### 4. 전구체 분말의 제조

좋은 특성을 갖는 고온초전도 산화물 분말을 제조하기 위하여 소결 전 상태인 하소 분말을 제조하기 위한 많은 방법들이 개발되

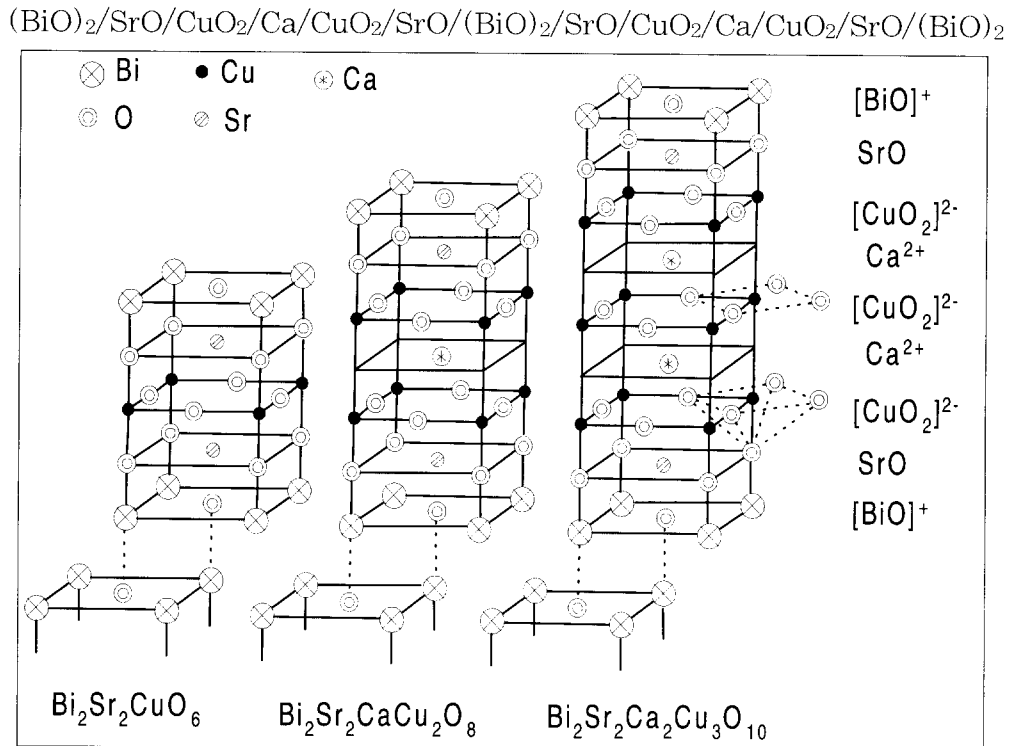


Fig. 1. The crystal structures of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  with  $n=1, 2$  and  $3$ , showing coordination. At right are shown planar charges on non-equivalent sites when  $n=3$ .

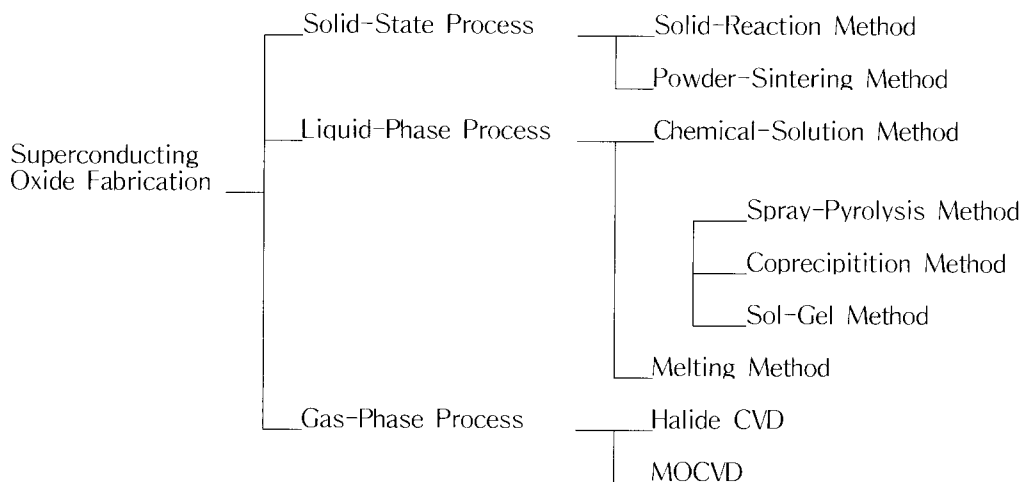


Fig. 2. Grouping of synthesis processes for superconducting oxide.

