

The fabrication of MgB₂/SUS Tapes by PIT Process

K. J. Song^{*a}, N. J. Lee^a, H. M. Jang^a, H. S. Ha^a, D. W. Ha^a,
S. S. Oh^a, R. K. Ko^a, C. Park^a, M. H. Sohn^a, Y. K. Kwon^a, K. S. Ryu^a,
J. H. Lim^b, K. T. Kim^b, S. H. Jang^b and J. H. Joo^b

^a Applied Superconductivity Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea

^b School of Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

Received 20 August 2001

PIT법에 의한 MgB₂/SUS 테이프 제조

송규정^{*a}, 이남진^a, 장현만^a, 하홍수^a, 하동우^a, 오상수^a, 고락길^a,
박찬^a, 손명환^a, 권영길^a, 류강식^a, 임준형^b, 김규태^b, 장석현^b, 주진호^b

Abstract

We have fabricated successfully single-filament composite MgB₂/SUS tapes, as an ultrarobust conductor type. The fabrication of the MgB₂/SUS tapes was performed by power-in-tube (PIT) process such as swaging and cold rolling. The critical transition temperatures $T_c \sim 38.5$ K and ~ 36 K were observed for the sintered and the nonsintered MgB₂/SUS tapes, respectively. In addition, the isothermal magnetization $M(H)$ of the sintered MgB₂/SUS tapes was measured at temperatures T (between 5 and 50 K) in fields up to 6 T, employing a PPMS-9 (Quantum Design). The persistent current density (J_p) values were obtained from the $M(H)$ data, using Bean model, for the sintered MgB₂/SUS tapes. The estimated values were higher than $\sim 6 \times 10^5$ A/cm² at $T = 5$ K, with $H = 0$ G. We also investigated the cross section of the sintered tapes, by using SEM and EDX. An evidence of weak reaction on boundary between MgB₂ and SUS tube is found in the SEM and EDX.

Keywords : MgB₂/(SUS-304) tapes, PIT, sintering, nonsintering, transport critical current

I. 서 론

지난 1월 (2001년) 일본의 Akimitsu 그룹이 Sendai 학술회의에서 처음으로 신물질의 MgB₂의 초전도체를 발표한 후[1], 금속성 MgB₂의 초전도성은 많은 연구자들의 이목을 집중시켜 활발한 연구가 진행되고 그에 따른 수 많은 연구 결과들이 보고되고 있는데, 특히 최근의

Topical Review 논문에 잘 나타나 있다[2]. 이는 1986년 처음으로 지구상에 고온초전도체가 발견되고 액체질소 온도하에서 그 응용성이 소개됨으로써 여러 학계에 초전도 붐을 조성했던 것처럼, 15년 만에 또다시 금속성 MgB₂의 발견으로 제 2의 초전도 붐이 형성되어 가고 있다.

원래 MgB₂ 분말 자체는 50여년 전에 발견되어 이미 상용화된 상태였으나, 어느 누구도 올해(2001년) 1월 전까지 초전도성질을 확인하지 못하였던 물질로서 금속성 초전도체 MgB₂는 많은 연구자들의 뜨거운 열기로 가득찬 물

*Corresponding author. Fax : +82 55 280 1696

e-mail : kjsong@keri.re.kr

질인 듯 하다. MgB_2 의 초전도성이 발표되기가 무섭게 미국 Ames 연구 그룹에서 붕소(B) 동위원소효과로 초전도가 포논 매개 메커니즘에 의해 실현됨을 확인하였으며[3], 처음으로 W-seed의 B-rod를 이용한 바늘형태의 MgB_2 초전도 선재를 제조하고 그 물리적인 특성을 발표하였다[4]. 지금까지 보고된 특성의 MgB_2 는 BCS 초전도체 특성을 가지며 MgB_2 의 전자-포논의 결합세기가 중간(*medium coupling*) 혹은 강한(*strong coupling*) 정도임을 보여주고 있다. 그리고 미국 Wisconsin 대학의 초전도 그룹에서 보여준 MgB_2 의 재미있는 특성의 하나는 일반적인 산화물 고온초전도체와는 다르게 입계(*grain*)들 사이에 강결합성으로 높은 통전전류의 특성이 나타나는 것 이다[5]. 이는 최근에 보고된 연구결과에 의하면[6], 입계들 사이의 경계면 폭의 길이(1 ~ 3 nm)가 초전도체 MgB_2 의 결맞음 길이(Coherence Length: ~ 5 nm)보다 좁은 것으로 설명할 수 있다.

