

# Effect of Mg content on the density and critical properties of *in-situ* reacted MgB<sub>2</sub> bulk superconductor

Byung-Hyuk Jun\*, Dan-Bi Kim, Soon-Dong Park, and Chan-Joong Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

(Received 5 February 2014; revised or reviewed 24 February 2014; accepted 25 February 2014)

## Abstract

The effects of Mg content on the pore formation, density and critical properties were investigated in *in-situ* reacted MgB<sub>2</sub> superconductors. The Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> (x=-0.2, 0.0, 0.05, 0.3, 1.0) bulk samples with different Mg contents were heat-treated at 900°C for 1 h in an Ar atmosphere. The dimensional changes of a pellet's mass and volume after heat-treatment were measured. After heat-treatment process, the sample mass was decreased by Mg evaporation, but the sample volume was expanded by pore formation at the Mg site; therefore, the apparent density was decreased. Spherical pores the same as Mg particles were developed after heat-treatment in all samples, and the pore density was increased with increasing Mg content. As the x of Mg content was increased to 1.0, the apparent density of Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> samples was decreased due to a relatively larger reduction in a mass change. The critical current density of Mg excessive sample of x=0.05 showed the highest values over the applied magnetic fields because the excessive Mg may compensate Mg loss and enhance grain connectivity.

**Keyword:** MgB<sub>2</sub>, Mg content, *in-situ* reaction, pore, density, critical property

## 1. 서 론

MgB<sub>2</sub> 초전도체는 초전도 임계온도 ( $T_c$ )가 39 K로 기존의 NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn 저온 화합물 초전도체에 비해 높다. 이는 고가의 액체헬륨을 냉매로 사용하지 않고 20-25 K에서 동작하는 냉동기를 사용하여 초전도 기기를 제작할 수 있다는 것을 의미하며 이로부터 초전도 자석의 설계가 쉬워지고 온도 마진이 커서 운영 효율을 높일 수 있다. 20 K에서 가동되는 MRI용 초전도 자석과 초전도 전력 응용기기에 적용하기 위하여 우수한 임계전류 특성을 갖는 MgB<sub>2</sub> 선재 개발 연구가 진행 중이다. MgB<sub>2</sub>는 REBCO 고온 초전도체와 달리 초전도 특성을 결정하는 변수인 초전도 결맞음 길이 (superconducting coherence length)가 상대적으로 길고 weak link가 없다는 장점을 갖고 있다. MgB<sub>2</sub>의 초전도 특성을 향상시키고자 탄소 또는 탄소 화합물을 도핑물질로서 첨가하여 B 자리를 치환하는 연구가 많이 진행되어 왔고 [1-5] 더불어 저온 열처리 공정을 이용하여 MgB<sub>2</sub> 결정립 크기를 작게 만들어 grain boundary pinning을 향상시키는 연구가 보고되었다 [6].

일반적으로 MgB<sub>2</sub> 초전도체는 두 가지 공정으로 제작될 수 있다. 우선 *in-situ* 공정이란 (Mg+B) 분말을 사용하여 벌크나 선재 형태로 성형하고 열처리 공정을 통하여 MgB<sub>2</sub> 초전도체를 제조하는 방법이다. 두 번째는 *ex-situ* 공정으로 *in-situ* 공정으로 제조된 MgB<sub>2</sub> 벌크를 분쇄하고 그 분말을 사용하여 다시 열처리 공정을 거쳐 선재나 벌크 형태의 MgB<sub>2</sub> 초전도체를 제조하는 방법이다. *Ex-situ* 공정은 초기 분말 입자 크기를 제어하기 쉽고 기공이 없는 치밀한 MgB<sub>2</sub> 미세조직과 높은 밀도를 얻을 수 있지만, MgB<sub>2</sub> 자체의 강도가 높아 가공이 어렵고 탄소 도핑효과도 낮아 *in-situ* 공정에 비해 임계전류밀도가 낮다는 단점이 있다. 무엇보다도 일단 개진 MgB<sub>2</sub> 입자간의 결합력은 재 열처리

후에도 회복되기가 어렵기 때문에 통전 전류 특성이 좋지 않다. 반면 *in-situ* 공정은 Mg와 B의 혼합분말을 이용하여 가공이 쉽고 열처리 후 MgB<sub>2</sub> 입자들끼리의 결합이 강하고  $J_c$  값이 높지만 Mg 확산 또는 용융으로 인한 많은 기공이 포함되어 밀도가 낮은 단점이 있다.

