

마그네슘과 글리세린 처리한 붕소 분말로 합성한 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 초전도 특성

김이정 · 전병혁 · 박순동 · 탄카이신 · 김봉구^a · 손재민^a · 김찬중*
한국원자력연구원 중성자과학연구부, ^a한국원자력연구원 연구로공학부

Superconducting Properties of $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ Bulk Synthesized Using Magnesium and Glycerin-treated Boron Powder

Yi-Jeong Kim, Byung-Hyuk Jun, Soon-Dong Park, Kai Sin Tan, Bong Goo Kim^a,
Jae Min Sohn^a and Chan-Joong Kim*

Neutron Science Division,

^aResearch Reactor Engineering Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(Received March 24, 2008; Accepted April 30, 2008)

Abstract Carbon was known to be one of effective additives which can improve the flux pinning of MgB_2 at high magnetic fields. In this study, glycerin ($C_3H_8O_3$) was selected as a chemical carbon source for the improvement of critical current density of MgB_2 . In order to replace some of boron atoms by carbon atoms, the boron powder was heat-treated with liquid glycerin. The glycerin-treated boron powder was mixed with an appropriate amount of magnesium powder to MgB_2 composition and the powder pallets were heat treated at 650°C and 900°C for 30 min in a flowing argon gas. It was found that the superconducting transition temperature (T_c) of $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ prepared using glycerin-treated boron powder was 36.6 K, which is slightly smaller than T_c (37.1 K) of undoped MgB_2 . The critical current density (J_c) of $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ was higher than that of undoped MgB_2 and the J_c improvement effect was more remarkable at higher magnetic fields. The T_c decrease and J_c increase associated with the glycerin treatment for boron powder was explained in terms of the carbon substitution to boron site.

Keywords : MgB_2 superconductor, Glycerin treatment, Carbon doping, Critical current density

1. 서 론

2001년 발견된 MgB_2 초전도체 [1]는 Nb_3Sn 이나 $NbTi$ 과 같은 화합물계열의 저온 초전도체로, 초전도 전이온도가 39K로 매우 높아 상업적인 활용이 기대되는 물질이다. 초전도 온도가 높으면 고가의 액체헬륨을 사용하지 않고 냉동기로 초전도체를 냉각할 수 있기 때문에 초전도 자석의 설계가 쉬워진다. MgB_2 는 원료의 가격이 저렴하고, 초전도체 합성 또한 용이하기 때문에 기존의 MRI용 저온 초전도 선재를 대체할 수 있는 초전도 선재로 주목을 받고 있다. 하지만 아직까지 자장에서 임계전류밀도 (J_c)가 응용에

만족할만한 수준에 도달해 있지 않기 때문에 [2] 실용화를 위해서는 재료의 임계전류밀도를 한 단계 더 높여야 할 필요가 있다.

초전도의 임계전류밀도는 재료 미세조직의 설계에 따라 달라진다. 특히 자속을 속박해 줄 수 있도록 재료의 미세조직을 설계해 주어야만 초전도체에 많은 전류를 흘릴 수 있다. MgB_2 의 자속 고정능력을 향상하고자 여러 형태의 물리, 화학적인 방법들이 시도되었고, 그 중에서 결정입계를 증대시키는 밀링공정 [3]과 탄소 [4,5]나 탄화규소 [6]를 첨가하여 붕소의 일부를 탄소로 치환하는 방법이 효과적인 방법으로 알려져 있다. 탄소는 일부가 붕소에 치환되어 MgB_2 의

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8275; E-mail : cjkim2@kaeri.re.kr]

J_c 를 높이는 것으로 알려져 있지만 그 기구는 아직 확실치 않다. 가능성 있는 기구로는 초전도 격자치환에 의한 비초전도 격자의 형성, 합성 시의 입자성장을 억제에 따른 결정입계의 증가와 결정격자의 변형 등을 들 수 있다. 탄소첨가로 임계전류밀도를 효과적으로 향상시키려면 첨가되는 탄소입자의 크기가 작아야 한다[7]. 탄소입자의 크기가 너무 크거나 첨가되는 양이 많을 경우에는 오히려 임계전류밀도를 떨어뜨리게 된다[8]. 최근에는 탄소를 포함한 유기물을 용매에 녹여서 수십 나노 크기의 탄소입자를 초전도 기지 내에 미세 분산시키려는 시도가 있었다[9-11]. 본 연구에서는 탄소를 미세 분산시키고자 탄소원으로 탄소를 함유한 유기물질(글리세린)을 선택하여 붕소와 혼합하여 탄소처리를 한 후, 이 분말과 마그네슘 분말을 원료로 사용하여 MgB_2 초전도체를 합성하였다. 같은 조건으로 탄소를 첨가하지 않은 시편을 만들어 초전도체의 전이온도와 임계전류밀도에 미치는 글리세린 처리의 영향에 대해 비교, 검토하였다.