었다(Fig. 2). 하소 분말의 제조 공정은 고상법과 액상법으로 분류되며, 고상법에서는 금속산화물과 카보네이트를 혼합, 하소 그리고 분쇄하여 하소 분말을 제조하고 액상법에서는 하소 분말이 액상에서 합성된 금속 분자 혼합물을 열적 반응 시켜서 얻어진다.

고상법과 액상법으로 제조한 하소 분말의 일반적인 특징은 표 1에서 비교되었다.

Table 1. Comparison of general characteristics of calcined powders prepared by solidstate process and liquid-phase process

비교항목	고상법	액상법
조성조절	쉽다	꽤 어렵다
입자크기	마이크론 수준	마이크론 이하 수준
전체공정	간단	꽤 복잡
하소	길다	짧다

## 5. 선재 제조 기술

### (1) PIT(Powder In Tube) 법

고온초전도체 개발 초기에 PIT 법은 도체를 제조하기 위해 시도되었고 다양한 금속들이 피복재로 시험되었다. 그 결과 산소와 반응하지 않으면서 산소확산이 용이한 은 피복이 최적의 피복재로 각광받았고 Y-Ba-Cu-O계에 처음 사용되었다. 그러나 Y-Ba-Cu-O계는 입계로 인한 약 결합(weak link) 문제 때문에 임계전류밀도가 77 K에서 2000-3000 A/cm<sup>2</sup> 수준에 머물렀고 선재로서 성공하지 못하였다. 이와 같은 약 결합 문제는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계를 사용하여 어느 정도 해결되었고 임계온도가 110 K 상인 Bi2223에 Pb를 도핑 하여 약 결합 문제를 상당히 개선하였다. 그리고 프레싱이 미세구조의 배향화를 증대시켜서 임계전류밀도를 현저히 증가시킨다는 것이 밝혀지면서 분말공정과 냉간 가공공정 개발에 대한 노력과 발맞추어 임계전류밀도 값은 상당히 증가하였다. 현재 이 기술을 이용하여 짧은 Bi2223/Ag 시편에서 69,000 A/cm<sup>2</sup>(77 K) [11], 장선재에서 50,000 A/cm<sup>2</sup> 이상(ASC,

미국)을 제작하고 있으며, EURUS 사에서는 77 K에서 26±5 A의 임계전류를 나타내는 Bi2223/Ag 테이프를 3 km까지 제작할 수 있는 기술을 개발하여 제작·판매하고 있다.

그림 2는 은 피복 Bi2223 도체에 대한 PIT 법의 주요 공정을 나타낸 것이고 표 2는 PIT 법에서 임계전류밀도에 영향을 미치는 대표인자를 나열한 것이다. 이와 같은 인자들은 임계전류밀도 뿐만 아니라 Bi2223 상의 분율, 밀도, 배향, 소세징, 분순물의 양 그리고 제 2상의 종류에도 영향을 주어서 선재의 자기장 의존성에도 영향을 미친다. 그림 2의 공정에서, 분말은 하소분말을 사용하고 은 피복은 열·기계적 안정화 재료 사용되며, 압연과 압축은 결정을 배향화시키고 중심부의 초전도 산화물을 치밀화 시키며 충전된 분말의 반응성을 향상시킨다. 열처리와 압연·압축의 기계적 처리는 결정의 배향화, 초전도 부분의 치밀화 그리고 Bi2223의 분율을 증가시키기 위하여 수 차례 반복된다.

#### 1) 분말 공정, 반응 그리고 하소

은 튜브에 장입하는 분말의 원료 물질은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO 분말을 사용하거나 같은 양이온을 포함하는 공침 분말을 사용한다. 원료 분말의 조성은 높은 임계전류밀도를 얻기 위해 상대적으로부터 Bi2223 단상을 얻을 수 있는 Bi<sub>1.7-1.8</sub>Pb<sub>0.3-0.4</sub>Sr<sub>1.9-2.0</sub>Ca<sub>2.0-2.2</sub>Cu<sub>3.0-3.1</sub> 범위의 시작조성을 사용한다[12,13]. 이 분말들을 혼합한 다음 약 800°C, 공기 중에서 하소하게 되면 Bi2212, (Ca,Sr)O, CuO 그리고 (Ca,Sr)<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>와 같은 여러 상으로 구성된 분말을 얻게 된다. Bi2223 상은 약 840°C에서 형성된다는 것은 잘 알려져 있지만, 800°C에서 하소하여 여러 상으로 구성된 분말을 은 튜브에 장입하는 이유는 Bi2223 상의 부분용융반응을 유도하여 냉간 가공 중의 변형을회복시킴으로써 좋은 입자의 연속성과 약결합입계를 줄이기 위한 것이다.