따라서, 이와 같은 MgB_2 의 초전도특성으로 인하여, 비록 임계온도가 약 40 K 정도 일지라도 그 응용의 잠재력은 매우 높다. 따라서 이미 MgB_2 초전도체의 초전도 소자 및 선재로서 실용적 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 포항공대 초전도 그룹에서 MgB_2 박막시료 제조의 성공[7]과 단결정 MgB_2 성장[8] 결과는 소자로서의 응용을 매우 밝게 해주 고 있다. 이와 더불어, 이미 여러 연구 그룹에서 PIT(Powder-In-Tube) 방법을 이용한 MgB_2 의 선재 제조를 성공적으로 확인한 상태이며, 미국 Bell 연구소에서는 내층이 Fe 그리고 외층이 Cu를 사용한 복합 tube를 사용하여 성공적으로 MgB_2 선재를 가공하고 심도있게 그 특성들의 결과들을 보고하였다[9]. 그리고 현재 연구 경향을 살펴보면, 여러 그룹에서 단심의 MgB_2 선재에서 벗어나 다심의 MgB_2 선재들을 성공적으로 제조하여 그 결과들을 보고하고 있는 상황이다[10]. 그러나 아직 선재로서 응용 가능한 정도의 임계전류 밀도를 얻지 못하고 있으나, 미세 다심구조 및 새로운 공정방법 등의 연구로 이를 극복할 수 있을 듯하다.

II. 실험방법

본 연구실에서는 Bi-계 고온초전도 선재를 가공할 때 많이 사용하는 Power-In-Tube (PIT) 방법을 적용하여 MgB_2 선재 제조에 성공하였다[11]. 복합 tube를 사용하는 대신에 고강도의 단일 SUS-304와 SUS-316 tube들을 사용하였는데, 이는 고온으로 열처리(*sintering*)할 경우에 Mg와의 반응성 및 외부로 누출 가능성 등의 방지를 고려하여 고강도의 스테인레스강(*stainless steel*) 종류중 SUS-304와 SUS-316를 선택하여 선재의 피복재료(*sheath*)로 사용하였다. 일반적인 PIT 방법에 의한 MgB_2 선재 제조 공정에 대해 기술하면 다음과 같다.

실험에 사용한 SUS-304 tube는 외경이 10.5 mm이고 두께가 2.4 mm이며, 길이가 150 mm 정도 되는 것을 이용하였다. 먼저, SUS-304 tube의 한쪽 끝을 꼭 차여진 SUS-304 rod로 막은 후, 미국 Alfar Aesar사의 MgB_2 분말을 Ar-gas 분위기에서 tube내에 치밀하게 충전 하였다. 그리고 충전 전에 처음 한쪽 끝을 막은 것처럼, 다른 한쪽 끝을 SUS-304 rod로 막은 후 Swaging 방법을 이용하여 단계적으로 SUS tube의 직경을 줄여가며 최종적으로 2 ~ 3 mm 정도로 될 때까지 가공하였다. 이렇게 만들어진 직경 2 ~ 3 mm 정도의 선재를 좀더 MgB_2 분말이 SUS 내부에 치밀하도록 냉간 압연(*cold rolling*)을 시행하여 테이프 형상으로 가공하였다. 압연할 때 시료의 두께 감소율을 10 % 정도를 유지하고 최종적인 두께가 ~ 0.8 mm 정도 까지 가공하였다. 가공 후, 양끝이 밀봉된 상태를 유지하고, Ar-gas 분위기에서 900° C 온도에서 1 시간동안 열처리를 하였다.

