

Fabrication of MgB₂ Sheet by Powder Rolling Method

K. C. Chung^{*,a}, T. J. Jeong^a, T. H. Kim^b, S. T. Ahn^b, Y. S. Park^c, D. H. Kim^c,
X. L. Wang^d, S. X. Dou^d

^a Korea Institute of Materials Science, 531 Changwondaero, Changwon, 641-831, Korea

^b KISWEL R&D Center, #58-2, Seongjudong, Changwon, Korea

^c Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan, 712-49, Korea

^d Institute for Superconducting and Electronic Materials, Univ. of Wollongong, NSW2500, Australia

(Received 1 March 2011 revised or reviewed 1 April 2011 accepted 4 April 2011)

분말압연 공정에 의한 MgB₂ 판재 제조

정국채^{*,a}, 정태정^a, 김태훈^b, 안순태^b, 박영순^c, 김동호^c,
X. L. Wang^d, S. X. Dou^d

Abstract

MgB₂ superconducting sheets have been fabricated using powder roll compaction method. Sheet-type MgB₂ bulk samples were successfully fabricated using the pre-reacted MgB₂ powders. In this work, MgB₂ powders were compacted by two rotating rolls and squeezed out as a form of MgB₂ sheets of ~1 mm thickness. The rolling speed of 0.3-0.7 rpm and the gap distance of 0.3-0.8 mm between the two rollers were carefully controlled to get a full compaction of the powders into bulk MgB₂ sheets. The densities of MgB₂ sheets were 1.98-2.05 g/cm³, which is 75.44-77.99 % of the theoretical value of 2.63 g/cm³. And the density comparison was made compared to those of typical MgB₂ bulks from uni-axial pressing and MgB₂ wires from Powder-In-Tube processing.

Keywords : MgB₂, powder rolling, density, superconducting wire

I. Introduction

MgB₂ 초전도 선재는 크게 두 가지 제조방법인 Powder-In-Tube(PIT)와 Continuous Tube Forming and Filling(CTFF) 방법을 사용하여 제조한다 [1, 2]. 먼저 PIT공정은 튜브형태의 금속 피복재 내

부에 MgB₂분말 또는 Mg와 B의 혼합분말을 조성비를 조절하여 충전한다. 한편, CTFF공정은 판재형태의 금속피복재를 U자 형태로 성형을 한 후 MgB₂분말 또는 Mg+B 혼합분말을 충전하고 다시 O자 형태로 성형하는 방법을 취하고 있다. 앞의 두 가지 방법은 각각 장선의 MgB₂ 초전도 선재를 제조하기 위한 장점을 가지고 있으나, 두 공정 모두 내부에 있는 초전도 분말의 충전 밀도를 높이기에는 어느 정도

*Corresponding author. Fax : +82 55 280 3392

e-mail : kcchung@kims.re.kr

한계를 갖고 있다. 이로 인해 초전도 전류가 흐를 수 있는 유효면적이 감소하고 선재길이 방향으로 초전도상의 연결성이 떨어지게 되므로 km급 이상의 초전도 장선재를 제조하는 경우에는 균일성 등 매우 큰 문제를 야기할 수 있다 [3, 4].

PIT 공정의 경우 초전도 장선재를 제조하기 위해서 직경이 매우 큰 금속피복재로부터 시작하거나 직경이 조금 작을 경우 길이가 긴 금속피복재로부터 선재작업이 진행되어야 한다. 이때 직경이 클 경우 내부에 초전도분말을 충전하기가 쉽고 밀도도 높일 수가 있으나 장선으로 제조하는 과정에서 공정시간이 길어지고 분말간 연결성이 저하될 우려가 있다. 또한 직경이 작고 길이가 긴 경우에는 최초 초전도 분말을 충전하는 작업이 어려울 뿐 아니라 밀도를 높이기도 힘들게 된다. 한편, CTFF공정의 경우에는 공정의 특성상 어느 정도 길이가 긴 금속판재 형태에서 시작하는 장점은 있으나 마찬가지로 U자 형태로 조관 후 내부에 분말을 자중의 힘으로 뿌려 넣는 수준 정도이므로 이후 O자 조관 후 내부 초전도 분말의 상태는 그리 높은 밀도를 갖고 있지 못하는 문제점이 생기게 된다.

