

밀링된 B 분말과 저온 고상 반응을 이용한 MgB₂ 선재 제조

전 병혁, 김 찬 중
한국원자력연구원 중성자과학연구부

1. 서 론

MgB₂ 초전도체는 Nb-Ti 또는 Nb₃Sn 등의 저온 초전도체와 비교해 보았을 때 39 K의 높은 임계 온도를 갖고 있으며 고온 초전도체와 비교시 coherence length가 길어서 전력 및 의료 기기 산업으로의 응용이 기대되는 재료이다. MgB₂는 two gap 초전도체이며 산화물 고온 초전도체와는 달리 강한 이방성을 보이지 않는다는 장점이 있다. MgB₂의 초기 원료 분말인 Mg과 B 분말의 가격은 저온 초전도체에 비하여 낮아 실제 응용을 위한 또 다른 이점이 있다. 또한 MgB₂ 초전도체는 액체 헬륨이 아닌 경제적 이점이 있는 냉동기를 사용하여 20-25 K에서 작동하는 magnetic resonance imaging (MRI) 마그네트 제작에 사용될 수 있다.

고 자기장 하에서 MgB₂ 초전도 임계 전류 특성을 향상시키고자 SiC, 탄소 (C) 화합물, 탄화수소 (hydrocarbon) 그리고 탄수화물 (carbohydrate)와 같은 여러 종류의 형태의 탄소 도핑 연구가 많이 시도되어져 왔다 [1-6]. 그런데 탄소 도핑 없이 고전류 특성을 갖는 순수 MgB₂ 선재의 제조 또한 중요하다. 산화물 고온 초전도체와는 달리 MgB₂ 초전도체의 중요한 특성중의 하나는 결정립계 (grain boundary) 간에 weak links가 없다는 것이다. 특히, 작은 결정립 (grain)을 갖는 MgB₂ 초전도는 높은 결정립계 밀도의 플럭스 피닝 센터를 갖게 되어 임계 특성이 향상된다고 알려져 있다 [7].

Mg의 녹는점 (650°C) 이하의 저온 고상 반응은 작은 결정립과 낮은 결정성을 갖는 MgB₂ 상을 형성하여 초전도 임계특성을 향상시킨다고 알려져 있다 [8]. 그런데 저온에서 Mg과 B 간의 반응을 완전히 일으키기 위하여 시간이 많이 걸린다는 단점이 있다. 한

편 기계적 밀링은 초기 원료 물질을 정련 (refine)하여 반응성 향상 및 작은 결정립으로 초전도 특성을 향상시킨다고 알려져 있다. 일본 연구 그룹은 Mg+B 분말의 동시 밀링을 이용한 저온 열처리 공정의 가능성을 제시하였다 [9]. 그러나 여기서는 MgB₂ 상형성에 대한 보고를 하였으며 임계전류특성에 대한 언급은 없었다. Mg과 B을 동시에 밀링시키는 경우 Mg의 강한 산화력으로 인하여 MgB₂ 초전도 특성이 저하될 우려가 있다. 최근 Mg 없이 B 분말만의 밀링이 MgB₂의 임계전류밀도 (J_c)를 향상시키는데 효과적인 것으로 보고되고 있다 [10,11].

본 리뷰에서는 B 분말의 밀링 공정과 저온 열처리 공정을 결합하여 작은 B 분말 입자와 느린 결정립 성장에 의한 MgB₂ 결정립 크기 감소로부터 임계전류특성의 향상을 소개하고자 한다 [12]. 밀링 여부 및 저온 열처리 조건에 따른 *in situ* PIT (powder in tube) MgB₂/Fe 선재의 결정성, 결정립 크기, 미세구조 및 임계특성등을 800°C의 고온 열처리와 비교, 분석하였다 [13].