*In-situ* 반응의 경우 Mg 자리는 기공으로 남게되며 녹는 점이 낮은 이유로 Mg의 기화현상이 일어나 열처리 반응 후 시편의 질량이 감소한다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 Mg과 B의 조성비율에 따른 영향을 알아보하고자 Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub>에 대해 x를 -0.2에서 1.0까지 변화시켜가며 900°C의 Mg 용융점 이상에서 *in-situ* 반응 열처리 하였고 벌크내 기공 생성, 밀도 및 임계온도, 임계전류밀도 등에 미치는 Mg 함량 효과를 연구하였다.

## 2. 실험방법

그림 1은 본 연구에서 사용된 Mg과 B 분말의 주사전자 현미경 사진이다. 구형의 Mg은 99% 순도를 갖고 있으며 입자 크기는 4-6  $\mu\text{m}$  이었다. B 분말의 순도는 95-97% 이며 입자 크기는 1  $\mu\text{m}$  이하였다. Mg과 B 분말 모두 중국산으로 Tangshan Weihao Magnesium Powder Co.사에서 제조되었다. 두 분말을 원료로 사용하여 Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> (x=-0.2, 0.0, 0.05, 0.3, 1.0) 조성의 분말을 정량하여 각각 30분 동안 핸드믹싱 하였다. 혼합된 Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> 분말을 0.3g씩 정량하여 지름이 10 mm인 금속 몰드에 넣은 다음 일축 가압하여 벌크를 성형하였다. Mg의 산화를 최소화하고자 성형된 벌크를 Ti 튜브안에 봉하여 Ar 분위기에서 열처리를 실행하였다. 열처리 온도와 시간은 각각 900°C, 1시간이었다.

MgB<sub>2</sub> 벌크의 상 분석을 위해 XRD를 사용하였다. *In-situ* 공정상 기공 생성에 따른 밀도 변화를 알아보하고자 열처리

\* Corresponding author: bhjun@kaeri.re.kr

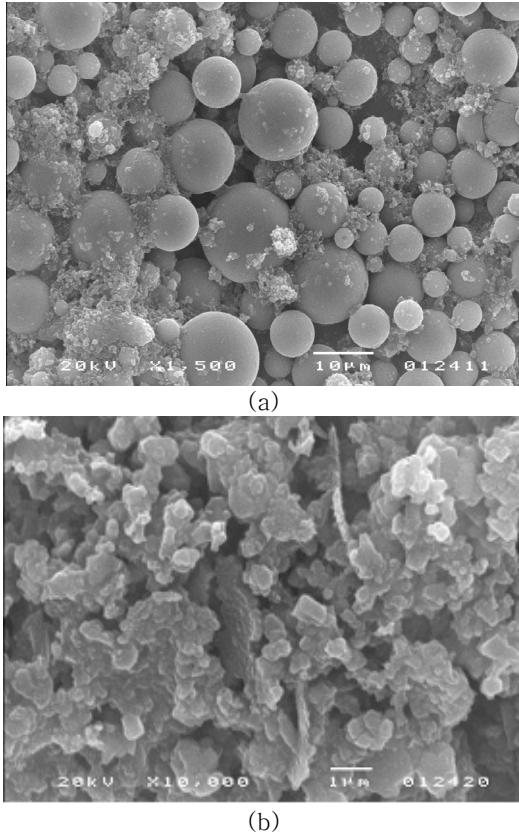


Fig. 1. Microstructure of raw material powders; (a) Mg powder and (b) B powder.