본 논문에서는 분말압연이라는 새로운 공정을 채택하여 판재형태의 MgB_2 초전도체를 제조하였다. 밀도를 비롯한 초전도 특성을 조사하였으며 향후 초전도 선재로의 응용 가능성에 대하여 알아보았다.

II. Experimental

분말압연 공정은 보통 소규모의 특수 합금 판재 제조에 널리 사용되고 있다 [5, 6]. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 일반적으로 호퍼(hopper)라고 부르는 분말 공급기에 금속분말을 채우게 되며 분말의 자중에 의하여 아래쪽 방향으로 흘러나 가게 된다. 이후 한 쌍의 압연롤에 의하여 압착되어 판재 형태의 금속 판재로 성형이 이루어진다. 제조된 금속분말 판재는 열처리 및 압연 공정을 거쳐 좀 더 치밀화된 금속판재로 제조된다.

본 연구에서는 MgB_2 분말을 분말압연 공정에

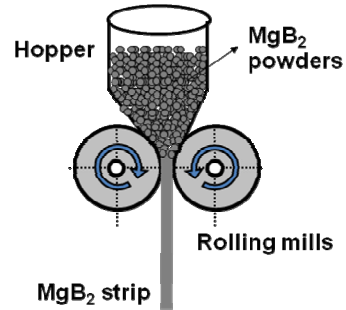


Fig. 1. Schematic diagram of powder rolling process for MgB_2 superconducting sheet.

적용하여 덩어리 형태의 MgB_2 판재를 제조하였다. 사용한 MgB_2 분말은 Alfa Aesar에서 구입한 합성된 분말로서 평균 입도 크기는 약 $4 \mu m$ 이다. 한 쌍의 압연롤은 같은 크기의 형상을 갖고 있으며 직경은 약 170 mm 그리고 폭은 약 100 mm이다. MgB_2 판재의 크기는 압연롤의 폭 길이와 유사한 약 100 mm이고 길이는 공급된 분말의 양에 따라 수 cm에서 수십 cm로 제조되었다. MgB_2 판재의 두께는 압연롤의 간격에 의존하게 되며 간격을 1 mm에서 0.3 mm로 줄여가면서 두께 및 밀도의 변화를 고찰하였다. 또한 분말압연 공정의 주요변수 중 하나인 압연롤의 회전속도를 1-0.3 RPM(Rotation Per Minute)으로 조절하면서 sheet의 형상 및 물리적 특성을 관찰하였다.

분말압연 공정에 의해 제조된 MgB_2 판재는 이후 $Ar/4\%H_2$ 분위기하에서 $800^\circ C$, 1시간 동안 열처리를 실시하였으며 상온까지 식은 뒤 꺼내어 판재의 밀도 및 초전도 특성을 측정하였다.

III. Results and Discussion

분말압연 공정은 일반적으로 금속분말을 이용하여 직접 판재 또는 선재 등을 제조하는 방법으로 녹는점이 높은 물질이나 소량의 특수 합금을 제조하는데 많이 이용되고 있다. 또한 가공성이 나쁜 재료의 압연에 적합한 장점도 갖고 있다.

본 연구에서는 MgB_2 초전도 물질에 대하여 분말압연 공정을 적용하였으며 덩어리 형태의

Table 1. Thicknesses and measured densities of MgB_2 sheets prepared using powder rolling process and calculated density ratios compared to theoretical value of MgB_2 .