최종적으로 제조된 열처리(*sintering*)한 시료와 열처리하지않은(*nonsintering*) 시료를 4-단자 방법으로 임계온도 $T_c(K)$ 와 임계전류밀도 $J_c(A/cm^2)$ 를 측정하였으며, 열처리하지않은 시료는 PIT 선재 공정중 가공경화로 피복재료 SUS가 자성성질을 가지기 때문에 자화도(Magnetization) 특성을 조사하기가 매우 어려우나, 열처리한 SUS는 열적 이완으로 비자성 성질을 갖으므로 시료의 자화도 특성을 Quantum Design사의 PPMS-9T를 이용하여 조사할 수 있었다. 그리고 열처리한 시료와 열처리하지않

은 시료 모두 SEM 및 EDX를 이용하여 MgB₂ 선재의 단면의 구조와 성분들을 조사하였다.

III. 실험결과 및 논의

Quantum Design사의 PPMS-9T를 이용하여 열처리한 MgB₂/SUS 시료의 자기특성실험은 5 K 부터 50 K 까지 5 K 크기로 올리면서 각각의 온도에서(ZFC 상태) 자기장의 세기를 0 G 부터 6 T 까지 올리면서 시료의 자화도를 측정하였다. Fig. 1는 열처리한 시료의 백그라운드 신호를 제거한 후, 각각의 온도에서 자기모우먼트(m)의 자기장에 따른 결과를 보여주고 있다. 위 Fig. 1의 실험결과로부터, Bean 모델을 적용하여 열처리한 시료의 임계전류밀도 J_c를 예측할 수 있는데, 열처리한 시료의 임계전류밀도 J_c는 온도가 5 K이고 자기장이 영인 조건에서 ~ 6 × 10⁵ A/cm² 정도로 예측된다. 한편, T = 5 K 저온에서 자기장 H = 1.5 T 이하의 데이터들의 불규칙적인 변화를 볼 수 있는데 이는 시료의

높은 임계전류밀도 및 낮은 비열, 그리고 시료 크기가 상대적으로 넓고 큰 형태 등등 원인에 의한 부분적인 Flux Jumps로서 설명할 수 있다 [12].

그리고 Fig. 2는 열처리한 시료와 하지않은 시료의 모두 4-단자 방법에 의한 Resistivity 측정 결과를 보여준다. Fig. 2의 확대된 그림에서 보듯이 열처리한 시료(T_c = 38.5 K at onset)가 열처리하지않은 시료(T_c = 36 K at onset)보다 초전도 임계온도가 높고, 임계온도 부근에서 곡선의 형태로 보아 초전도 상(phase)이 더 좋은 것으로 생각된다. MgB₂ 분말 자체가 초전도체이므로 열처리하지않아도 MgB₂/SUS 테이프가 초전도성질을 가지는 것은 당연하다. 그러나 열처리(sintering) 과정을 거치면서 분말 형태의 입체들이 좀더 치밀해지는 고체상태로 전이됨으로 열처리한 MgB₂/SUS 테이프가 더 좋은 초전도 특성이 나타남을 예측할 수 있다. 한편, 열처리하지않은 단심 MgB₂/SUS 테이프의 측정결과는 열처리하지않은 분말을 일정한 압력하에서 기계적으로 만든 pellet 형태의 시료의 결과와 비교할 때[13], MgB₂ PIT 선재의 결과가 좀더 높은 임계온도와 더 분명하게 떨어지는 곡성의 형태를 보여주고 있는데, 이는

