MgB₂ 초전도 특성에 대한 나노 Fe_xC 첨가 효과

이동건^{a,c} · 이지현^a · 전병혁^a · 박순동^a · 엄영랑^b · 박해웅^c · 김찬중^{a,*}

^a한국원자력연구원 중성자과학연구부,

^b한국원자력연구원 동위원소이용기술개발부, ^c한국기술교육대학교 신소재공학과

Effects of Nano Fe_xC Addition on Superconducting Properties of MgB₂

Dong-Gun Lee^{a,c}, Ji-Hyun Lee^a, Byung-Hyuk Jun^a, Soon-Dong Park^a,
Young-Rang Uhm^b, Hai-Woong Park^c, and Chan-Joong Kim^{a,*}

^aNeutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

^bRI Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

^cDepartment of Materials Engineering, Korea University of Technology Education,
Chunan, Chungnam 330-708, Korea

(Received February 26, 2012; Revised March 5, 2012; Accepted March 18, 2012)

Abstract The effects of nano Fe_xC addition to superconducting properties of *in situ* processed MgB₂ superconductors was examined. 0.1 wt.% and 1 wt.% nano Fe_xC powders were mixed with boron and magnesium powders by ball milling. The powder mixtures were made into pellets by uniaxial pressing. The pellets were heat-treated at 700°C-900°C in argon atmosphere for MgB₂ formation. It was found by powder X-ray diffraction that the raw powders were completely converted into MgB₂ after the heat treatment. The superconducting transition temperature (T_c) and critical current density (J_c), estimated from susceptibility-temperature and M - H curves, were decreased by nano Fe_xC addition. The T_c and J_c decrease by nano Fe_xC addition are attributed to the incorporation of iron and carbon with MgB₂ lattices (Fe substitution for Mg and C substitution for B) due to the high reactivity of the nano Fe_xC powder.

Keywords: Nano Fe_xC, MgB₂, Critical current density, Superconducting temperature

1. 서 론

2000년에 발견된 MgB₂ 초전도체는 저온 화합물 NbTi 초전도체에 비해 임계온도($T_c \sim 39$ K)가 높아 상용화에 유리한 소재로 인식되고 있다[1]. 또한 초전도체의 자장응용에 중요한 인자인 상부임계자장(H_{c2})이 높고 전자가 쌍을 이루어 통과할 수 있는 결맞음 길이(coherence length)가 길며 전류 이방성이 작은 장점이 있다[2]. MgB₂의 또 다른 장점은 합성이 쉽다는 점이다. 일반적으로 보론(B)과 마그네슘(Mg) 분말을 섞어서 알곤 분위기 600~900°C에서 열처리하면 수 시간 내에 MgB₂가 합성된다.

MgB₂의 단점은 낮은 임계전류밀도(J_c)와 열적 불안정성인 플럭스 크립(creep) 현상이다. J_c 를 높이려면 초전도 전류가

흐를 때 발생하는 자장(flux)을 잡아 주어야 한다. 자기 플럭스(magnetic flux)는 비초전도 물질의 첨가로 고정시킬 수 있다. 여러 불순물 첨가 연구가 수행되었으며[3-10], 그 중에 탄소나 탄화 화합물이 MgB₂의 J_c 를 향상시킬 수 있음이 밝혀졌다[9, 10]. MgB₂에 첨가된 탄소는 보론 자리에 치환되어 MgB₂의 격자 변형을 일으키는 것으로 알려져 있다[9]. 불순원자가 초전도 격자 내에 위치하면 결정격자 내에 비초전도 영역이 생성되어 자속 고정력(flux pinning force)과 자장에서의 J_c 가 향상된다[10]. 또한 탄소 첨가로 열처리시 MgB₂의 입자성장이 억제되어 자속 고정점 역할을 하는 결정입계 면적이 커져서 고 자장에서의 J_c 가 향상된다.