전과 후 시편의 질량과 부피를 측정하였다. 밀도는 시편의 질량을 부피로 나눈 결과로 밀도로 시편내의 개 기공과 폐 기공 모두를 포함하는 값이다. 벌크 내 기공 형상과 분포 등 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였다. 열처리가 끝난 샘플에 대해 초전도 특성을 분석하기 위하여 각 시편을 직육면체 형태로 절단하였다. MPMS (Magnetic Property Measurement System) 기기를 사용하여 20–40 K 범위에서 시편의 자기 모멘트를 측정하여 임계온도를 측정하였고, 5 K과 20 K 각각의 온도에서 0–7 T의 자기장을 인가하여 얻어진 magnetization loop를 통해  $J_c$  M을 측정하고 Bean model을 사용하여 임계전류밀도 ( $J_c$ )를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 Mg 조성에 따른 XRD 패턴을 보여주고 있는데  $900^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 열처리된  $Mg_{1+x}B_2$ 는 Mg 조성에 관계 없이  $MgB_2$  상이 잘 성장되었다. 부차적으로 MgO 상이 관찰되었는데 Mg 함량이 증가함에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보여주었다. Mg은 미량의 산소와도 반응해 산화가 매우 쉽게 되는 물질로서 자연 산화막을 갖고 있을 뿐만 아니라 B 분말의  $B_2O_3$ 가 Mg과 반응하여 MgO가 생성된다. 따라서 Mg 양이 증가함에 따라 증가하는 것으로 생각된다. 한편 Mg이 과량 첨가된  $Mg_{2.0}B_2$  시편의 경우에만 매우 작은 Mg peak이 남아 있었다.

Mg 함량에 따른 열처리 전과 후의 질량, 부피 및 밀도의 변화를 각각 그림 3, 4, 5에 나타내었다.  $900^\circ\text{C}$ 에서 열처

리 시 Mg의 기화에 의하여 열처리 후 벌크의 질량은 감소하였다.  $x=0.3, 1.0$ 의 경우와 같이 Mg이 많이 첨가된 경우에는  $900^\circ\text{C}$ , 1 시간 열처리 과정에서 B과 반응하지 않고 남은 과량 Mg의 기화가 더욱 활발해 질 것으로 예상되며 질량 감소가 큰 폭으로 나타났다. 상 분석시  $x=0.3$  또는 1.0의 과량 Mg 첨가시에도 잔류하는 Mg peak는 거의 없는 것으로 보아 Mg 기화가 상당량 일어남을 알 수 있었다. 한편 용융된 Mg은 B과 반응하면서  $MgB_2$ 를 형성하고 Mg 자리는 기공으로 남게 되어 시편의 부피는 증가하게 된다.  $x=0.05$  까지 질량, 부피 및 밀도 변화의 폭이 크지 않았지만 Mg 함량이 증가함에 따라  $x=0.3$  이상의 조성에서는 질량의 큰 감소에 의해 밀도가 크게 감소함을 알 수 있었다. 참고로 Mg 함량이 증가함에 따라 열처리 전과 후 모두 시편 부피는 감소하는 경향을 보이고 있는 반면 Mg 함량 증가로 인하여 열처리 전과 후 사이의 부피 팽창율은 증가하고 있음을 알 수 있다.

