

볼 밀링 후 방전플라즈마 소결법에 의해 제조된 MgB_2 의 상 분석

강득균 · 최성현 · 안인섭*

경상대학교 나노·신소재공학부, I-Cube Center, ReCAPT & K-MEM R&D cluster

The Phase Analysis of MgB_2 Fabricated by Spark Plasma Sintering after Ball Milling

Deuk-Kyun Kang, Sung-Hyun Choi and In-Shup Ahn*

School of nano and advanced Materials Engineering, I-Cube Center, ReCAPT & K-MEM R&D cluster,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received August 8, 2008; Accepted October 2, 2008)

Abstract This paper deals with the phase analysis of MgB_2 bulk using spark plasma sintering process after ball milling. Mg and amorphous B powders were used as raw materials, and milled by planetary-mill for 9 hours at argon atmosphere. In order to confirm formation of MgB_2 phase, DTA and XRD were used. The milled powders were fabricated to MgB_2 bulk at the various temperatures by Spark Plasma Sintering. The fabricated MgB_2 bulk was evaluated with XRD, EDS, FE-SEM and PPMS. In the DTA result, reaction on formation of MgB_2 phase started at $340^\circ C$. This means that ball milling process improves reactivity on formation of MgB_2 phase. The MgB_2 , MgO and FeB phases were characterized from XRD result. MgO and FeB were undesirable phases which affect formation of MgB_2 phase, and its distribution could be confirmed from EDS mapping result. Spark Plasma Sintered sample for 5 min at $700^\circ C$ was relatively densified and its density and transition temperature showing superconducting property were $1.87 g/cm^3$ and 21K.

Keywords : Ball milling, Spark plasma sintering, MgB_2 , Superconducting

1. 서 론

초전도재료는 이 재료의 완전저전도성(zero resistance), 완전반자성(Meissner effect), 조셉슨 효과(Josephson effect) 등의 탁월한 성질 때문에 미래의 다양한 첨단 기기에 응용될 수 있는 신소재로 인식되고 있다. 초전도재료가 이용되는 분야로는 에너지, 교통, 전자, 통신, 의료, 환경 및 자원, 그리고 기초과학 분야 등으로 매우 광범위하며, 1986년 높은 임계온도(critical temperature, T_c) 특성을 갖는 고온초전도체(Bi-Sr-Ca-Cu-O, Y-Ba-Cu-O)가 발견된 후 그 응용가능성이 매우 높아졌다. 그러나 이와 같은 산화물 초전도체는 세라믹 고유한 취성문제 때문에 기존에 이미 상용화된 금속계 저온초전도체(NbTi, Nb_3Sn)에 비해 선제

제조 시 많은 어려움이 있으며 생산단가도 고가이어서 구리선재와의 경쟁력을 확보할 수 없어 실제 응용에 있어 많은 문제점이 남아있다.

2001년 일본의 Akimitsu에 의해 기존에 이미 사용되고 있던 MgB_2 에서 초전도체 현상이 발견된 후 급격히 MgB_2 를 이용한 연구가 많은 기업과 연구기관에서 수행되었다[1-2]. 특히, MgB_2 초전도체는 T_c 가 39 K, 상부임계자계(H_{c2})가 16 T, 그리고 간단한 2원계 금속형태로 존재하기 때문에 가공성, 응용 및 생산단가 측면에서 기존의 저온 및 고온초전도 선재에 비해 우위를 점할 수 있다. 또한 저온초전도체에 비해 T_c 가 높기 때문에 냉동기를 이용하여 각종 시스템에 응용할 수 있는 장점을 갖고 있다. 도핑재료들은 MgB_2 초전도체의 상부 임계자기장을 향상시켜

*Corresponding Author : [Tel : +82-82-55-751-5304; E-mail : ais@gnu.ac.kr]

높은 자계하에서도 우수한 임계전류 특성을 유도하는데, 이러한 MgB_2 의 플럭스 피닝 효과를 향상시키기 위하여 나노입자의 첨가 또는 도핑에 관한 많은 연구결과가 보고되어왔다[3-9].