초전도체를 초전도 케이블이나 솔레노이드 등의 전력기

*Corresponding Author : Chan-Joong Kim, TEL: +82-42-868-8028, FAX: +82-42-868-8275, E-mail: cjkim2@kaeri.re.kr

기에 사용하려면 가느다란 전선형태로 가공해야 한다. 금속간 화합물인 MgB₂는 세라믹처럼 잘 깨지기 때문에 압연이나 인발공정으로 직접 선재로 가공하기 어렵다. 이런 딱딱한 물질을 선으로 만들려면 PIT(powder-in-tube) 공정을 이용해야 한다[11]. PIT공정은 연성이 높은 금속 튜브에 세라믹 분말을 넣고 압출이나 인발공정을 통해 선을 만드는 공정이다. 공정 중에 가공압력에 의해 분말이 미세하게 분쇄되지만 가공 후 열처리를 수행하면 원자 확산에 의해 분말들이 다시 결합된다. PIT 공정으로 제조한 MgB₂ 선재의 초전도 특성을 최적화 하려면 전구체 분말, 제조공정, 열처리 조건, 금속 시스(sheath)의 최적화가 필요하다. 지금까지 철, 니켈, 구리, 은, 나이오븀, 스텐레스 스틸 등이 MgB₂의 시스 물질로 연구되었으며[12-16], 이중 철이 MgB₂와 반응성이 가장 적다고 보고되었다[12, 13]. 철 분말과 같이 초전도 코어 물질과 반응하지 않는 물질을 MgB₂ 내에 분산시키면 초전도 선의 가공성을 높일 가능성이 있다. 철은 연성이 좋아 취약한 MgB₂의 기계적인 성질이 향상될 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 MgB₂의 자속 뭉침을 향상시키고자 나노 Fe_xC 화합물을 MgB₂에 첨가하는 연구를 수행하였다. 나노 Fe_xC 분말을 전기 폭발법으로 제조하여 MgB₂의 원료 분말인 보론과 혼합하여 액상 반응법으로 MgB₂를 합성하였다. MgB₂의 초전도 전이온도, 임계전류, 미세조직에 미치는 나노 Fe_xC 첨가 효과에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

MgB₂의 첨가제로 사용되는 나노 Fe_xC 분말을 전기 폭발법으로 제조하였다[17]. 직경 0.4 mm의 고순도 Fe 와이어를 사용하여 1.5 bar 압력, 방전전압 26 kV에서 분당 30 회 주기로 폭발을 수행하였다. 전기폭발 공정 중에 Ar:CH₄=9:1(10 vol.%) 혼합가스를 흘려서 Fe 나노분말의 표면에 탄화물이 생성되도록 하였다. 만들어진 나노분말은 최종적으로 50 μm의 필터를 통과시켜 포집하였다.

MgB₂의 합성에는 구형의 Mg 분말과 판형의 B 분말을 사용하였다[18]. 먼저 B 분말과 Fe_xC 분말을 planetary mill을 사용하여 혼합하였다. B 분말에 0.1 wt.%, 1 wt.%의 나노 Fe_xC를 첨가하고 직경이 2 mm인 ZrO₂ 볼을 사용하여 톨루엔을 용매로 200 rpm으로 30 분간 혼합 및 분쇄하였다. 밀링한 분말을 진공오븐에 넣어 100°C에서 24 시간 동안 건조시켜 용매를 제거하였다. 0.1 wt.%, 1 wt.% 나노 Fe_xC를 첨가한 B 분말과 Mg 분말을 2:1의 비율로 칭량한 후 막사사발을 사용하여 30 분간 혼합하였다. 혼합된(Mg+2B) 분말 0.3 g을 직경 10 mm의 원형 몰드에 넣고 프레스로 약 340 MPa로 가압하여 펠렛 형태로 만들

었다. 준비된 펠렛을 관상으로 중앙에 위치시킨 후, Mg의 용융점(650°C) 이상인 700°C와 900°C에서 알곤 가스를 흘리면서 각각 1 시간과 30 분 동안 열처리하였다. 열처리 중에 Mg의 산화를 최소화하기 위해서 성형체를 Ti 튜브에 넣어 실링하였다. Ti은 Mg 만큼 산화성이 높아 시편 주변의 산소를 빼앗아가기 때문에 Mg의 산화가 방지된다.

열처리한 시편의 상 분석을 위해 펠렛을 분말형태로 분쇄하였다. 열처리 후에 생성된 상은 분말 XRD(X-Ray Diffractometer)로 분석하였다. 미세조직은 시편의 단면에 대해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 초전도 특성인 T_c 와 J_c 는 MPMS(Magnetic Property Measurement System, Quantum Design)로 측정하였다. 각 시편에 대해 온도-자화를 곡선을 측정하여 초전도성이 시작되는 온도인 $T_{c, onset}$ 과 중간 온도인 $T_{c, mid}$ 를 구하였다. J_c 를 구하기 위해 5 K와 20 K의 온도에서 자장을 7 T까지 증가시켜 M-H 곡선을 얻었고, Bean model[19]을 이용하여 자장에 대한 J_c 값을 계산하였다.

