pISSN 1229-3008 eISSN 2287-6251
Progress in Superconductivity and Cryogenics
Vol.24, No.4, (2022), pp.36~39 https://doi.org/10.9714/psac.2022.24.4.036

Reaction temperature dependence of MgB_2 superconducting bulks using the different sizes of Mg raw powders

K. C. Chung*

Korea Institute of Materials Science, Changwon, 51508 Korea

(Received 5 December 2022; revised or reviewed 19 December 2022; accepted 20 December 2022)

Abstract

Since the MgB_2 superconductor is simply composed of two constituents of Mg and B, its performance can be monitored easily with the change of one ingredient compared to the other. With the powder size of B less than 100 nm, two different sizes of Mg powders are used to investigate the reaction temperature dependence of MgB_2 bulk samples. In the range of 630-700°C for the duration of 30 min., the un-reacted Mg is seen only at 630°C with Mg powder size of <5 μm, whereas Mg traces are detected at all the temperature range with Mg powder size of <45 μm. The reaction temperature dependence of MgB_2 superconducting transition temperature, T_c, shows little difference whether Mg powder size is large or small in this range except for the 630°C. It is worthy of notice that the critical current densities of MgB_2 show higher performance with the small size of Mg compared to the large one at all field ranges. With the Mg powder size of <45 μm, flux pinning is enhanced with decreasing the reaction temperature, whereas flux pinning properties is quite similar in the Mg powder size of <5 μm except for the 630°C, where Mg is left behind after the reaction.

Keywords: MgB_2, superconductor, critical current density, morphology, powder size

1. 서 론

MgB_2 초전도 선재의 실질적인 응용을 위하여 초전도 선재 장선화 및 다양한 응용기기에 접목된 개발이 활발하게 이루어지고 있다 [1-5]. 현재, 초전도 선재 제조에 사용되는 기계적 가공공정은 Powder-In-Tube (PIT) 및 Continuous Tube Forming and Filling(CTFF)로 알려져 있으며, 적어도 km급 길이에서 균일한 초전도 특성이 요구되므로 장선화 제조공정의 최적화는 매우 중요한 요소이다. 한편, 이러한 가공공정은 일반적인 금속류의 와이어나 튜브 형태 가공을 비롯하여 다양한 초전도 물질의 선재화에 오랫동안 적용되어 왔기에 어느정도 기술적 완성도가 높다고 할 것이다. 물론 초전도 선재화에 있어 개별적인 초전도 물질의 특성은 미리 고려되어야 할 것이다.

MgB_2 초전도 선재 제조에 사용되고 있는 Nb, Fe, Ni, 등 금속 튜브에 투입되는 in-situ 방식의 Mg과 B 분말 특성들 중에서 가장 기본적으로 고려되는 것이 분말의 크기, 순도, 결정성과 비결정성, 불순물 종류 및 함량 등이 있다. 이러한 분말의 특성은 개별적으로 또는 복합적으로 MgB_2 초전도 특성에 영향을 주고 최종 초전도 선재의 특성까지 좌우하게 된다 [6-8].

다양한 크기를 가지는 Mg 분말은 쉽게 수급이 가능한 것과 대비하여 초기 B 분말은 비정질의 μm크기가 주로 사용되었다. 고융점의 B 분말은 붕소산화물의 전기분해 및 환원과정을 통해 주로 제조되고 고순도의 결정질이 주를 이루고 있다. 그리고 높은 경도와 낮은 반응성으로 분쇄를 통해 얻을 수 있는 크기에도 한계가 존재한다. 이후 기체상태의 붕소화합물의 분해 열처리를 통해 고순도 비정질의 nm급 크기를 얻을 수 있어 이를 이용한 MgB_2의 초전도 특성을 크게 향상시킬 수 있게 되었다 [6-8].

한편, MgB_2에서 Mg은 높은 반응성으로 MgB_2의 형성이 가능하게 하는 물질로서 높은 증기압과 약 650°C의 상대적으로 낮은 녹는점에 기인하여 고융점(약 2076°C)의 B와 반응이 일어날 수 있다. 즉 Mg의 용융과 확산으로 B와의 반응이 가능해지고, 높은 증기압으로 균일하게 확산하여 MgB_2 형성반응을 완성하고 화학양론의 조성에도 기여하게 된다.