MgB_2 벌크의 합성에 관하여, 많은 연구들은 시편의 특성과 제조공정의 최적화에 대한 향상에 초점을 맞춰왔다[10]. 잘 알려져 있듯이, 육각형태의 MgB_2 는 열처리 후에 생성되어질 수 있으며, 반복적인 압접(welding)과 파괴(fracture) 그리고 재압접(rewelding)의 과정을 거쳐 균일하고 미세한 합금 상을 얻을 수 있는 기계적 밀링은 MgB_2 의 생성에 관한 반응성을 향상시킬 수 있다[11-14].

한편, 방전플라즈마소결공정은 급속승온과 고압상태에서 짧은 시간동안 입자성장을 억제하면서 진밀도에 가까운 소결체를 제조할 수 있으며, 성형공정 없이 소결과 성형을 동시에 함으로써, 공정의 간소화라는 장점을 지니고 있다[15-16].

본 연구에서는 방전플라즈마소결된 벌크시편에서 기계적 밀링이 MgB_2 상의 생성과 초전도성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

99%이상의 순도와 10 μm 이하의 입자크기를 가지는 Mg와 96.76%의 순도와 3 μm 이하의 입자크기를 가지는 비정질상태의 B를 원료분말로 사용하였다. Mg와 B의 혼합비는 1:2의 몰 비율로 준비하여 볼 밀링 하였다. 밀링 시 볼과 분말의 비율은 40:1이었으며, 볼 밀링 시 과도한 압접을 방지하고 입자 미세화 효과를 높이기 위하여 12 wt%의 Stearic acid($CH_3(CH_2)_{16}COOH$)를 가공조절제(Process control agent)로 첨가하였다. 볼 밀링은 Planetary-mill장치를 이용하였고, 사용된 볼과 용기의 재질은 스테인리스 스틸(Stainless steel, SUS 304)이었으며, 볼의 직경은 5.5 mm이었다. 용기내의 분위기는 분말의 산화를 방지하기 위하여 아르곤(Ar)가스로 치환하였다. Mg와 B분말을 최적의 조건으로 혼합 및 미세화하기 위하여 300 rpm의 회전속도에서 9시간 동안 밀링을 하였다.

볼 밀링된 분말의 형상을 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였고, 볼 밀링시간에 따른 평균입도측정과 입도분포를 분석하기 위해 입도분석기를 이용하였다.

밀링된 분말은 30 mm의 내경과 60 mm을 높이를 가지는 흑연몰드에 채워져, 방전플라즈마소결장치에 의해 400~900°C의 온도범위에서 5분동안 10^{-3} torr의 진공분위기에서 소결 후 노냉시켰다. 소결공정에 있어 인가된 압력은 몰드 내 분말의 예비충진과 몰드의 보호를 위해 10초 동안 40 MPa로 유지한 후 승온, 소결, 냉각구간까지 55 MPa로 압력을 유지하였다. 각각의 소결온도까지 승온속도는 100°C/min이었으며, 몰드 및 상·하부 펀치와 시편의 융착을 방지하기 위하여 BN 스프레이와 카본시트를 사용하였다.

방전플라즈마소결된 시편의 특성은 각각 XRD, EDS, FE-SEM을 이용하여 조사하였으며, 초전도 현상을 나타내는 전이온도는 PPMS(Physical Property Measurement System)로 측정하였다.

한편, MgB_2 상의 형성을 확인하기 위하여 열분석기인 DTA와 XRD를 사용하였다. 밀링된 분말을 사용한 열분석과정은 아르곤(Ar)가스 분위기에서 실온부터 1200°C까지 10°C/min의 승온속도로 사용되었다. 열분석 결과로부터, 밀링된 분말은 각 구간별로 적외선 이미징열처리로를 이용하여 열처리 후 XRD로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

원료분말인 Mg와 B의 형상을 SEM을 통하여 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. Mg분말은 구형의 분말로 평균입도가 10 μm 이하였다. B분말은 미세한 입자들이 서로 접합되어 있는 불규칙한 형상을 가졌으며, 평균입도는 3 μm 이하였다.