	압연롤 간격 (mm)	압연롤 속도 (rpm)	MgB_2 sheet 두께 (mm)	MgB_2 sheet 밀도 (g/cm^3)	이론밀도와 비율 (%)
실험 1	0.3	0.7	1.09	2.05	77.99
실험 2	0.5	0.7	1.05	2.02	76.62
실험 3	0.7	0.7	1.03	2.02	76.69
실험 4	0.8	0.7	1.08	1.98	75.44
실험 5	0.5	0.3	1.37	2.02	76.84

MgB_2 판재를 제조할 수 있었다. Table 1에 분말 압연 공정의 주요변수인 압연롤 간격과 압연롤 속도에 따른 MgB_2 판재의 두께와 밀도 측정값을 나타내었으며 이론적 밀도와 비교하였다. 표에서 볼 수 있듯이 압연롤의 회전속도를 0.7 rpm으로 고정시킨 상태에서 압연롤의 간격을 0.8 mm(실험 4)에서 0.3 mm(실험 1)로 줄임에 따라 제조된 MgB_2 판재의 밀도는 1.98에서 2.05 g/cm^3 로 증가하는 경향을 보이며 MgB_2 의 이론밀도(2.63 g/cm^3)와 비교하면 75.44 %에서 77.99%로 증가한 것임을 알 수 있다 [4]. 한편 압연롤의 간격 변화(0.3-0.8 mm)에 대하여 압연롤을 통과한 MgB_2 판재의 두께는 약 1 mm 정도로 일정한 값을 보여주었다. 이는 압연 공정 중에 압착된 분말의 반발력이 압연롤 방향으로 동시에 작용하게 되고 이때 생긴 압연롤의 탄성변형에 의한 것으로 생각할 수 있다. 여기서 압연롤의 탄성변형은 압연롤 자체와 지지하고 있는 스프링이 함께 고려되어야 한다 [5, 6].

한편, 압연롤의 간격은 0.5 mm로 고정시킨 뒤 압연롤의 속도를 0.7에서 0.3 rpm으로 낮춘 경우(실험 5)에는 제조된 MgB_2 판재의 밀도 측정값은 2.02 g/cm^3 이고 이론 밀도값에 대해 76.84 %로 계산되었다. 이 값은 0.7 rpm(실험 2)에서 얻어진 밀도 76.62 %와 큰 차이를 보이지 않았다. 압연롤 속도는 압착된 MgB_2 판재로 제조되는 속도를 좌우하는 인자로서 압착되는 시간을 늘리는 효과가 있을 것으로 예상할 수 있다. 하지만 늘어나는 시간만큼 압착되는 효과가 증가하겠지만 동시에 반발력이 지속되게 된다. 그 결과 실제 MgB_2 판재의 두께가 오히려 1.37 mm로 증가한 것을 볼 수 있다. 여기서

주목할 것은 MgB_2 판재의 제조속도를 높이기 위해서 압연롤 속도를 1 rpm 이상으로 증가시킬 경우에는 압축이 되지 않고 분말상태로 바로 압연롤을 통과하는 것이다. 압연롤의 직경이 170 mm이므로 제조속도는 약 120 cm/min로 계산되며 일반적인 MgB_2 초전도 선재 제조공정인 PIT나 CTFF(분당 수십 m에서 수백 m)에 비하면 매우 느린 속도라고 볼 수 있다. 따라서 제조속도를 높이는 동시에 분말압축 효과를 갖기 위해서는 압연롤의 직경을 키우는 것이 바람직하다 [5, 6].

분말압연 공정으로 제조된 MgB_2 판재와 일반적인 MgB_2 덩어리 제조 방법인 일축성형법과 비교해 보았다. 일축성형법에서 사용한 MgB_2 분말은 분말압연 공정과 같은 상용분말을 사용하였고 제조된 덩어리의 직경은 10 mm, 두께는 약 1.5-3 mm를 얻었다. 성형에 사용된 유압력은 120과 314 kgf/cm^2 로 각각 가해주었으며 측정 밀도값은 1.94와 1.96 g/cm^3 이고 이론 밀도값 대비 73-74 %로 계산되었다. 앞선 분말 압연 공정의 경우가 밀도 측면에서 약 3 % 정도 높음을 알 수 있다. 또한 유압력 증가에 대하여 밀도의 향상은 크지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 분말압연 공정의 경우가 높은 초전도 밀도, 즉 충진율 향상에 유리하며 장선 제조에도 적용할 수 있는 매력적인 방법임을 알 수 있다.