따라서, Mg의 특성이 MgB_2에 미치는 영향을 살펴보기 위해 B 분말의 크기는 고정하고 Mg 분말의 크기를 달리하여 MgB_2 벌크 시료를 제조하면 임계전이온도 T_c는 Mg 분말크기에 관계가 적은 것을 알 수 있는 반면, 임계전류밀도는 Mg 분말의 크기가 작을수록 증가하는 경향을 뚜렷하게 보여주었다 [9, 10]. Mg 분말의 크기에 따라 용융 및 확산 반응 후에 형성된 미세구조가 MgB_2 상의 치밀도와 밀접하게 관련된 것으로 보인다.

본 연구에서는 Mg 분말의 크기변화와 함께 상형성을 위한 열처리 온도를 변화시켰을 때 나타나는 MgB_2 상 분석과 미세구조 변화, 그리고 초전도 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실 험

Mg 분말크기와 열처리 온도변화에 따른 MgB_2 초전도 특성을 관찰하기 위하여 Mg 분말을 각각 〈5 μm(순도 〉99%, Tangshan Weihao, 중국)와 〈45 μm(순도 〉99.5%, 하나AMT, 한국)로 준비하였고, B 분말의 크기는 100 nm이하

* Corresponding author: kcchung@kims.re.kr

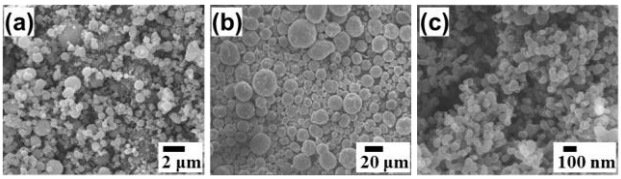

Fig. 1. FE-SEM images of Mg & B powders ; Mg powder with size of a) <5 μm, b) <45 μm, and c) B powder of <100 nm.

(순도 >99%, SMI, 미국)인 것을 사용하였다. Mg과 B 분말을 1:2의 화학적 조성비에 맞게 저울로 칭량하고 30 분 이상 고르게 혼합을 시켰으며, 일축 가압 성형기를 이용하여 약 25 MPa의 압력을 가하여 팰릿 형태의 성형체를 제조하였다. 준비된 MgB_2 성형체는 튜브형태의 열처리 로에 장입하고 최고 온도 630-700°C 범위에서 순도 99.999%인 알곤 가스를 1-2 L/min 속도로 흘려주면서 열처리를 실시하였다. 이때 열처리의 승온 속도는 5 °C/min이고 최고온도에서 30 분 머문 다음 상온까지 열처리로 내부에서 자연냉각을 하였다. 반응 형성된 MgB_2 벌크 시료들의 상분석을 위하여 Cu target의 K_α radiation을 사용한 X-ray diffraction (Rigaku, D/Max 2500, 일본)으로 측정하였으며, 벌크 시료의 미세구조 및 형상은 FE-SEM (MIRA3 LM, TESCAN, Czech Republic)을 통하여 관찰하였다. 그리고, MgB_2 벌크 시료의 초전도 특성은 VSM option (PPMS, Quantum Design, USA)을 이용하여

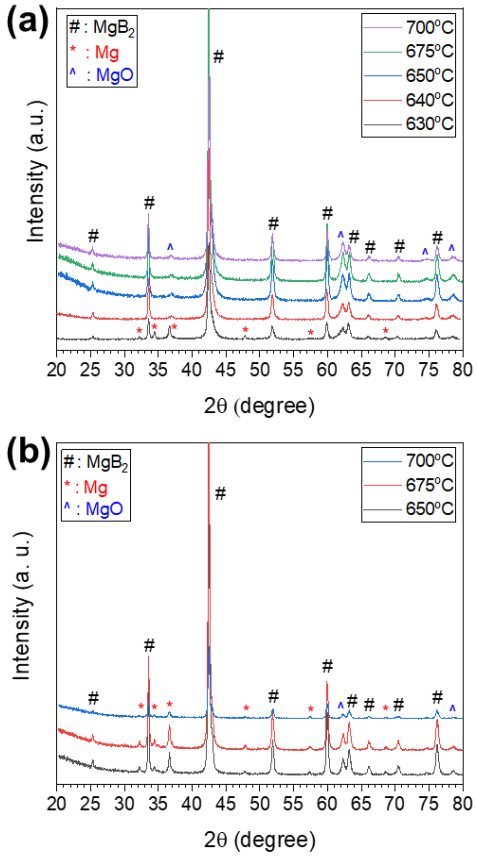

Fig. 2. XRD phase analysis of MgB_2 bulk samples at different reaction temperatures using Mg powder size of a) <5 μm and b) <45 μm.