분말을 성형하고 소결함에 있어 균일한 조직과 MgB_2 의 형성에 관한 반응성을 향상시키기 위해서는 원료 분말들의 혼합의 균일성이 중요하다. 균일성을 향상시키기 위하여 볼 밀링의 회전속도를 300 rpm으로 하여, 볼 밀링시간을 변화 시키면서 분말의 형상변화와 입도분포를 그림 2와 3에 나타내었다.

1시간 동안 볼 밀링을 하였을 때에는 연성분말의 압접지배단계로 분말의 형태가 불규칙하게 응집되어 있음을 관찰 하였으며, 3시간과 5시간 동안 볼 밀링 하였을 때에도 큰 변화가 나타나지 않았다. 볼 밀링 시간을 7시간으로 증가하였을 때에는 파쇄가 진행되었음을 알 수 있었다. 분말은 이미 파쇄지배단계에

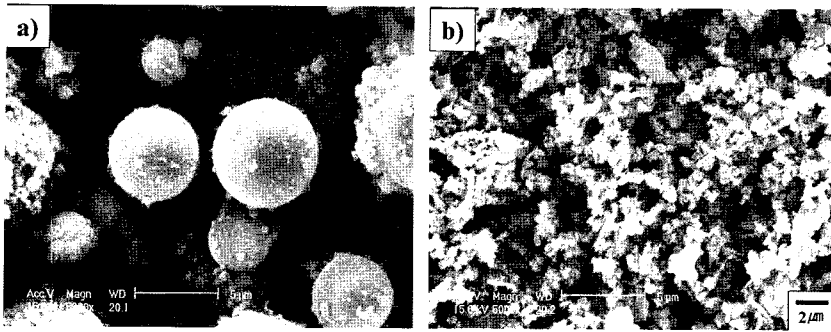


Fig. 1. SEM images of raw powders: a) Mg and b) B.

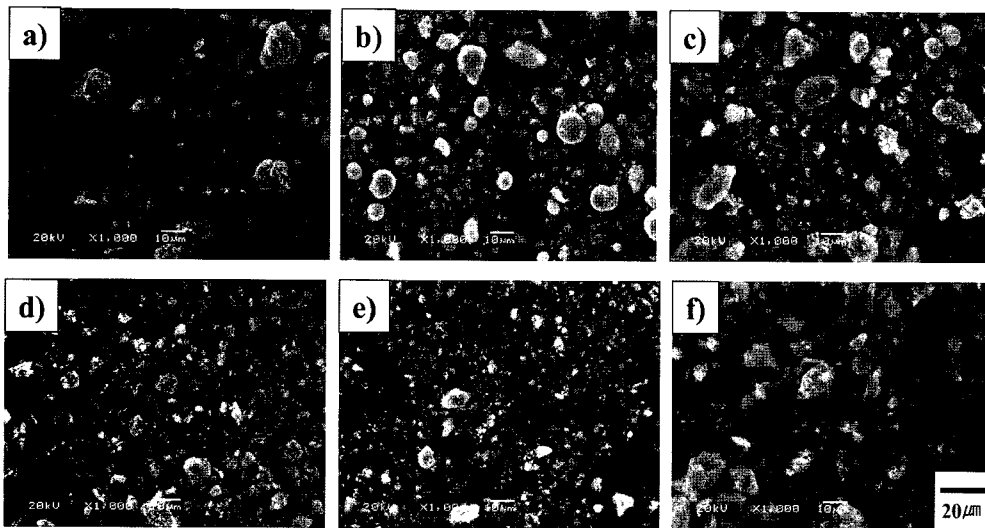


Fig. 2. SEM images of milled powders for various time: a) 1 hour, b) 3 hours, c) 5 hours, d) 7 hours, e) 9 hours and f) 10 hours.

