

# 구역용융법으로 제작된 NdBaCuO 초전도체의 산소흡착 특성

## Oxygenation of Zone-melting NdBaCuO Superconductor

Soh Deawha\*, Fan Zhanguo\*\*, Kim Heenam\*, Li Xinyu\*\*, Gao Weiyang\*\*, Kim Taewan\*

### Abstract

The NdBaCuO superconducting samples were prepared by the Zone melting under low oxygen partial pressure. After the zone-melting the oxygenation process of the NdBaCuO samples in a oxygen flow furnace was studied. In order to compare the oxygenation condition the sintering NdBaCuO samples were studied also. In the study it is found that the optimum temperature for the oxygenation is 350 °C, and the oxygen flow speed, the sample volume and the surface area of the sample would influence the oxygenation and the oxygen content .

**Key Words** : textured NdBaCuO, Zone melting, superconductor, oxygenation

### 1. 서 론

산소흡착 과정은 고온 초전도체 (ReBaCuO, Re : 희토류 원소)의 제작과정에서 매우 중요한 공정의 하나로 정방정구조를 초전도상인 사방정구조로 전이시키는 중요한 공정이나, 일반적으로 장시간이 소요되는 어려움이 있다. 또한 고온초전도체의 산소흡착 과정에 대한 세밀한 분석과 연구는 다른 연구내용에 비하여 미흡한 실정으로, 대부분의 연구들이 정확한 실험분석과 연구결과 보다는 연구자의 경험에 따라 산소흡착의 주된 조건 즉, 흡착온도와 시간 등에만 주로 의존하여 처리하기 때문에 반응로의 분위기, 온도, 시간, 시편의 크기와 형상 등에 의해 비교적 복잡하고 예민하게 이루어지는 산소흡착량과 속도 등의 정밀한 분석은 특히 독립적인 연구와 규격생산을 위하여 매우 필요한 일이며 중요하다<sup>[1]</sup>. 이와 같이 산소흡착 과정은 많은 복잡한 요인 때문에 산출된 산소의 확산 및 반응계수에 대한 정보나 연구결과들에 대한 문헌정보 등이 매우 적고 명확하지 않으며, 심지어 정확치 않은 이론들마저 발표되고 있다. 최근 Marion Klaser<sup>[2]</sup> 등은 시편의 전도율을 측정하는 방법으로  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 산소흡착 과정의 산소 확산계수를 얻은 바 있으나, 이러한 측

정 방법에 의하면 소결한 시편에 존재하는 많은 기공으로 인하여 그 밀도가 이론 값과 다를 뿐 아니라 매우 낮다는 차이점을 가진다. 때문에 무엇보다 실제적인 실험을 통하여 정확한 산소 흡착의 이론 값을 찾아내는 일은 매우 중요한 일 중의 하나이다.

또한, 저온산소흡착 처리는 고온초전도체를 비초전도상에서 초전도상으로 전이하는데 중요한 열처리 과정이다. 용융성장조직의  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  초전도체의 경우는 300 °C에서 산소흡착을 행하였을 때 가장 높은  $T_c$  값을 얻었으며<sup>[3]</sup>, 공기 중에서 구역용융법으로 제작된  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  초전도체의 경우는 450 °C에서 가장 적합한 산소흡착 효과를 얻을 수 있었으며<sup>[4]</sup>, 저 산소분압 하에서 구역용융법으로 제작된  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  초전도체의 경우는 오히려 400 °C에서 제일 적합한 흡착효과를 얻었다<sup>[5]</sup>. 이와 같이 초전도체의 종류와 처리방법 등에 따른 산소흡착 조건들은 일정하지 않으며, 각각의 대상에 대한 정확한 기술정보가 요구됨을 알 수 있다. 용융인상법으로 제작된  $\text{Nd}_{123}$  결정체는 충분한 산소흡착을 위하여 340 °C에서 200 시간의 산소흡착 과정이 요구되었으며<sup>[6]</sup>, TSSG (Top-Seeded Solution Growth)법으로 제작된  $\text{Nd}_{123}$ 의 경우는 300 °C에서 100 시간 동안 산소흡착을 수행시킨 연구사례도 보고된 바 있다<sup>[7]</sup>. 비록  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  초전도체의 산소흡착온도는  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  초전도체보다 다소 높지만, 산소흡착 시간은  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  보다 오히려 짧은 25 시간 정도에서 얻어진 연구결과가 발표자

\* : Myongji University, Korea,  
(경기도 용인시 남동 산38-2,  
E-mail : dwhs@wh.mju.ac.kr)  
\*\* : Northeastern University, China

에 의해서 수행, 보고된 바도 있다<sup>[8]</sup>.

