

MgB₂ 초전도체의 임계특성에 대한 Fe 입자 크기의 영향

정현덕^a · 이동건^b · 류성수^a · 박해웅^c · 김찬중^d · 전병혁^{d,*}

^a한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터, ^b삼동 기술연구소
^c한국기술교육대학교 신소재공학과, ^d한국원자력연구원 중성자동위원소응용연구부

The Influence of Fe Particle Size on the Critical Properties of MgB₂ Superconductor

Hyeondeok Jeong^a, Dong-Gun Lee^b, Sung-Soo Ryu^a, Hai-Woong Park^c, Chan-Joong Kim^d,
and Byung-Hyuk Jun^{d,*}

^aEngineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Republic of Korea

^bSam Dong Co., Ltd., R&D Center, Daejeon 34027, Republic of Korea

^cDepartment of Materials Engineering, Korea University of Technology Education, Chunan,
Chungnam 31253, Republic of Korea

^dNeutron and Radioisotope Application Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
Daejeon 34057, Republic of Korea

(Received October 14, 2019; Revised October 24, 2019; Accepted October 25, 2019)

Abstract This study demonstrates the effect of addition of Fe particles of different sizes on the critical properties of the superconductor MgB₂. Bulk MgB₂ is synthesized by ball milling Mg and B powders with Fe particles at 900°C. When Fe particles with size less than 10 μm are added in MgB₂, they easily react with B and form the FeB phase, resulting in a reduction in the amount of the MgB₂ phase and deterioration of the crystallinity. Accordingly, both the critical temperature and the critical current density are significantly reduced. On the other hand, when larger Fe particles are added, the Fe₂B phase forms instead of FeB due to the lower reactivity of Fe toward B. Accordingly, negligible loss of B occurs, and the critical properties are found to be similar to those of the intact MgB₂.

Keywords: Superconductor, MgB₂, Fe addition, Fe particle size, Critical properties

1. 서 론

금속간 화합물계 초전도체인 MgB₂는 NbTi, Nb₃Sn 등 저온초전도체에 비해 임계온도(T_c)가 39 K으로[1] 비교적 높아 액화 헬륨 없이 전기 냉동기를 이용한 냉각이 가능한 장점이 있다. 또한 전류 이방성이 작으며 전자 쌍의 결맞음 길이(coherence length)가 길고 코팅된 섬유(fiber)의 경우 상부임계자장(H_{c2})는 55 T에 달한다[2, 3]. MgB₂는 일반적으로 보론(B)과 마그네슘(Mg) 분말을 혼합하여 아르곤(Ar) 등의 불활성기체 분위기에서 가열하면 쉽게 합성할 수 있다. 그러나, MgB₂ 초전도체의 활용을 위해서는

선재로 생산하여 코일을 만들어야 하는데, MgB₂는 세라믹 재료와 유사하게 취성이 높아 잘 깨지는 단점이 있다. 따라서, MgB₂ 선재의 생산은 연성이 높은 금속 튜브에 MgB₂ 분말이나 Mg와 B 원료 분말을 혼합하여 장입하고 압출이나 인발 공정 뒤 열처리하는 powder-in-tube(PIT) 공정을 이용한다[4].

PIT 공정에 사용하는 금속 튜브는 우수한 가공성과 기계적 강도를 가져야 하며 열처리 중 Mg나 B와 반응이 적어야 한다. 지금까지 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 니오븀(Nb) 등 다양한 물질이 금속 튜브 재료로 연구되었다[5-10]. 이 중 Fe가 MgB₂와 반응성이 비교적 적고[7, 8],

- 정현덕: 위촉연구원, 이동건: 선임연구원, 박해웅: 교수, 류성수·김찬중·전병혁: 책임연구원

*Corresponding Author: Byung-Hyuk Jun, TEL: +82-42-868-8024, FAX: +82-42-868-8275, E-mail: bhjun@kaeri.re.kr