#### 2) 분쇄 및 장입

하소 후에 분말을 분쇄하는 공정은 Sr과 Ca가 습한 공기 중에서 CO<sub>2</sub>와 반응하여 임계전류밀도를 떨어뜨리는 카보네이트를 형성하기 때문에[14] 고순도 가스를 사용하는

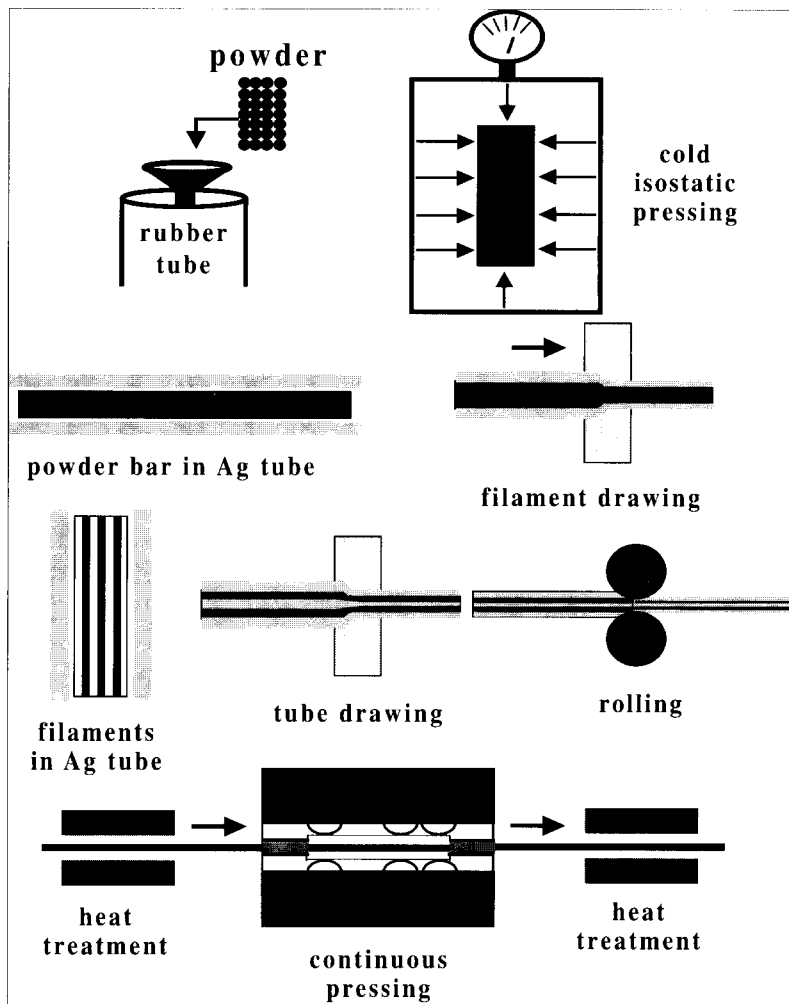


Fig. 3. Process of the powder-in-tube method of Ag-sheathed Bi-system superconductors.

Table 2. Factors in Powder-in-Tube Method Affecting Critical Current Density.

Step in Process	Factors Affecting Critical Current Density					
Raw Powder material	Composition	Type of powders	Powder diameter	Powder size distribution	Carbon content	Impurities
Calcination/Milling	Temperature	Time	Atmosphere	Type of mixing	Mixing time	Number of mixing
Packing/Stacking	Atmosphere	Type of packing	Packing density	Ag pipe diameter	Ag ratio or filament	Filament distribution design
Drawing	Pass reduction	Total reduction	Drawing speed	Final wire diameter	Tension	Lubricant
Rolling	Pass reduction	Total reduction	Type of rolling	Final tape thickness	Speed	Lubricant. tension
Heat treatment	Temperature	Time	Atmosphere	Number		
Pressing	Pressure	Tape size	Number	Time		
Resulting microstructural factors	Bi-2223 phase volume fraction	Density	Alignment	Sausaging or interface flatness	Carbon content	Type of secondary phase

분위기에서 수행하게 된다.