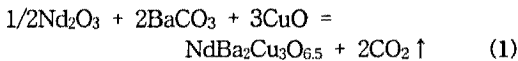
앞에서 언급한 바와 같이, 산소흡착과정에서 산소흡착 속도와 최종 산소흡착량에 관계되는 요소들은 매우 복잡하며,  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 계 고온초전도체에서 산소흡착과정은 제작기술에서 매우 중요한 반면에 이에 대한 연구는 비교적 적은 것이 사실이다. 본 연구의 발표자들은  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  초전도체의 산소흡착에 대한 동력학적 해석을 열중분석기로 분석하여 보고한 바 있으며<sup>[9]</sup>, 또한 구역용융법으로 제작한 시편에서 초기  $\text{Nd}_{422}$  첨가량에 따른 각각의 산소흡착 온도와 산소흡착상태를 비교 분석하여 시편의 형상과 크기, 밀도 등의 차이에 따른 영향을 이미 조사하였다. 따라서, 본 연구는 소결법과 구역용융법으로 제작한 시편을 표면적과 체적에 따른 산소흡착량과 그 현상에 대하여 비교, 분석하였다.

## 2. 시료제작 및 측정

### 2.1 시료 및 시편제작

$\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_2-x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  고온 초전도체는 이와 유사한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  초전도체 보다 고자장 하에서 더 높은 임계전류밀도를 나타낸다. 또 그 결정결합속도는 Y계보다 훨씬 빠르다. 이 때문에  $\text{Nd}_{123}$ 상의 성능과 제조기법의 우월성으로 많은 연구자들의 관심을 끌어들였다. 그러나 이 체계는 또  $x=0$ 에서  $x=0.9$ 까지 모두 고용성을 갖고있기 때문에 제작온도와 분위기에 따라  $x$ 값도 상대적으로 변화한다.  $T_c$ 값은  $x$ 값의 증가에 따라 낮아지며,  $x$ 가 일정한 값보다 크게 되면 그 화합물은 오히려 비초전도성의 사방정 구조를 나타낸다. Nd가 Ba와 치환하는 것을 억제하기 위하여 많은 연구자들은  $\text{PO}_2 \approx 1\% \text{atm}$ 의 낮은 산소분압을 이용하여  $\text{Nd}_{123}$  초전도체를 제작하였다.

$\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_2-x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  초전도체 분말 합성을 위한 화학반응식은 (1)과 같으며, 고상반응법을 적용하여 제작한 후 소결시편을 만들고, 다시 구역용융법에 의해 처리하여 용융성장 시편을 제작하였다.



$\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_2-x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  시료분말 제작공정은 그림 1과 같으며, 제작된 초전도체 분말 시료는 각각  $5.8\text{mm} \times 6.0\text{mm} \times 60\text{mm}$  와  $2.48\text{mm} \times 6.0\text{mm} \times 60\text{mm}$  크기의 긴 막대형 시편제작을 위하여 25 MPa의 압력으로 가압, 성형시켰다. 성형 시편들은 전기로에 넣어 900 °C에서 7시간 열처리한 후 냉각시켰다. 열처리된 시편들은 매우 딱딱하고 견고하므로 전동식 다이나몬드 튜브(TDS-125형)를 사용하여 일정한 크기로 절단한 후 시편의 각 면들을 사포로 연마하여  $5.8\text{mm} \times 6.0\text{mm} \times 7.9\text{mm}$ 와  $2.4\text{mm} \times 6.0\text{mm} \times 14.2\text{mm}$ 의 크기를 갖는 두 가지 종류의 시편을 준비하였다.

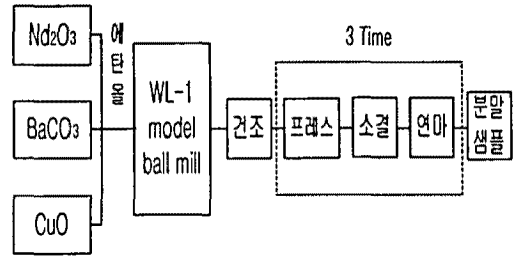


그림 1. 시료분말 제작 흐름도

Fig. 1. Flow chart of powder preparation process.