선재로 가공하기에 적합한 기계적 성질을 가지며[10] 가격이 저렴하여 튜브 재료로 사용하기에 많은 장점이 있다. 그러나, 나노 크기의 Fe를 MgB₂에 첨가하여 MgB₂의 Mg 나 B와 치환시킨 연구에서는 MgB₂의 초전도특성이 크게 감소시킨다고 보고되었다[11, 12]. 따라서 Fe를 튜브 재료로 하는 MgB₂ 선재의 생산에 있어 Fe의 형태나 크기에 따른 MgB₂와의 반응성과 이에 따른 특성 변화에 대한 연구가 선행될 필요가 있다.

본 연구에서는 서로 다른 크기의 Fe 입자를 Mg와 B 원료와 함께 혼합하여 MgB₂를 합성하였다. 합성된 MgB₂의 미세구조 및 Fe 분포를 관찰하고 상 분석을 실시하여 Fe와 MgB₂의 반응성을 확인하였다. 또한 T_c 와 자장이 인가된 상태에서의 임계전류밀도(J_c)를 측정하여 Fe 입자 크기에 따른 초전도 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 Fe 입자는 총 4가지로, <10 μm (99.5%, Alfa Aesar, USA), 325 mesh(Aperture 44 μm , 98%, Alfa Aesar, USA), 200 mesh(Aperture 74 μm , 99%, Alfa Aesar, USA), 100 mesh(Aperture 149 μm , 99.9%, Alfa Aesar, USA) 크기의 분말이 사용되었다. MgB₂의 합성을 위해서는 4~10 μm 입도분포를 가지는 구형의 Mg 분말(99%, Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. Ltd., China)과 1 μm 이하의 반결정질 B 분말(95~97%, Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. Ltd., China)이 사용되었다. B 분말은 반응성을 높이고, 초전도 특성을 향상시키기 위해 밀링 용기에 직경이 2 mm인 ZrO₂ 볼 200 g, 톨루엔(C₇H₈, 99.5%) 200 ml, B 분말 10 g을 넣은 후 planetary 밀링 장치(FRITSCH, Germany)를 이용하여 200 rpm의 회전 속도로 30 분간 밀링 하였다. 밀링 후에는 먼저 볼을 걸러내고 분말로부터 톨루엔 용매를 제거하기 위해 진공 오븐에 넣고 100°C에서 24시간 동안 건조시켰다. Fig. 1은 Fe와 Mg 원료 분말과 밀링된 B분말의 크기와 형상을 SEM을 이용해 관찰한 결과이다.

Fe를 첨가한 MgB₂ 합성 실험은 Fig. 2의 공정도에 따라 진행하였다. 먼저 Mg 분말과 B 분말을 1:2의 몰 비로 측정하고 Fe 분말이 전체 혼합분말의 10 wt%가 되도록 첨가하여 막자와 막자사발을 이용하여 손으로 30분 동안 혼합하였다. 혼합된 분말은 직경 10 mm의 원형 몰드를 이용하여 유압식 프레스로 3.5 ton의 하중을 가하여 성형하였다. 열처리 공정 중 원료의 산화를 막기 위해 성형체를 티타늄(Ti) 튜브에 장입하여 Ar 가스 분위기에서 900°C로 30분 동안 열처리하였다. 또한 Fe의 첨가 효과를 확인하기 위해 Fe가 첨가되지 않은 MgB₂ 시편을 같은 방법으로 준비