3. 실험결과

그림 1은 전기 폭발법으로 제조한 나노 Fe_xC 분말의 SEM 사진과 XRD 회절패턴이다. 제조된 분말의 형상은 구형으로 수십-수백 나노미터이다. 이 분말의 회절패턴을 분석한 결과, 나노 Fe_xC 분말은 Fe, Fe₂C와 Fe₃C로 구성되어 있다. 구성 회절선 중 Fe₃C의 회절강도가 가장 높았는데, 이는 Fe 나노 분말이 CH₄ 가스와 반응하여 분말의 표면에 철 탄화물인 Fe₃C가 생성되었기 때문이다. 나노분말의 내부는 순수한 철이, 표면에는 철탄화물이 형성되어 있다고 할 수 있다.

그림 2는 700°C에서 1 시간 열처리한 순수 MgB₂ 시편,

Fig. 1. SEM micrograph and XRD pattern of nano Fe_xC powder used as an additive.

Fig. 2. SEM image of MgB_2 with (a) no addition, (b) 0.1 wt.% Fe_xC , (c) 1 wt.% Fe_xC addition, heat-treated at 700°C for 1 h.

0.1 wt.%와 1 wt.% Fe_xC 를 첨가한 MgB_2 의 단면 미세조직 사진이다. 모든 시편에서 수 마이크로 크기의 구형 기공이 관찰된다. 이 기공들은 액상 반응법으로 제조된 MgB_2 시편에서 자주 관찰되는 것으로, 열처리 온도가 Mg의 용점인 650°C 보다 높을 경우 구형의 Mg 분말이 녹아서 생긴다고 알려져 있다[18]. 미세조직에서 Fe_xC 의 첨가에 의한 변화는 관찰되지 않았다. 여기에서 제시하지 않았

Fig. 3. Powder XRD patterns of MgB_2 with no addition, 0.1 wt.% Fe_xC and 1 wt.% Fe_xC addition, heat-treated at (a) 700°C 1 h, (b) 900°C 0.5 h.

지만, 900°C 에서 0.5 시간 열처리한 시편들의 미세조직도 700°C 에서 열처리한 미세조직과 유사했다.

그림 3은 (a) 700°C 에서 1시간 (b) 900°C 에서 0.5 시간 열처리한 순수 MgB_2 와 0.1 wt.% Fe_xC , 1 wt.% Fe_xC 를 첨가한 MgB_2 시편의 X-선 회절분석 결과이다. 모든 시편에서 주 회절선은 MgB_2 회절선이며 열처리시 로내 잔류 산소와 Mg와의 반응에 따른 MgO 회절선이 관찰된다. 700°C 에서 1 시간 정도의 열처리에 의해 원료 분말이 모두 MgB_2 로 전환되었음을 알 수 있다. 900°C 로 열처리한 시편의 X-선 회절 패턴들도 700°C 시편의 회절선과 유사하다(그림 3(b)). 이 패턴들에서도 Mg의 산화에 따른 MgO 회절선이 관찰된다. Fe_xC 의 첨가량이 1 wt.% 이하의 소량이기 때문에 Fe_xC 첨가에 따른 2 차상 생성은 관찰되지 않았다.

그림 4(a)는 순수 MgB_2 와 0.1 wt.% Fe_xC , 1 wt.% Fe_xC 를 첨가하여 700°C 와 900°C 에서 열처리한 MgB_2 시편의 온도-자화율 곡선이다. 자화율이 마이너스로 시작되는 온

Fig. 4. (a) Normalized magnetization of MgB₂ with no addition, 0.1 wt.% Fe_xC and 1 wt.% Fe_xC addition, heat-treated at 700°C or 900°C, (b) Variation of $T_{c,onset}$ and $T_{c,mid}$ as a function of Fe_xC content.

도가 초전도가 나타나는 온도이다. Fe_xC를 첨가하지 않은 MgB₂ 시편의 초전도 개시온도, $T_{c,onset}$ 은 900°C와 700°C 열처리 온도에 대해 37 K로 비슷하였다. 열처리 온도와 관계없이 Fe_xC 첨가량이 증가할 수록 $T_{c,onset}$ 은 감소한다. 700°C에서 열처리한 경우 초전도 온도의 감소폭이 크다. 1 wt.% Fe_xC 첨가의 경우 700°C와 900°C의 열처리 온도에 대해 초전도 전이온도는 각각 35.5 K와 36.5 K이다. Fe_xC 첨가에 따른 $T_{c,onset}$ 의 감소는 초전도 상인 MgB₂와 Fe_xC가 반응하여 첨가물의 일부 원소가 MgB₂결정내의 Mg나 B 위치에 치환되었음을 의미한다. 그림 4(b)에 Fe_xC 첨가량에 대한 $T_{c,onset}$ 과 자화곡선에서 전이 중간 값인 $T_{c,mid}$ 값을 정리해서 도식화하였다.