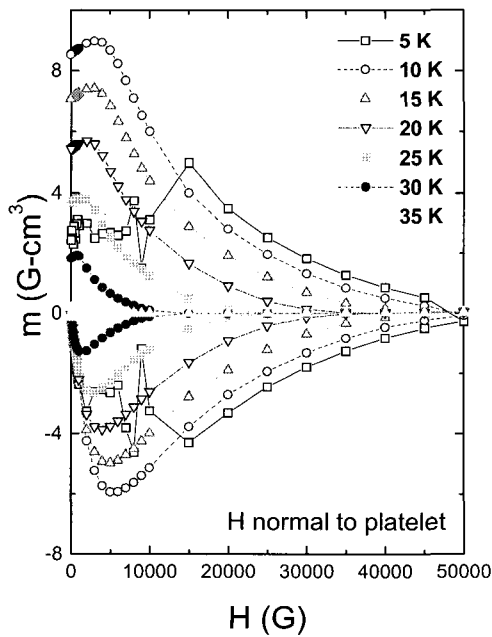


Fig. 1. DC-magnetic moment (m) versus magnetic field (H) for the sintered single-filament composite MgB₂/SUS tapes at 5 K to 35 K.

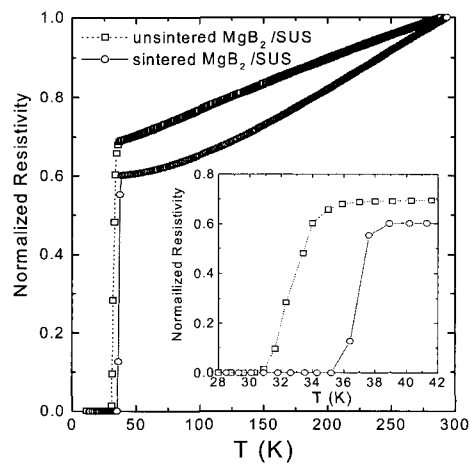


Fig. 2. Temperature dependence of the normalized resistivity of both the sintered and the nonsintered single-filament composite MgB₂/SUS tapes. The resistivity values in this figure were normalized to 1.0 at room temperature.