2. 실험방법

MgB_2 를 합성하고자 본 실험에서 사용된 물질은 마그네슘(Tangshan Weihao Magnesium Co. Ltd., China, 입도 4~6 μm , 순도 99%)과 붕소(Tangshan Weihao Magnesium Co. Ltd., China, 입도 ~1 μm , 순도 95~97%) 분말이었다. 물리적 성질을 측정할 목적으로 MgB_2 를 합성할 경우에는 순도가 높은 원료 물질을 사용하지만 본 연구와 같이 초전도체의 상업적인 생산을 위한 연구에서는 경제성을 확보할 수 있도록 저가인 낮은 품위의 원료분말을 사용해서 초전도체를 합성한다. 고온 초전도체와는 달리 MgB_2 는 불순물 존재에 따른 물성저하가 크지 않기 때문에 저순도 원료분말을 사용해도 적당한 품질의 초전도체를 합성할 수 있다. 우선 준비된 분말을 MgB_2 조성이 되도록 칭량한 다음, 붕소 분말에 탄소를 첨가하기 위해 붕소 분말을 탄소원과 혼합해 주었다. 도핑에 사용된 탄소원은 탄소유기물로 $C_3H_8O_3$ 의 분자식을 가지며 보습제로 널리 사용되는 글리세린이었다. 물질의 열적 특성과 탄소함량을 고려해서 이 물질을 탄소원으로 선택하였으며 자세한 물성은 표 1에 제시하였다. 탄소 유기물인 글리세린이 표 1에 제시된 온도에서 녹는 성질을 이용해 탄소분말과 글리세린

Table 1. Thermal data of glycerin

Chemical name	Propane-1,2,3-triol
Chemical formula	$C_3H_8O_3$
Molar mass	92.09 g/mol
Melting point	18°C
Boling point	290°C

을 혼합해서 적당한 온도로 가열하여 붕소 분말이 글리세린 용액에 분산되도록 하였다. 붕소 분말과 글리세린을 비이커에 넣어 초음파 처리기에서 5 분간 진동을 가한 다음, 온도를 올리면서 교반기를 사용하여 15 분간 붕소 분말과 도핑물질이 골고루 섞이도록 했다. 첨가된 글리세린은 점성이 어느 정도 있는 액체 상태였다. 붕소 분말에 대한 글리세린의 첨가량은 10 mol% 이었다. 붕소 분말과 글리세린을 완전히 섞은 후 탄소를 제외한 유기탄소에 포함된 다른 원소들을 제거하고자 혼합체를 진공오븐에 넣어 가열 하였다. 열처리 온도까지의 가열속도는 시간당 50°C/h로 하였으며, 150°C에서 10 시간 유지 하였다. 열처리 후 용액은 증발되고 글리세린 처리된 붕소 분말을 얻을 수 있었다. 혼합분말을 글리세린의 증발점 이상으로 가열하면 유기물의 결합이 끊어져서 글리세린에 포함된 탄소, 산소, 수소의 대부분은 기체가 되어 날라 가지만 아주 소량의 탄소는 남아서 붕소 분말표면에 부착될 수 있다. 이 탄소들은 유기물의 분해에 의해 생성된 것이므로 매우 미세할 것으로 예상된다. 이런 현상을 이용해서 탄소를 포함한 유기물을 탄소소스로 이용하려는 연구가 시도되었으며 긍정적인 결과를 보고하고 있다[9, 10].

그림 1은 실험에 사용한 합성된 상태(as-received)의 붕소 분말과 붕소 분말을 글리세린에 섞어서 처리한 분말의 전자현미경 사진이다. 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 사용된 붕소 분말은 그 크기가 1 μm 정도이며 여러 개의 분말이 덩어리 형태로 되어 있다. 반면에 글리세린 처리를 한 분말은 전자현미경 상에서 그 형상이 뚜렷하지 않다(그림 1(b)). 아마도 글리세린 처리 중에 생성된 탄소나 잔류 유기물이 붕소 분말에 부착되어 있기 때문으로 생각된다. 그림 1(c)는 서로 다른 두 붕소 분말과 MgB_2 를 합성하기 위해 사용한 마그네슘 분말로, 원심분무 공정으로 제조하였기 때문에 형상은 구형이고 크기는 수 μm 이다.