열처리 전과 후,  $MgB_2$  벌크에 대하여 각각의 질량, 부피 그리고 밀도 변화율을 계산한 결과를 Table I에 나타내었다. 먼저  $x=0.3, x=1.0$ 의 경우, 질량 감소율은 각각 7.98%

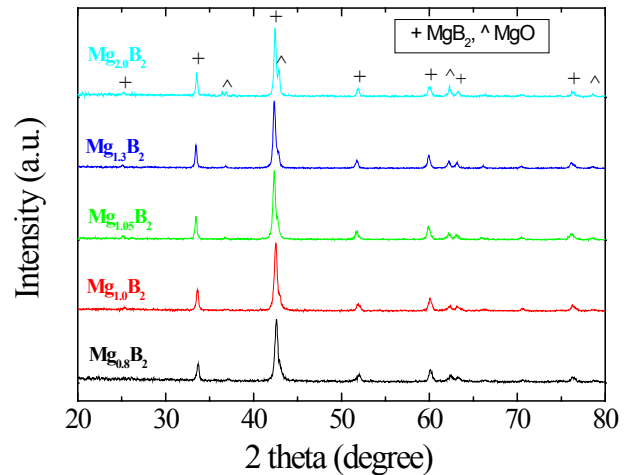


Fig. 2. XRD patterns of the  $Mg_{1+x}B_2$  bulks heat-treated at  $900^\circ\text{C}$  for 1 h ( $x=-0.2, 0.0, 0.05, 0.3, 1.0$ ).

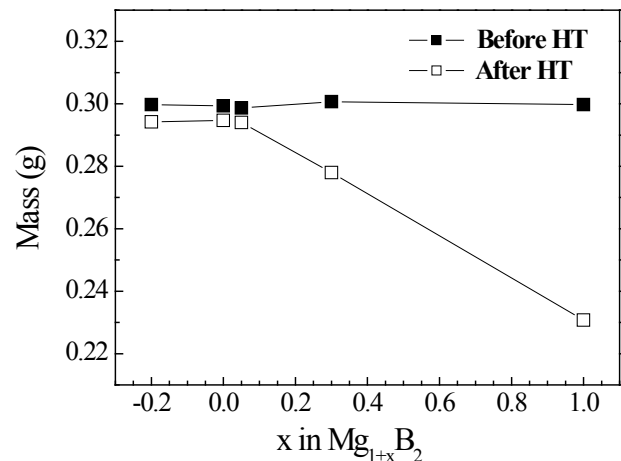


Fig. 3. Mass variation as a function of Mg content for the  $Mg_{1+x}B_2$  bulks before/after heat-treatment ( $x=-0.2, 0.0, 0.05, 0.3, 1.0$ ).

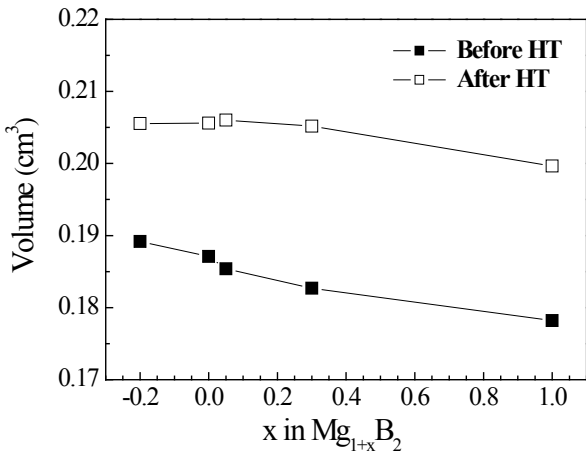


Fig. 4. Volume variation as a function of Mg content for the Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> bulks before/after heat-treatment (x=-0.2, 0.0, 0.05, 0.3, 1.0).

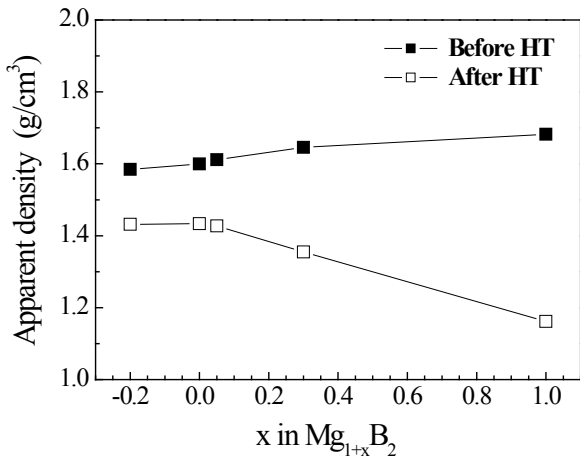


Fig. 5. Density variation as a function of Mg content for the Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> bulks before/after heat-treatment (x=-0.2, 0.0, 0.05, 0.3, 1.0).