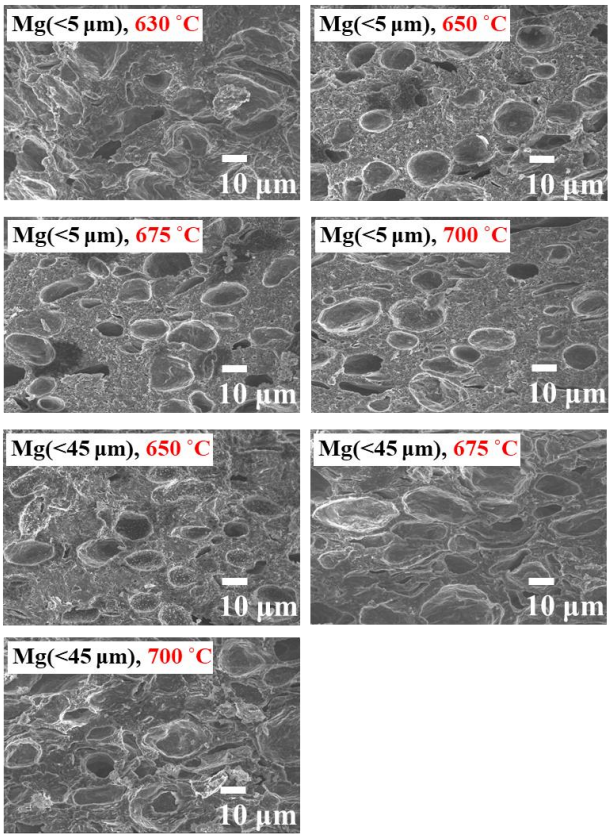

Fig. 3. FE-SEM images of MgB_2 bulk samples prepared at different reaction temperatures using the Mg powder size of <5 μm and <45 μm.

측정하였다. 이때, MgB_2 초전도 임계전이온도는 ZFC와 FC mode로 각각 외부 자기장 10 Oe에서 시료의 온도를 변화시키면서 Magnetization(자화)값을 측정하여 계산하였다. 이어서, 시료의 온도를 내려 측정온도 5 K와 20 K으로 고정한 상태에서 각각 자기장을 9 T까지 변화시키면서 M-H를 측정하였다. 시료의 임계전류 밀도는 Bean model ($J_c = 20\Delta M/a(1-a/3b)$, 여기서 ΔM은 M-H loop의 1과 4사분면의 높이차이에 해당하고, a 와 b는 각각 시료(1 x 2 x 3 mm^3)의 두께와 폭에 해당하는 값)를 이용하여 J_c-H 그래프를 계산하였다.

3. 결과 및 토론

MgB_2 초전도체는 Mg과 B, 두 물질로만 구성되어 있어 물성 변화 및 최적화에 비교적 유리한 면이 있다. Mg 분말은 MgB_2 반응 및 형성에 중요한 역할을 하며 초전도 특성에도 크게 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 그림. 1과 같이 각각 두 가지 크기 5 μm 이하와 45 μm 이하의 Mg 분말과 100 nm 이하의 B 분말을 이용하여 MgB_2 초전도 벌크 시료를 제조하였다. Mg과 B 분말 형상은 모두 구 형태를 보이고 있으며 순도는 모두 99% 이상이다.

그림. 2는 열처리 온도변화에 따른 MgB_2 초전도 벌크 시료의 XRD 측정 그래프이다. 먼저 5 μm 이하 Mg 분말과 100 nm 이하 B 분말을 이용하여 열처리 온도변화에 따른 MgB_2

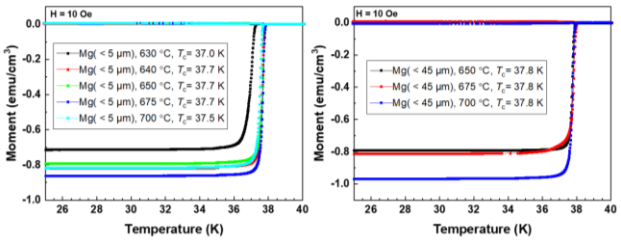

Fig. 4. Temperature dependence of Magnetization of MgB_2 bulk samples at different reaction temperatures using the Mg powder size of <5 μm and <45 μm.