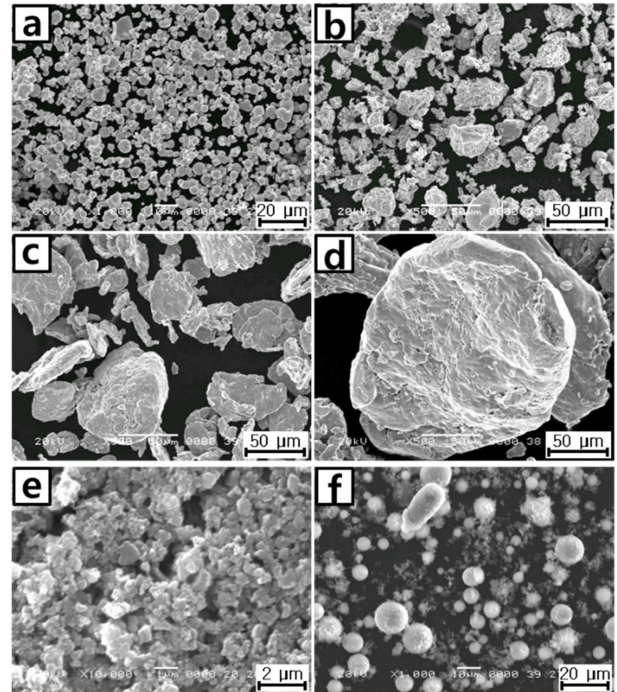


Fig. 1. SEM image of Fe powders with different sizes of (a) <10 μm , (b) mesh No. 325, (c) mesh No. 200, and (d) mesh No. 100; SEM image of (e) B and (f) Mg powder.

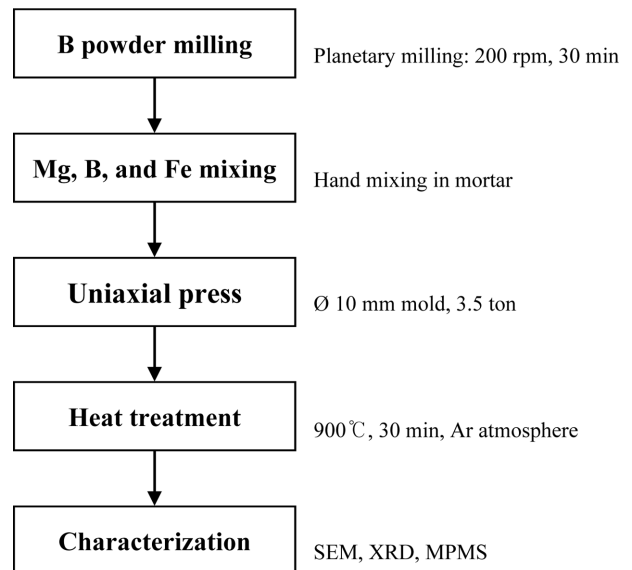


Fig. 2. Experimental procedure of the Fe added MgB₂ synthesis.

하였다.

열처리한 시편의 상 분석을 위해 시편을 분말 형태로 분쇄하여 X-선 회절분석(X-Ray Diffractometer, XRD)을 실시하였다. MgB₂의 미세조직과 Fe 분포를 확인하기 위하여 시편을 폴리머 레진에 함침하고 연마한 뒤 단면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)으로 관찰하였다. T_c 와 J_c 는 각 시편을 가로, 세로, 높이 모두 약