TABLE I

MASS, VOLUME AND DENSITY VARIATION OF THE Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> BULKS HEAT-TREATED AT 900°C FOR 1 H.

Mg 함량 (x)	-0.2	0.0	0.05	0.3	1.0
질량 변화율 (%)	-1.83	-1.55	-1.56	-7.98	-23.01
부피 변화율 (%)	8.65	9.89	11.13	12.31	12.03
밀도 변화율 (%)	-9.65	-10.41	-11.43	-17.67	-30.88

와 23.01%로 x=0, 0.05의 1.55%와 큰 차이를 보인다. 즉 Mg양이 많을수록 열처리 중 Mg의 기화에 의한 질량 감소가 커며 이 질량 감소가 밀도 감소의 주된 원인이 됨을 알 수 있다. 부피의 경우, 열처리 후 펠렛의 팽창이 일어나며 이는 Mg이 B과 반응 후 그 자리가 기공으로 남기 때문이다. 비록 과량의 Mg은 증발하여 날아가기도 하지만 Mg 함량이 증가함에 따라 부피 팽창율은 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

한편, 겉보기 밀도의 변화를 보면 시편 모두 열처리 후에 밀도가 감소된 것을 알 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 밀도의 감소는 반응후 펠렛 부피의 증가와 질량의 감소에 의한 것이다. 밀도 감소율이 x=-0.2일 경우 9.65%, x=0.05일 경우 11.43% 이었다가 x=0.3, 1.0일 경우에는 각각 18%, 31%로 질량의 급격한 감소로 인하여 밀도 감소율이 크게 증가하였다.

그림 6은 900°C에서 1시간 열처리된 Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> 벌크의 단면 미세구조 사진을 보여주고 있다. 사용된 Mg 입자 모양과 동일한 구형의 기공을 포함하고 있으며 기공의 면적은 Mg의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 미세조직 사진에서 기공의 면적 비율을 구해본 결과, Mg의 첨가가 가장 적은 x=-0.2 시편의 기공의 면적 비율이 약 23%로 가장 낮았으며 x=1.0으로 과도하게 Mg을 첨가한 경우의 기공 분율은 약 50%로 Mg의 함량이 증가함에 따라 기공 생성량이 증가함을 알 수 있었다. 구형의 기공은 900°C 열처리 승온시 Mg의 확산 및 용융으로 생성된다. 300 °C/h의 승온 속도로 열처리를 할 때, 650°C의 Mg 용융점 이하에서부터 Mg은 확산을 시작하고 용융점을 지나 승온하면서 용융된 Mg은 capillary force로 빠르게 B과 반응하여 MgB<sub>2</sub>를 생성하고 Mg 자리에 기공을 남기게 된다.

그림 7은 Mg 함량을 변화시키며 제조된 MgB<sub>2</sub> 벌크의 zero-field cooling 상태에서 측정된 온도-자기모멘트 곡선을 나타낸다. x=-0.2부터 x=0.3까지의 T<sub>c,onset</sub> 값은 37 K로 거의 일정했고 천이 온도 폭도 작고 비슷하다. 반면 x=1.0의 T<sub>c,onset</sub> 값은 35 K로 낮았고 천이 온도 폭이 상당히 큰데 이는 MgB<sub>2</sub> 이외의 비초전도상의 존재로 인하여 MgB<sub>2</sub> 결정성이 약화된 것에 기인한 것으로 판단된다.