2. MgB₂ 선재 제조 및 저온 열처리

중국 Tangshan Weihao Magnesium 사의 Mg 분말 (99 %, 4 - 10 μ m) 및 저순도의 준 결정상 B 분말 (95-97 %, 1 μ m 이하)을 원료로 사용하였다. B 분말의 습식 밀링시, B₂O₃ 생성 방지를 위하여 산소가 없는 톨루엔 (C₇H₈) 미디어를 사용하였다. Mg 분말의 경우 산소가 없는 습식 분위기라도 밀링후 공기와 접촉하게 되면 높은 활성화(activity) 때문에 쉽게 산화되어 MgO 상이 형성될 수 있다. 이때 생성된 MgO 상 분율이 증가하면, MgB₂ 초전도 상 분율이 작아지고, 이에 따라 초전도 특성이 저하될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 B 분말만의 습식 밀링을 행하였다. 밀링은 planetary

ball milling (Pulverisette 5, Fritsch) 기를 사용하였다. As-received B 분말을 톨루엔에 넣어 200 rpm의 planetary disc 속도로 2시간 동안 직경이 2 mm인 지르코니아 볼을 이용하여 습식 밀링하였다. 이후 100°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. Mg과 B (un-milled & milled)은 1:2의 조성비에 맞추어 칭량 후, 자동혼합기를 사용해서 1시간 동안 혼합하였다. 혼합된 Mg+B 분말은 8 mm의 외경, 6 mm의 내경을 갖는 Fe tube에 충전시킨 후, PIT 공정으로 1.58 mm까지 인발하였다. B 분말의 밀링 여부에 따라 인발된 MgB₂/Fe 선재를 적당 길이로 절단 후 산화 방지를 위해 Ti 튜브 내에 봉하여 고순도 Ar 가스 분위기에서 열처리를 행하였다. 5 °C/min의 속도로 승온하여 500°C 에서 40, 80시간, 550°C에서 10, 20, 40, 80시간, 600°C에서 10, 20, 40시간 동안 각각 저온 열처리 하였으며, 일반 고온 열처리와 비교하기 위한 샘플에 대해서는 800°C, 30분에서 열처리 하였다.

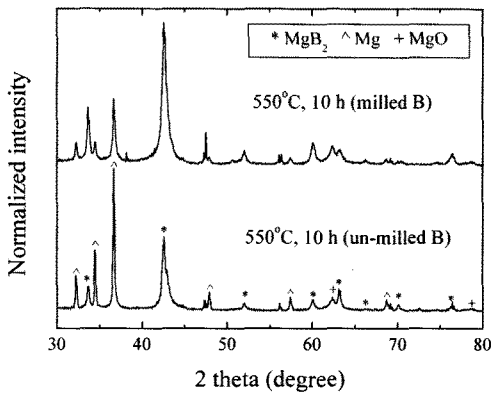
상 분석으로는 XRD를 사용하여 MgB₂ 상 생성 분율 및 피크의 반가폭 (full width at half maximum, FWHM)을 측정하였다. 열처리 조건에 따른 MgB₂ 표면 형상을 관찰하기 위하여 FE-SEM을 이용하였다. MgB₂ 초전도 선재의 J_c 는 magnetic property measurement system (MPMS, 7 T, Quantum Design)을 사용하여 측정되었다. 이때 J_c 는 선재의 길이 방향에 평행한 자기장을 가하여 5 K 및 20 K에서 측정되었다. Bean critical model을 사용하여 자기 루프의 폭 (ΔM) 으로부터 J_c 를 계산하였다. 통전임계온도, 상부임계자기장 (upper critical field, H_{c2}) 및 비가역자기장 (irreversibility field, H_{irr})은 5 - 300 K의 범위에서 4 단자법에 의한 physical property measurement system (PPMS, 9 T, Quantum Design)을 사용하여 자기저항 (magneto-resistivity) 곡선을 통해 측정되었다. 통전임계온도는 0 T에서 저항 천이의 중간 지점으로 정의되었다. 상부임계 자기장 및 비가역자기장 값은 다양한 자기장에서의 저항 (R) 대 온도 (T)의 곡선으로부터 정상 상태 저항값의 90% 및 10% 값으로 각각 정의되었다.