상형성을 보면, 그림. 2(a)에서 볼 수 있듯이 열처리 온도 630-700°C 구간에서 MgB_2 상이 주요상으로 잘 형성되었으며 불순물인 MgO도 모든 열처리 온도에서 나타나고 있고 온도가 높아질수록 MgO 회절강도는 상대적으로 커지는 것을 볼 수 있다. 열처리 온도 640, 650, 675, 700°C에서 MgB_2 벌크 시료 간의 상변화 차이는 작은 것으로 분석되고 열처리 온도 630°C에서만 반응 후에도 Mg 상이 나타나고 있어 낮은 열처리 온도에서 Mg이 충분하게 B와의 반응에 참여하지 못한 것으로 판단된다.

한편, Mg 분말 크기가 45 μm 이하로 큰 경우에 형성된 MgB_2 상분석을 해보면 그림. 2(b)에서 보듯이 열처리 온도구간 650-700°C에서 모두 MgB_2 상이 잘 형성되었음을 볼 수 있다. 반응의 불순물인 MgO 상도 모든 열처리 온도에서 비슷하게 나타나고 있지만, MgO 상의 회절강도는 Mg 분말 크기가 작은 5 μm 이하인 경우에 비해서는 줄어든 것을 확인할 수 있다. 그러나, 열처리 온도 구간에서 MgB_2 상변화 차이는 작지만 모든 경우에 열처리 후 미반응된 Mg 상이 관찰되고 있다. Mg이 열처리 중에 산화되어 형성되는 불순물인 MgO는 환원 분위기에서도 Mg의 높은 산화반응으로 피할 수가 없을 것으로 보인다. Mg 분말은 반응 전에 이미 분말 표면이 산화되어 있는 소위 native oxide인 MgO를 많이 갖고 있고 반응 중에도 높은 반응성에 의해 MgO가 새로 형성될 것이며, Mg 분말크기가 작을수록 산화 반응이 더욱 심각할 것으로 판단된다. 또한, 미반응 Mg이 크기 45 μm 이하 분말을 사용한 경우에 많이 발생하는 것은 분말 표면에 있는 MgO을 제외하면 Mg의 조성비에서 Mg의 화학적 정량비가 B보다 상대적으로 많았다고 볼 수 있으며, 열처리 온도 및 유지시간에도 관계가 있기 때문이다. 따라서 Mg 분말이 큰 경우에는 열처리 온도를 조금 더 높이거나 유지시간을 길게 가져갈 필요가 있다고 판단되고, 더불어 Mg의 정확한 조성비 제어에도 주의가 필요할 것이다.

그림. 3에는 MgB_2 초전도 벌크 시료의 미세조직에 대한 FE-SEM 이미지들을 보여준다. Mg 분말 크기가 5 μm 이하를 사용한 경우의 MgB_2 시료의 미세조직은 그림. 3에서와 같이 온도범위 650-700°C에서 전형적으로 Mg 증발에 의해 뒤에 남게 된 큰 기공을 관찰할 수 있고 기공의 크기는 약 10-30 μm 정도와 확대한 사진에서 작은 기공 0.5-1 μm를 확인할 수 있다. 한편 열처리 온도가 낮은 630°C에서 제조된 시료를 보면 기공의 크기나 개수가 줄어들고 보다 조밀한 미세구조와 결정립 간의 연결성이 좋게 보인다.

