

## 볼 밀링공정이 MgB<sub>2</sub> 초전도특성에 미치는 영향

박해웅  
한국기술교육대학교 신소재공학과

### 1. 서론

2001년 MgB<sub>2</sub> 초전도체가 발견된 이후 많은 연구자들에 의하여 임계전류밀도와 비가역 자기장 등의 특성 향상을 위한 초전도 제조기술이 연구되어 왔다 [1]. MgB<sub>2</sub> 초전도체는 결정립간의 weak-link 특성의 영향이 작고, 39 K 의 높은 임계온도를 나타내며, 초기 원료 분말이 저렴하여 자장 시스템에 응용하기에 좋은 조건을 갖고 있다. 그러나 MgB<sub>2</sub> 초전도체는 저온 초전도체에 비해 약한 flux pinning 특성 때문에 외부자장이 가해질수록 임계전류밀도 값이 급격히 감소하는 경향을 나타낸다 [2,3]. 따라서 실제 응용에 적용하기 위해서는 임계전류밀도와 비가역자기장을 더욱 향상시킬 필요성이 있다. 이러한 특성을 향상시키고자 여러 가지 연구가 발표되었는데, 볼 밀링을 이용하여 입계를 증가시키는 공정과, 여러 가지 탄소원을 첨가하여 특성을 향상시키는 연구가 많이 이루어져 왔다 [4-6].

볼 밀링공정은 저순도의 비교적 저렴한 초기원료로 MgB<sub>2</sub> 특성을 향상시킬 수 있는 방법으로, 입자 크기를 작게 하고 반응성을 향상시키는데 효과적이다. 작은 MgB<sub>2</sub> 입자는 효과적인 pinning sites를 증가시킴으로서 강한 flux pinning 효과를 나타낸다. 일반적으로 마그네슘은 650℃ 의 낮은 용융점을 갖고 있으며 보론은 상대적으로 높은 2030℃의 용융점을 갖고 있다. 이로 인해 MgB<sub>2</sub> 의 형성은 650℃ 부근에서의 마그네슘 원자의 확산되는 속도에 의해서 제어되기 때문에 MgB<sub>2</sub> 의 입자크기는 초기 보론의 입자크기에 크게 의존한다. 따라서 보론 분말의 크기 제어가 MgB<sub>2</sub> 초전도성에 중요한 요소이다. 이 글에서는 볼 밀링 공정과 볼 밀링 효과에 대한 연구현황 등에 관하여 기술하고자 한다.

### 2. 볼 밀링 공정

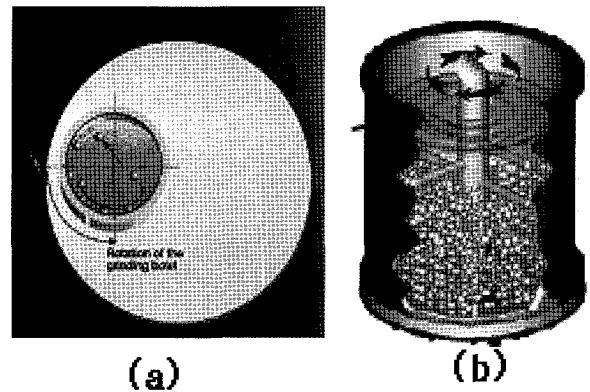


그림 1. (a) planetary 볼 밀링, (b) attrition 볼 밀링.

볼 밀링 공정은 볼과 함께 분말을 분쇄하여 입자를 미세화 시키고 분말의 크기를 균일화한다. 이러한 볼 밀링은 여러 가지 종류가 있는데 주로 planetary 볼 밀링과 attrition 볼 밀링을 많이 사용한다. 그림 1에서 (a) 는 planetary 볼 밀링의 모식도이고, (b) 는 attrition 볼 밀링의 모식도이다. planetary 볼 밀링은 볼과 분말이 jar 와 같이 회전을 한다. attrition 볼 밀링은 jar 는 고정되어 있고, jar 안에서 볼과 분말이 shaft 의 회전으로 인해 섞이면서 분쇄되는 원리이다. 볼 밀링을 하면 나타나는 효과에는 여러 가지가 있다. 볼과 분말의 충돌로 인해 원자구조에 변형을 생성하고, 입자 미세화로 인해 스트레인 이 증가한다. 더 강한 에너지를 주면 입자 크기가 더 감소한다. 볼 밀링 공정을 통해서 분말은 미세화 되며 표면적이 넓어져서 반응성이 커진다.