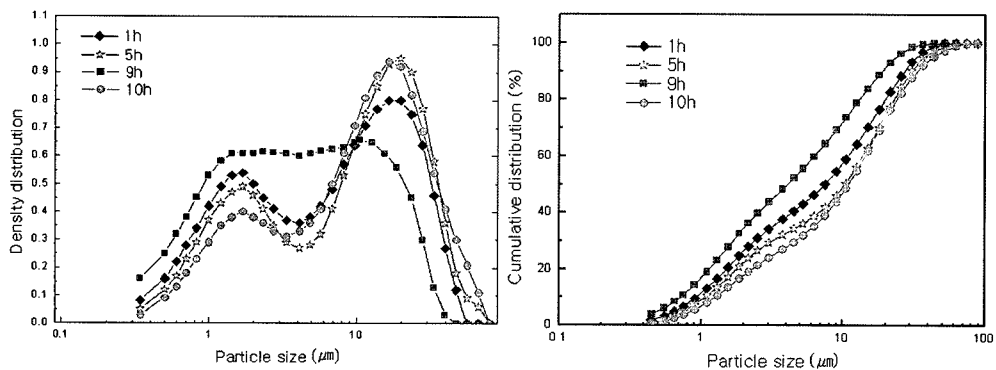


Fig. 3. Particle size distribution of milled powders for various milling time; (a) density distribution and (b) cumulative distribution.

도달하였으나, 분말의 입도분포는 비교적 미세하지만 균일하지 못하였다. 9시간으로 볼 밀링 시간을 증가 하였을 때에 비교적 미세하고 균일한 분말을 확인 할

수 있었다. 10시간으로 볼 밀링 시간이 증가 하였을 때에는 다시 압집지배단계로 도달하여 분말의 형태와 분포가 불규칙하게 응집되었고 불균일한 모양으

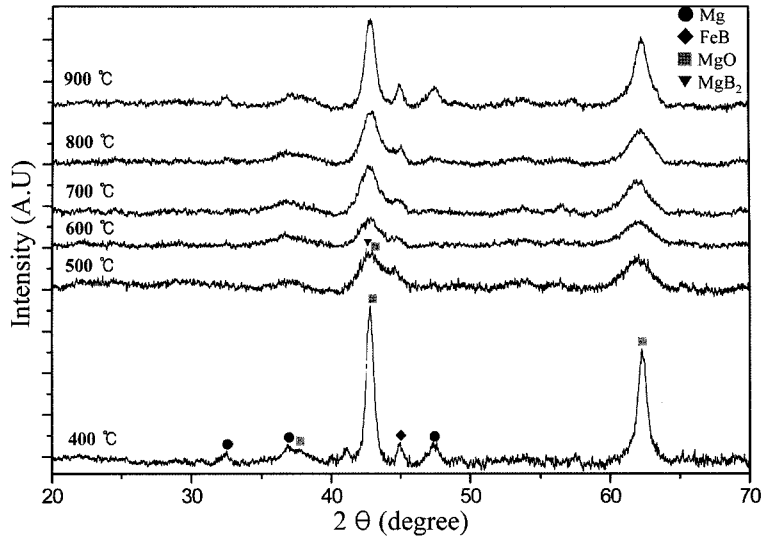


Fig. 4. XRD patterns of Spark Plasma Sintered samples at various temperature for 5 min after ball-milling for 9 hours.

로 되었음을 관찰 할 수 있었다.

볼 밀링시간이 증가함에 따라 분말의 입도는 점점 미세해졌으며, 9시간 동안 볼 밀링 하였을 때에 약 4 μm 의 평균입도를 가질 수 있었다. 10시간이 되면 다시 응집이 되는 현상이 나타났다.