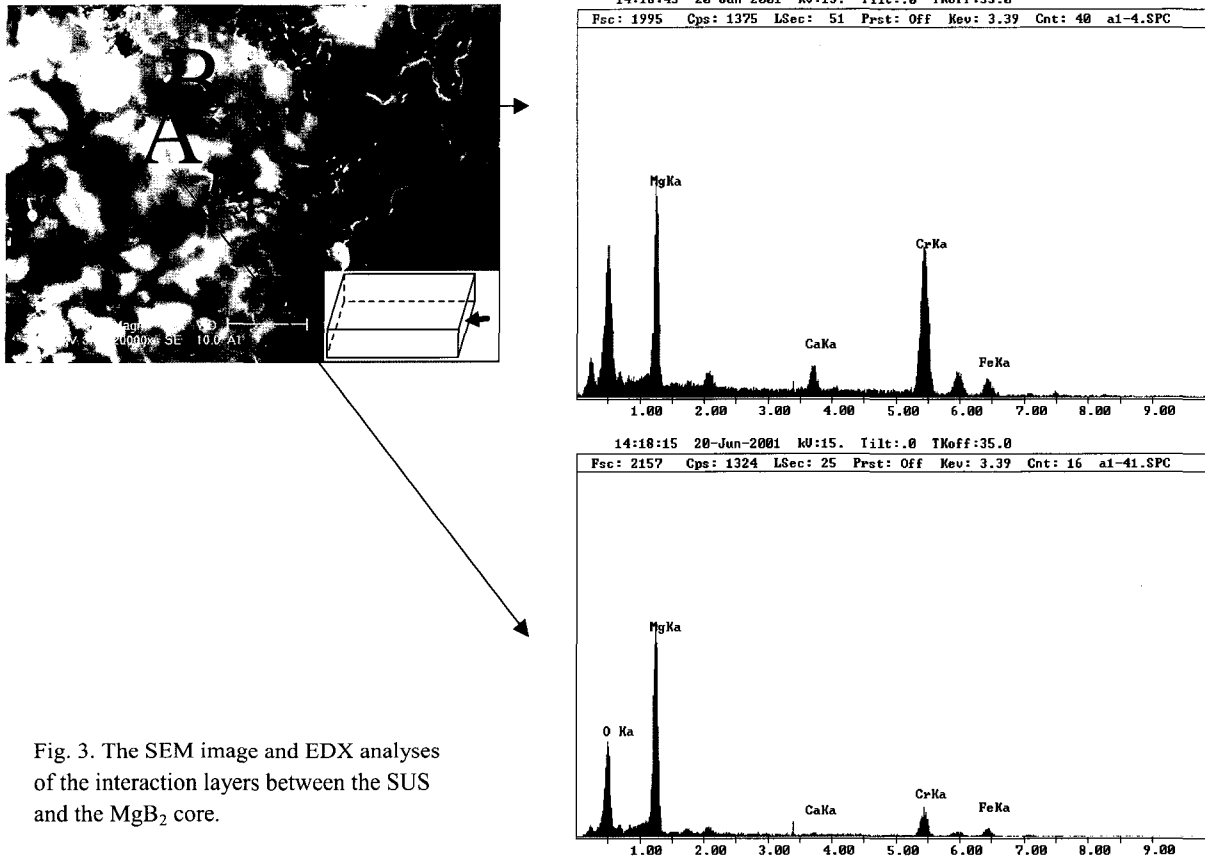


Fig. 3. The SEM image and EDX analyses of the interaction layers between the SUS and the MgB₂ core.

PIT 선재 가공의 Swaging 할 때 기계적인 압력이 MgB₂ 분말에 가해지고 가공시 발생하는 열로 인한 일부분의 열처리효과와 또한 가공시 분말들의 서로 밀고밀리는 역할로 인하여 pellet 상태의 시료 보다는 입계들이 치밀해져 좋은 초전도 특성을 가질 수 있음을 예상할 수 있다.

Fig. 3은 그림에 표현한 화살표 방향의 단면 구조에 대한 열처리한 시료의 SEM image와 EDX 분석의 일부분을 보여주고 있다. Fig. 3의 SEM image는 SUS와 MgB₂ core의 경계 부분으로서 반응층으로 보이는 부분을 심층적으로 보여주고 있는데, 그림의 왼쪽은 반응층 그리고 오른쪽은 MgB₂ core 부분을 나타낸다. 일반적으로 SUS-304는 20%의 Cr, 10%의 Ni, 2%의 Mn, 1%의 Si, 그리고 나머지 67% 정도는 Fe로 구성되어 있다. 그림의 반응층들은 피복

재료 SUS 층으로부터 SUS 구성물의 일부인 Cr 등의 일부분이 확산되어 형성된 것으로 사료된다. 그림의 A 부분은 Mg와 Cr의 화합물로 관찰되었고, B 부분은 Mg base에 소량의 Cr이 관찰 되었다. 이와 같은 반응층들이 Transverse cross-section 뿐만 아니라 Longitudinal cross-section에서도 관찰되었고 시료의 전 영역에 있어 SUS와 MgB₂의 계면은 불균일하고 반응층들의 두께도 불균일 한 것으로 나타났다. 계면의 불균일성(sausaging)은 초전도 임계특성을 저하시키는 중요한 요인이므로 향후 공정변수를 최적화 하여 균일한 변형을 유도해야 할 것으로 판단된다. 그러나 계면의 반응층 이외에 MgB₂ core 내부에 SUS의 성분들이 확산된 증거는 거의 없음이 EPMA 분석에서도 확인이 되었다[11].

Fig. 4는 시료의 그림에서 보여준 화살표 방

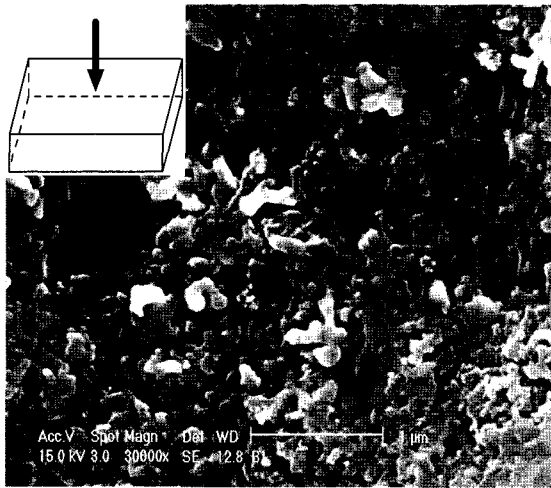


Fig. 4. The top-view SEM image of the single-filament composite MgB₂/SUS tapes.