분말 장입은 10 mm 이하의 은 튜브에 30-50 %의 밀도가 되도록 분말 상태로 장입하거나 고무 튜브에 분말을 채우고 정수압을 가하여 80 %의 밀도를 갖는 가는 봉상의 성형체를 만든 다음 이것을 은 튜브에 넣는 방법을 사용한다. 후자의 방법은 산화물과 은피복 사이 계면의 균질성과 평탄도를 개선하기 위하여 개발된 것이다.

### 3) Drawing 과 열처리

하소 분말이 장입된 은 튜브를 길게 늘이기 위한 공정으로서 산화물과 은에 가해지는 힘이 모든 방향으로 균일하기 때문에 swaging 보다 좋은 방법이다. 굵은 봉을 사용하여 장선재를 제작할 때에는 정수 압출성형이 적용된다.

열처리는 820-840°C, 공기 중 또는 저 산소압에서 행하여진다. Ar-7.7% O<sub>2</sub>와 같은 저 산소압은 은피복 Bi2223 테이프에서 Bi2223 상의 형성을 도와준다.

### 4) Rolling and Pressing

인발 후에 높은 임계전류밀도를 얻기 위해 선재는 0.1-0.2 mm 두께까지 압연된다. 그 다음에 압연된 테이프는 열처리되고 수회의 압축을 거쳐서 재 열처리된다. 압축은 샘플에 가해진 고압에 의해 입자의 배향성과 연결성을 증대시켜서 높은 임계전류밀도를 얻게 해준다. 짧은 시편에는 압축 공정이 적용되지만 긴 테이프 제조에는 압축대신에 압연 공정이 사용된다. 그러나 최근에는 다시 변형량의 균질성 면에서 우수한 압축을 이용하기 위하여 연속압축공정이 개발되었고 상용화 수준에 와 있는 미국의 EURUS 사나 덴마크의 NST 사는 이 방법을 사용하여 수 km의 Bi2223 장선재를 생산하고 있다.

## (2) 부분용융법(Partial-Melt Process) - Bi2212 제조

고임계전류밀도를 갖는 은 피복 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(Bi2212) 고온초전도체는 부분용융법으로 만들어진다. 이 방법의 원리는 담금법이나 doctor-blade법으로 Bi2212 분말을 은 위에 입힌 테이프를 부분용융 될 때까지 가열한 다음 서냉하는 동안에 Bi2212가 재형성되도록 하는 방법이다. 그러나 Bi2212 상은 녹을 때 액상과 비초전도 상으로 분리되고 냉각할 때 이 상들로부터 Bi2212 초전도 상이 형성되어야 하기 때문에 여러 가

지 문제가 있다. 특히 액상내의 비초전도 상이 냉각 중에 소모되지 못해서 잔류하게 되고, 이것들이 전류의 흐름을 막고, Bi2212의 배향을 방해하고, Bi2212 단상으로의 전환을 어렵게한다. 비초전도 상중에서 (Sr,Ca)CuO<sub>2</sub> (1:1상으로 알려져 있음) 상은 액상 내에서 크게 성장하고 냉각 중에 액상과 느리게 반응하여 공정이 끝난 후에 항상 남게 된다.

이러한 1:1 상은 공기 중에서 열처리 할 때 특히 심각하게 문제를 일으키기 때문에 많은 연구자들은 부분용융법에서 1:1 상을 감소시키거나 없애기 위한 방법을 연구하고 있다. 가능한 방법으로는 전구체 분말의 조성을 변화시키거나 분위기 내의 산소분압을 변화시키는 것이다. 조성을 변화시키는 것은 원하지 않는 다른 초전도 상이 출현할 가능성이 있기 때문에 대부분의 연구는 산소분압을 변화시켜서 1:1 상이 아닌, 액상과 반응성이 좋은 다른 제 2상을 주력 상으로 형성시키는 방향으로 진행되고 있다.

여기서는 부분용융법에서 대표적인 몇 가지 열처리 공정만을 소개하도록 하겠다.