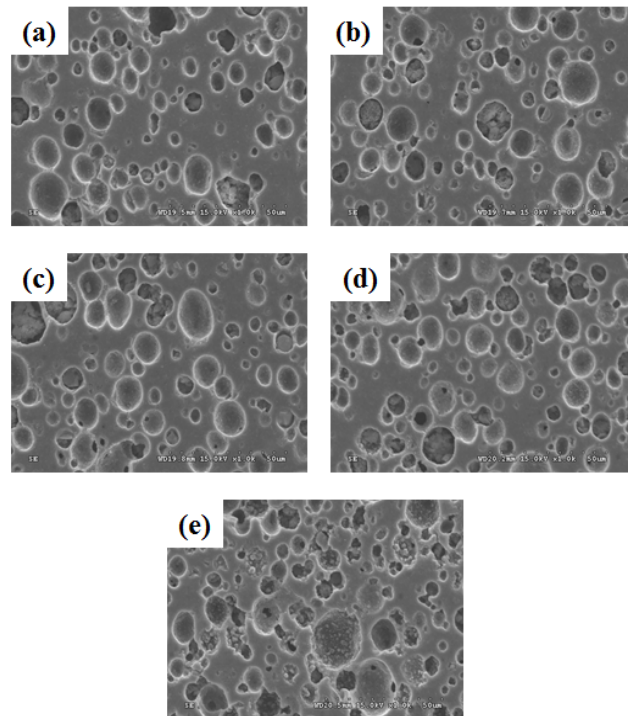


Fig. 6. Microstructure of Mg<sub>1+x</sub>B<sub>2</sub> bulks heat-treated at 900°C for 1 h; (a) x=-0.2, (b) x=0.0, (c) x=0.05, (d) x=0.3, (e) x=1.0.

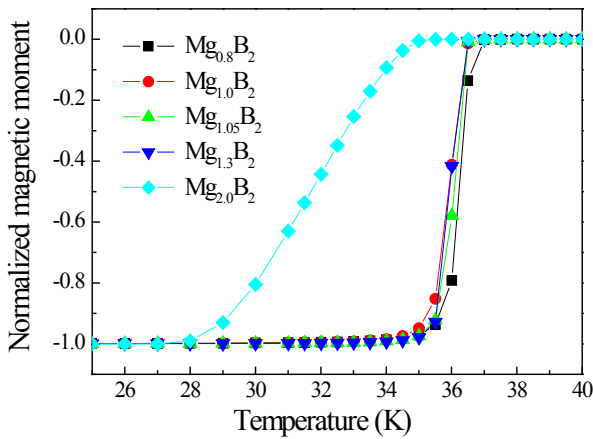


Fig. 7. Magnetic moment as a function of temperature for the  $Mg_{1+x}B_2$  bulks heat-treated at  $900^\circ C$  for 1 h.

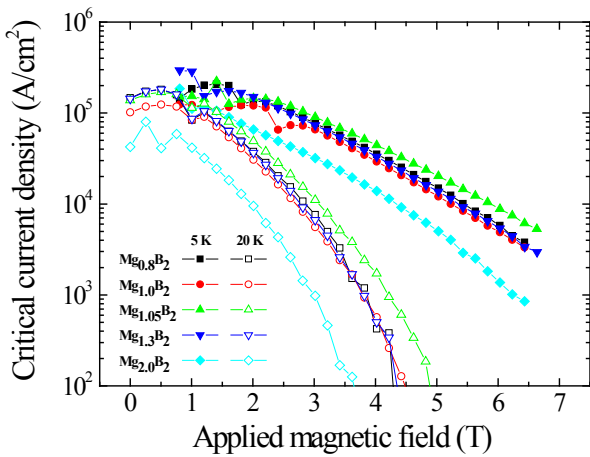


Fig. 8. Magnetic field dependence of  $J_c$  at 5 and 20 K for the  $Mg_{1+x}B_2$  bulks heat-treated at  $900^\circ C$  for 1 h.