볼 밀링 공정 시에 볼과 분말의 비율을 크게 할수록 일반적으로 볼과 분말의 충돌 횟수가 증가하게 된다. 또한, 더 강도가 높은 재질의 볼을 사용할수록 충돌 시에 충격 에너지가 증가한다.

### 3. 연구동향

볼 밀링은 보론 입자 크기를 감소시키는 효과적인 방법으로 알려져 있다. 초기에는 고 순도 (99%) 비정질의 보론 분말을 사용함으로써 Mg 와 결합하여 초전도 특성이 우수한  $MgB_2$  를 합성하였다. 하지만 고 순도, 비정질의 보론 분말은 저 순도 보론 분말에 비해 매우 비싸다는 단점이 있어, 값이 저렴한 저 순도 (95-97%) 의 보론 분말을 사용하여 볼 밀링을 통해 입자 미세화와 균일화를 얻고자 하는 연구가 많이 진행되었다.

볼 밀링에서 사용하는 여러 가지 용매의 영향을 비교평가하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 최근 연구에서 아세톤, 알콜, 톨루엔을 용매로서 사용한 결과 톨루엔이 8 T, 5 K에서  $5 \times 10^3 A cm^{-2}$  의 가장 높은 전류밀도 값을 나타내었다 [7]. 이는 볼 밀링을 하지 않은 경우에 비하여 상당히 증가한 전류밀도로서 톨루엔을 용매로 사용하여 볼 밀링을 할 경우 초전도 특성 향상에 매우 효과적인 것으로 나타났다.

볼 밀링공정에서 밀링시간에 따른 분말 크기의 변화와 초전도특성에 미치는 영향을 평가하는 연구도 활발히 수행 되었다. 톨루엔을 용매로 보론 분말을 볼 밀링한 실험에서, 합성된  $MgB_2$ 의 초전도특성은 1000rpm의 회전속도에서 5시간 볼 밀링한 것이 볼 밀링 하지 않은 것보다 많이 향상된 것으로 나타났다 [8]. 이 연구에서

표 1. 볼 밀링 시간에 따른 각 피크별 반가폭 값 (J.H.Lee et al).

Ball milling time(hrs)	FWHM (deg.)			
	(100)	(002)	(110)	(102)
0	0.227	0.223	0.234	0.324
5	0.282	0.320	0.308	0.372
10	0.279	0.361	0.309	0.452
20	0.318	0.314	0.373	0.435

밀링 하지 않은 보론 분말은 강한 결정성을 나타내었지만, 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 XRD 결과에서 보론의 반가폭이 증가 하는 것으로 관찰되었다. 이것은 보론의 결정성이 저하되는 것으로서 볼 밀링 시간이 증가할수록 결정성이 감소하였다.

$MgB_2$  초전도체의 입자 크기는 고 자장 하에서 임계전류밀도의 자기 의존성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 볼 밀링에 따른 기계적 변형에 의해 증가하는 disorder 는 resistivity 와 상부임계자기장을 증가시키고 결과적으로 전류밀도를 향상시킨다.

호주 울링공 대학교 Dou 그룹의 연구에서는 볼 밀링하여 제조한  $MgB_2$  의 열처리 온도를 변화를 주어서 특성을 평가하는 연구를 수행하였다 [6]. 12 시간 동안 볼 밀링한 분말에 대하여 650°C와 800°C에서 각각 열처리한 결과 낮은 온도에서 열처리함으로써 입자크기는 감소한 반면,

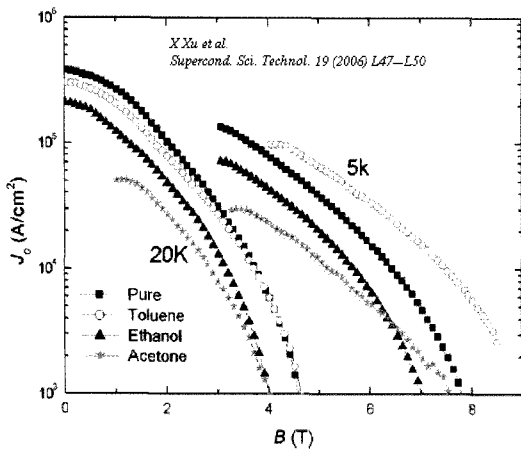


그림 2. 여러 용매에 따른 전류밀도 특성.