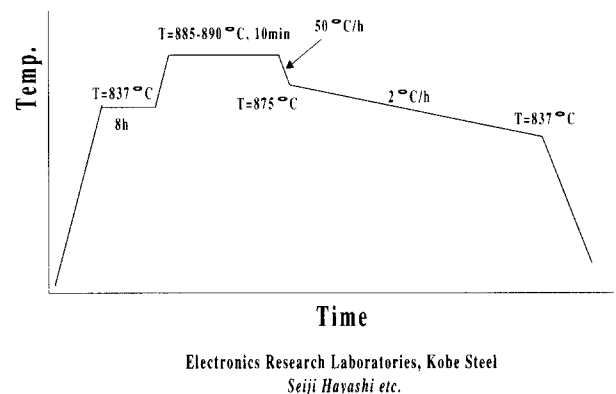


Fig. 4. Heat-treatment schedule of the rapid cooling process in the partial-melt region for the silver-sheathed Bi2212 tapes.

그림 4는 Bi : Sr : Ca : Cu : Ag = 2.1 : 2.0 : 1.0 : 1.9 : 0.1인 분말을 사용한 Bi2212 은피복 테이프에서 제 2상의 성장을 억제하기 위해서 개발된 공정이다[4]. 이 열처리 공정의 독특한 점은 부분용융상태인 885°C에서 Bi2212상이 결정화되기 시작하는 온도 바로 위인 875°C까지 급랭한 다음 서냉한다는 것이다. 이와 같이 급랭 단계를

## 재료 및 소자특집

첨가하여 제 2상의 성장을 최대한 억제함으로써 Bi2212 상의 원활한 성장과 배향화를 실현하였다.

이와 같이 이 방법은 산소분압에 따른 용융 온도의 변화와 1:1 상의 형성을 피하는 방식을 이용하여, 일정한 열처리온도(865°C)

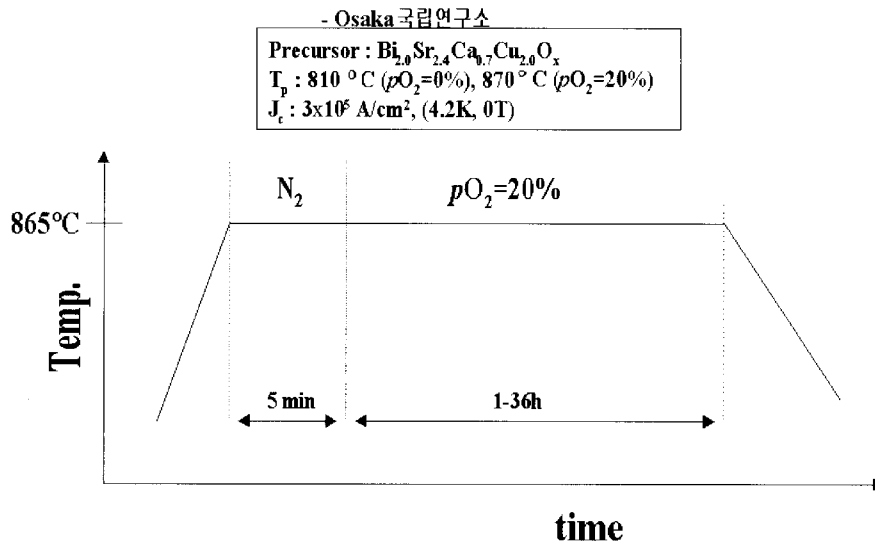


Fig. 5. Heat-treatment schedule of the isothermal and oxygen pressure-controlled process for the silver-sheathed Bi2212 tapes.

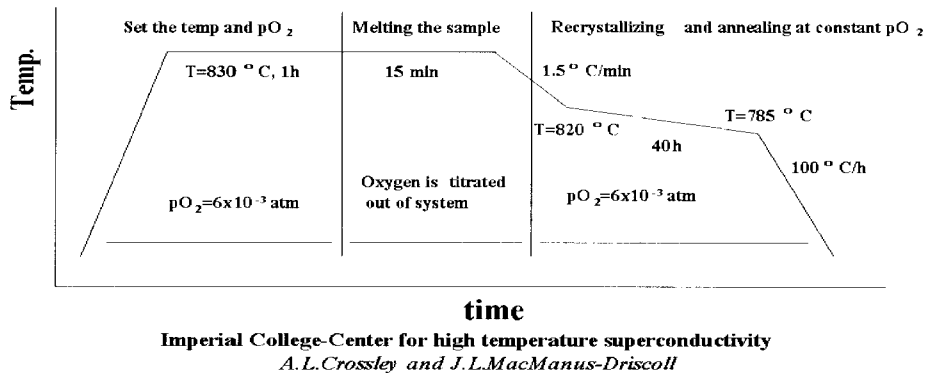


Fig. 6. Schematic of the combined isothermal and isobaric processing schedule.