글리세린 처리된 붕소 분말과 마그네슘 분말을 막

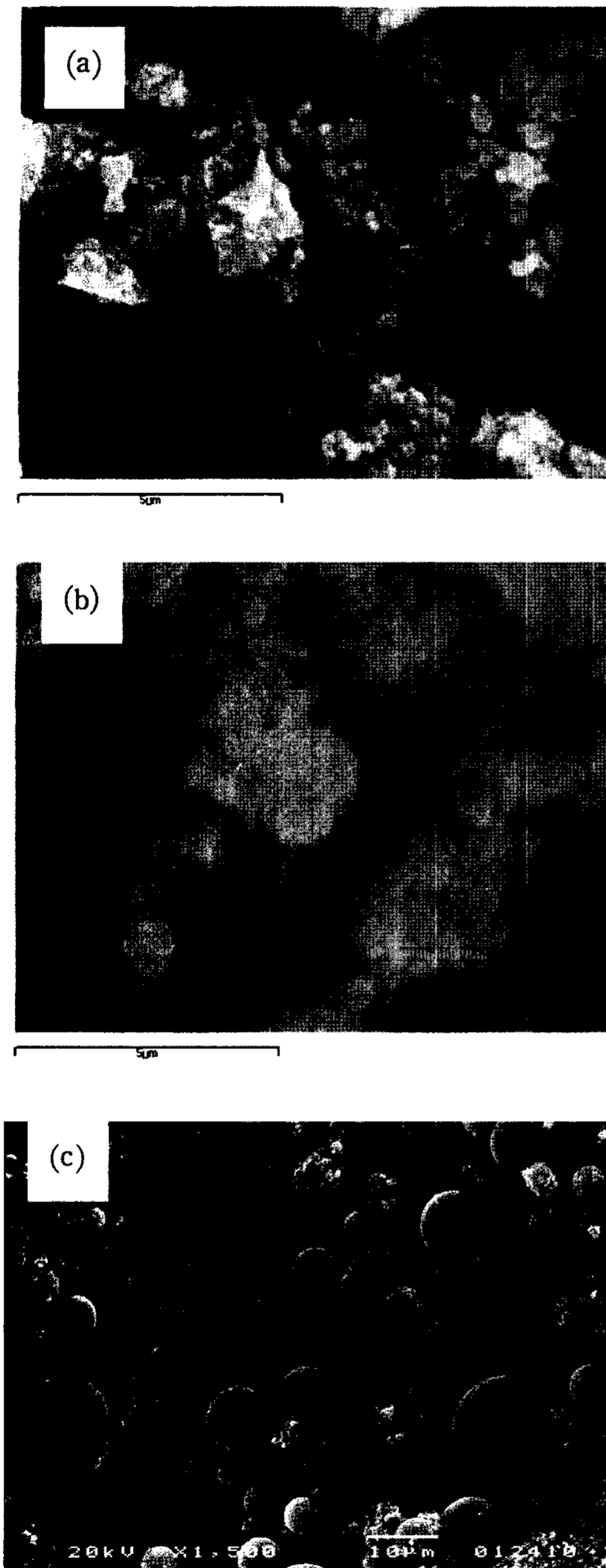
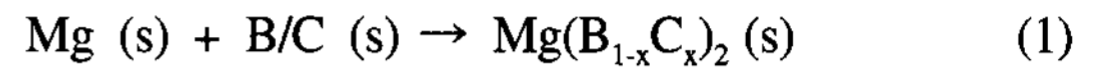


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) as-received boron, (b) glycerin-treated boron and (c) magnesium powders.

자 사발에서 MgB_2 조성이 되도록 칭량한 다음, 두 분말을 혼합하고자 수작업으로 30 분간 골고루 섞어 주었다. 혼합분말 0.25 g을 실린더형의 스틸 몰드에

넣어 일축가압으로 분말 성형체를 만들었다. 만들어진 분말 성형체는 Mg의 산화를 방지하고자 산화성이 뛰어난 Ti 튜브 내에 넣어 양 끝 단을 봉하였다. MgB_2 의 합성을 위해 시편을 관상로의 중앙에 설치한 다음, 일정량의 알곤 가스를 흘리면서 열처리 하였다. 열처리 도중 혼합분말은 식 (1)과 같은 *in-situ* 반응을 통해 화합물로 전환된다.