결합속도가 빠른 Nd계의 초전도 물질은 구역용융법을 적용하여 용융, 성장시키는 기술이 매우 적합한 것으로 알려져 있다.  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_2-x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  초전도체 분말을 제작하는 방법으로는 소결시편 제작에서의 분말제작법과 같다. 구역용융법에 의한 순수한  $\text{Nd}_{123}$  상으로의 시편 제작은 결정입자간에 많은 크랙과 기공들이 쉽게 발생되어 밀도를 저하시킨다<sup>[10]</sup>. 이런 단점을 보완하기 위하여 순수한  $\text{Nd}_{123}$  상에 일정한 양의  $\text{Nd}_{422}$ 을 첨가하여 ( $\text{Nd}_{422} : \text{Nd}_{123} = 1 : 9$ ) 균일하게 섞은 후, 혼합된 분말을 25 MPa 정도의 압력으로 가압하여  $1.5\text{mm} \times 6\text{mm} \times 60\text{mm}$  크기로 성형한 후 900 °C에서 7 시간 열처리하였다. 이렇게 제작된  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_2-x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  시편은 포징반응에 적합한 온도(공기중에서 1090 °C)를 유지하면서 대역용융 반응에 유리한 짧은 고온구역을 갖는 구역용융 반응로를 설계, 제작하여 용융성장시켰다. 반응로의 내에서 고온구역을 통과하는 하강이동 속도는 6 mm/h 로 제어하였다.

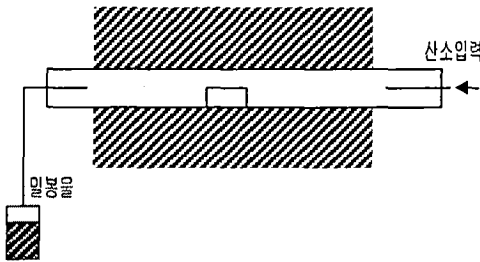
$\text{Nd}_{422}$ 상은  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (>99.9%),  $\text{BaCO}_3$  (>99.0%),  $\text{CuO}$  (>99.0%) 분말을  $\text{Nd} : \text{Ba} : \text{Cu} = 4 : 2 : 2$ 의 몰 비로 칭량한 후, 연마과정을 반복하여 수행하고 소결하여 제작하였다.

### 2.2 산소흡착 및 측정

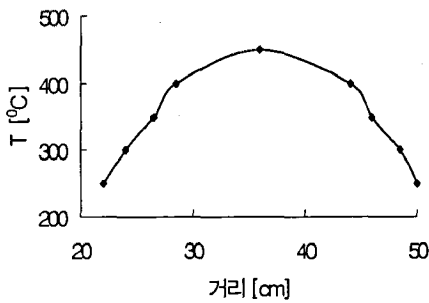
산소흡착 열처리는 일정한 산소 분위기 아래에서 이루어짐으로 산소흡착 반응로는 외부와의 기밀 유지(밀봉성)가 요구된다. 또 흡착반응을 위한 열처리 시간이 비교적 길기 때문에 반응로 내의 최적 온도분포와 높은 온도 안정성이 요구되며, 온도구배가 일정한 정위치에 시편이 장착되어야 한다.

본 실험에서는 S형 열전대 (Pt-PtRh10%)와 DWT702 온도 제어를 사용하여 반응로의 온도를 각각 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C로 일정하게 제어, 유지되도록 하였다(정밀도  $\pm 1$  °C). 산소흡착용 소결 시편은 형태와 크기 등에 의한 영향을 최소화하기 위하여 각 시편의 질량, 체적, 표면적 및 밀도를 측정하여 동일한 시편만을 취하여 사용했으며, 구역용융법으로 제작한 시편의 경우에도 체적, 표면적, 초기  $\text{Nd}_{422}$ 의 첨가량이 동일하고 결정

상태가 양호한 여러 개의 시편을 제작한 후 선택하여 사용하였다. 이와 같이 동일 조건의 시편들을 반응로 내의 정온도 위치에 장착하여 산소흡착을 행한 후 일정한 시간마다 시편을 꺼내어 무게를 측정하여 데이터를 구성하였다. 시간이 지날수록 각각의 산소흡착 시편의 무게 변화는 감소하다가 일정한 시간이 지나면 더 이상 무게 변화가 검출되지 않으며, 이때 산소흡착 반응은 포화상태에 도달하고 흡착공정은 종료된다.



(a)



(b)

그림 2. 산소흡착 반응로 (a) 와 온도분포 (b)  
Fig. 2. Schematic diagram of oxygen absorption furnace (a) and temp. distribution (b).