그림 5는 Bi2212 상의 성장 및 배향화에 가장 나쁜 영향을 미치는 1:1 제 2상을 피하기 위하여 개발된 방법이다[5]. 전구체 분말인 Bi2212 분말이 부분용융 될 때 액상과 제 2상들 그리고 산소를 방출하기 때문에 열처리 분위기 내의 산소 분압이 낮아질수록 부분용융되는 온도는 낮아진다. 또한 저산소압의 부분용융 상태에서 존재하는 제 2상은 1:1 상이 아니고 액상과의 반응성이 좋은  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_3$ (2:1 상)이다.

에서 처음 5분간은 질소를 흘려서 Bi2212를 액상과 2:1상이 주된 상인 부분용융상태로 만들고 그 다음은 20% 산소를 흘려주어서 표면부터 배향된 Bi2212가 핵생성되어 성장하도록 하는 방법이다.

그림 6은 등압, 등온 그리고 다시 등압 열처리를 하여 부분용융상태에서 제 2상을 2:1 상으로 하고 제 2상의 양을 최소로 하여 최종 Bi2212 조직 내의 잔류상을 최소화시키고 배향화를 증가시키기 위하여 개발

된 열처리 방법이다[6]. 일정온도(830°C), 일정 산소분압( $6 \times 10^{-3}$  atm)에서 열처리 하다가 산소를 뽑아내기 시작하면 포정반응에 의해 Bi2212가 액상 + 2:1상 + O<sub>2</sub>로 부분용융이 일어나기 시작한다. 일정한 속도로 산소를 뽑아내다가 부분용융이 일어나면 산소가 발생되어 산소분압이 일정하게 유지되고 시간이 흘러 포정반응이 완결되면 다시 산소분압은 감소되기 시작한다.

포정반응 동안에는 제 2상의 성장이 일어나지 않기 때문에 열처리 노 내의 산소분압 변화를 모니터링 하여 포정반응 완결 직전에 온도를 낮추기 시작하면서 산소분압을 다시 일정하게( $6 \times 10^{-3}$  atm) 함으로써 응고가 시작되도록 한다. 이렇게 하면 반응성이 좋은 2:1 상들이 크기마저 작기 때문에 최종적인 Bi2212 조직은 배향화가 크게 증가하고 거의 단상으로 이루어져 있다. 이 방법은 산소분압을 조절 및 모니터링하기가 어렵기 때문에 실험실에서는 가능하지만 실용적인 방법은 아니다.

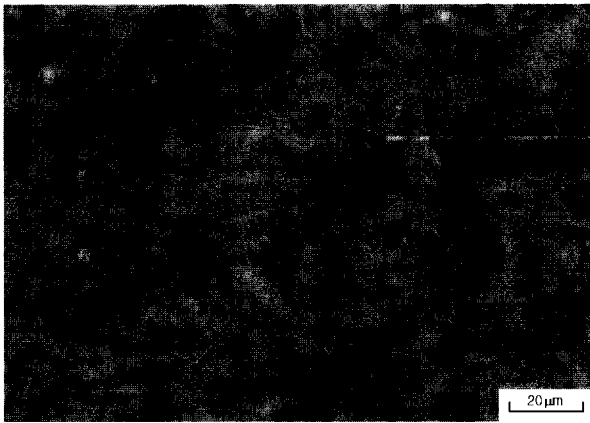


Fig. 7. Optical image for the surface of Cu/ Bi<sub>1.3</sub>SrCaO<sub>x</sub> mixture powder heat-treated at 855°C for 50 sec in air

### (3) 동피복 부분용융법(Cu-sheathed Partial-Melt Process) - Bi2212

#### 제조

은피복을 사용한 PIT법은 수 차례의 압연과 수습 시간의 열처리공정을 거쳐야 하기 때문에 제조시간이 길고 장비가 대형화되며 대량생산에 문제점이 있다. 또한 은을

피복재로 사용하기 때문에 초전도 선재 재료비 중 75% 이상을 은값이 차지하게 되고 차후에 상용화할 때 경제성이 문제가 된다.