붕소와 마그네슘의 반응 시에 붕소에 부착된 일정량의 탄소가 붕소를 치환하여 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 조성의 초전도체가 생성될 것으로 예상된다. 구입한 붕소 분말로 만든 MgB_2 (이하 undoped MgB_2)와 글리세린 처리한 붕소 분말로 제조한 성형체(이하 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$)를 Mg의 용융점 이상인 $650^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 에서 열처리 하였다. 이때 가열온도까지의 승온 속도는 $5^\circ C/min$ 으로 하였고, 알곤 분위기에서 30 분간 유지한 후 실온으로 냉각하였다.

열처리된 샘플의 상분석은 Rigaku사의 x-선 회절 분석(powder x-ray diffraction : XRD)을 이용하여 수행하였다. XRD 분석을 위해 열처리한 분말 성형체를 잘게 부수어서 분말로 만들었다. X-선 회절분석 시 전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA이었으며, 타겟은 Cu-Ka($\lambda=1.5418$), 회절각도(2θ)는 $20\sim 80^\circ$ 이었다.

초전도 물성측정은 초전도 양자간섭장치 (SQUID)을 이용하여 온도를 상온에서 20K까지 내리면서 측정하였다. 초전도 임계온도(T_c)는 20G 외부자기장에서 측정하였으며, 외부자장에 대한 자화율은 $-5T\sim 5T$ 범위에서 5K과 20K에서 각각 측정하였다. 측정된 자화값을 Bean model을 이용하여 자장 하에서의 임계전류밀도 값으로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 합성된 상태의 붕소를 사용하여 제조한 undoped MgB_2 와 글리세린 처리한 붕소를 사용하여 제조한 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 $650^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 열처리 후 XRD 회절분석 결과이다. 각 시편의 회절패턴들을 살펴보면, undoped MgB_2 와 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 회절패턴 모두에서 주 생성상인 MgB_2 상의 회절선과 함께 원료의 산화에 의해 생성된 MgO와 미 반응 잔류 Mg의

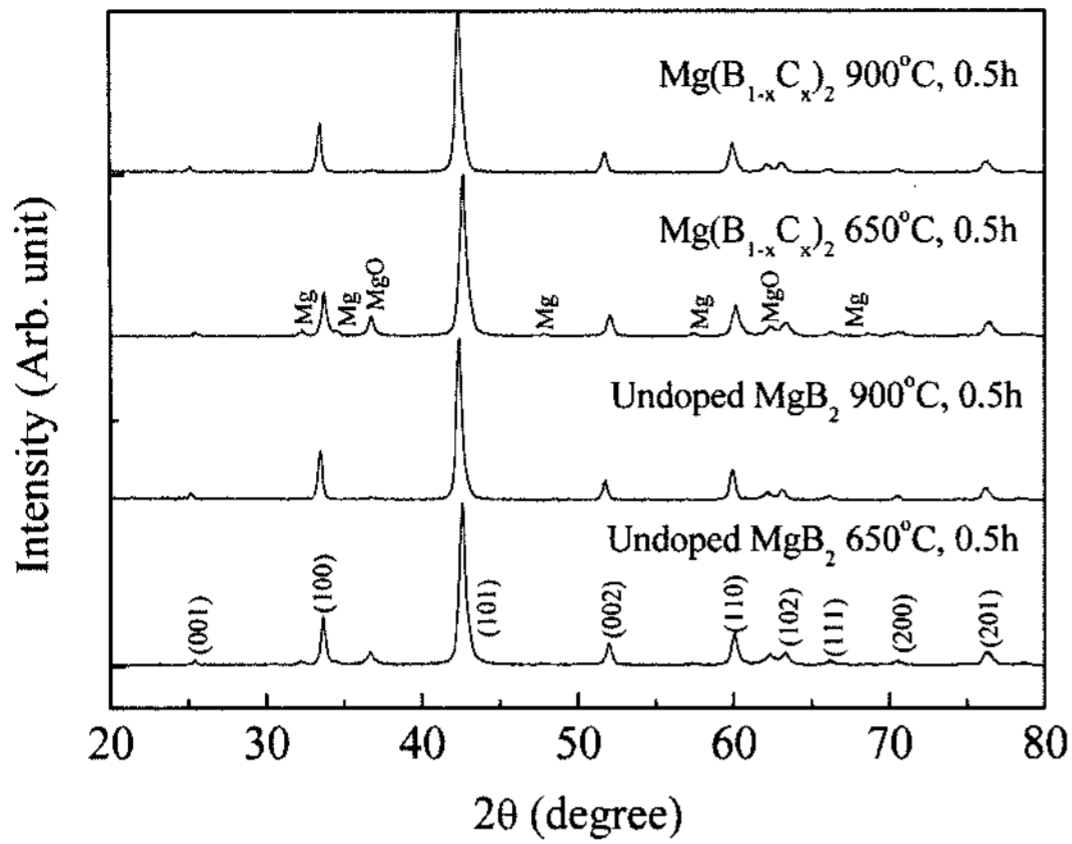


Fig. 2. Powder x-ray diffraction patterns of undoped MgB_2 and $Mg(B_{1-x}C_x)_2$.

