

기계적 합금화 방법에 의한 Nb₃Sn합금 제조

이 성 만

강원대학교 공과대학 재료공학과

The synthesis of Nb₃Sn alloy powders by mechanical alloying

Sung-Man Lee

Dept. of Material. Eng. Kang Won Univ.

Abstract

The microstructural evolution during mechanical alloying of Nb and Sn powders, of average composition Nb₃Sn, has been investigated by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). Observations by SEM showed a progressive change of milling time.

From the XRD studies, the structural development with milling time depends on the ball size for a given powder/ball ratio. Using a larger ball of 9.5mm diameter, the elemental powders initially alloy mechanically to form an A15 structure phase, and then amorphised with continued milling.

However, in case of milling with a smaller ball of 3.968mm diameter, an amorphous phase is first formed.

These results can be understood by considering the dependence of the milling energy on the ball size.

The homogeneous stoichiometric Nb₃Sn phase could be easily obtained by heat treatment of a supersaturated solid solution produced by MA. Heat treatment of an amorphous phase formed by MA resulted in the mixture of the Nb₃Sn and Nb₅Sn₃ phases.

ter인 nano 결정립 분말, 혹은 고용도 (solid solubility)가 없거나 아주작아 증래의 합금 방법으로는 제조가 힘든 합금계의 합금등 준안정(metastable)상태의 분말을 제조 할 수 있다[1-7].

특기 할 점은, 그 동안 MA 공정에 관한 사항은 Inco사의 특허권 관계로 타 연구기관에서의 연구 개발에 많은 제약이 있었으나 최근 Inco사의 특허시효가 만료되어 자유로운 연구개발 경쟁이 가능하게 되었다.

상술한 바와 같이 MA 공정의 중요성에도 불구하고 순금속 분말의 기계적 합금화시 milling 시간에 따른 미세구조 변화에 대한 기준은 아직 불분명한 상태이다. 이에 본 연구에서는 Nb와 Sn의 결정질분말 혼합체를 ball milling하여 MA공정동안 일어나는 상변화(phase change)를 조사하고자 한다. 또한 A15 구조의 Nb₃Sn 화합물은 초전도 재료로서 매우 중요한 것으로 알려져 있으나 그 구조적 특성상 취성이 매우 강해 가공이 어려워 초전도 선재등으로 활용이 제한되어 왔다. 따라서 in-situ 방법을 이용하여 화학적으로 균일한 Nb₃Sn 화합물을 제조하는 것이 무엇보다 중요하다. 이러한 문제점들을 해결하고 향후 실제 우수한 특성을 가지는 초전도 선재 개발 연구에 필요한 기초적 자료를 제공하고자 Nb-25xSn 분말에 대한 기계적 합금화 공정을 조사하였다.

1. 서 론

Mechanical Alloying (MA)은 금속이나 세라믹 분말을 높은 기계적 에너지로 ball milling하여 특수한 미세조직을 가지는 분말을 제조하는 공정이다. 이러한 공정을 이용하여 순금속 상태의 여러 분말을 혼합하여 용융과정을 거치지 않고 기계적 방법으로만 합금분말을 제조할 수 있다. MA공정은 이제까지 주로 분산강화형 신소재 공정으로 활용연구 되어 왔으나 최근에는 비평형 공정으로도 새로운 가능성이 알려져 많은 연구가 진행되고 있다. 즉, MA 공정을 통하여 비정질 분말, 결정립의 크기가 수 nano me

2. 본 론

(1) 실험방법

본 실험에서 기계적 합금화는 Spex Mixer/Mill 8000을 이용하였으며, 목적 조성(Nb₃Sn)에 맞게 Nb(99.9x)와 Sn(99.9x)의 원소 분말을 Stainless steel can에 Stainless steel ball과 함께 장입한 후 대기중과 Ar gas 분위기 하에서 30분 - 150시간의 범위에서 실험시간을 설정하여 milling을 실시 하였다. 이때 사용한 ball의 크기는 직경이 9.5mm와 3.968mm 이었으며, 각 경우에 대하여

milling을 위해 장입된 금속분말과 ball의 무게비는 1:6으로 하였고, ball은 사용하기 전에 아세톤으로 깨끗하게 세척하였다.