그림 4는 Mg와 B를 9시간 동안 볼 밀링한 분말을 각각의 온도에서 방전플라즈마소결법으로 5분간 소결된 시편의 상 분석을 위하여 X선 회절시험을 실시한 결과이다. 그림에서 보여주듯이 400°C에서는 Mg, MgO 그리고 FeB상이 존재하는데, 이는 Mg와 B가 각각 대기의 산소 및 불과 용기로부터 유입된 Fe와 반응하여 생성된 2차상들이다. 500°C로 온도가 증가하였을 때에는 Mg상은 사라지고 MgB₂상이 생성되기 시작하는 것으로 추정된다. 이후 800°C까지 소결온도가 증가 할수록 MgB₂상의 크기가 커지는 것을 볼 수 있었다. 소결온도가 900°C로 증가하면 Mg, MgO 그리고 FeB상들이 존재했던 400°C에서의 피크 형태와 거의 유사하게 나타나는데, 이는 MgB₂상의 분해반응이 발생했기 때문으로 추정된다. 이는 다른 연구자들의 결과에서도 온도가 650°C 이상에서 MgB₂의 분해가 시작되는 것과 일치하는 결과이다[17].

400°C와 500°C에서의 정확한 상 분석을 위하여 9시간 동안 볼 밀링된 분말을 이용하여 다음과 같이 그림 5와 6의 DTA 열분석과 X선 회절시험을 실시

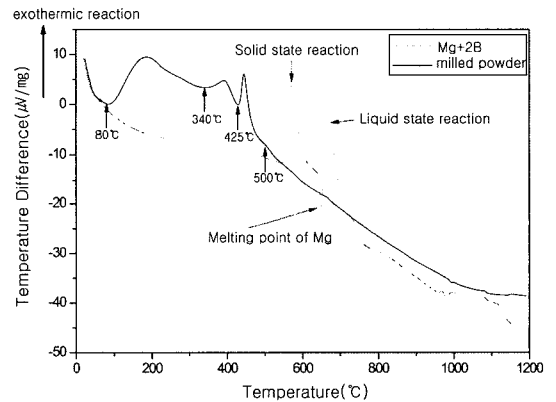


Fig. 5. DTA result of milled powder for 9 hours.

하였다.

그림 5에서 보여 주듯이 DTA결과는 참고문헌[18]의 Mg와 B를 단순 혼합했던 결과와 다르게 3부분의 발열구간으로 나타났다. MgB₂ 상의 형성단계는 고상반응단계와 액상반응단계의 두 단계로 이루어진다. 먼저 고상반응단계는 고상의 Mg와 고상의 B분말이 서로 접촉하고 있는 neck 부분이 MgB₂ 상으로 형성되는 단계로써, 혼합분말(점선)에서 약 550°C에서 반응이 시작되는 구간이다. 액상반응단계는 Mg의 용융점 이상의 온도에서 액상의 Mg가 고상의 B주위에 둘러싸여서 MgB₂ 상으로 형성되는 단계로써, Mg의 용융점 이후 나타나는 발열구간이다. 그림 5의

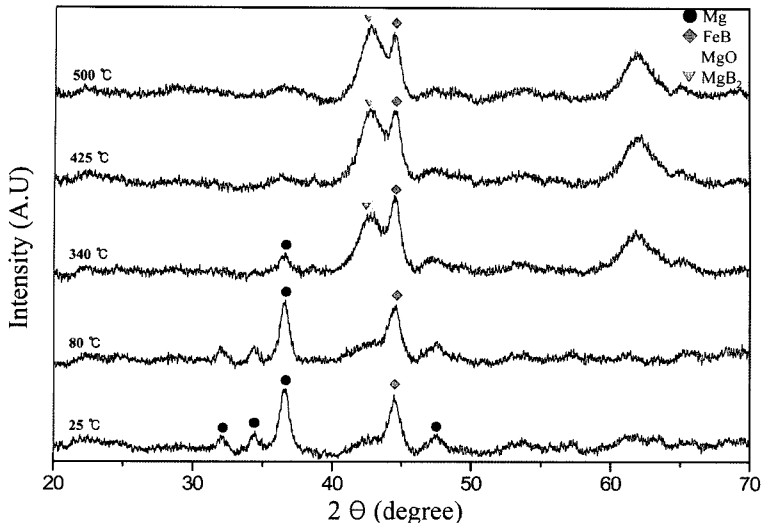


Fig. 6. XRD patterns of milled powders for 9 hours.