한편, Mg 분말 크기가 45 μm 이하인 경우 B 분말과

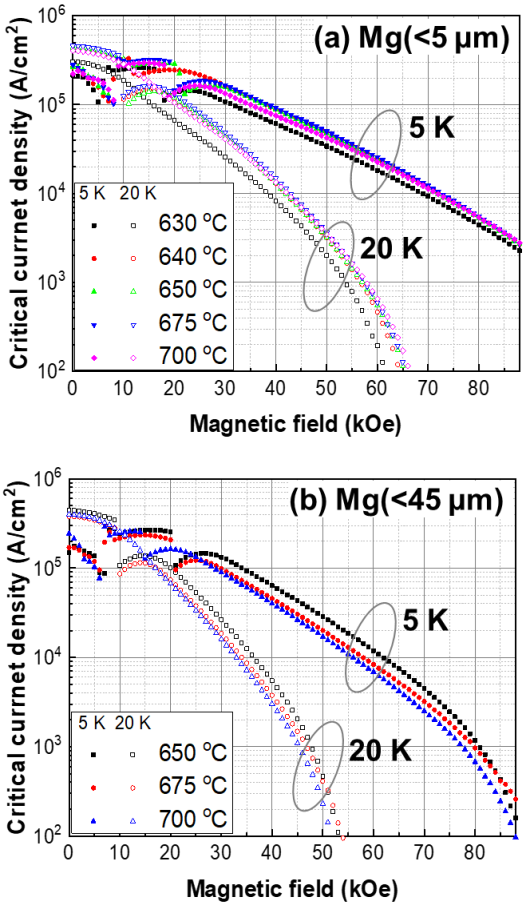

Fig. 5. Critical current density measurements as a function of field for the MgB_2 bulk samples at different reaction temperatures using the Mg powder size of a) <5 μm and b) <45 μm.

반응 후 형성된 MgB_2 벌크시료의 미세조직은 그림. 3에서 볼 수 있듯이 10-30 μm의 큰 기공이 역시 관찰되고 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 기공의 크기도 다소 증가하는 모양이다. 1 μm 이하의 기공은 675와 700°C에서는 거의 보이지 않고 낮은 온도 650°C에서만 많이 관찰된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 연결성이 향상되는 모습이 보여 큰 Mg 분말이 가질 수 있는 Mg의 함량이 상대적으로 큰 부분과 MgO가 상대적으로 적은 부분에 의한 효과로 판단된다.

Mg 분말 크기에 따른 MgB_2 벌크 시료의 임계전이온도 특성을 그림. 4에서 볼 수 있다. 전체적으로는 열처리 온도에 따른 T_c는 37.0-37.8 K로 큰 차이는 보이지 않고 Mg 분말 크기가 45 μm이하인 경우가 약간 높은 수준일 뿐이다. 다만, 열처리 온도가 낮은 630°C 경우에만 T_c가 37.0 K로 다소 낮게 측정되고 초전도 전이폭도 증가한 것을 볼 수 있다. 또 다른 MgB_2 초전도 전이에 대한 특징으로는 Mg 분말의 크기에 관계없이 열처리 온도가 높을수록 MgB_2 초전도체의 반자화 특성은 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 열처리 온도가 높을수록 반응하여 형성된 MgB_2의 결정성이 증가하고 초전도 전이특성이 높아지는 것으로 판단된다.

그림. 5는 MgB_2 벌크 시료에 있어 외부에서 가해준 자기장에 대한 초전도 임계전류밀도(J_c) 특성을 나타낸다. 전체적으로

Mg 분말 크기가 5 μm 이하의 경우가 45 μm 이하인 경우에 비교하여 J_c-H 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있으며, 특히 4 T 이상의 고자기장에서 측정온도 5 K와 20 K 모든 경우에 임계전류밀도가 높다는 것을 볼 수 있다. 즉, B 분말의 크기가 100 nm 이하로 일정함에도 Mg 분말의 크기가 작은 경우에 자속고정 특성이 높다는 것이다. Mg이 용융 및 확산 반응으로 MgB_2가 형성되므로 MgB_2 결정립 크기 및 결정입계에 의한 고자기장에서의 자속고정 특성도 일반적으로 B 분말의 크기에 의존하게 된다. 따라서, 본 연구를 통해 결정립의 크기 및 결정입계에 영향을 주는 것은 B 분말은 물론 Mg 분말의 크기에도 의존한다는 것을 재확인할 수 있고, 실제 결정립의 크기는 Mg 분말의 크기가 작을수록 감소하게 되고 열처리 온도가 낮을수록 결정립 크기도 줄어드는 경향이 있다.