기계적 합금화에 따른 상변화 거동을 조사하기 위하여 일정 시간이 경과된 후에 Cu K α radiation을 사용한 X-선회절기(XRD)를 이용하여 상분석을 실시하였으며, milling 시간에 따른 powder size 및 morphology를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였고, 또한 기계적 합금화에 의해 제조된 분말의 열적안정성을 조사하기 위하여 시차 열분석장치(DSC)를 이용하였다.

(2) 결과 및 고찰

Fig. 1은 9.5mm 직경의 ball을 사용하여 Nb-25 at% Sn 분말을 Ar gas 분위기 하에서 여러 시간 동안 기계적 합금화를 실시한 후의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.

기계적 합금화 초기단계에서는 Sn의 회절 peak intensity가 점차 감소되며 Nb와 Sn peak의 폭이 증가함을 알 수 있고, 3시간 이상 경과한 후에는 Sn의 회절 peak은 거의 소멸된다. 그로 Sn원자들이 확산용해 되어 bcc 구조의 과포화 고용체를 형성하며 20시간 milling한 후에는 A15 Nb₃Sn 상에 대한 회절 peak들이 관찰되었으며, 이후 계속적으로 milling함에 따라 A15상의 결정 peak의 폭이 점차 증가하여 50시간 후에는 A15상과 관련된 결정 peak은 소멸되고 비정질상태 특유의 broad maximum을 보여준다.

기계적 합금화 과정은 분위기에 영향을 받을 수 있는데 대기중에서 milling한 후 milling 시간에 따른 상변화 거동은 Ar gas 분위기 하에서 기계적 합금화 시킨 결과와 유사하게 나타났다. 그러나, 대기중에서 실시한 경우에 기계적 합금화 속도가 다소 빠르게 진행되었다. (Fig. 2) 이는 분위기 중의 oxygen에 의해 Nb금속내로 Sn의 확산이 촉진되는 것으로 보이며 oxygen이 다층박막구조에서 상호 확산 및 반응을 촉진시킨다는 보고가 발표된 바 있다[8].

Fig. 3은 milling 시간에 따른 XRD peak 너비의 변화로부터 구한 crystal size의 변화를 보여준다. 초기단계에서는 crystal size가 급격히 감소하며, 2시간 후에는 20nm 이하로 감소하였고, 10시간이 경과한 경우 6nm 정도로 감소되는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 9.5mm 직경의 ball을 사용한 기계적 합금화 반응의 경우 상변화 과정은 다음과 같다.

Nb-Sn 순금속분말 → Nb-Sn 과포화 고용체 → A15 Nb₃Sn → A15 Nb₃Sn+ amorphous → amorphous

Fig. 4는 powder/ball ratio가 1:6이므로 Fig. 1의 경우와 동일하게 유지하고 3.968mm 직경의 ball을 사용하여 Ar gas 분위기 하에서 기계적 합금화 반응시 일어나는 상변화 과정을 조사한 XRD 분석 결과이다. 9.5mm 직경의 ball을 사용하여 기계적 합금화 시킨 결과와 마찬가지로

milling 시간이 경과함에 따라 초기단계에서는 Nb-Sn 과포화 고용체가 형성되지만, 3.968mm 직경의 작은 ball을 사용한 경우에는 과포화 고용체가 형성된 후 A15 Nb₃Sn 상이 생성되지 않고 비정질 상태로의 변화가 일어난다. 이러한 결과는 기계적 합금화시 상전이 과정이 ball size와 같은 milling 조건에 크게 의존되고 있음을 보여준다. Maurice 등의 이론적 계산에 의하면[9] 본 연구에서 milling을 위해 사용한 Spex Mixer/Mill 8000의 경우 주어진 powder/ball ratio에 대해서 사용하는 ball size에 따라 ball 들의 충돌에 의한 impact energy와 strain 및 온도증가는 ball size가 커짐에 따라 크게 증가하는 것으로 보고되었다. 따라서 크기가 작은 3.968mm, 직경의 ball을 사용할 경우 milling하는 동안 가해지는 에너지가 작기 때문에 속도론적으로 우세한 준안정상인 비정질상이 먼저 형성된다. 그러나 fig.1에 나타난바와 같이 size가 큰 ball을 사용하여 milling시 가해지는 에너지가 충분히 클 경우 열역학적으로 안정한 Nb₃Sn 금속간 화합물이 우선적으로 형성된다고 사료된다.