3. 상 생성 및 결정성

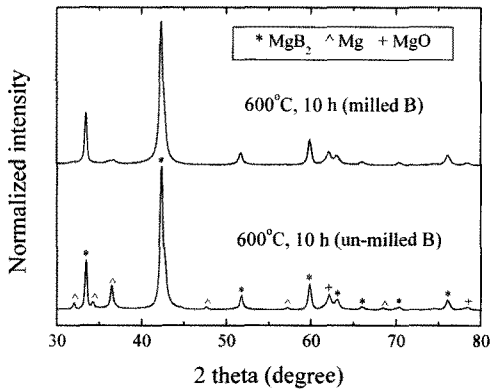
그림 1은 un-milled B 분말과 2시간 밀링된 B 분말을 이용하여 제조된 MgB₂ 초전도 선재의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로, 그림 1(a)는 550°C, 10시간, 1(b)는 600°C, 10시간 1(c)는 800°C, 30분 열처리된 시편에 대한 회절 패턴을 보여주고 있다. Mg의 녹는점 미만의 온도에서 열처리 하였을 경우, 미반응된 Mg 피크가 검출된 반면, 800°C Mg의 녹는점 이상의 온도에서 열처리 하였을 경우, 미반응된 Mg 피크는 검출되지 않았다. 이는 고상 (B)-액상 (Mg) 공정에 비해 저온에서 MgB₂의 상형성 고상 확산 반응의 동력학이 상당히 느리기 때문이다. 한편, 그림 1에 도시된 un-milled & milled B 분말을 사용한 MgB₂의 X-선 회절 패턴 모두에서 작은 양의 MgO 상이 주요 불순물 상으로서 유사한 수준으로 존재하였다. 밀링된 B 분말을 사용한 경우가 밀링되지 않은 B 분말을 사용한 경우와 비교시 상대적으로 미반응된 Mg가 적게 잔존하고 있었다. 즉, MgB₂ 상형성의 동력학은 밀링된 B 분말을 사용한 샘플이 밀링되지 않은 B 분말을 사용한 샘플들보다 큼을 알 수 있다. 밀링된 B 분말을 사용하여 600°C에서 10시간 동안 열처리된 샘플이 800°C 샘플과 비슷하게 미반응된 Mg를 적게 함유하고 향상된 MgB₂ 상을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 800°C에서의 고상-액상 반응의 경우, 피크 형상 및 MgB₂ 상의 양은 B 분말의 밀링 여부와 관계없이 상 생성이 잘 이루어졌다.

표 1에 기재된 바와 같이, 동일 열처리 조건 하에서, B 분말의 밀링이 수행된 경우가 밀링이 수행되지 않은 경우보다 MgB₂ 피크들의 반가폭 값이 더 큼을 알 수 있었다. 반가폭 값의 증가는 밀링에 의한 MgB₂ 결정립 크기의 감소 및 결정성의 저하에 기인한다. 반가폭 값들을 이용하여 Williamson-Hall 분석을 행하였고 표 1에 기재된 결정립 크기를 계산, 예측하였다. 동일 온도 조건에서, 밀링된 B 분말을 이용한 MgB₂의 계산된 결정립 크기가 더 작았다. 즉, 결정립계 밀도는 증가함을 알 수 있었다. 아울러, B 분말을 밀링하지 않은 경우에서, 열처리 온도가 상승함에 따라 계산된 결정립 크기는 증가하였

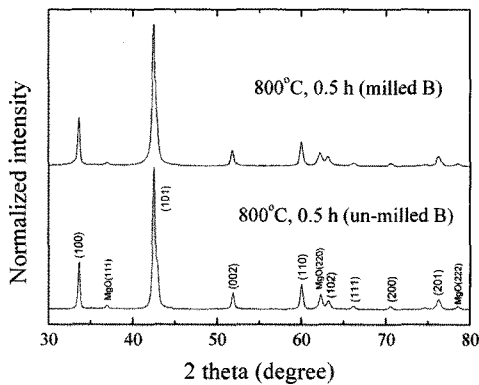
다. 이와 마찬가지로 B 분말을 밀링한 경우에서도, 열처리 온도가 상승함에 따라 계산된 결정립 크기는 증가하였다.



(a)



(b)



(c)

그림 1. B 분말의 밀링여부 및 열처리 조건에 따른 MgB₂의 XRD 패턴; (a) 550°C, 10 h (b) 600°C, 10 h (c) 800°C, 0.5 h [12,13].

표 1. B 분말의 밀링여부 및 여러 열처리 조건에서 제조된 MgB₂ 선재에 대한 측정 및 계산 데이터 [13].