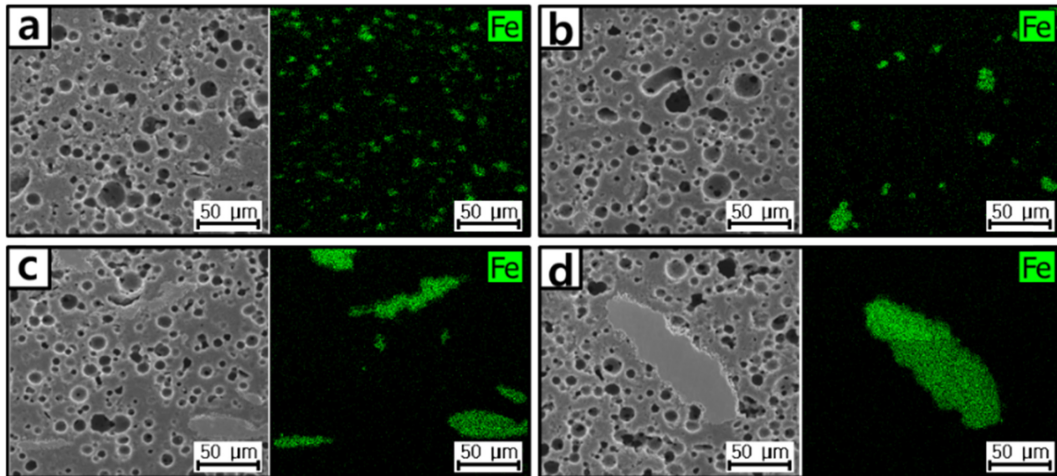


Fig. 3. Microstructure and Fe distribution of MgB_2 bulks synthesized with different Fe particle sizes: (a) $< 10 \mu\text{m}$, (b) 325 mesh, (c) 200 mesh, and (d) 100 mesh.

3 mm로 가공하여 Magnetic Property Measurement System (MPMS)을 이용하여 측정하였다. 온도-자화율 곡선으로부터 각 시편의 T_c 값을 얻었고, Bean model[5]을 이용하여 5 K와 20 K의 온도에서의 M-H 곡선으로부터 자장에 대한 J_c 값을 계산하였다.

3. 결 과

Fig. 3은 Fe를 첨가하여 900°C 에서 30분간 열처리한 MgB_2 의 단면 미세구조 사진과 EDX를 이용하여 Fe의 분포를 관찰한 결과이다. 모든 시편에서 MgB_2 에 구형의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었는데, 이는 열처리 과정에서 Mg가 용융되거나 확산하여 B 쪽으로 이동하며 MgB_2 가 합성되고, Mg가 존재하던 위치가 기공으로 남기 때문으로 알려져 있다[13]. 열처리 후 $< 10 \mu\text{m}$ 의 Fe가 첨가된 MgB_2 (이하 S1 시편)와 mesh No. 325의 Fe가 첨가된 시편(이하 S2 시편)은 Fe가 첨가되지 않은 MgB_2 의 조직 사진과 큰 차이를 보이지 않았다[13, 14]. 반면, mesh No. 200의 Fe가 첨가된 시편(이하 S3 시편)과 mesh No. 100의 Fe가 첨가된 시편(이하 S4 시편)에서는 첨가한 Fe에 의해 형성된 것으로 추정되는 조대한 입자가 관찰되었다. EDX를 통해 Fe의 분포를 관찰한 결과 S3, S4 시편의 조대한 입자의 모양과 크기가 Fe 분포와 일치하였으며, S1, S2 시편에서도 Fe를 포함한 다수의 입자들을 관찰할 수 있었다. Fe가 포함된 입자의 크기는 첨가한 Fe 입자 크기에 비례하였다.

Fig. 4는 서로 다른 크기의 Fe를 첨가하여 합성한 MgB_2 의 XRD 분석 결과이다. 모든 시편의 결과에서 Mg와 B의 합성에 의해 MgB_2 상이 형성되었고, 원료에 포함된 불순물과 실험 과정 중 분말에 흡착된 산소 등에 의해 형성된

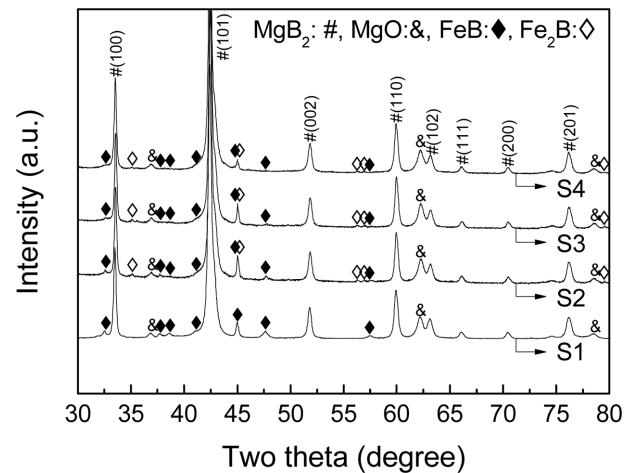


Fig. 4. XRD result of the MgB_2 bulks synthesized with different Fe particle sizes.

