

# 등온열처리와 냉각에 따른 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE=Nd, Gd, Dy) 초전도체의 상변화

## Phase transformation of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE=Nd, Gd, Dy) Superconductor during Continuous Cooling and Isothermal Heat Treatment

오용택\*, 신동찬\*\*, 한영희\*\*\*, 성태현\*\*\*, 정년호\*\*\*

(Yong Taeg O\*, Dong Chan Shin\*\*, Young Hee Han, Tae Hyun Sung\*\*\*, Nyeon ho Jeong\*\*\*)

### Abstract

The phase transformation of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE=Nd, Gd, Dy) was investigated using isothermal heat-treatment and continuous cooling in air. During continuous cooling, the REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE=123) superconducting phase with well-distributed REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE=211) was obtained at a cooling rate of 0.001°C /s. Single phase RE-123 (Nd, Gd, Dy) was stable at 1050°C, 1000°C, and 950°C during isothermal heat-treatment, respectively. Above these temperatures the RE-211 phase existed within the RE-123 grains. The RE-123, RE-211, BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and CuO phases coexisted at 50°C below the partial melting temperature for each respective rare-earth RE-123.

**Key Words** : Continues cooling, REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE=Nd, Gd, Dy), Isothermal heat-treatment, Second phases

### 1. 서 론

초전도체는 에너지, 전력산업, 의료산업, 환경산업, 반도체산업, 교통수송분야 등 다양한 분야에 응용이 가능하다. 그 중에서 벌크형로서는 전류인입선, 한류기 자력부상, 자기 차폐, 영구자석, 타겟, 무접촉 베어링 등으로서 이용하고자 한다. 특히 고온 초전도체의 조건으로서는 고자장하에서 높은 임계밀도를 가져야 한다. 기존의 YBCO 초전도체는 고자장하에서 낮은 임계밀도를 가지며, Bi계는 고자장하에서 높은 임계밀도를 가지나 제조가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 고자장하에서 높은 임계밀도와 제조가 쉬운 물질이 Nd-123 (NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>) 초전도체이다[1]. Nd-123계 초전도체는 YBCO계와 같은 결정구조를 가지며, 공기 중에서 넓은 상 안정성을 가지고 있다[1]. 또한 낮은 산소분압에서 stoichiometry를 만족하는

초전도체를 쉽게 얻을 수 있다[2]. 그러나 낮은 산소분압에서 제조할 경우 성장계면에서 산소 확산의 문제로 인한 큰 단결정 제조가 어렵다. 그런데 최근 벌크 초전도체의 임계밀도 특성으로 볼 때 (Y, Nd)-123을 훨씬 증가하는 재료가 경희토류 원소를 혼합한 (Nd, Eu, Gd 또는 Dy)계에서 LRE-123의 초전도체가 개발되어 현재 활발히 연구가 진행되고 있다[3-4]. 이 LRE-123계는 이 밖에도 벌크의 기계적 특성을 향상시키는데 사용되는 초전도상 내의 Ag입자의 분산이 YBCO계보다 훨씬 용이하다는 장점도 가지고 있어 앞으로 YBCO를 대체할 것으로 예상된다. 따라서 경희토류 원소를 복합적으로 혼합하여 초전도체 단결정을 제조하기 위해서는 먼저 단일 계 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)의 기초연구로서 연속냉각과정 및 등온열처리과정에 따른 상변태에 대한 검토가 필요하다. 산화물 특히 다성분계나 비정질계에 있어서는 화합물의 석출이나 준안정상에서 안정상으로 변태는 확산에 지배하기 때문에 조성이나 온도 뿐만 아니라 냉각속도 및 시간에 의해서도 나타나

\* : 조선대학교 에너지자원기술연구소

\*\* : 조선대학교 신소재공학과

\*\*\* : 한전전력연구원 신에너지그룹

는 상이 변화한다. 그 때문에 냉각속도를 고려한 CCT (연속냉각변태) 및 TTT (시간-온도-변태)의 상태도가 필요하다[5]. 이러한 비평형 상태도는 목적의 결정상의 석출조건을 결정하기 위해서는 대단히 중요하다.

따라서 본 연구에서는 경희토류 원소의 단일 치환한 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계 조성을 용융한 후 연속냉각 과정과 등온열처리 과정 및 희토류 이온의 치환에 따른 상변태를 검토하여 최적의 조건을 제시한다.