열처리 조건		(100) 반가폭 (deg.)	(002) 반가폭 (deg.)	계산된 결정립 크기 (nm)	임계 온도 (K)	ρ_{300K} ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_{40K} ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	잔류 비저항비 (RRR)
550°C, 40 h	un-milled B	0.343	0.36	73	36.4	110	60.4	1.82
	milled B	0.424	0.48	47	36.1	151	97.6	1.55
600°C, 10 h	un-milled B	0.36	0.382	102	36.4	100	56.2	1.78
	milled B	0.41	0.523	53	35.9	142	91.2	1.56
800°C, 0.5 h	un-milled B	0.327	0.302	143	36.7	91.5	48.2	1.9
	milled B	0.38	0.342	70	36.5	96.8	55	1.76

그림 2는 각 열처리 조건 및 B 분말의 밀링 여부에 따른 MgB₂ 초전도 상 분율을 나타낸 것이다. 500°C에서 열처리된 경우 un-milled & milled B 분말을 사용한 샘플들 모두에서 형성된 MgB₂ 상 분율은 80 시간 동안 열처리되었음에도 불구하고 작았다. 550°C에서는 밀링 여부와 상관없이 열처리 시간이 증가함에 따라 MgB₂ 상 분율은 증가하였다. 또한, 600°C에서도 비슷한 경향을 보였으나 밀링된 B 분말을 이용하여 600°C, 10-40시간 열처리된 MgB₂ 상 분율은 약 90%의 높고 비슷한 값을 나타냈다. 이는 고상-액상간 고온 반응인 800°C에서 30분 동안 열처리된 샘플과 유사한 수준임을 알 수 있다. 또한, 동일 열처리 온도 및 시간 하에서, 밀링된 B 분말을 사용한 경우가 밀링되지 않은 B 분말을 사용한 경우보다 MgB₂ 초전도 상 생성률이 큼을 알 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 밀링 후 B 분말의 반응성이 향상되었기 때문이라 판단된다.

그림 3은 B 분말의 밀링 여부 및 여러 온도에서 열처리된 MgB₂의 미세조직이다. 전형적인 다공성의 조직을 보여주고 있고 결정립간 연결성(connectivity)이 상당히 좋을 수 있다. FE-SEM 이미지로부터 실제 결정립 크기를 측정할 수는 없지만 그 경향은 표 1에서 계산된 결과 값과 비슷함을

알 수 있다. 특히 각 열처리 온도에서 밀링 공정으로 인하여 결정립 크기는 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

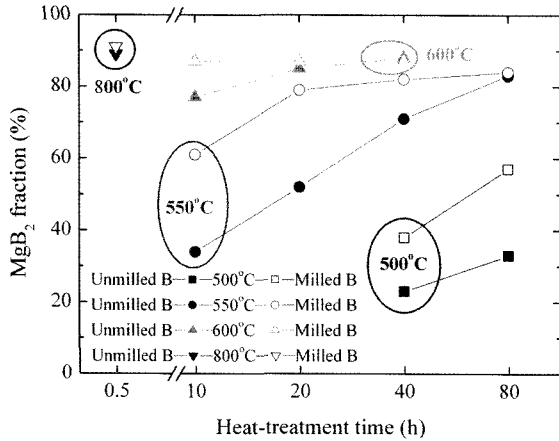


그림 2. B 분말 밀링 여부 및 여러 열처리 조건에 따른 MgB₂ 초전도 상 분율 [12].