다음은 MgB_2 초전도 선재 제조 공정 중 가장 널리 알려진 Powder-In-Tube법으로 제조한 MgB_2 초전도 선재의 밀도와 비교해 보았다. 간단한 비교 예로서 길이는 100 mm, 외경은 8 mm, 그리고 두께는 1.5 mm인 순철 tube를 준

비하여 내부에 상용 MgB₂ 분말을 충전하였다. 충전 시 tube 내경에 가까운 금속봉을 이용하여 외부에서 압력을 가하였으며, 충전 직후의 내부 MgB₂ core의 밀도는 1.35 g/cm³이고 이론 밀도 대비 51.48 %로 측정되었다. 이후 초전도 선재 제조 방식인 PIT 공정인 rotary swaging과 직선 인발을 실시하였다. 직선 인발 후 밀도 측정 및 비교를 위하여 선재길이 100 mm를 절단하였다. 선재의 외경은 8 mm에서 1 mm로 줄었으며 내부 MgB₂ core는 약 5 mm에서 약 0.6 mm로 줄었다. 측정된 밀도값은 1.73 g/cm³ 그리고 이론밀도 대비 약 65.67 %를 얻을 수 있었다. MgB₂ core의 밀도가 인발 공정 전과 비교하여 약 14 % 정도 증가하였다. 인발 공정 중 좁은 다이로 통과하는 과정에서 압축이 적용되고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 PIT공정의 경우 금속 피복재 내부에 분말을 충전한 직후의 초기 밀도가 약 50 %로 매우 낮은 값을 나타내고 있으며 외부에서 강제적으로 압력을 높여서 초기 충전밀도를 향상시키는 것도 어느 정도 공정상의 어려움을 예상할 수 있다. 반면 분말압연 공정을 적용한다면 좀 더 간단한 방식으로 분말 밀도 향상을 기대할 수 있을 것이며 향후 판재외부에 금속피복재를 입히는 공정이 개발된다면 충전밀도 뿐 아니라 전체 공정 속도 개선 및 가격경쟁력도 예상할 수 있다.

제조된 MgB₂ 판재의 초전도 특성을 측정하였다(Fig. 2). 초전도 특성은 사용한 상용 분말

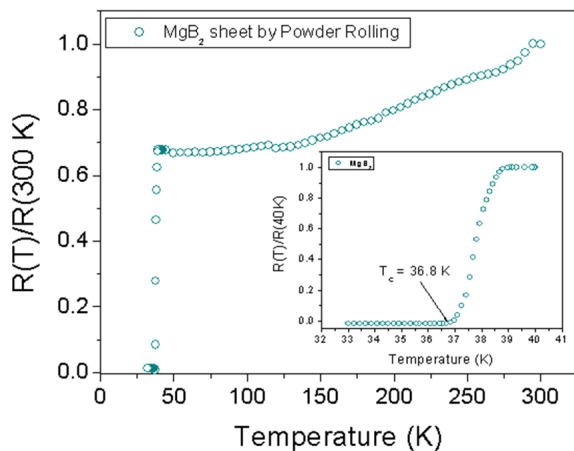


Fig. 2. Typical resistance property of MgB₂ sheet as a function of temperature.

의 초전도 특성을 유사하게 나타냈다. 상온(300 K)에서 온도를 내림에 따라 전기저항은 감소하였으며, 약 39 K에서 초전도 전이가 시작되고 36.8 K에서 완전한 초전도 저항 특성이 관찰되었다. 한편 자기장하 초전도 임계전류 특성을 측정하기 위하여 측정온도를 각각 4.2 K와 20 K로 유지한 후 시료에 자기장을 가한 후 임계전류를 측정하였다. 측정은 PPMS의 자력계를 이용하여 자기이력(Magnetization VS. Magnetic field)을 측정하였으며 Bean의 critical state 모델을 이용하여 임계전류밀도를 계산하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 0 Tesla에서 1.7 x 10⁵ A/cm² (4.2 K)와 9.5 x 10⁴ A/cm² (20 K)를 각각 얻었으며 자기장을 증가함에 따라 초전도 내부에 침투한 자속의 효과에 의해 임계전류가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 자기장하 초전도 임계전류를 증가시키기 위해서는 열처리 온도의 최적화 실험을 비롯하여 Mg과 B의 혼합분말 사용, 그리고 자속고정 역할을 하는 도핑제 첨가 등에 따른 추가적인 실험이 요구된다.