그림 5는 순수 MgB₂와 Fe_xC를 0.1 wt.%와 1 wt.% 첨가한 MgB₂ 펠렛을 700°C와 900°C에서 열처리한 후 5 K와 20 K에서 측정한 J_c -B 곡선이다. 우선 5 K에서의 J_c -B 결과를 살펴보면, Fe_xC를 첨가하지 않은 시편의 J_c 와 0.1

Fig. 5. J_c -B curves of MgB₂ with no addition, 0.1 wt.% Fe_xC and 1 wt.% Fe_xC addition, heat-treated at 700°C or 900°C.

wt.% Fe_xC를 첨가하여 700°C에서 열처리한 시편의 J_c 값은 비슷하다. 0.1 wt.% Fe_xC 첨가 시편의 5 K, 5 T에서 J_c 는 16,500 A/cm² 이다. 같은 Fe_xC 첨가량에 대해 열처리 온도가 900°C로 증가하면 J_c 는 감소한다. 낮은 온도에서 열처리 했을 때 J_c 가 높은 이유는 낮은 열처리 온도에서 MgB₂의 입자성장이 억제되어 자속을 고정시키는 입계의 면적이 증가하였기 때문이다. 이 결과는 다른 연구자들의 결과[20]와 잘 일치한다. Fe_xC 첨가량이 증가하면 J_c 는 감소하며 열처리 온도와 관계없이 1 wt.% Fe_xC가 첨가된 시편의 J_c 는 순수 MgB₂의 J_c 보다 낮다. 이 결과는 그림 4에서 확인된 Fe_xC 첨가량 증가에 따른 T_c 감소결과(불순입자의 치환 가능성)와 잘 일치한다. 20 K에서 측정된 J_c -B 곡선에 대한 Fe_xC 첨가 효과도 5 K에서의 경향과 유사하다.

4. 고 찰

본 실험에서는 MgB₂의 초전도 특성에 미치는 나노 크기의 Fe_xC 분말 첨가 효과에 대해 조사하였다. 열처리한 시편의 XRD 분석 결과, 원료분말인 Mg, B은 700°C에서 1 시간 또는 900°C에서 0.5 시간 열처리했을 때 MgB₂로 완전히 전환되었다. Fe_xC 첨가에 따른 T_c 의 감소 결과로부터 첨가한 Fe_xC의 Fe와 C의 일부가 MgB₂의 Mg이나 B과 치환될 수 있음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 추정할 수 있는 반응식은 아래와 같다.

일반적으로 B 위치에 C가 치환되면 MgB₂의 J_c 가 높아지고[9], Mg 위치에 다른 전이 금속이 치환되면 T_c 와 J_c 모두 낮아진다고 보고되고 있다. 한편 Fe를 금속 시스로 사용하여 PIT 공정으로 MgB₂ 초전도 선재를 만든 연구

결과에서는 초전도상인 MgB_2 와 시스 재료인 Fe 사이에 반응이 거의 없는 것으로 보고되고 있다[12]. 본 연구에서는 Fe_xC 가 0.1 wt.% 첨가되면 T_c 나 J_c 의 변화가 크지 않았지만 1 wt.%로 그 첨가량이 늘어나면 두 성질 모두 확연히 감소하였다. Fe_xC 첨가시 탄소만 MgB_2 의 B에 치환된다면 약간의 T_c 감소와 함께 J_c 의 증가가 관찰되어야 한다. 하지만 본 연구에서는 0.1 wt.%의 소량 Fe_xC 첨가시 C 첨가에 의한 J_c 증가는 관찰되지 않았고, 1 wt.%의 Fe_xC 첨가시 T_c 와 J_c 모두 감소하였다. 이 결과는 식 (1)에서 제시한 바와 같이 MgB_2 의 Mg와 B 위치에 Fe와 C이 동시에 치환되었음을 의미한다. MgB_2 에 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeO}_6$ 화합물을 첨가한 연구결과[21]에서 철과 탄소가 동시에 첨가하였을 때 본 연구와 비슷하게 첨가물의 함량이 증가할수록 T_c 와 J_c 가 감소하였다. 시스 재료로 사용된 벌크한 Fe와 달리 나노 크기의 Fe 분말은 비표면적이 크기 때문에 반응성도 높아 MgB_2 와 쉽게 반응한 것으로 여겨진다. 본 연구결과는 MgB_2 초전도체의 임계전류 특성을 높이기 위해 금속 분말을 첨가할 시 비표면적인 큰 물질보다는 적당한 비표면적을 가지는 분말을 사용해야 초전도체와 첨가물간의 반응을 줄일 수 있음을 의미한다.