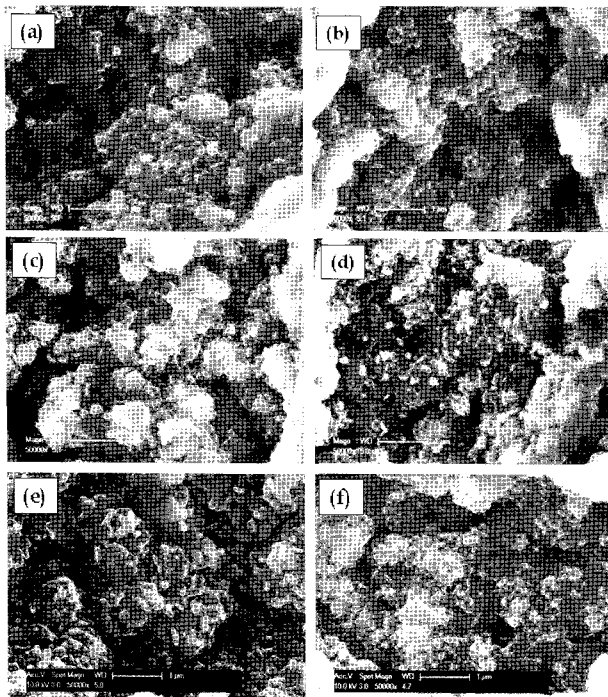


그림 3. B 분말 타입과 열처리 조건에 따른 MgB₂의 FE-SEM 형상; (a) 550°C, 40 h using un-milled B (b) 550°C, 40 h using milled B (c) 600°C, 10 h using un-milled B (d) 600°C, 10 h using milled B (e) 800°C, 0.5 h using un-milled B (f) 800°C, 0.5 h using milled B [13].

4. 임계온도 및 임계전류특성

그림 4는 저온 및 고온 열처리된 밀링 여부에 따른 초전도 선재의 self-field 하에서 온도-저항 천이를 나타낸 것이다. 그림 4 및 표 1을 참조하면, 800°C 고온 열처리된 시편은 결정성이 향상되기 때문에, 높은 임계온도를 나타낸 반면, 저온 열처리된 시편은 상대적으로 낮은 임계온도 천이를 나타냈다. 이때, 밀링된 샘플의 임계온도 값들은 밀링되지 않은 샘플의 임계온도 값보다 낮았다. 반면 동일 열처리 조건 하에서, 밀링된 샘플의 비저항 (ρ) 값이 밀링하지 않은 샘플의 비저항 값보다 높았다. 이는 밀링 과정에 의해 결정성이 악화되었을 뿐만 아니라 결정립계 밀도가 증가하였기 때문이라 할 수 있으며 임계온도가 상대적으로 낮은 이유이다.

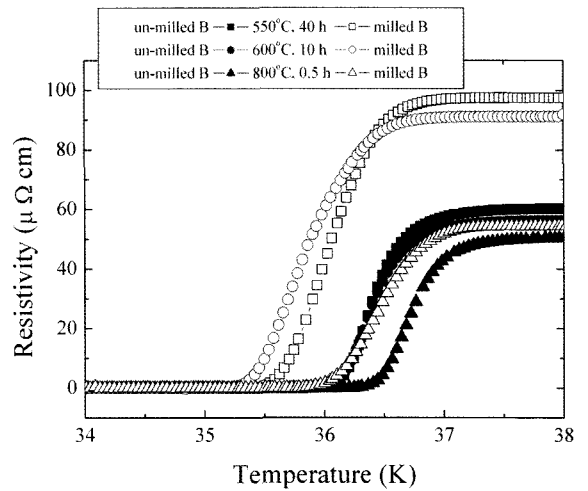


그림 4. B 분말 밀링 여부와 여러 열처리 조건에서 제조된 MgB₂ 선재의 저항-온도 변화 [13].

그림 5는 저온 및 고온 열처리된 밀링 여부에 따른 MgB₂ 초전도 선재의 H_{c2} 및 H_{irr}을 나타낸 것이다. 동일 열처리 조건 하에서, H_{c2} 및 H_{irr} 모두 밀링된 B 분말을 사용한 경우가 밀링되지 않은 B 분말을 사용한 경우보다 높았다. 이는 표 1에 기재된 잔류 비저항 비 (residual resistivity ratio: RRR)의 감소가 나타내듯이, 밀링 과정에 의하여 결정성 저하 및 결함들이 생성되며 작은 결정립 크기와 격자 무질서의 증가로 인한 결정립계 산란 (grain boundary scattering)의 증가로 설명할 수 있다. 또한

저온 고상 반응 또한 느린 결정립 성장으로 인하여 임계특성을 향상시킬 수 있다. 그림에서와 같이 밀링된 샘플의 600°C, 10시간 저온 열처리시 가장 좋은 임계 물성을 보여주었다.