약한 회절선이 관찰된다. 열처리 온도가 높을수록 MgB_2 상 생성이 촉진되어 잔류하는 Mg 회절선은 상대적으로 적다. 650°C의 저온 열처리의 경우 상대적으로 큰 잔류 Mg와 MgO 회절선이 관찰되는데, 이는 저온 열처리에서는 상형성에 대한 열에너지가 작고 반응에 대한 시간이 충분치 않았기 때문으로 생각된다. 글리세린 처리 분말을 사용한 경우에도 열처리 온도에 따른 XRD 회절패턴은 undoped MgB_2 의 그것과 유사하다. $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 경우에도 MgB_2 와 MgO, 잔류 Mg 이외에 다른 상 생성이 관찰되지 않는 것으로 보아 탄소첨가가 MgB_2 상생성에 그다지 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

그림 3은 650°C와 900°C의 열처리 온도에서 제조한 undoped MgB_2 와 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 온도에 따른 자

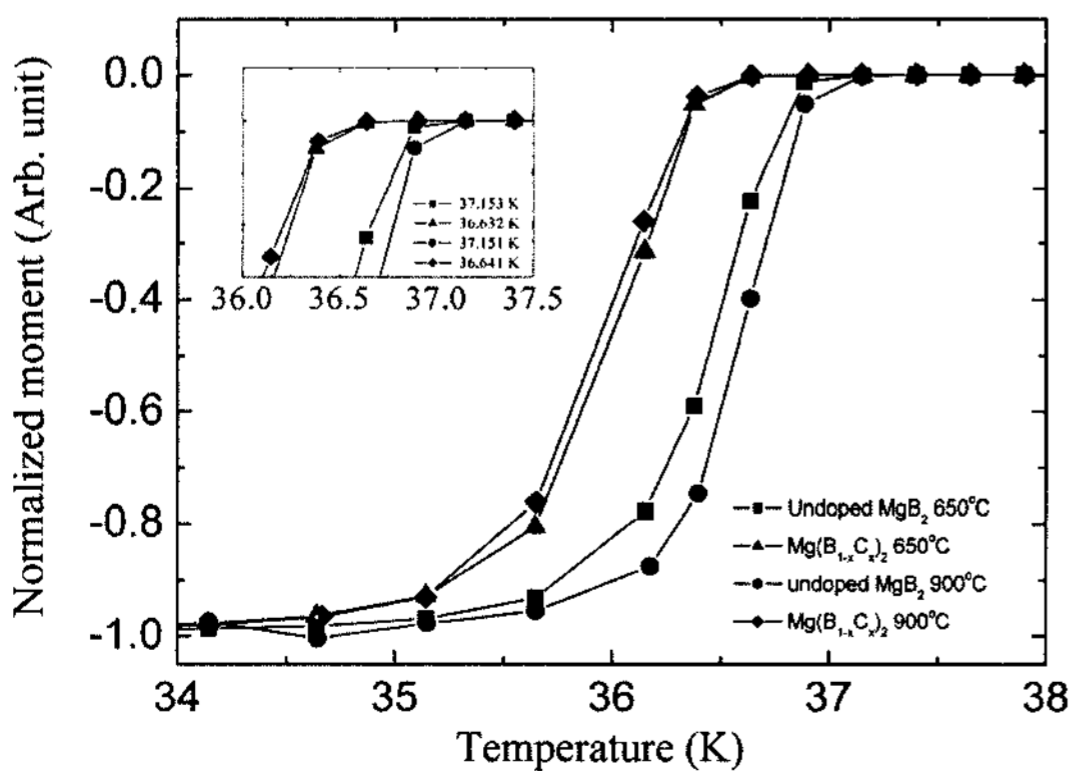


Fig. 3. Magnetic susceptibility curves of undoped and $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ heat-treated at (a) 650°C and (b) 900°C.