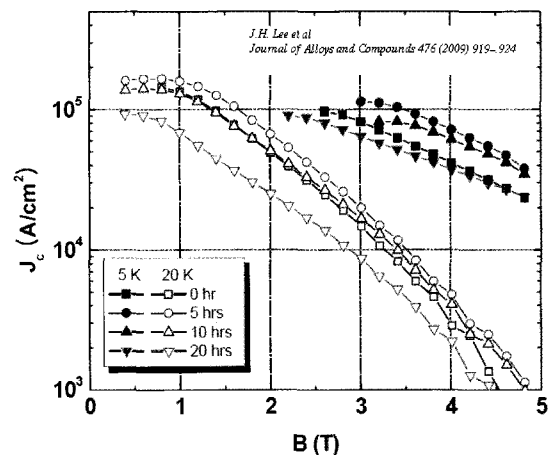


그림 3. 볼 밀링시간에 따른 전류 밀도.

표 2. 각 조건에 다른 격자 상수와 구조적 특성 (X. Xu et al.)

Sample id.	Lattice Constants			Grain Size* (Å)	Strain (%)	Crystallinity (%)	Residual Error of Fit (%)	MgO (%)	Mg (%)	T <sub>c</sub> (K)
	a(Å)	c(Å)	c/a							
B96S800	3.0850(2)	3.5290(3)	1.1439(2)	282(1)	0.3030(6)	90.33	5.12	18.98	--	37.6
BM4B96S650	3.0853(6)	3.5232(9)	1.1419(5)	281(1)	0.3013(9)	70.36	6.27	19.64	15.00	37.0
BM12B96S650	3.0855(1)	3.5275(2)	1.1433(1)	223(1)	0.3735(10)	70.69	6.89	22.67	15.88	36.7
BM12B96S800	3.0854(3)	3.5255(5)	1.1426(3)	232(1)	0.3527(9)	76.11	5.89	24.28	2.92	36.4
BM12B96S900	3.0837(4)	3.5350(8)	1.1464(4)	280(1)	0.3037(10)	92.43	4.95	25.71	--	36.7

미 반응된 Mg의 분율이 상대적으로 많을 것으로 나타났다. 불 밀링을 12시간 한 후 800°C에서 열처리한 시편은 5 K, 8 T에서  $2 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$  의 높은 전류밀도를 나타냈으며 이는 불 밀링하지 않은 경우에 비하여 상당히 증가한 값이다. 불 밀링에 의한 전류밀도의 증가는 밀링에 의하여 입자크기를 감소시킴으로서 flux pinning center 역할을 하는 입계의 밀도가 증가하기 때문이다.

또한 불 밀링한 시편으로 선재를 제조하여 MgB<sub>2</sub>의 초전도 특성을 평가하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 선재 시편의 특징은 통전전류를 측정할 수 있는 것이다. 이 방법은 자화법으로 측정하는 값보다 저 자장에서는 높게 나타나고 고 자장에서는 낮게 나타나는 경향이 있다.

그림 5 를 보면 통전전류와 자화법으로 측정된 전류밀도를 나타내고 있는데, 자화

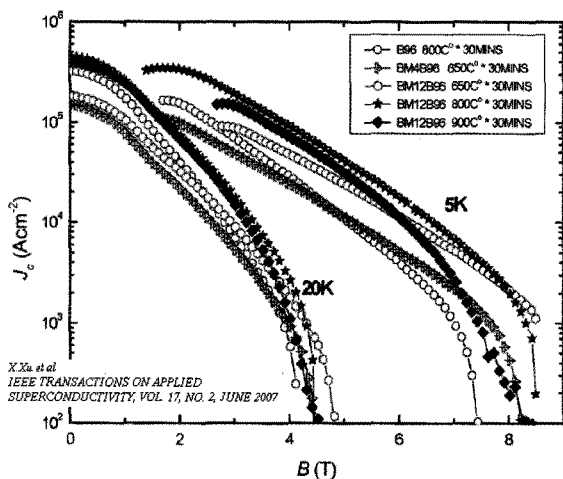


그림 4. 불 밀링 분말을 사용하여 제조한 시편의 열처리 조건별 전류밀도.

법으로 측정된 전류밀도가 5-8 T 에서 더 높게 측정된 결과를 보이고 있다 [9].

MgB<sub>2</sub> 초전도체 합성에서 불 밀링을 이용한 초기분말의 미세화 공정은 입자크기의 감소와 자기장 하에서의 pinning center의 증가로 초전도 특성 향상에 매우 효과적인 방법으로서 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 불 밀링된 미분말의 입자크기 감소와 함께 반응성의 향상 때문에 가격이 보다 저렴한 저 순도 분말을 사용하여 MgB<sub>2</sub> 초전도체 합성을 하기 위한 연구도 널리 진행되고 있으며 향후 합성에 따른 비용 절감 효과가 기대된다.