향처럼 top-view 방향에서 30,000배 확대한 SEM image이다. Fig. 4에서 보듯이 결정립 (grain)은 구형의 granular 형태를 가지고 있으며, PIT 방법으로 선재가 제조 되었음에도 불구하고 집합조직(texture)은 관찰되지 않았다. 또한 결정립과 결정립 사이의 연결성이 매우 나빠서 결정입계(grain boundary)가 확실치 않으며 일반적인 분말 사이의 계면형상에 가까운 것으로 판단된다. 그리고 시료의 가공시 변형과정 동안에 결정립 형태는 거의 변형되지 않고 분말의 유동(flow) 현상이 주로 일어났음을 추측할 수 있다.

IV. 결 론

금속성 MgB₂ 신초전도체의 선재화를 PIT 방법을 이용하여 성공적으로 SUS 피복재료로 MgB₂/SUS tape를 제조하였다. 열처리하지않은 MgB₂/SUS tape의 임계전류밀도 J_c는 온도가 5 K이고 자기장이 영인 조건에서 $\sim 6 \times 10^5$ A/cm²

정도이며, 열처리한 시료와 하지않은 시료의 모두 4-단자 방법에 의한 Resistivity 측정 결과로부터 열처리한 시료(T_c = ~ 38.5 K at onset)가 열처리하지않은 시료(T_c = ~ 36 K at onset)보다 초전도 임계온도가 높고 초전도 상(phase)이 더 좋은 것으로 확인 되었다. 그러나 열처리한 시료는 열처리효과로 열처리하지않은 시료보다 입계들이 더 치밀하여 좋은 초전도 특성을 함유하나, 반대로 피복재료 SUS와 MgB₂ core의 계면에 반응층들이 존재한다. 그런데 MgB₂ core 내부에는 심한 SUS 성분들의 확산 및 반응 증거가 없었다. 그러나 계면의 불균일성 (sausaging)은 초전도 임계특성을 저하시키는 중요한 요인이므로 향후 공정변수를 최적화 하여 균일한 변형을 유도해야 하는 연구가 진행 되어야 한다.

References

- [1] J. Akimitsu, Symposium on "Transition Metal Oxides", Sendai Japan (Jan. 10, 2001) and J. Nagamatsu, et al., Nature 410, 63 (2001)
- [2] C. Buzea and Tsutomu Yamashita, Superconductor, Science & Technology, Vol. 14, No. 11, R115 (2001)
- [3] S. L. Bud'ko, et al., Phys. Rev. Lett. 86, 1877 (2001)
- [4] P. C. Canfield, et al., Phys. Rev. Lett. 86, 2423 (2001)
- [5] D. C. Larbalestier, et al., Nature 410, 186 (2001)
- [6] R. F. Klie, et al., Preprint cond-mat/0107324 (at xxx.lanl.gov, 2001)
- [7] W. N. Kang, et al., Science 292, 1521 (2001)
- [8] Kijoon H. P. Kim, et al., Phys. Rev. B 65, 100510 (2002)
- [9] S. Jin, et al., Nature 411, 563 (2001)
- [10] H. Kumakura, et al., Appl. Phys. Lett. 79, 2435 (2001), and C. F. Liu, et al., Preprint cond-mat/0106061 (at xxx.lanl.gov, 2001)
- [11] K. J. Song, et al., Physica C 370, 21 (2002)
- [12] M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity" McGraw-Hill (1975, 1995)
- [13] C. U. Jung, et al., Appl. Phys. Lett. 78, 4157 (2001)