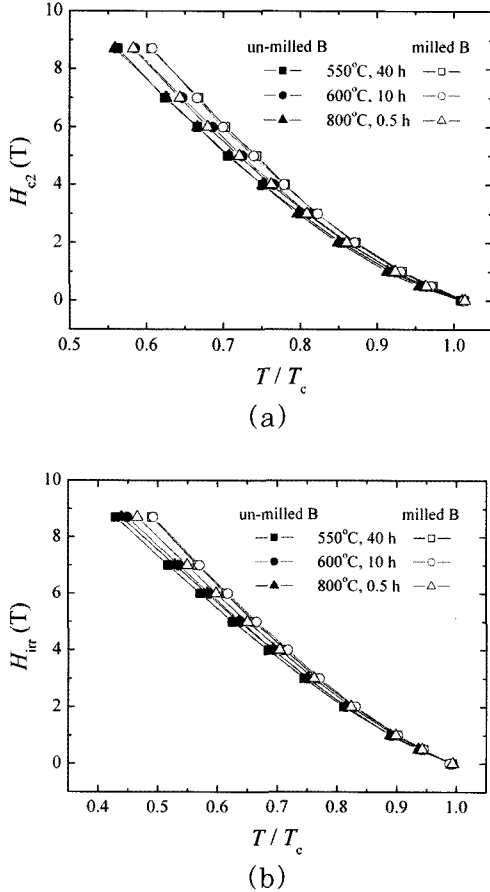


그림 5. B 분말의 밀링 여부 및 여러 열처리 조건에서 제조된 MgB₂ 신재에 대한 (a) H_{c2} 및 (b) H_{irr} 의 온도 의존성 [13].

그림 6은 B 분말의 밀링 여부 및 열처리 조건에 따른 MgB₂ 초전도 신재의 J_c 를 나타낸 것으로서, 그림 6(a)는 밀링되지 않은 B 분말을 사용하여 저온 열처리된 샘플의 J_c 를, 그림 6(b)는 밀링된 B 분말을 사용하여 저온 열처리된 샘플의 J_c 를 나타낸다. 밀링되지 않은 B 분말을 사용한 신재들의 경우, MgB₂ 초전도 분율이 열처리 온도 및 시간 증가에 따라 증가하였으며, 그 결과 5 K 및 20 K에서 J_c 가 증가하였다. 그림 6(a)와 6(b)를 비교해 볼 때, 동일 열처리 조건에서, 자기장의 전 영역에 걸쳐 밀링된 B 분말을 사용한 신재들의 J_c 값이 밀링되

지 않은 B 분말을 사용한 신재들의 J_c 값보다 높았다. 이는 초전도 상 분율 증가 및 결정립 크기 감소에 따른 결정립계 피닝 증가에 기인한다. 또한, 열처리 온도 및 시간 증가에 따른 밀링된 샘플의 J_c 경향은 밀링하지 않은 샘플들의 경우와 유사하였으나 밀링된 B 분말을 사용하여 600°C에서 10시간 동안 열처리된 샘플이 가장 높은 J_c 값을 가졌다. 600°C, 10-40시간 열처리된 MgB₂