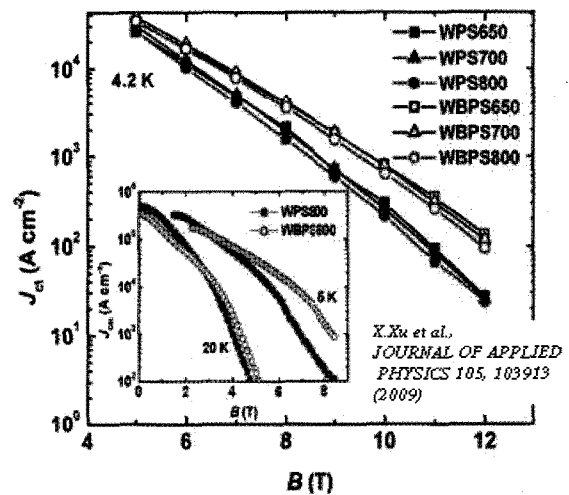


그림 5. 불 밀링 분말을 사용하여 제조한 선재의 통전전류 밀도와 자화법으로 측정된 전류밀도.

#### 4. MgB<sub>2</sub> 불 밀링 공정의 전망

불 밀링 공정은 분말 입자의 미세화와 균질화에 매우 효과적인 방법으로서, 반응

성을 향상시키고 또한 flux pinning 효과의 증가로 자장하에서의 임계전류밀도 등 초전도 특성을 향상시킨다. 볼 밀링 공정은 또한 사용이 용이하고 공정이 비교적 단순하여 MgB<sub>2</sub> 초전도체의 합성에 많이 이용되고 있으며 벌크형 제품 뿐만 아니라 선재 제조에도 모두 응용되고 있다. 볼 밀링을 이용한 분말의 미세화와 균질화 공정은 상당히 확립되어 있으나 아직도 벌크나 선재 제조 밀도의 향상과 결정립간의 연결성 등에 대한 이해는 부족한 상태로서 보다 많은 연구가 필요하다. 볼 밀링 공정에서 연구를 통한 MgB<sub>2</sub> 초전도체의 특성 향상을 이를 경우 향후 의료용 MRI 등 다양한 분야에서 응용이 가능할 것으로 기대된다.

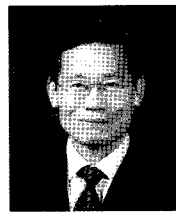
### 참고문헌

- [1] J. Nagamatsu et al., "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", *Nature* 410 63 (2001).
- [2] Y Iwasa et al., "A Round Table Discussion on MgB<sub>2</sub> Toward a Wide Market or a Niche Production—A Summary" *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, 16 2 (2006).
- [3] K Vinod et al., "Prospects for MgB<sub>2</sub> superconductors for magnet application" *Supercond. Sci. Technol.* 20 R1 (2007).
- [4] M Herrmann et al., "The effect of reactive nanostructured carbon on the superconducting properties of mechanically alloyed MgB<sub>2</sub>" *Supercond. Sci. Technol.* 20 1108 (2007).
- [5] Y Zhang et al., "Significant improvement of J<sub>c</sub> in MgB<sub>2</sub> bulk superconductor using ball-milled high-purity crystalline boron" *Supercond. Sci. Technol.* 21 115004 (2008).
- [6] X.Xu et al., "Phase transformation and superconducting properties of MgB<sub>2</sub> using ball-milled low purity boron" *J. Appl. Phys.* 103, 023912 (2008).
- [7] X Xu et al., "Improved J<sub>c</sub> of MgB<sub>2</sub> superconductor by ball milling using

different media" *Supercond. Sci. Technol.* 19 L47 --L50 (2006).

- [8] J.H.Lee et al., "Superconducting properties of MgB<sub>2</sub> prepared from attrition ball-milled boron powder" *Journal of Alloys and Compounds* 476 919 (2009).
- [9] J.H.Kim et al., "The effects of sintering temperature on superconductivity in MgB<sub>2</sub>/Fe wires" *Supercond. Sci. Technol.* 20 448 (2007).

### 저자이력



박해웅(朴海雄)

1977-1984 인하대학교 금속공학과, 1986-1994 미국일리노이주립대 재료공학과 석사, 박사, 현재 한국기술교육대학교 교수.