MgO 상이 확인되었다. S1 시편에는 첨가한 Fe가 B와 반응하여 FeB 상이 형성된 것을 확인할 수 있다. S2, S3, S4 시편의 XRD 결과에서는 FeB 상 이외에 Fe_2B 상이 추가로 관찰되었다. 반응을 하지 않고 남아있는 Fe 상은 나타나지 않았는데, 이를 통해 Fig. 3의 EDX 결과에서 Fe를 나타내는 영역은 FeB와 Fe_2B 가 혼재된 입자임을 알 수 있다. 본 실험의 열처리 온도인 900°C 에서 Fe와 B 두 물질의 반응은 Fe의 표면경화를 위한 봉화(Boriding) 공정과 유사하게 볼 수 있다. Fe를 봉화시키면 확산된 B의 농도가 높은 Fe 표면에는 FeB 상이 형성되고, 확산거리가 길어지며 B의 농도가 낮아진 표면 아래에는 Fe_2B 상이 형성된다[15, 16]. S1 시편의 경우 Fe 입자가 작아 열처리 중 B가 입자 중심까지 고르게 확산되어 모두 FeB 상을 형성하지만, S2, S3, S4 시편의 경우 Fe 입자 중심까지 B가 확산되기에는 열처리 시간이 충분하지 못하여 Fe 표면에는

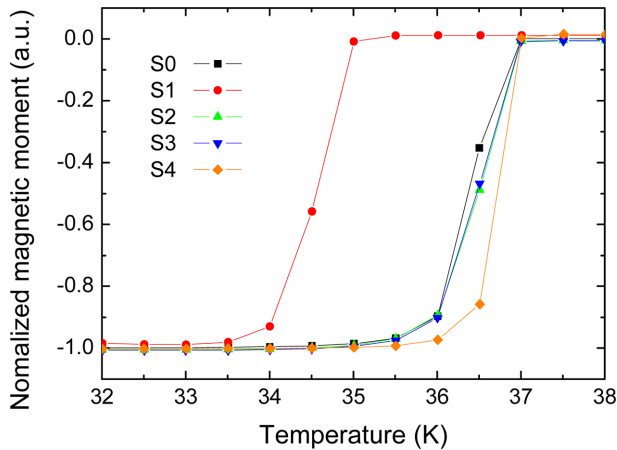


Fig. 5. Temperature dependence of normalized magnetic moment for the MgB₂ bulks synthesized with different Fe particle sizes.

FeB가 형성되고 내부에는 Fe₂B 상이 형성된 것으로 추정된다. Fe 입자 크기가 증가할수록 표면적이 감소하여 FeB 상의 피크 강도가 감소하는 결과를 확인할 수 있다.

Fig. 5는 각 시편의 온도에 따른 magnetic moment를 측정한 결과로, T_c 값을 나타낸다. 초전도 특성의 비교를 위해 Fe를 첨가하지 않고 합성한 MgB₂(S0 시편) 결과를 함께 나타내었다. S1 시편의 경우 T_c 가 35 K으로 S0 시편에 비해 크게 감소한 반면 S2, S3, S4 시편의 경우 T_c 가 S0 시편과 유사한 37 K으로 나타났다. Fig. 4의 XRD 결과에서 Fe 입자 크기가 증가할수록 형성되는 FeB 상의 양은 줄고, Fe₂B 상이 형성되는 결과를 보였는데, 이는 S1 시편에서 Fe와의 반응에 의한 B의 손실이 S2, S3, S4 시편에 비해 더 많음을 보여준다. B가 Fe와 반응하면 Mg는 MgB₂로 합성되지 못하고 잔류하여 MgO로 산화된다. 따라서 S1 시편에서 FeB, MgO와 같은 불순물이 다른 시편에 비해 많이 형성되는 것을 추정할 수 있다. 불순물들은 MgB₂의 결정성을 저하시키고 합성 후 결정 사이에 결함으로 남아 T_c 를 낮추게 된다[17]. 또한, S1 시편에 첨가한 Fe에는 수십~수백 나노 크기의 Fe 입자들도 포함되어 있는데, 이러한 입자들은 MgB₂의 Mg와 치환되어 이차상을 생성하고 결정성을 저하시켜 T_c 를 낮춘다고 보고되었다[11, 12]. S2, S3, S4 시편의 경우 S1에 비해 손실되는 B의 양이 상대적으로 적어, T_c 의 감소를 야기할 정도의 결정구조 변화가 일어나지 않은 것으로 보인다.