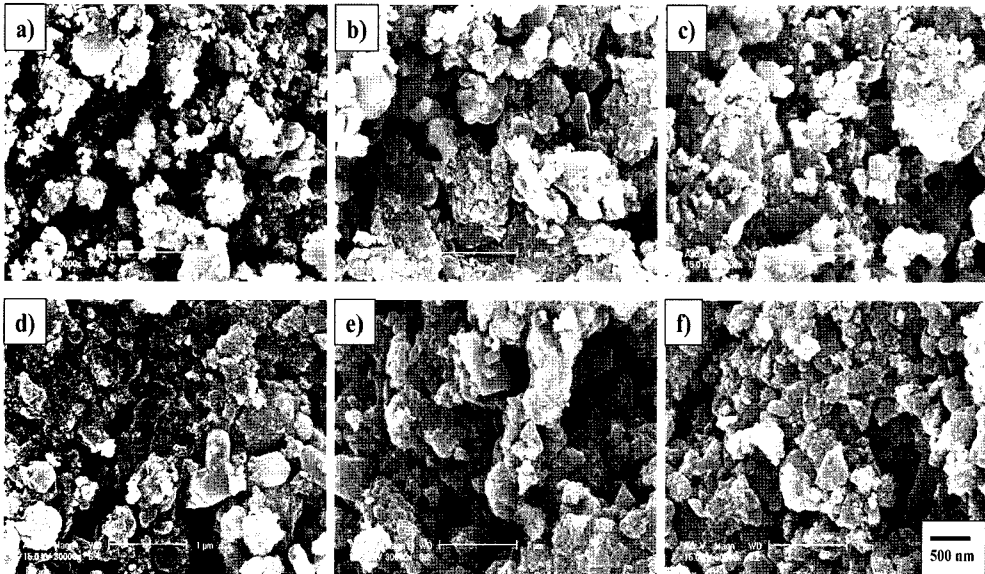


Fig. 7. FE-SEM images of fractured surface of Spark Plasma Sintered samples for 5 min at various temperatures: a) 400, b) 500, c) 600, d) 700, e) 800 and f) 900°C.

결과에 따라 각 구간에서의 상변화를 알아보기 위해 각 구간의 경계온도에서 X선 회절시험을 하여 그림 6에서 나타내었다.

그림 6의 9시간 동안 불 밀링 후 적외선 이미지로에서 5분간 열처리 된 분말의 XRD 결과에 따르면, MgB₂상의 생성과 Mg상의 소멸은 340°C에서 이루어졌음을 알 수 있었다. MgB₂ 상은 340°C에서 생성되기 시작하여 500°C까지 피크의 크기(Intensity)가

증가하였다. 이는 Mg와 B가 각각의 MgB₂ 형성의 반응단계에 이르렀음을 보여주며, 고상반응단계보다 액상반응단계가 Mg와 B의 반응에 있어 더욱더 활발하였음을 나타내는데, Mg가 고체상태일 때 보다 액체상태일 때 B와 반응할 수 있는 면적이 더 크기 때문이다[18].

일반적으로 Mg와 B의 반응은 약 550°C에서 시작하지만, 그림 5와 6의 결과에 따르면 Mg와 B의 반

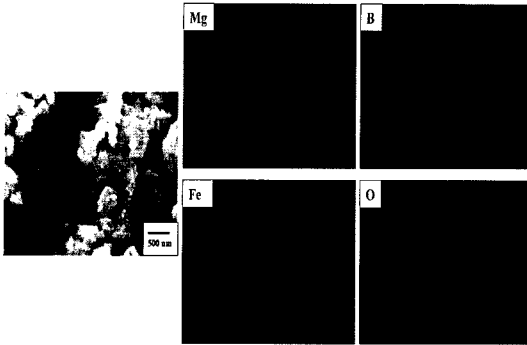


Fig. 8. EDS mapping result of Spark Plasma Sintered sample for 5 min at 700°C.