5. 결 론

본 연구에서는 MgB_2 선재의 임계전류밀도를 향상시키고자 나노 Fe_xC 분말을 첨가하여 MgB_2 의 초전도 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 열처리 후에 원료분말은 완전히 MgB_2 로 전환되었다. 철 튜브를 시스로 사용한 Fe-MgB₂의 연구결과와는 달리 나노 Fe_xC 분말의 첨가로 초전도 임계온도와 임계전류밀도가 감소하였으며 첨가량이 증가할수록 초전도 특성은 저하되었다. 이는 비표면적이 큰 나노 Fe_xC 분말의 높은 반응성으로 인해 Fe와 C의 일부가 MgB_2 격자의 Mg와 B에 치환된 것으로 추정된다. 일반적으로 탄소가 첨가되면 MgB_2 의 임계전류밀도가 향상되지만 Fe_xC 의 첨가의 경우에는 탄소첨가 효과가 나타나지 않았다. 이는 C와 Fe가 동시에 MgB_2 에 치환되기 때문인 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranka, Y. Zenitani and

- J. Akimitsu: Nature, **410** (2001) 63.
- [2] C. Buzea and T. Yamashita: Supercond. Sci. Technol., **14** (2001) R115.
- [3] A. Berenov, A. Serquis, X. Z. Liao, Y. T. Zhu, D. E. Peterson, Y. Bugoslavsky, K. A. Yates, M. G. Blamire, L. F. Cohen and J. L. MacManus-Driscoll: Supercond. Sci. Technol., **17** (2004) 1093.
- [4] J. D. Moore, G. K. Perkins, W. Branford, K. A. Yates, A. D. Caplin, L. F. Cohen, S. K. Chen, N. A. Rutter and J. L. MacManus-Driscoll: Supercond. Sci. Technol., **20** (2007) S278.
- [5] Y. Zhao, Y. Feng, C. H. Cheng, L. Zhou, Y. Wu, T. Machi, Y. Fudamoto, N. Koshizuka and M. Murakami: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 1154.
- [6] Y. Feng, Y. Zhao, Y. P. Sun, F. C. Liu, B. Q. Fu, L. Zhou, C. H. Cheng, N. Koshizuka and M. Murakami: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 3983.
- [7] Y. Sun, D. Yu, Z. Liu, T. Wang, J. He, J. Xiang, D. Zheng and Y. Tian, Supercond. Sci. Technol., **20** (2007) 261.
- [8] S. K. Chen, M. Wei and J. L. MacManus-Driscoll: Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 192512.
- [9] B. H. Jun, Y. J. Kim, K. S. Tan and C. J. Kim: Supercond. Sci. Technol., **21** (2008) 105006.
- [10] K. S. Tan, S. K. Chen, B. H. Jun and C. J. Kim: Supercond. Sci. Technol., **21** (2008) 105013.
- [11] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi and I. McDougall: Supercond. Sci. Technol., **14** (2001) 193.
- [12] 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.
- [13] P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek and V. Štrbík: Supercond. Sci. Technol., **18** (2005) 856.
- [14] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii and K. Togano: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 2435.
- [15] E. Martínez, L. A. Angurel and R. Navarro: Supercond. Sci. Technol., **15** (2002) 1043.
- [16] S. I. Schlachter, A. Frank, B. Ringsdorf, H. Orschulko, B. Obst, B. Liu and W. Goldacker: Physica C, **445-448** (2006) 777.
- [17] Y. A. Kotov: J. Nanopart. Res., **5** (2003) 539.
- [18] 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.
- [19] C. P. Bean, Rev. Mod. Phys., **36** (1964) 31.
- [20] B. H. Jun, N. K. Kim, K. S. Tan and C. J. Kim: J. Alloys and Compd., **492** (2010) 446.
- [21] S. Zhou and S. Dou: Solid State Sciences, **12** (2010) 105.