Fig. 6은 서로 다른 크기의 Fe 입자를 첨가하여 합성한 MgB₂의 자장 변화에 따른 J_c 결과이다. Fe가 첨가된 시편들의 J_c 는 모두 철이 첨가되지 않은 S0 시편의 J_c 보다 낮은 값을 나타내었다. Fe 첨가에 따라 비초전도 상인 FeB와 Fe₂B가 형성되고, B 손실에 의해 합성되는 MgB₂ 상이 감소하였기 때문으로 볼 수 있다. 같은 양의 Fe를 첨가하

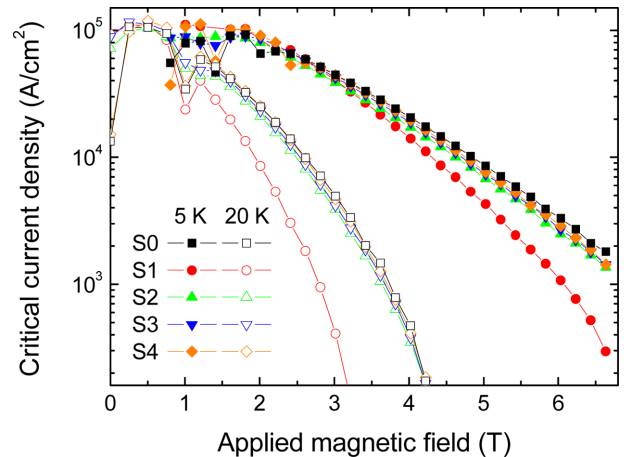


Fig. 6. Magnetic field dependence of J_c at 5 and 20 K for the MgB₂ bulks synthesized with different Fe particle sizes.

였음에 불구하고, 5 K, 5 T에서 S1, S2, S3, S4 시편의 J_c 는 각각 4.27×10^3 , 6.77×10^3 , 7.32×10^3 , 7.63×10^3 A/cm²으로, 첨가한 Fe 입자 크기가 작을수록 더 낮은 값을 나타내었다. 이는 Fig. 4의 XRD 결과에서 나타난 것과 같이 Fe 입자 크기가 작을수록 더 많은 B가 Fe와 반응하여 손실되기 때문으로 판단된다. 또한 MgB₂에 Fe가 첨가된 경우에는 C가 첨가되어 자기플럭스를 고정시켜 J_c 를 향상시키는 것과 달리[18], 강자성 특성에 의해 pair breaking이 발생하여 J_c 를 감소시킨다고 보고되었다[11]. S1 시편의 경우 S2, S3, S4 시편보다 현저히 낮은 J_c 값을 보였는데, Fe의 분포가 MgB₂ 전체에 고르게 분포되어 pair breaking 효과가 다른 시편에 비해 크기 때문으로 보인다.