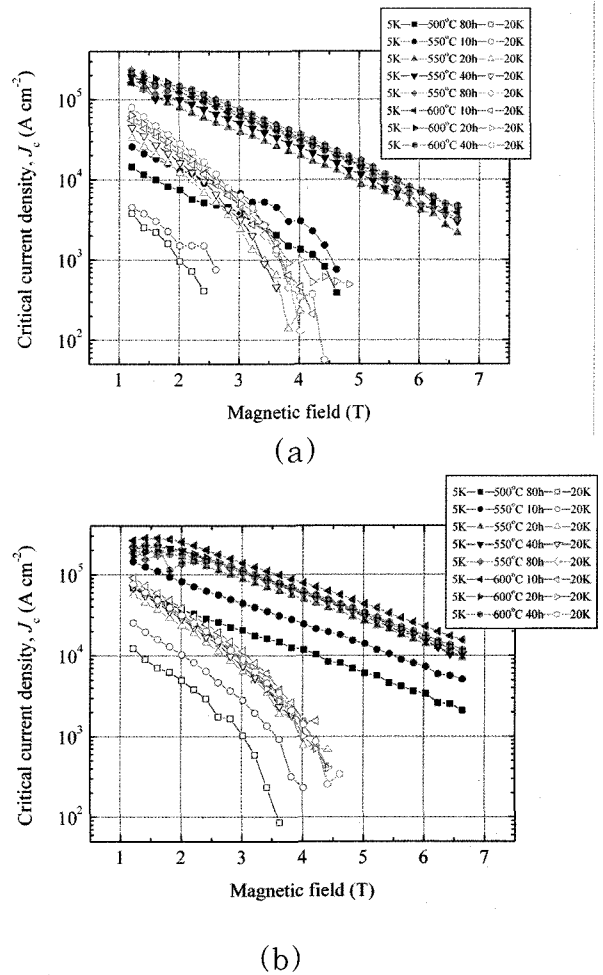


그림 6. 여러 저온 열처리 조건에서 제조된 MgB₂/Fe 신재에 대한 5 K와 20 K에서 J_c 의 자기장 의존성: (a) un-milled B 분말 사용 (b) milled B 분말 사용 [12].

초전도 상 분율이 그림 2에 도시된 바와 같이 유사함에도 불구하고, 플럭스 피닝 역할을 하는 결정립계 밀도는 짧은 열처리 시간인 10시간 열처리된 샘플이 높을 수 있으며, 이로 인해 향상된 J_c 를 나타내었다.

그림 7은 밀링 여부 및 저온 또는 고온

열처리된 샘플의 J_c 를 비교하였다. 밀링된 B 분말을 사용한 경우, 600°C, 10시간 열처리된 샘플이 전 자기장 구간에서 가장 높은 전류 특성을 보였으며 800°C 고온 열처리된 샘플과 비교시 MgB₂ 분율이 유사함에도 불구하고, 결정립 크기는 저온 열처리된 샘플에서 더 작아 J_c 값이 보다 높아질 수 있었다. 저온 고상 반응은 MgB₂ 내 높은 결정립계 밀도를 갖고 이로 인하여 증가된 전자산란 결합이 H_{c2} 와 J_c 의 증가와 같은 플럭스 피닝 성질을 향상시킨다. 또한 그림 3의 미세조직에서 보듯이 저온 공정임에도 불구하고 결정립간에 강하게 결합된 네트워크 구조도 J_c 를 향상시키는 또 다른 이유라 판단된다.

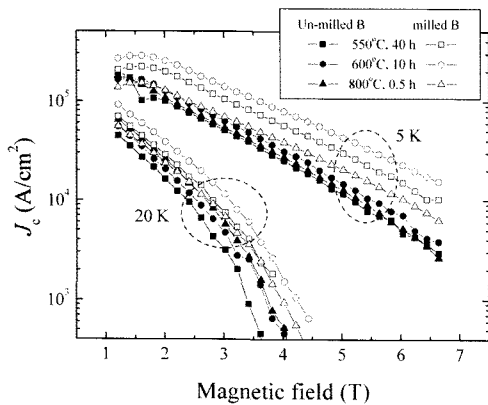


그림 7. B 분말의 밀링 여부와 저온 및 고온 열처리 조건에서 제조된 MgB₂/Fe 선재에 대한 5 K와 20 K에서 J_c 의 자기장의존성 [13].

5. 요약

밀링된 B 분말을 사용하여 *in situ* PIT 법으로 MgB₂ 선재를 제조하였고 600°C 이하의 저온에서 열처리를 행하였다. 이로부터 MgB₂의 결정립 크기가 작게 되어 임계물성이 향상됨을 알 수 있었다. 즉, 밀링된 B 분말의 사용과 Mg의 녹는점보다 낮은 온도에서 열처리되는 고상-고상 반응은 MgB₂의 결정립계 밀도를 높이고 결정성을 저하시켜 H_{c2} 및 H_{irr} 을 향상시킬 수 있었으며, 아울러 J_c 를 증가시킬 수 있었다. 이러한 저온 열처리 공정을 이용하면 임계 특성의 향상뿐만 아니라 선재 제조시 sheath 선택의 폭을 넓힐 수 있으리라 예상된다. 추후 탄소가

도핑된 선재에서도 저온 고상 반응으로 탄소치환 효과뿐만 아니라 결정립 크기 효과를 얻을 수 있는지에 관한 연구를 수행할 예정이다.