응은 약 340°C에서 시작하였다. 이는 참고문헌[14]의 불 밀링공정이 MgB₂ 형성에 관한 반응성을 향상시킨다는 내용을 뒷받침하는 결과이다.

그림 7은 9시간 동안 불 밀링 후 각각의 소결온도에서 방전플라즈마소결법으로 소결된 시편들의 미세조직 변화를 알아보기 위하여 시편의 파단면을 전계방출전자주사현미경으로 관찰한 결과이다. 일반적으로 MgB₂의 미세조직은 육각의 형태를 가진다. 그림 4의 결과에서처럼 400°C에서 소결된 시편에서는 각형의 조직을 관찰하기 어려웠으나 500°C에서 소결된 시편에서부터 각형의 조직을 관찰할 수 있었다. 700°C에서 소결된 시편에서 다수의 각형의 조직과 비교적으로 가장 치밀한 조직상태를 관찰할 수 있었다.

Mg와 B의 반응에 있어, 방전플라즈마소결공정에서 대기의 산소와, 불 밀링공정에서 불과 용기로부터 유입된 Fe와 각각 결합하여 생성된 2차상들의 분포를 알아보기 위하여 그림 8의 EDS 맵핑 결과를 나타내었다.

그림 8은 비교적 가장 각형과 치밀한 조직을 가지는 700°C에서 방전플라즈마소결된 시편의 EDS 맵핑 결과로 Fe와 O는 시편의 조직에서 Mg와 B와 같이 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

그림 9는 각각의 온도에서 방전플라즈마소결된 시편의 밀도변화를 나타낸 그래프이다. 밀도는 소결온도가 700°C까지 증가하다가 800°C에서는 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 고온에서 Mg의 높은 휘발성과 2차상들의 생성으로 인하여 단일상의 MgB₂ 조성이 형성되지 못했기 때문으로 판단된다.

그림 10은 방전플라즈마소결된 시편들의 초전도현상을 보이는 전이온도를 PPMS를 이용하여 나타낸

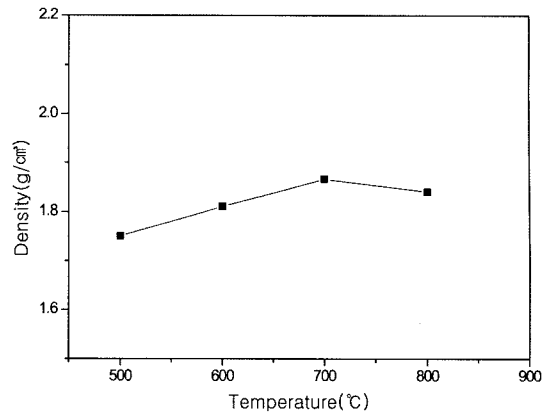


Fig. 9. Density change of Spark Plasma Sintered samples at various temperatures.

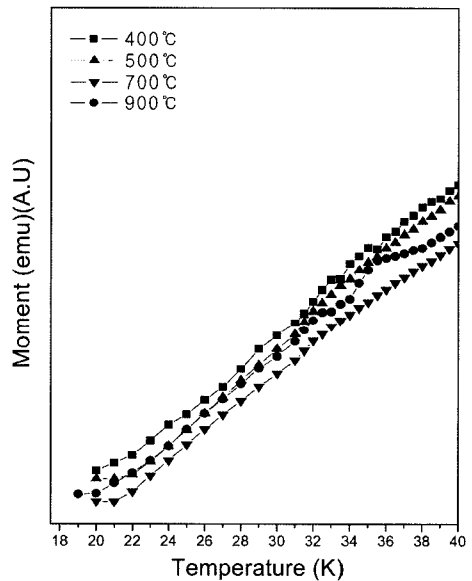


Fig. 10. Transition temperature of Spark Plasma Sintered samples at various temperatures.