그림 8은 5 K와 20 K 에서 측정된 자기장-임계전류밀도 특성을 보여준다. 두 온도 모두  $x=0.05$  일때 자기장에 따른  $J_c$  값이 가장 높았으며, Mg을 과다 첨가한  $x=1.0$  조성의 경우 임계전류밀도 값이 가장 낮았다.  $x=0$  보다  $x=0.05$ 에서 높은  $J_c$ 를 보이는 이유는 소량의 과잉 Mg 첨가가  $900^\circ C$  열처리 시 기화되는 Mg의 손실을 보상해 주어 화학 정량비가 맞는 초전도 상이 이루어지고 결정립간의 연결성 (grain connectivity)이 향상되기 때문인 것으로 여겨진다 [7].  $x=1.0$  조성 시편의 낮은  $J_c$ 는 감소된  $MgB_2$  초전도상 부피와 밀도 그리고 상대적으로 증가된 MgO 비초전도상에 기인하는 것으로 여겨진다.

## 4. 결 론

Mg 첨가량 변화에 따른  $Mg_{1+x}B_2$  ( $x=-0.2, 0.0, 0.05, 0.3, 1.0$ ) 초전도체를  $900^\circ C$ 에서 1 시간 동안 Ar 분위기에서 *in-situ* 열처리 하였으며 기공생성과 질량, 부피, 결보기 밀도 및 임계 특성등의 변화에 관하여 연구하였다. 열처리 후 Mg의 기화 및 기공 생성으로 인하여 시편 질량은 감소하고 부피는 증가하여 밀도는 감소하게 되었으며 과량의 Mg 첨가의 경우는 기화로 인한 질량 손실이 증가하면서 밀도 감소율이 증가하였다. Mg 함량이 증가함에 따라  $MgB_2$  기공 밀도는 증가하였고 결보기 밀도는 감소하였다.  $Mg_{1.05}B_2$  조성의 경우가 가장 높은 임계전류밀도 값을 보여 주었는데 이는 소량의 Mg 첨가시 Mg 손실이 보상되고 grain connectivity가 증가되기 때문인 것으로 판단된다.

## ACKNOWLEDGMENT

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (NRF-2013M2A8A1035822).

## REFERENCES

- [1] W. K. Yeoh and S. X. Dou, "Enhancement of  $H_{c2}$  and  $J_c$  by carbon-based chemical doping," *Physica C*, vol. 456, pp. 170-179, 2007.
- [2] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield and D. K. Finnemore, "Systematic Effects of Carbon Doping on the Superconducting Properties of  $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, 217003, 2004.
- [3] H. Yamada, M. Hirakawa, H. Kumakura and H. Kitaguchi, "Effect of aromatic hydrocarbon addition on *in situ* powder-in-tube processed  $MgB_2$  Tapes," *Supercond. Sci. Technol.* vol. 19, pp. 175-177, 2006.
- [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  $MgB_2$ ," *Physica C*, vol. 468, pp. 1372-1374, 2008.
- [5] K.S. Tan, S.K. Chen, B.-H. Jun, C.-J. Kim, "Enhancement in critical current density and irreversibility field of bulk  $MgB_2$  by C and  $CaCO_3$  co-addition," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, 105013, 2008.
- [6] B.-H. Jun, N.-K. Kim, K.S. Tan, C.-J. Kim, "Enhanced critical current properties of *in situ* processed  $MgB_2$  wires using milled boron powder and low temperature solid-state reaction," *J. Alloys Compd.*, vol. 492, pp. 446-451, 2010.
- [7] O. Perner, J. Eckert, W. Häbler, C. Fischer, J. Acker, T. Gemming, G. Fuchs, B. Holzapfel, and L. Schultz, "Stoichiometry dependence of superconductivity and microstructure in mechanically alloyed  $MgB_2$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, 056105, 2005.