4. 결 론

본 실험에서는 MgB₂의 초전도특성에 미치는 Fe의 입자 크기의 영향을 조사하였다. 그 결과 <10 μm 크기의 Fe 분말을 MgB₂에 첨가하면 Fe가 첨가되지 않은 MgB₂에 비해 T_c 와 J_c 를 크게 감소시켰다. 첨가한 Fe 분말은 B와 반응하여 FeB를 형성하였고, B이 손실되어 Mg가 MgB₂로 합성되지 못하고 MgO로 산화되었다. FeB, MgO와 같은 불순물의 증가는 결정성을 저하시키고 합성되는 MgB₂ 양을 감소시켜 임계특성을 저하시킨 것으로 보인다. 반면 약 40 μm 이상의 Fe를 첨가한 경우 Fe를 첨가하지 않은 시편과 비교하여 T_c 는 같고 J_c 는 낮았다. Fe 입자 크기가 증가한 경우 형성된 FeB 상이 줄고, Fe₂B 상을 형성하여 B의 손실이 줄었기 때문에 특성 저하가 적은 것으로 판단된다. 일반적인 경우, Fe가 MgB₂와 반응성이 크지 않아 PIT 방법에 의한 선재 생산에 적합한 튜브 물질로 알려져 있다. 그러나 본 연구의 결과를 통해 선재의 두께가 감소하거나 선재 내부에 코어로 Fe를 사용할 경우, 표면적 증가에 의

한 Fe-B 반응이 활성화되어 특성이 저하될 가능성이 있으므로 Fe의 표면처리나 합금법 등을 통해 반응성을 줄이는 연구가 선행되어야 할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013M2A8A1035822)을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature*, **410** (2001) 63.
- [2] C. Buzea and T. Yamashita: *Supercond. Sci. Technol.*, **14** (2001) 115.
- [3] V. Ferrando, P. Orgiani, A.V. Pogrebnyakov, J. Chen, Q. Li, J. M. Redwing, X. X. Xi, J. E. Giencke, C.-B. Eom, Q.-R. Feng, J. B. Betts and C. H. Mielke: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 252509.
- [4] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi and I. McDougall: *Supercond. Sci. Technol.*, **14** (2001) 193.
- [5] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii and K. Togano: *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 2435.
- [6] E. Martínez, L. A. Angurel and R. Navarro: *Supercond. Sci. Technol.*, **15** (2002) 1043.
- [7] B. Q. Fu, Y. Feng, G. Yan, C. F. Liu, L. Zhou, L. Z. Cao, K. Q. Ruan and X. G. Li: *Physica C*, **392-396** (2003) 1035.
- [8] T. Holúbek, P. Kováč and T. Melišek: *Supercond. Sci. Technol.*, **18** (2005) 1218.
- [9] S. I. Schlachter, A. Frank, B. Ringsdorf, H. Orschulko, B. Obst, B. Liu and W. Goldacker: *Physica C*, **445-448** (2006) 777.
- [10] F. Karaboğa, A. T. Ulgen, H. Yetiş, M. Akdoğan, M. Pakdil and I. Belenli: *Mater. Sci. Eng., A*, **721** (2018) 89.
- [11] S. X. Dou, S. Soltanian, Y. Zhao, E. Getin, Z. Chen, O. Shcherbakova and J. Horvat: *Supercond. Sci. Technol.*, **18** (2005) 710.
- [12] C. H. Cheng, Y. Yang, C. Ke and H. T. Lin: *Physica C*, **470** (2010) 1092.
- [13] C. J. Kim, J. H. Yi, B. H. Jun, B. Y. You, S. D. Park and K. N. Choo: *Physica C*, **502** (2014) 4.
- [14] J. H. Yi, K. T. Kim, B. H. Jun, J. M. Sohn, B. G. Kim, J. Joo and C. J. Kim: *Physica C*, **469** (2009) 1192.
- [15] M. Keddad, M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek and L. Małdziński: *Appl. Surf. Sci.*, **298** (2014) 155.
- [16] V. I. Dybkov: *Powder Metall. Met. Ceram.*, **54** (2016) 652.
- [17] D. K. Singh, B. Tiwari, R. Jha, H. Kishan and V. P. S. Awana: *Physica C*, **505** (2014) 104.
- [18] B. H. Jun, J. H. Kim, C. J. Kim and K. N. Choo: *J. Alloys Compd.*, **650** (2015) 794.