Fig. 5는 Ar gas 분위기에서 3.968mm 직경의 ball을 사용하여 각각의 시간동안 milling한 후에 얻은 분말에(Fig. 4 참조) 대하여 10°C/min.의 가열속도로 실행한 DSC 결과를 나타낸 것이다. 각 경우에서 하나의 발열 peak이 형성되고 있는데 발열 peak의 온도는 milling 시간이 경과함에 따라 상승하고 있으며, 20시간 이상 milling한 경우에는 발열 peak의 온도가 일정하게 나타나고 있다.

각 시편에 대해 발열 peak이 끝나는 온도(Fig. 5에서 화살표로 표시)에서 생각하여 이들 발열 peak과 관련된 상변화를 조사하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 5시간 동안 milling한 경우의 분말은 Nb-Sn 과포화 고용체를 형성하고 있는데, 이들 분말을 발열 peak이 끝나는 온도까지 가열한 경우의 DSC 실험에서는 Nb₃Sn의 단일상이 형성되었다. <Fig. 6(a)> 그러나 10시간 이상 milling한 경우에는 Fig. 4의 XRD 결과에서 비정질상이 형성되었고 또한 이들 시편은 발열 peak과 관련된 반응의 결과로서 Nb₃Sn과 Nb₆Sn₅의 두 상이 존재하는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 Nb-Sn 상태로[10] 부터 유추할 수 있는데, 즉 Nb₃Sn과 Nb₆Sn₅상은 750°C 이상에서 안정한 상이다.

그러나 Fig. 1에서 MA 반응에 의해 형성되는 compound가 Nb₃Sn이라는 사실로부터 Nb₃Sn상이 Nb₆Sn₅상보다 저온에서의 생성속도가 더 빠르다고 가정할 수 있다. 그러므로 5시간 동안 milling한 시편의 경우 Fig. 5에서의 발열 peak은 750°C 이전의 온도 범위에서 나타나기 때문에 Nb₃Sn의 단일상이 형성되는 것이며, 10시간 이상 milling한 경우에는 DSC 발열 peak의 온도가 750°C 이상으로 상승되기 때문에 Fig. 4에 나타난 바와 같이 5시간 동안

milling한 경우와는 다르게 비정질상의 분말이 결정화되는 과정은 Nb₃Sn과 Nb₆Sn₅의 생성속도가 비슷하기 때문인 것으로 사료된다.

3. 결 론

Nb와 Sn 금속분말을 Spex Mixer/Mill 8000을 이용한 기계적 합금화 반응에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ar gas와 Air 분위기 하에서 각각 milling 한 결과 Air 분위기에서 합금화 반응이 다소 더 빠르게 진행되었다.
2. 기계적 합금화 반응시 일어나는 상변화 과정은 주어진 powder/ball ratio에 대해서 ball size에 따라 아래와 같이 다르게 나타났다.

- 1) 3.968mm 직경의 ball을 사용한 경우
: Nb-Sn elemental powder → Nb-Sn 과포화고용체
→ 비정질상
- 2) 9.5mm 직경의 ball을 사용한 경우
: Nb-Sn elemental powder → Nb-Sn 과포화고용체
→ A15 Nb₃Sn 금속간화합물 → 비정질상

이러한 상전이 과정의 차이는 milling시 가해지는 energy의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

3. 기계적 합금화 반응으로 얻어진 과포화 고용체를 열처리할 경우 화학적으로 균일한 Nb₃Sn 화합물이 쉽게 얻어졌으며 비정질상을 열처리할 경우 Nb₃Sn과 Nb₆Sn₅상의 혼합물이 형성되었다.

참 고 문 헌

[1] E. Ivanov, T. Grigorieva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A.B. Fasman, S.D. Mikhailenko and O.T. Kalinina, Mater. Lett., 7, 51 (1988)

[2] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett., 43, 1017 (1983)

[3] R.B. Schwarz, C.K. Petrich and C.K. Saw, J. Non-Cryst. Solids, 76, 281 (1985)

[4] E. Hellstern and L. Schultz, Appl. Phys. Lett., 48, 124 (1986)

[5] C. Politis and W.L. Johnson, J. Appl. Phys., 60, 1147 (1986)

[6] M.S. Kim and C.C. Koch, J. Appl. Phys., 62, 3450 (1987)

[7] R.L. White, Ph. D. Thesis, Stanford University, (1979)

[8] M. Kitada, S. Shimizu and H. Tanabe, J. Mater. sci., 26, 832 (1991)

[9] D.R. Maurice and T.H. Courtney, Metall. Trans. A, 21A, 289 (1990)

[10] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals Park, Ohio (1986)