화율 곡선이다. 열처리 온도에 관계없이 undoped MgB_2 와 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 T_c 는 각각 37.1K와 36.6K이다. 보통 99.9% 이상의 고순도 원료를 사용하여 합성한 MgB_2 의 T_c 는 대략 39K[1]로 보고되고 있다. 본 실험에서 합성한 undoped MgB_2 의 T_c 가 37K로 문헌에 발표된 값에 비해 상대적으로 낮은데, 이는 본 연구에서 사용한 원료분말의 순도가 상대적으로 낮았기 때문이다. $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 T_c 는 열처리 온도와 상관없이 36.6K으로, undoped MgB_2 의 임계온도 보다 0.5K 낮다. 일반적으로 탄소가 첨가된 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 에서 T_c 는 붕소 위치에 치환된 탄소원자 함량의 함수로 알려져 있다[12]. 붕소 위치에 치환된 탄소함량에 따라 결정성의 감소로 T_c 는 선형으로 감소한다. 본 실험의 경우 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 에서 T_c 가 undoped MgB_2 보다 낮은 것은 글리세린에 포함된 탄소 원소의 일부가 MgB_2 의 붕소 위치에 치환되었기 때문으로 여겨진다. T_c 의 감소 정도가 0.5K 정도로 매우 작은 것은 제한된 양의 탄소만이 붕소 위치에 치환됨을 의미한다.

그림 4는 측정온도 5K에서 인가 자기장(최대 5T)에 대한 임계전류밀도(J_c) 곡선이다. 5K 측정에서는 임계전류 값을 2T 이상의 자장 값에 대해서만 표시하였는데, 이는 2T 이하에서는 MgB_2 초전도체의 특성인 flux jump로 인해 J_c 를 측정하기 어려웠기 때문이다. 그림에서 알 수 있듯이, 시편의 J_c 는 자기장의 증가에 대해 감소한다. 5K에서는 undoped MgB_2 와 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 모두 650°C에서 열처리한 경우가 900°C에서 열처리한 경우보다 J_c 가 높다. 이러한 경향은 자장이 증가할수록 뚜렷하다. 4T의 자장 값을 기준으로 할 때 650°C에서 열처리한 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의

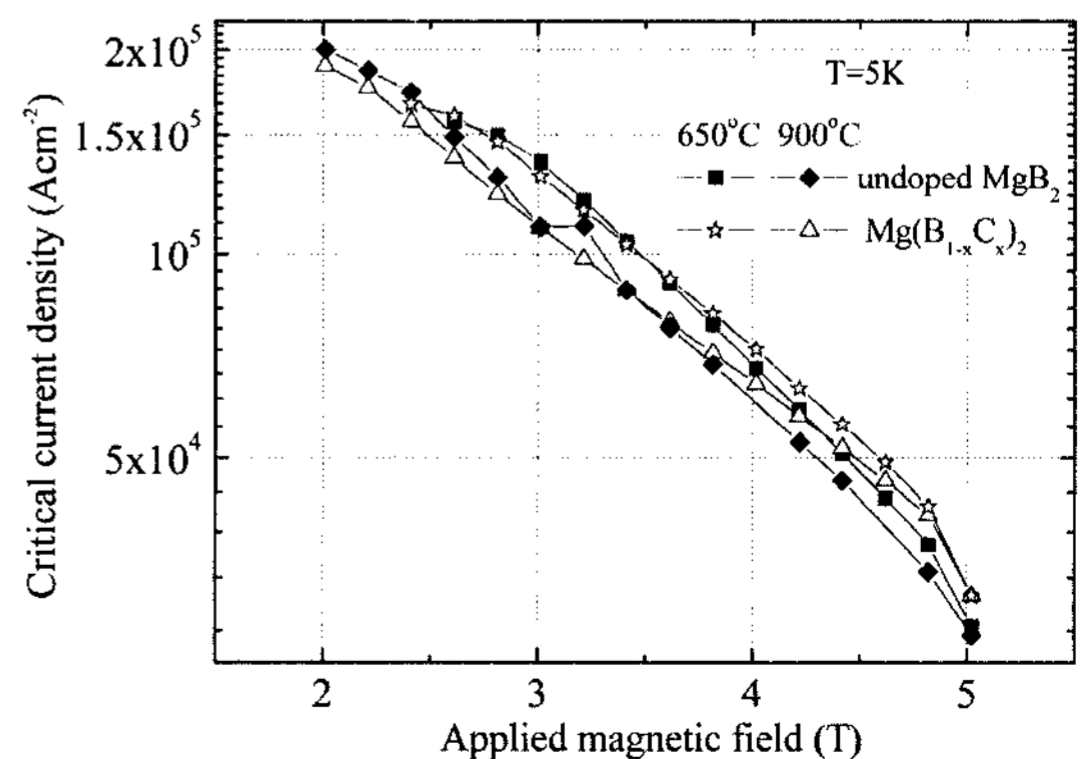


Fig. 4. J_c as a function of applied magnetic field at 5K of undoped MgB_2 and $Mg(B_{1-x}C_x)_2$.