### 2. 3 결과 및 검토

산소흡착반응 과정에 대한 영향을 조사하기 위하여 온도 제어기에 지정해 놓은 각각의 온도에서 시편의 온도에 따른 시간당 무게 증가량을 측정된 결과를 그림 3, 4 및 5에 도시하였다. 먼저 시편의 무게와 크기가 다른 시편에 대한 흡착현상을 조사하기 위하여 두껍고 큰 시편(그림 3)과 얇고 작은 시편(그림 4)을 선택하여 비교하였다. 비교적 두꺼운 소결 시편에 대한 산소흡착 량의 변화 값을 흡착온도와 흡착시간에 대하여 측정하였고, 그 결과를 그림 3에, 그리고 이에 대하여 그림 4는 비교적 얇은 소결시편의 산소흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 구

역용법으로 제작된 시편의 산소흡착 과정을 앞서서와 같은 방법으로 온도와 시간에 대하여 관측하여 그림 5에 나타냈다.

그림 3과 4로부터 두 시편의 흡착현상을 비교하면, 비교적 두꺼운 소결시편의 경우 산소흡착의 최적 온도는 350 ℃로 관찰되었다. 이에 대하여 얇은 소결시편의 경우는 400 ℃에서 가장 높은 흡착현상이 이루어진 것으로 관측되었다. 이들의 경우를

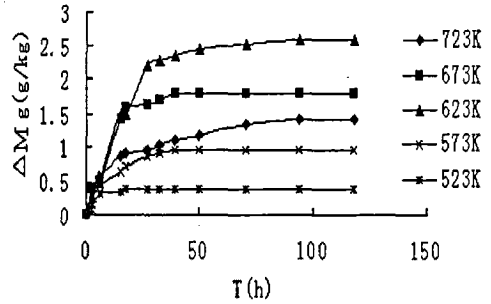


그림 3. 두꺼운 시편 (5.8 mm × 6.0 mm × 7.9 mm)의 각 온도에서의 시간에 따른 산소흡착  
Fig 3. Oxygen absorption of sintered thick sample (5.8 mm × 6.0 mm × 7.9 mm) with regard to reaction time and tempm..

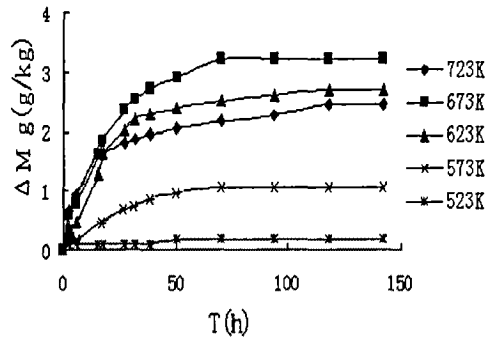


그림 4. 얇은 시편 (2.4 mm × 6.0 mm × 14.2 mm)의 각 온도에서의 시간에 따른 산소흡착  
Fig. 4. Oxygen absorption of sintered thin sample (2.4 mm × 6.0 mm × 14.2 mm) with regard to reaction time and tempm..

다시 살펴보면, 최적 온도가 400 ℃로 관찰된 얇은 시편의 경우는 단면적이 6.0 × 14.2 mm<sup>2</sup>이며, 이 시편의 경우에는 다른 시편의 경우와 다르게 표면에 크랙이 발생하여 존재했음이 발견되었다. 산소흡착과정에서 표면의 크랙들은 산소가 내부로 확산되어 들어갈 수 있는 또 하나의 통로를 제공할

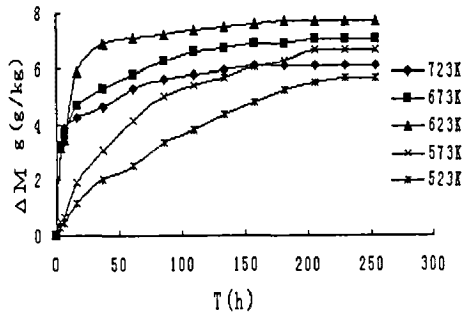


그림 5. Zone-melting 법으로 제작된 시편의 각 온도에서 시간에 따른 산소흡착

Fig. 5. Oxygen absorption of Zone-melting sample with regard to reaction time and temp..

수 있을 것이다. 따라서 이들 표면의 크랙을 통해서도 계면흡착반응이 이루어짐으로 시편의 산소흡착은 표면에 크랙이 없는 다른 시편에 비해 흡착량이 증가될 수 있으며, 흡착속도에도 차이가 있을 것으로 판단된다.