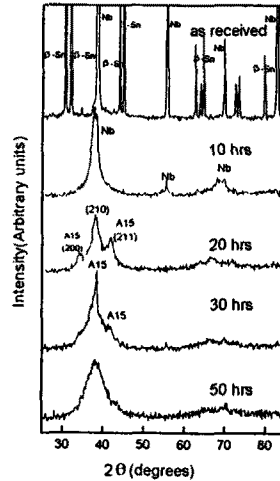


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of a mixture of Nb and Sn powders during the ball milling process using stainless steel balls of 9.5mm diameter in argon

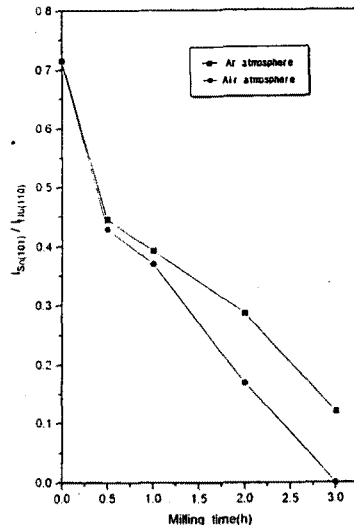


Fig. 2. Intensity ratio, $I_{A15(101)}/I_{A15(110)}$, as a function of milling time

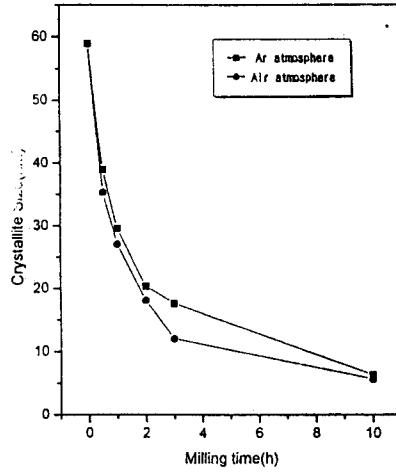


Fig. 3. Average size of Nb crystallites as a function of milling time measured by X-ray diffraction

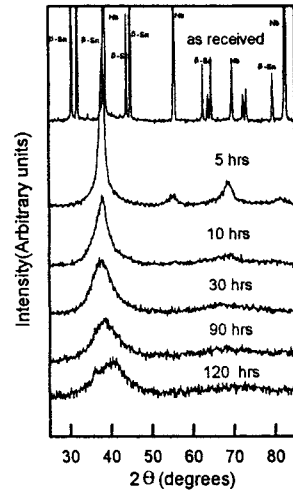


Fig.4 X-ray diffraction patterns of a mixture of Nb and Sn powders during the ball milling process using stainless steel balls of 3.968mm diameter in argon

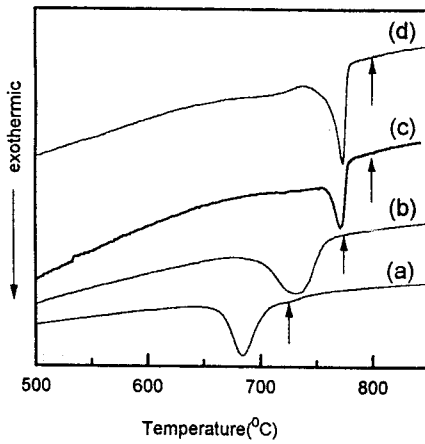


Fig.5 Differential scanning calorimetric curves of the mixed powders with a composition Nb_3Sn prepared by mechanical alloying using balls of 3.968mm diameter in argon atmosphere for 5h(a), 10h(b), 20h(c) and 30h(d). The heating rate was $10^\circ\text{C}/\text{min}$

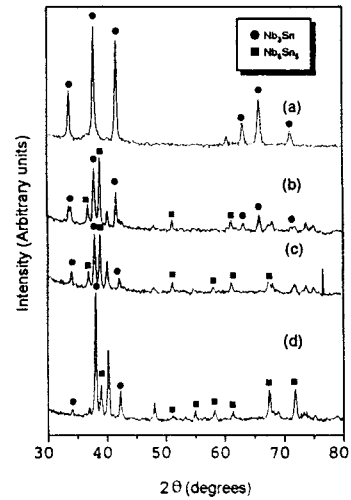


Fig.6 X-ray diffraction patterns taken from samples heated up to temperature marked by arrows in Fig.3 after milling for 5h(a), 10h(b), 20h(c) and 30h(d).