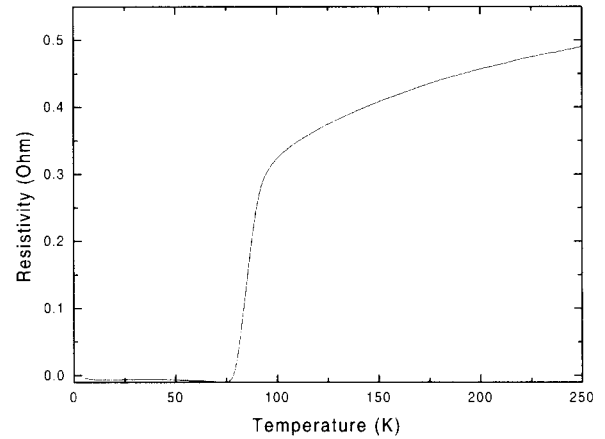


Fig. 8. Electric resistance vs Temperature graph of Cu/Bi<sub>1.3</sub>SrCaO<sub>x</sub> mixture powder heat-treated at 855°C for 50 sec in air.

이와 같은 경제성을 고려하여 최근에 전력연구원에서 Cu를 피복재로 사용하여 제작시간을 단축하고 수차례의 압연과정을 생략하기 위하여 용융응고반응을 이용하여 초전도 후막을 제조하는데 성공하였다[2]. Cu를 피복재로 사용하기 위해서는 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 이런 방법을 사용하였을 때에는 적지 않은 문제점이 생각되어질 수 있다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않은 점과 시간에 따라 Cu 기판의 계속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하기 때문에 초전도 후막을 성장시키는 데는 적지 않은 문제점이 있다. 이런 점들을 고려하여 단시간 내에 생성되는 Cu<sub>2</sub>O와 CuO를 이용하여 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 Cu-free전구체, Bi-Sr-Ca-O 혼합분말을 코팅하여, 저 산소압 또는 공기 중에서 수분간 열처리하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Bi2212) 초전도 후막이 제조되고 있다.



# 재료 및 소자특집

## 6. 초전도 선제 제조 기술 수요 및 전망

(단위: 10억달러)

고온초전도 선제 기술은 전력사업과 관련 된 기기, 즉 송전케이블, 변압기, 한류기, 에너지저장, 모터 등의 시스템 연구개발의 핵심부품 제조에 사용되고 있다. 초전도 부품의 전세계 시장규모는 Business Communications Co. Inc. 보고서에 의하면 97년에 4억6천만 달러이었고 98년도에 5억2백만 달러에 달하여 연평균성장률이 9.2%를 나타냈다고 한다.

지속적인 산업의 발달은 다량의 에너지 사용을 촉진하게 되고 사용상의 편리성 때문에 전기에너지 수요가 급증하게 되어 전기에너지가 차지하는 비중이 크게 신장하게 될 것으로 예측됨에 따라 CO<sub>2</sub> 가스의 배출에 따른 지구환경오염 문제, 전기에너지의 안정적인 공급을 위한 송전 용량의 대용량화 문제, 발전 원가상승으로 인한 전기요금 상승 문제 등이 예상되고 이 문제점을 해결할 수 있는 방법으로는 에너지 절약효과가 크고 대용량화 및 부지문제의 해결과 계통안정도와 효율 향상, 손실이 저감되는 새로운 기술인 고온초전도 기술이 필요하며, 초전도 기술의 기반이 되는 고온초전도 선제기술은 가장 필수적인 핵심기술이라 할 수 있다. 그러므로 고온 초전도 기술의 확보여부가 향후 국가적인 에너지 문제 해결의 열쇠가 될 것으로 예상된다.

세계의 초전도 시장은 점차 증가하고 있으며 특히 대형시스템의 응용은 점차 증가할 것으로 예상하고 있다. 미국의 CSAC (Council on Superconductivity for American Competitiveness)와 일본의 ISTECH (International Superconductivity Technology Center), 유럽의 CONECTUS (Consortium of European Companies Determined to Use Superconductivity)를 중심으로 하여 1992년부터 정기적으로 열리는 International Superconductivity Industry Summit (ISIS) 중 제 5차 회의에서 2000년에는 미국이 46억 달러, 유럽이 10억 달러, 일본이 2억 달러로 총 152억 달러에서 2010년 760억 달러의 큰 시장을 형성할 것으로 예측하고 있다.