## 2. 실험방법

초전도 재료를 제조하기 위한 출발원료로서는 고순도 Nd<sub>2</sub>O, Gd<sub>2</sub>O, Dy<sub>2</sub>O, BaCO<sub>3</sub>, CuO를 사용하였다. 초전도 재료의 합성은 RE<sub>2</sub>O:BaO:CuO=1:2:3 (RE=Nd, Gd, Dy)의 몰비가 되도록 정량한 후 폴리 용기에 넣고 24시간 습식 혼합을 행하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리는 120°C의 건조로에서 12시간 건조한 후 유발 중에서 잘 분쇄하였다. 이와 같이 준비된 분말의 하소온도와 연속냉각과정 중 용융온도와 등온열처리온도를 결정하기 위하여 시차열분석 (DTA: DTA-TA 1600)을 행하였다. 하소는 880°C에서 3시간 동안 2회 하소하였다. 연속냉각 열처리 조건으로서 DTA 결과로부터 도출된 온도에서 20분간 유지한 후 냉각속도를 변화시켜 냉각하여 초전도체를 제조하였다. 또한 등온열처리 조건으로서 800°C에서 포정으로 211상이 생성된 온도에서 100°C 이상의 온도까지 등온 열처리하였다. 열처리 시편은 하중 2 kg/cm<sup>3</sup>로 가하여 직경이 10

mm에 두께를 5 mm의 페렛 상의 시료를 제조하여 열처리 시편으로 하였다. 각 조성의 연속냉각과정에서 제조된 시료의 결정상의 검토는 X선회절 (XRD: Rigaku D-Max III A)에 의해 조사하였다. 미세 조직관찰은 50 vol.% 에틸 알콜과 50 vol.% 증류수를 혼합한 용액 중에 1% 염산을 첨가하여 에칭용액 중에서 에칭한 후 광학현미경 (OM)과 전자현미경 (FE-SEM: Hitachi S-4700)으로 관찰 및 EDX로 상분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 연속냉각과정에 따른 상변화

Fig.1은 각 조성을 DTA에서 도출된 Tp이상의 온도에서 열처리 분위기로서 대기와 Ar 분위기 중에서 20분간 용융한 시료를 냉각속도를 1-0.001°C/s로 변화시켜 제조된 초전도 시편의 XRD의 측정 결과로부터 각 상에 대한 상대강도를 나타낸다. 냉각속도를 1°C/s로 냉각한 경우에는 조성에 관계없이 포정으로서 RE-211상과 냉각과정 중에서 액상으로부터 RE-123상과 BC (BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 결정상 및 Cu-free상 결정상이 관찰되었다. 냉각속도가 0.05°C/s까지는 123 결정상이 무질서하게 성장됨으로서 (013)면이 증가하다가 그 이상의 냉각속도에서는 123 결정상이 c축으로 우선성장을 하기 때문에 (003)과 (006)면의 상대강도가 증가하고(013)면의 강도가 떨어지는 것으로 생각된다. Gd계와 Dy계의 경우도 같은 경향을 나타내었고 공기 중에서 보다 Ar중에서 냉각속도를 변화시킨 시료에서 상대적 강도가 낮게 나타났다. 또한 포정으로 생성되는 RE-211상은 모든 조성에서 냉각

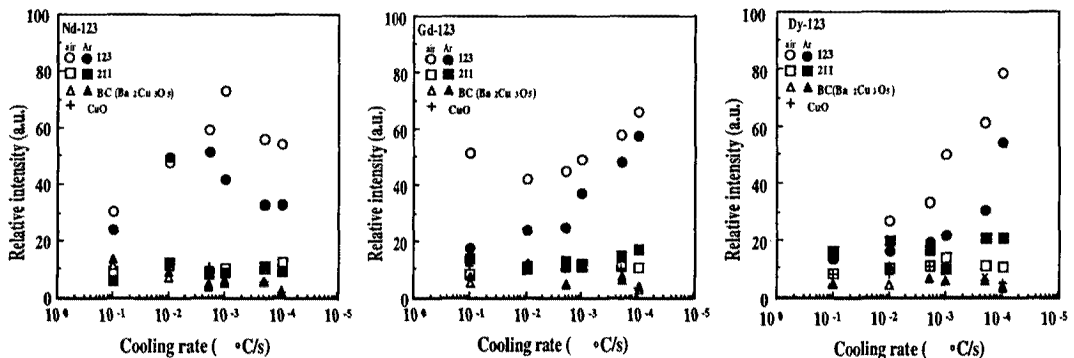


그림 1. 냉각속도에 따른 초전도상과 제 2상들의 상대적 강도.

Fig. 1. Variation of Relative intensity of superconducting phases and second phases with cooling rate.