다음으로 열처리 온도에 따른 MgB_2 벌크 시료의 J_c-H 특성을 보면 Mg 분말 크기에 따라 반대되는 경향을 확인할 수 있다. 즉, 그림. 5(a)에서 Mg 분말 크기가 작은 5 μm 이하에서는 온도가 증가함에 따라 J_c 특성도 조금씩 증가하는 경향이며 675°C에서 최대값을 보여준다. 열처리 온도 630°C는 Mg의 녹는점 ~650°C보다 낮은 경우이고 또한 30분의 열처리 시간은 Mg과 B이 충분히 반응하기에는 부족한 관계로 Mg 상이 반응 후 남아있는 것이 XRD 분석에서 볼 수 있었고 이에 J_c 특성도 저하된 것으로 판단된다. 한편, 그림. 5(b)에서 볼 수 있듯이 Mg 분말 크기가 45 μm 이하에서는 700°C에서 가장 낮은 J_c 특성이 나타나고 오히려 열처리 온도가 낮아질수록 J_c 특성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 모든 열처리 온도에서 Mg이 남아있는 것이 XRD에서 확인된 바 있어 초전도 특성이 저하될 것은 당연히 예상된다. 실제 조성비에서 Mg 함량이 높을 것으로 예상되며 열처리 온도가 증가하면 MgB_2 결정성이 높아지고 결정립이 커짐에 따라 자속고정 특성은 반대로 다소 낮아지는 것에 원인이 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

Mg 분말의 크기에 따른 MgB_2 초전도 벌크 시료의 열처리 효과에 대하여 온도범위 630-700°C 구간에서 조사하였다. Mg 분말 크기가 45 μm 이하를 사용하면 미반응된 Mg이 남아있고 MgO는 상대적으로 감소하는 경향이 보인다. 그리고 크기가 5 μm 이하인 Mg 분말을 사용하면 미반응 Mg 상이 거의 보이지 않지만 낮은 열처리 온도 630°C에는 역시 존재하는 것이 확인되고 MgO는 상대적으로 증가하였다. MgB_2 벌크 시료의 미세구조에서 Mg 분말 크기 효과는 구분하기 어렵지만 낮은 온도에서 대체로 기공크기는 작아지고, 결정립의 연결성은 온도가 높을수록 다소 좋아지는 것으로 판단된다. 한편, 초전도 전이온도는 Mg 분말의 크기 및 열처리 온도에 대한 영향이 적었지만, 초전도 J_c-H 특성은 Mg 분말 크기가 작을수록 전체적으로 우수했고 특히 4 T 이상의 고자기장에서 자속고정 특성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Industrial Technology Innovation Program (Grant No. 10053590) funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE), Korea.

REFERENCES

[1] Rene Flukiger, et al., "MgB_2 Superconducting Wires; Basics and Applications," *World Scientific Publishing*, 2016.
[2] J. H. Kim, et al., "Tailed materials for high-performance MgB_2 wire," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 4942-4946, 2011.
[3] *HITACHI news & events*, "Development of 8-km-long Magnesium Diboride Superconducting Wire," https://www.hitachi.com/rd/news/topics/2019/1016.html, Oct. 16, 2019.
[4] J. H. Kim, et al., "Microscopic role of carbon on MgB_2 wire for critical current density comparable to NbTi," *NPG Asia Materials*, vol. 4, pp. e3, 2012.
[5] S. Ye, et al., "Fabrication of MgB_2 superconducting wires with a hybrid method combining internal Mg diffusion and powder in tube processes," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 055017, 2014.
[6] X. Xu, et al., "Effect of boron powder purity on superconducting properties of MgB_2," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 466, 2006.
[7] A. Bateni, et al., "High-quality MgB_2 nanocrystals synthesize by using modified amorphous nano-boron powders: Study of defect structures and superconductivity properties," *AIP Advances*, vol. 9, pp. 045018, 2019.
[8] Y. Hishinuma, et al., "Effect of boron particle size on microstructure and superconducting properties of in-situ Cu addition MgB_2 multifilamentary wire," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 507, pp. 022009, 2014.
[9] D. N. Kim, et al., "Effects of the size of Mg powder on the formation of MgB_2 and the superconducting properties," *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, vol. 18, no. 4, pp. 9-14, 2016.
[10] B. B. Sinha, et al., "Evaluation of Mg size dependence on supercondivtity of MgB_2," *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, vol. 15, no. 2, pp. 39-43, 2013.