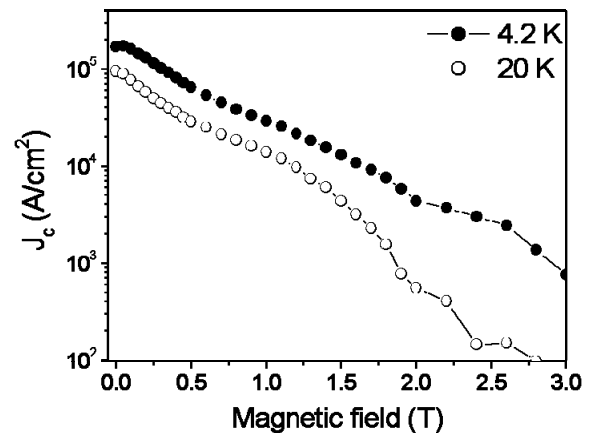


Fig. 3. Typical superconducting critical current density (J_c) of MgB₂ sheet at temperature of 4.2 and 20 K as a function of magnetic field.

Table 2. Typical superconducting properties of MgB₂ sheet using powder rolling process.

T _{c,on} (K)	T _{c,zero} (K)	J _c at 4.2K (A/cm ²)	J _c at 20K (A/cm ²)
38.8	36.8	1.7x10 ⁵	9.5x10 ⁴

IV. Summary

특수합금 등 금속분말을 이용하는 분말압연 공정을 적용하여 MgB_2 판재를 제조하고 공정 변수에 대한 특성을 조사하였다. 압연롤 간격 0.7 mm와 회전속도 0.7 rpm(~120 cm/min) 조건에서 두께 ~1 mm, 폭 ~100 mm, 그리고 길이 수 cm 크기의 MgB_2 판재를 성공적으로 제조하였으며, 측정된 최고 밀도는 2.05 g/cm^3 이고 이론 값 대비 약 78 %로 계산되었다. 분말압연 공정을 통해 최종 선재의 크기(특히 두께 측면에서)에 가깝게 공정을 시작할 수 있고 높은 충전 밀도를 유지할 수 있으므로 초전도 선재의 특성 향상과 더불어 생산 비용, 생산속도 측면에서도 매우 유리한 방법이 될 것이다. 또한 자기장하 MgB_2 초전도 특성 향상을 위해 자속 고정점 역할을 할 다양한 도핑 물질(분말 형태 또는 액체 형태 등)을 첨가하는 공정에 있어서도 본 분말압연 공정을 쉽게 적용될 수 있다.

Acknowledgments

This work was supported by the Global Partnership Program (M60602000012) from the National Research Foundation of Korea through a grant provided by the Korean Ministry of Education, Science & Technology (MEST).

References

- [1] Q. Y. Wang, G. F. Jiao, G. Q. Liu, X. M. Xiong, S. C. Yan, P. X. Zhang, A. Sulpice, E. Mossang, Y. Feng, G. Yan, *Physica C* **470** (2010) 1415.
- [2] M. Tomsic, M. Ringfleisch, J. Yue, K. McFadden, D. Doll, J. Phillips, M. D. Sumption, M. Bhatia, S. Bohnenstiehl, E. W. Collings, *Physica C* **456** (2007) 203.
- [3] T. Nakane, H. Fujii, A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, *Physica C*, **426-431** (2005) 1238.
- [4] R. Zeng, S. Zhou, L. Lu, W. X. Li, S. X. Dou, *Physica C* **470** (2010) S669.
- [5] V. A. Tracey, *Powder Metallurgy* **12** (1969) 598.
- [6] D. H. Ro, M. W. Toaz, V. S. Moxson, *Journal of Metals* (1983) 34.