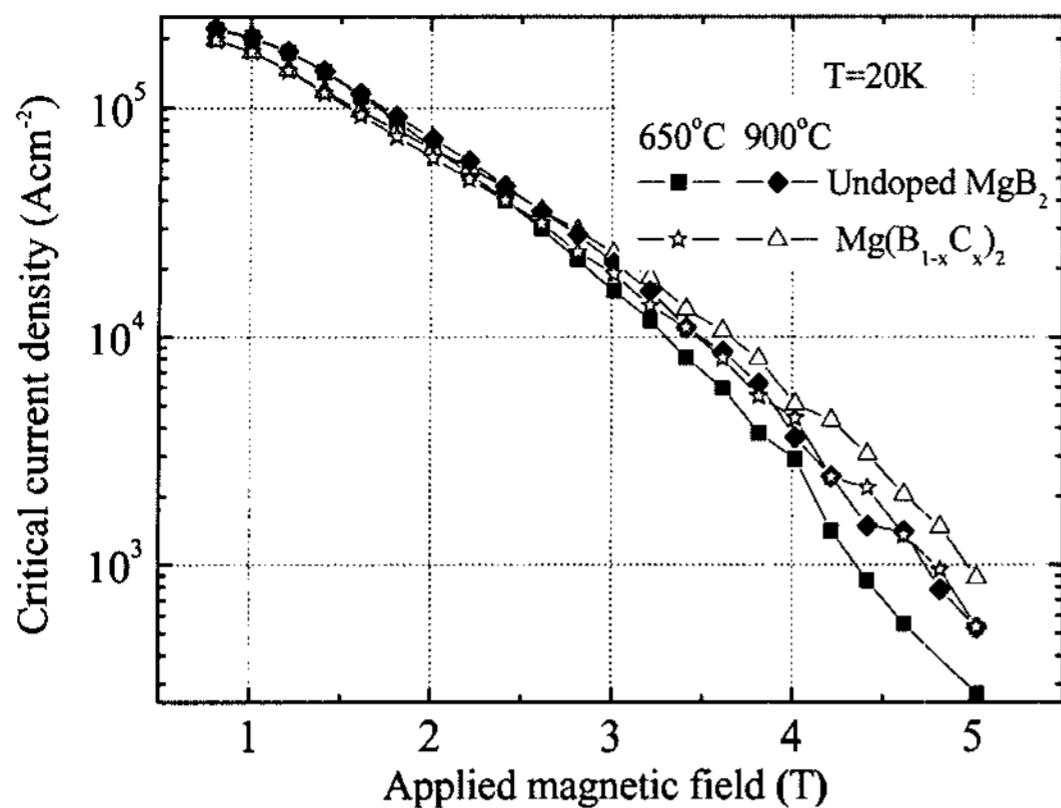


Fig. 5. J_c as a function of applied magnetic field at 20K of undoped MgB_2 and $Mg(B_{1-x}C_x)_2$.

J_c 가 가장 높고 900°C에서 열처리한 undoped MgB_2 의 J_c 가 가장 낮다. 즉 낮은 온도 열처리와 탄소 첨가에 의해 가장 높은 J_c 가 얻어진다. 높은 열처리 온도에서는 입자성장이 촉진되어서 지속 고정점으로 작용하는 입계면적이 감소해서 J_c 가 상대적으로 낮은 것으로 생각된다. 열처리 온도와 더불어 탄소 자체도 MgB_2 의 입자성장에 관여할 수 있다. 첨가된 탄소가 MgB_2 의 입자성장을 억제되어 미세한 입자로 구성된 MgB_2 가 만들어지고 이로 인해 J_c 가 상승한다고 보고되고 있다[13]. 이는 저온 열처리와 탄소첨가에 따라 J_c 가 높아지는 본 연구결과와도 유사하다.