속도에 관계없이 거의 일정한 강도를 나타냈으며, 희토류 이온이 작을수록 상대적 강도는 높게 나타났다. 그러나 Nd의 경우에는 BC ( $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ ) 및 Cu-free상은 냉각속도가 낮아짐에 따라 Nd계의 경우는  $0.005^\circ\text{C/s}$ 까지는 조금 증가하다가 냉각속도가 가장 작은 경우에는 거의 확인되지 않았다. 그리고 Gd계의 경우에는  $0.01^\circ\text{C/s}$ 에서, Dy계의 경우에는  $0.1^\circ\text{C/s}$ 의 냉각속도에서 가장 강한 강도를 나타내었고 그보다 낮은 냉각속도에서는 점점 감소하였다. 또한 BC ( $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ )와 Cu-free상의 감소와 함께 RE-123상의 (003)면과 (006)면이 증가하는 것이 확인되었다.

이와 같은 결과로부터 BC( $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ )과 Cu-free상이 거의 존재하지 않는 냉각속도는 가장 늦은  $0.001^\circ\text{C/s}$ 이었으며 또한 냉각속도가 작아짐에 따라 RE-123상의 c축의 성장하는 것이 확인되었다. 이와 같이 냉각속도를 낮추므로 123 초전도상이 c축으로 우선성장하기 때문에 단결정 제조시 필요한

냉각속도는  $0.001^\circ\text{C/s}$ 가 필요하다.

### 3.2 등온열처리에 따른 상변화

Fig.2는 RE-123계의 조성을 산소, 대기와 Ar 분위기 중에서  $10^5$  s 동안 등온 열처리하여 제조된 초전도 시편의 XRD의 측정 결과로부터 각 상에 대한 상대강도를 나타낸다. Fig.2에서 보여주는 것처럼 각각의 RE-123 조성을  $10^5$  s 동안 등온 열처리한 결과, 저온에서는 123의 결정상만이 관찰되었으나 Tp 온도에 가까울수록 123상 중에 211의 초전도상이 생성되었으며, 123상의 상대적 강도는 감소하였다. 그리고 Ar 분위기 중에서 산소분압이 높아짐에 따라 123과 123상 중에 211 초전도상이 존재하는 영역은 고온 쪽으로 이동하였다. 또한 희토류 원소의 이온 반경이 작아짐에 따라 123상이 존재하는 영역은 감소하는 경향을 나타내고, Tp에서 온도가 증가함에 따라 123상보다는 211초전도상의 상대적 강도가 높아졌다. 이와 같은 희

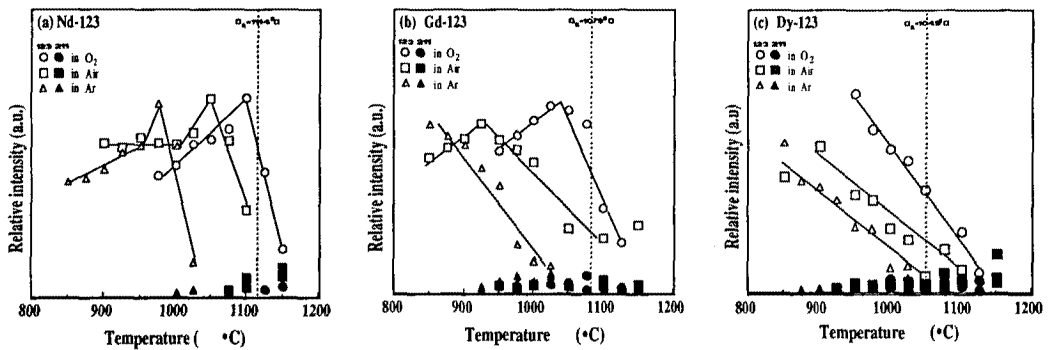


그림 2. 등온열처리에 따른 초전도상과 제 2상들의 상대적 강도.

Fig. 2. Variation of Relative intensity of superconducting phases and second phases with isothermal heat-treatment.

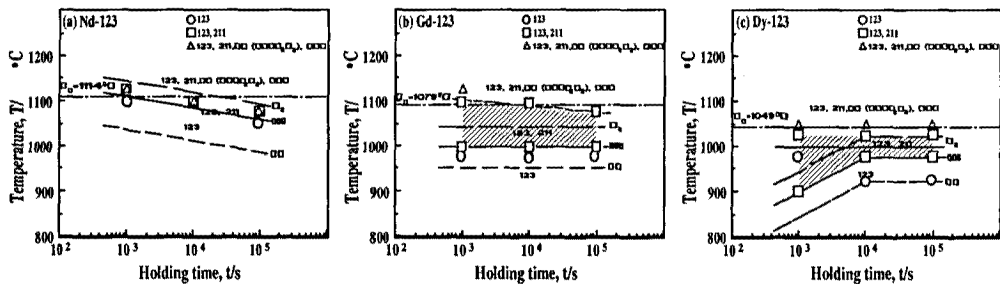


그림 3. 산소, 대기, 아르곤 중에서 등온열처리에 따른 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy) 초전도상의 TTT 상태도.