국내 전력계통의 분석결과 고온초전도 케이블 도입시 2010년 3,300억원 규모의 시장이 형성될 것으로 예측된다. 2030년까지

년도	미국	유럽	일본	세계시장 합계
1995				61.7
2000	4.6	1	2	15.2
2010	18	2	16	76
2020	62	18	42	244

지의 고온초전도케이블의 국내 시장 규모는 다음 표와 같다.

	2010년	2015년	2020년	2025년	2030년
지중 케이블 증설계획 (km/년)	220	280	300	330	530
초전도 케이블 증설길이 (km/년)	66	84	90	99	159
시장규모 (원/년)	3,300억	4,200억	4,500억	4,950억	7,950억

또한 미국 DOE의 예측에 따르면 2020년 미국 고온 초전도 케이블 시장규모는 300억 달러에 이를 것으로 보고 있으며, 일본은 New Sunshine 계획에 따라 2010년부터 실계통 적용을 시작하여 2050년까지 700~1000km의 고온초전도 케이블을 상용화할 것으로 예측되는 등 고온초전도 선제의 시장 규모는 천문학적인 규모를 보일 것으로 예측된다.

### 참고문헌

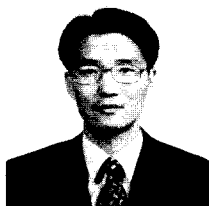
1. Gerry George, "Detroit Edison to Install Superconducting Cable," Transmission & Distribution World, 51 (1999) 40.
2. 성태현, 한상철, 한영희, 이준성, 최희락, "급속 반응공정에 의한 동 테이프 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 초전도 후막 제조", 한국초전도저온공학회, (1999) 7.
3. J.Kase, T.Morimoto, K.Togano, H.Kumakura, D.R.Dietderich and H.Maeda, IEEE Trans. Magn., 27 (1991) 1254
4. K. Shibusani, T. Egi, S. Hayashi, R. Ogawa,

- and Y. Kawate, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 3371.
5. R.Funahashi, I.Matsubara, H.Ohashi, K.Ueno, and H. Ishikaws, Physica C, 295 (1998) 39.
  6. A.L. Crossley and J.L.MacManus-Driscoll, J.Mater. Res., 13 (1998) 3580.
  7. J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Saws, and H.Fujiki, Jpn. J.Appl. Phys., 26 (1987) L2080.
  8. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi, and T.Asano, Jpn. J.Appl. Phys., 27 (1988) L209.
  9. K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, and A. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1661.
  10. E. Takayama-Muromachi, Y .Uchida, Y.Matsui, M. Onoda, and K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L556.
  11. Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, and T. Freltoft, Physica C, 217 (1993) 360
  12. K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Ueyama, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata, and T. Mitsue, IEEE Trans. Magn., MAG-27 (1991) 1231.
  13. P. Halder, J. G. Hoehn, Jr., J. A. Rice, M. S. Walker, and L. R. Motowidlo, Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 604.
  14. T. M. Shaw, D. Dimas, P. E. Batson, A. G. Schrott, D. R. Clarke, and P. R. Duncome, J. Mater. Res., 5 (1990) 1176.

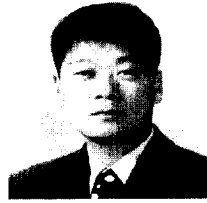
### 저자이력



**한상철**  
 1966년 3월 26일생  
 1987년 고려대학교 공대 금속공학과졸업 1990년 KAIST 재료공학과졸업(석사) 1995년 KAIST 재료공학과졸업(공박) 현재 한전 전력연구원 선임연구원



**성태현**  
 1959년 10월 9일생  
 1982년 한양대 공대 무기재료공학과졸업 1987년 동대학원 무기재료공학과졸업(석사) 1991년 동경공업대학 재료과학 전공(공박) 1991-92년 ISTEK 근무 1992-95년 MIT Post.Doc. 현재 한전 전력연구원 책임연구원.



**한영희**  
 1965년 8월 1일생  
 1988년 서울대학교 공대 무기재료학과 졸업 1990년 동 대학원 무기재료학과 졸업(공석) 현재 한전 전력연구원 선임연구원



**김상준**  
 1951년 2월 7일 생  
 1986년 서울산업대 전기공학과졸업 1991년 서울대학교 대학원 전기공학과졸업(석사) 1999년 고려대학교 대학원 재료공학과 졸업(박사) 1976년-현재 한전 전력연구원 전기이용기술그룹장/책임연구원