그림 5는 20K에서 측정된 시편들의 자장-임계전류 밀도 곡선이다. 20K에서의 열처리 온도 효과를 살펴 보면, MgB_2 와 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 모두 900°C에서 열처리한 시편의 J_c 가 650°C에서 열처리한 시편의 J_c 보다 높다. 즉 저온 열처리 보다는 고온 열처리 한 시편 J_c 가 높는데, 이 결과는 5K에서 얻어진 결과와 상이하다. 어떤 이유로 측정온도에 따라 J_c 의 결과가 달라지는 확실하지 않지만 측정온도에서의 지속고정기구가 다르기 때문일 수 있다. 이를 이해하기 위해서는 이 부분에 대한 체계적인 후속 연구가 필요하다. 열처리 온도에 따른 J_c 는 5K에서의 결과와 상이하지만 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 J_c 가 3T 이상의 고자장에서 undoped MgB_2 의 J_c 보다 상대적으로 높다. 이 결과는 5K에서의 측정결과와 일치한다. 정량적으로 얼마만큼의 탄소가 붕소 위치에 치환되었는지는 알 수 없지만 본 실험을 통해 붕소 분말의 글리세린 처리를 통해 탄소를 첨가할 경우 소량의 탄소가 MgB_2 내부의 붕소

위치에 치환되어 J_c 를 향상시키게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

MgB_2 초전도체의 임계전류밀도를 높이고자 탄소원료 글리세린을 선택하여 붕소 분말과 섞어 탄소가 함유된 붕소 분말을 만들었다. 이 분말과 마그네슘분말을 혼합하여 *in-situ* 공정으로 650°C와 900°C 열처리 온도에서 MgB_2 를 제조하였다. 650°C와 900°C에서 열처리한 순수 MgB_2 보다 글리세린을 첨가하여 열처리한 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 J_c 값이 상대적으로 높았다. T_c 의 경우 undoped MgB_2 의 T_c 가 탄소를 첨가한 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 값보다 약간 높았다. 글리세린 처리한 붕소로 제조한 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 에서 T_c 가 감소하는 것은 소량의 탄소가 일부 붕소 위치로의 치환에 기인한다. 또한 각 열처리 온도에서 제조된 시편들 모두에서 탄소가 첨가된 $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ 의 J_c 가 undoped MgB_2 의 J_c 보다 상대적으로 높았다. 이 결과 역시 붕소 위치로의 탄소의 치환으로 설명이 가능하다. 본 연구결과는 유기물 형태의 글리세린이 붕소를 치환하는 미세 탄소소스로 사용될 수 있음을 보여준다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발사업과 교육과학기술부 원자력 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature, **410** (2001) 63.
- [2] C. H. Jiang, T. Nakane and H. Kumakura: Supercond. Sci. Technol., **18** (2005) 902.
- [3] Y. F. Wu, Y. F. Lu, J. S. Li, S. K. Chen, G. Yan, M. H. Pu, C. S. Li and P. X. Zhang: Physica C, **467** (2007) 38.
- [4] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. K. Finnemore, R. J. Suplinskis and S. T. Hannahs: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 217003.
- [5] W. K. Yeoh, J. H. Kim, J. Horvat, X. Xu, M. J. Qin, S. X. Dou, C. H. Jiang, T. Nakane, H. Kumakura and P. Munroe: Supercond. Sci. Technol., **19** (2006) 596.
- [6] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, P. Munroe and M. Tom-

- sic: Appl. Phys Lett., **81** (2002) 3419.
- [7] W. K. Yeoh, J. H. Kim, J. Horvat, X. Xu, M. J. Qin, S. X. Dou, C. H. Jiang, T. Nakane, H. Kumakura and P. Munroe: Supercond. Sci. Technol., **19** (2006) 596
- [8] N. K. Kim, K. S. Tan, B.-H. Jun, H.-W. Park, J. Joo and C.-J. Kim: Progress in Superconductivity, **9** (2007) 80 (*Korean*).
- [9] J. H. Kim, S. Zhou, M. S. A. Hossain, A. V. Pan and S. X. Dou: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 142505.
- [10] B.-H. Jun and C.-J. Kim: Supercond. Sci. Technol., **20** (2007) 980.
- [11] Z. Gao, Y. Ma, X. Zhang, D. Wang, Z. Yu, K. Watanabe, H. Yang and H. Wen: Supercond. Sci. Technol., **20** (2007) 485.
- [12] S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wanh, P. Munroe and S. X. Dou: Physica C, **390** (2003) 185.
- [13] M. Herrmann, W. Häßler, C. Mickel, W. Gruner, B. Holzapfel and L. Schultz: Supercond. Sci. Technol., **20** (2007) 1108.