Fig. 3. TTT diagram of RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy) superconductors during isothermal heat-treatment in  $\text{O}_2$ , air and Ar.

토륨 원소를 치환한 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계 초전도체에 대하여 등온열처리과정 중에서 RE-123, RE-211 및 제2상의 석출한 결정상을 XRD를 이용하여 확인하고 이것들 기초로 하여 작성한 TTT 상태도를 Fig.3에 나타낸다. 그림 중의 Ar (점선), 대기 (실선) 및 산소 (긴 점선) 분위기 중에서 열처리하여 단일 123 초전도상 관찰된 경계선을 나타낸다. 산소분압과 희토류 원소의 이온이 작을수록 123 초전도상의 관찰되는 온도는 저온 쪽에서 나타났다. 123상 중에 211 초전도상의 석출되는 영역은 이온반경이 클수록 고온 쪽으로 이동하였다 (그림 중의 사선부분은 대기 중에서 열처리한 경우로 211상이 관찰된 영역). 또한 이온반경이 큰 Nd 원소로 치환하여 등온 열처리한 시료에서 123 초전도상은 넓은 영역에서 관찰되었으며. 123상 중에 211상이 석출되는 영역은 좁은 영역에서 관찰되었다. 또한 BC ( $BaCu_2O_2$ ) 및 Cu-free상의 석출영역은 모든 조성에서  $T_p$ 보다  $50^\circ C$  낮은 온도에서 나타났다. 따라서 이와 같은 결과로부터 희토류 이온반경이  $Nd (1.11 \text{ \AA}) > Gd (1.105 \text{ \AA}) > Dy (1.03 \text{ \AA})$ 의 순으로 작고 산소분압이 낮을수록 123 초전도상의 영역은 저온 쪽에서 이동하였으며 123와 211상이 공존하는 영역 또한 이온반경이 작은 것으로 치환한 조성에서 넓게 나타났다.

#### 4. 결론

RE-123 ( $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ )계를 조성은  $T_p$ 이상의 온도에서 용융한 후 연속냉각과정과 등온열처리과정 및 희토류 원소의 치환에 따른 상변화를 조사하여 상태도로 나타내었다. 연속냉각과정 중 냉각속도의 변화에 따라 BC ( $BaCu_2O_2$ ) 및 Cu-free상은 냉각속도가 낮아짐에 따라 조금씩 증가하다가 다시 감소하여  $0.001^\circ C/s$  냉각속도에서는 거의 존재하지 않았다. 또한 냉각속도가 낮아짐에 따라 BC ( $BaCu_2O_2$ )와 Cu-free상의 감소와 함께 RE-123상은 c축으로 우선 성장하여 c축의 면들의 상대적 강도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

등온열처리과정 중 열처리 온도와 시간에 따라 RE-123, RE-211 및 제 2상의 도출 조건을 기초로 하여 TTT 상태도를 나타냈다. RE-123상은 희토류 원소의 이온반경이  $Nd (1.11 \text{ \AA}) > Gd (1.105 \text{ \AA}) > Dy (1.03 \text{ \AA})$ 의 순으로 작을수록 저온 쪽으로 나타났으며  $T_p$ 에서  $50^\circ C$ 보다 낮은 온도에서부터 RE-123, RE-211, BC ( $BaCu_2O_2$ ) 및 CuO상이

확인되었다. 따라서 이와 같은 결과를 기초로 토대로 단결정의 제조시 열처리 조건이 확립되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년도 과학기술부의 지원 (K201-436-004)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사합니다.

#### 참고문헌

- [1] M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka, "Flux pinning in melt-grown  $NdBa_2Cu_3O_y$  superconductors", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) pp. L715-L717
- [2] M. Nakamura, H. Kutami, Y. Shiohara, Fabrication of  $NdBa_2Cu_3O_{7-d}$  single crystals by the top-seeded solution-growth method in 1%, 21%, and 100% oxygen partial pressure atmosphere, *Physica C* 260 (1996) 297.
- [3] M. Muralidhar and M. Murakami, Superconducting Properties of (Nd, Eu, Gd)-123, *Physica C*, 341-348 (2000) pp.2431-2432.
- [4] M. Muralidhar, H. S. Chauhan, T. Saitoh, K. Kamada and M. Murakami, Grain growth and superconducting properties of (Sm, Eu, Gd)-Ba-Cu-O, *Physica C* 280, (1997) pp.200-204.
- [5] K. Kumadaki, E. Asayam, H. Takebe, K. Morinaga, Formation of superconductor phase in the solidification of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O melt, *Shigen-to-sozai*, 110 (1994) pp.701-705.