따라서, 만약 이 실험에서도 시편의 표면에 크랙이 발생하지 않았다면 다른 시편과 같이 350 °C에서 가장 큰 흡착결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 이 예상은 그림 4에서 400 °C의 흡착곡선을 제거한 경우에 대하여 남은 흡착곡선을 분석해 볼 경우, 역시 350 °C의 흡착곡선에서 가장 큰 흡착현상을 확인할 수 있기 때문이다. 따라서 앞의 소결시편의 경우와 같이 최적의 흡착온도는 350 °C라고 말할 수 있다.

350 °C에서 산소흡착한 두꺼운 시편의 최종 산소흡착에 대한 평균 무게의 증가는 얇은 시편의 평균 무게의 증가량 보다 작다는 것을 알 수 있다. 여기서 두꺼운 시편의 체적(약 275 mm<sup>3</sup>)과 무게는 얇은 시편의 체적(약 204 mm<sup>3</sup>)과 무게보다 크지만 두꺼운 시편의 표면적(256 mm<sup>2</sup>)은 얇은 시편의 표면적(267 mm<sup>2</sup>)보다 작음을 알 수 있다.

따라서, 시편의 표면적은 산소흡착의 양을 결정하는 또 하나의 파라미터가 될 수 있으며, 이로부터 표면적이 클수록 흡착되는 산소의 양이 많음을 알 수 있다(본 실험의 동일한 밀도 조건에서). 또한, 그림 5의 400 °C 곡선에서 산소의 흡착 양이 큰 결과로부터, 이 시편에 존재하는 표면 크랙은 산소흡착량을 증가시키는 충분한 증거를 제시해 준다는 사실과 함께, 본 실험의 결과에서 Nd<sub>123</sub> 소결시편의 산소흡착을 위한 최적온도는 350 °C임을 확인할 수 있다.

이와 함께 구역용융법으로 제작한 시편은 소결시편보다 매우 치밀한 조직으로 이루어지므로 그

밀도가 소결시편에 비해 크다. 그림 5의 결과로부터 구역용융법으로 제작된 시편의 산소흡착 최적온도 역시 350 °C임을 확인할 수 있으며, 소결시편의 경우에 비하여 산소흡착량이 상대적으로 많으며, 산소흡착의 반응속도도 훨씬 빠르다는 것을 확인할 수 있다.

### 3. 결 론

산소분위기를 형성하는 산소의 흐름과 반응물의 조건이 충분한 상태에서 초전도체의 체적과 표면적은 산소흡착에 영향을 주는 주요한 요소이다. 체적과 표면적이 클수록 산소흡착량은 증가하며, 표면 크랙을 통한 시편 내부확산 반응은 흡착상태를 증가시킬 수 있다.

산소흡착의 무게변화 곡선으로부터 소결시편은 질량, 체적, 표면적, 밀도가 동일한 시편에서 산소흡착이 가장 잘 이루어지는 최적온도는 Nd<sub>123</sub> 초전도체의 경우 350 °C 근처이다. Zone-melting 법으로 성장시킨 시편의 경우에서 초기 Nd<sub>422</sub>의 첨가량이 같은 조건일 경우 산소흡착 최적온도는 소결시편의 경우와 같은 350 °C 임이 확인되었다.

### 감사의글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(과제번호: M1-0011-00-0043)의 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

- [1] Pingzhan-Si., 동북대학 재료야금공학원 석사논문, (1999) 29-40
- [2] Marion Klaser, Joachim Kaiser et al., Physica C 306 (1998) 188-198
- [3] 杜金紅, 東北大學 碩士論文, 1999年 1月
- [4] 樊占國, 庄艷歆, 單玉橋, et al., 稀有金屬材料與工程, 1994, Vol.23, No.2, 25-28
- [5] Chuan-Bing Cai, Yue Sun, et al., Physica C 282-287(1997), 771-772
- [6] T. Mimura, I. Terasaki, K. Tomimoto, S. Tajima, M. Nakamura, Y. Shiahara, Physica C 300(1998), 212-216
- [7] M. Nakamura, H. Kutami, Y. Shiohara, Physica C 260(1996), 297
- [8] 司平占, 東北大學 碩士論文, 2000年 1月
- [9] Soh Deawha, Li Yingmei, Kim Teawan, Jeon Yongwoo, Fan Zhanguo, Kim DongJoo and Korobova N, "The properties of Oxygen adsorption of Y-based and Nd-based High-Temperature Superconductors". Proc., KIEEME Spring Symposium, Conf., 2001.
- [10] Z. G. Fan, P. Z Si, D. W. Soh., "Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 超導體的熱處理", 2000年中國材料研討會, (2000) 69-71