결과이다. 500°C 이상의 온도에서 소결된 시편들은 약 21K에서부터 초전도현상을 나타내었다. 반면에 400°C에서 소결된 시편은 초전도현상을 나타내지 못하였다. 이러한 결과는 그림 4와 7의 결과에서도 볼 수 있었듯이 MgB₂상을 포함하는 시편에서 초전도현상을 보이는 것과 부합된다. 하지만 이는 MgB₂가 39K의 전이온도를 나타내는 것과 많은 차이를 보이고 있는데, 그림 9의 결과에서처럼 고온에서 Mg의 높은 휘발성과 2차상의 생성으로 인해 충분한 MgB₂상이 생성되지 못했기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

Mg와 B을 9시간 동안 불 밀링을 실시 후, 방전플라즈마소결법을 이용하여 제조된 시편의 특성에 관한 결과는 다음과 같다.

1. Mg와 B를 9시간 동안 불 밀링을 실시하였을 경우 약 4 μm의 평균입도를 가지는 혼합분말을 제조할 수 있었다.

2. 9시간 동안 불 밀링한 혼합분말을 방전플라즈마소결법을 이용하여 400~900°C까지 5분동안 소결을 하였을 경우, 500~800°C까지의 소결온도에서 MgB₂상이 생성되었지만, MgO와 FeB의 2차상들 역시 생성되었다

3. 700°C에서 소결한 시편의 밀도와 초전도특성을 보이는 전이온도는 각각 1.87 g/cm³와 21K 였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-03) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature*, **410** (2001) 63.
 [2] H. Suo, Y. Wang, H. Ma, L. Ma, M. Liu, Y. Zhao and M. Zhou: *Physica C.*, **460** (2007) 620.
 [3] J. Wang, Y. Bugoslavsky, A. Berenov, L. Cowey, A. D. Caplin, L. F. Cohen, J. L. MacManus Driscoll, L. D. Cooley, X. Song and D.C. Larbalestier: *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 2026.
 [4] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, P.

Munroe, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu and M. Tomsic: *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 3419.
 [5] Q. Li, G. D. Gu and Y. Zhu: *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 2103.
 [6] X. L. Wang, S. H. Zhou, M. J. Qin, P. R. Munroe, S. Soltanian, H. K. Liu and S. X. Dou: *Physica C*, **385** (2003) 461.
 [7] S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, P. Munroe and S. X. Dou: *Physica C*, **390** (2003) 185.
 [8] C. H. Cheng, H. Zhang, Y. Zhao, Y. Feng, X. F. Rui, P. Munroe, H. M. Zeng, N. Koshizuka and M. Murakami: *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 1182.
 [9] Y. Zhao, C. H. Cheng, X. F. Rui, H. Zhang, P. Munroe, H. M. Zeng, N. Koshizuka and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2916.
 [10] Q. Feng, C. Chen, J. Xu, L. Kong, X. Chen, Y. Wang, Y. Zhang and Z. Gao: *Physica C*, **411** (2004) 41.
 [11] H. Abe, M. Naito, K. Nogi, M. Matsuda, M. Miyake, S. Ohara, A. Kondo and T. Fukui: *Physica C*, **391** (2003) 211.
 [12] J. A. Wilson, J. W. Steeds, D. M. J. Wilkes, P. S. Goodwin and C. M. Ward-Close: *J. Mater. Sci.*, **36** (2001) 67.
 [13] I. S. Ahn, W. H. Chong, S. Y. Bae, T. K. Sung and D. K. Park: *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, **12** (2005) 279.
 [14] Y. D. Gao, J. Ding, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, W. X. Sun and Z. X. Shen: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **191** (2002) 548.
 [15] K. Yamazaki, S. H. Risbud, H. Aoyama and K. Shoda: *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** (1998) 955.
 [16] S. Y. Bae, I. S. Ahn, H. J. Cho, C. J. Kim and D. K. Park: *Materials Science Forum*, **217** (2007) 534.
 [17] E. M. Choi and S. I. Lee: *Sae Mulli (The Korean Physical Society)*, **49** (2004) 454.
 [18] Q. Z. Shi, Y. C. Liu, Q. Zhao and Z. Q. Ma: *Journal of Alloy and Compounds*. **458** (2008) 553.