참고문헌

- [1] H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Matsumoto, H. Hatakeyama, "Upper critical fields of powder-in-tube-processed MgB₂/Fe tape conductors", *Appl. Phys. Lett.* 84, 3669 (2004).
- [2] Z. Gao, Y. Ma, X. Zhang, D. Wang, Z. Yu, H. Yang, H. Wen, E. Mossang, "Enhancement of the critical current density and the irreversibility field in maleic anhydride doped MgB₂ based tapes", *J. Appl. Phys.* 102, 013914 (2007).
- [3] J.H. Kim, X. Xu, M.S.A. Hossain, D.Q. Shi, Y. Zhao, X.L. Wang, S.X. Dou, S. Choi, T. Kiyoshi, "Influence of disorder on the in-field J_c of MgB₂ wires using highly active pyrene", *Appl. Phys. Lett.* 92, 042506 (2008).
- [4] Y.-J. Kim, B.-H. Jun, K.S. Tan, B.G. Kim, J.M. Sohn, C.-J. Kim, "Effect of glycerin addition on the superconducting properties of MgB₂", *Physica C* 468, 1372 (2008).
- [5] B.-H. Jun, Y.-J. Kim, K.S. Tan, C.-J. Kim, "Effective carbon incorporation in MgB₂ by combining mechanical milling and the glycerin treatment of boron powder", *Supercond. Sci. Technol.* 21, 105006 (2008).
- [6] K.S. Tan, S.K. Chen, B.-H. Jun, C.-J. Kim, "Enhancement in critical current density and irreversibility field of bulk MgB₂ by C and CaCO₃ co-addition", *Supercond. Sci. Technol.* 21, 105013 (2008).
- [7] P. Mikheenko, E. Martínez, A. Bevan, J.S. Abell, J.L. MacManus-Driscoll, "Grain boundaries and pinning in bulk MgB₂", *Supercond. Sci. Technol.* 20, S264 (2007).
- [8] A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio, "Improved critical current properties observed in MgB₂ bulks synthesized by

low-temperature solid-state reaction", Supercond. Sci. Technol. 18, 116 (2005).

[9] H. Abe, M. Naito, K. Nogi, M. Matsuda, M. Miyake, S. Ohara, A. Kondo, T. Fukui, "Low temperature formation of superconducting MgB₂ phase from elements by mechanical milling", Physica C 391, 211 (2003).

[10] X. Xu, J.H. Kim, M.S.A. Hossain, J.S. Park, Y. Zhao, S.X. Dou, W.K. Yeoh, M. Rindfleisch, M. Tomsic, "Phase transformation and superconducting properties of MgB₂ using ball-milled low purity boron", J. Appl. Phys. 103, 023912 (2008).

[11] J.H. Lee, S.Y. Shin, C.-J. Kim, H.-W. Park, "Superconducting properties of MgB₂ prepared from attrition ball-milled boron powder", J. Alloys Compd. 476, 919 (2009).

[12] B.-H. Jun, N.-K. Kim, K.S. Tan, C.-J. Kim, "Phase formation and critical current density of MgB₂/Fe wire fabricated using mechanically milled boron powder by low temperature heat-treatment process", Physica C 469, 1512 (2009).

[13] B.-H. Jun, N.-K. Kim, K.S. Tan, C.-J. Kim, "Enhanced critical current properties of *in situ* processed MgB₂ wires using milled boron powder and low temperature solid-state reaction", J. Alloys Compd., doi:10.1016/j.jallcom. 2009.11.134 (2009).



저자이력

전병혁(全炳赫)

1989-1993년 고려대학교 재료공학과 학사, 1993-1995년 한국과학기술원 전자재료공학과 석사, 1995-1998년 한국과학기술원 재료공학과 박사, 1998-1999년 미국 UC at Santa Barbara 재료과 (Post-Doc.), 2000-2001년 일본 이화학연구소, RIKEN Semiconductors Lab. (Post-Doc.), 2001년-현재 한국원자력연구원 선임연구원.



김찬중(金讚中)

1977-1983년 성균관대학교 금속공학과 학사, 1984-1986년 한국과학기술원 재료공학과 석사, 1987-1990년 한국과학기술원 재료공학과 박사, 1992-1993년 미국 Notre Dame 대학 전기공학과 (Post-Doc.), 현재 한국원자력연구원 초전도연구실장.