

분말야금법을 포함한 냉간압연법으로 양축 정렬된 Ni 테이프의 제조

이동욱^{*,**}, 지봉기^{**}, 임준형^{**}, 정충환^{**}, 주진호^{**}, 박순동^{**}, 전병혁^{**}, 홍계원^{***}, 김찬중^{*}

^{*}한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

^{**}성균관대학교 신소재공학과

^{***}한국산업기술대학교 전자공학과

Fabrication of bi-axially textured Ni tapes by a cold rolling process involving powder metallurgy

Dong-Wook Lee^{*,**}, Bong Ki Ji^{**}, Jun Hyung Lim^{**}, Choong-Hwan Jung^{*},
Jinho Joo^{*}, Soon-Dong Park^{**}, Byung-Hyuk Jun^{**}, Gye-Won Hong^{***}
and Chan-Joong Kim^{*}

^{*}Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute

^{**}School of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University

^{***}Department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University

cjkim2@kaeri.re.kr

Abstract - Bi-axially textured Ni tapes were prepared by cold rolling process and powder metallurgy. The Ni powder used in this study was 5 μm in size and 99.99 % in purity. For densification, the powder compact was sintered at 1100°C for 6h in 96 % Ar - 4 % H₂ atmosphere, and the sintered compact was cold rolled with a 5% reduction, and then heat-treated to give it a texture structure. In this paper, we will discuss the effect of the processing variables on development of the cube texture.

1. 서 론

Oak Ridge National Laboratory에서 개발한 RABITSTM(Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate)법은 YBCO coated conductor의 기판 제조 방법 중에 가장 적합한 방법으로 평가되고 있다[1,2]. 니켈은 내산화성이 우수하고, YBCO 박막이나 buffer와의 격자 상수가 거의 일치하기 때문에 YBCO coated conductor용 모재로 사용되고 있다. 니켈을 냉간압연으로 가공하여 판재로 만든 다음, 열처리하면 cube texture가 매우 쉽게 형성된다. 집합조직을 갖는 니켈을 기판재료로 사용하여 그 위에 세라믹 buffer를 증착하고, 다시 buffer위에 YBCO 박막을 증착하면 1 MA/cm² 이상의 전류 밀도를 쉽게 얻을 수 있다[3]. 냉간 압연과 재결정 열처리에 의해 형성되는 니켈의 cube texture는 최종 압연 두께나 그 압연률, 재결정 열처리시의 조건, 그 외 결정립의 크기, 니켈의 순도 등과 같은 많은 공정변수에 의해 영향을 받는다[4,5]

니켈의 집합조직은 냉간가공 후 열처리에 의해 형성된다. 니켈입자의 재결정에 의해 집합조직이 발달되며 이는 니켈의 순도, 즉 니켈에 포함된 불순물의 종류와 양에 따라 달라진다. 예를 들어 니켈에 소량의 황이 있을 경우 니켈의 집합조직 형성에 악영향을 미친다. 이러한 불순물은 니켈을 용해 주조할 때 도가니로부터 혼입되기 쉽다. 따라서 집합조직이 잘 발달된 니켈선재를 얻으려면 시편 제작 과정 중 외부로부터 오염물의 유입을 최대한 줄이는 것이 무엇보다도 중요하다. 본 실험에서는 고순도 니켈 분말을 사용하여 분말법으로 초기 성형체를 제조하여 분말내로의 불순물 혼입을 최소화하였고, 분말법으로 제조된 성형체를 가공, 열처리하여 재결정 열처리 시간 변수에 따른 집합조직의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

실험방법을 그림 1에 간단히 나타내었다. 고순도 니켈 분말(99.99 %, 100 mesh, Aldrich사) 40g을 고무 mold에 충전한 후 약 200 MPa의 정수압(CIP : Cold Isostatic Press)을 가하여 rod 형태(Φ : 8.3 mm, l : 130 mm, ρ : 5.63 g/cm³)의 성형체를 제작하였다. 제작한 성형체는 소결을 위해 1100°C에서 6시간동안 열처리하였다. 열처리시 승온속도는 300 °C/h였으며, 96 % Ar + 4 % H₂ 혼합가스를 사용한 환원분위기 하에서 시행하였다. 완성된 니켈 소결체는 단계별 두께 감소율 5 %로 최종 두께 약 100 μm 까지 압연하였으며, 최종적인 두께 감소율은 98.6 %이었다.

재결정 열처리는 집합조직의 변화를 관찰하기 위해 1000°C에서 각각 60, 240, 480분 동안 소결과 동일한 환원분위기에서 열처리하였다.

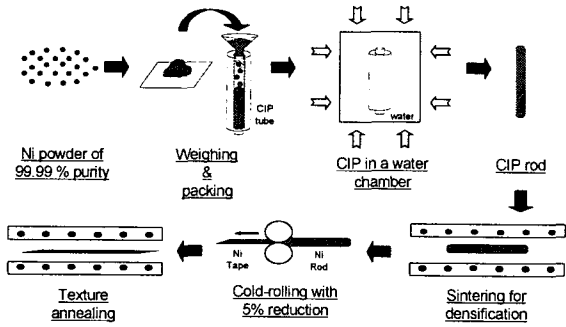


Fig.1. The schematic diagram of experimental procedure.

시편의 분석은 XRD θ - 2θ scan과 극점도를 이용하였으며, 미세조직은 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. 미세조직 관찰을 위한 에칭액은 HNO₃와 HCl의 혼합액을 증류수로 희석시켜 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni 원료 분말

그림 2는 니켈 분말의 주사전자현미경 사진이다. 원료 분말은 전체적으로 둥근 형상이나 분말 표면은 주조조직과 유사한 돌기들이 관찰된다. 입자들의 평균 크기가 약 5 μm 정도이며 비교적 크기와 형태들이 균일하였다. 그림 3은 니켈 원료 분말의 XRD θ - 2θ scan의 회절 패턴으로 40°~130°scan 범위 내에서 니켈의 각 면들에 대한 회절선을 보여준다.

3.2 열처리에 따른 Ni texture의 변화

니켈의 집합조직은 냉간 압연과 열처리 (texture annealing)에 의해 발달하며, 특히 냉간가공 후 열처리 공정에 의해 크게 영향을 받는다. 그림 4는 냉간압연을 하여 선재로 만든 시편(a)와 시편(a)를 열처리한 시편(b)의 XRD 패턴으로, 열처리를 하지 않은 시편(a)의 경우 $2\theta = 44.505^\circ, 51.844^\circ, 76.366^\circ, 92.939^\circ$

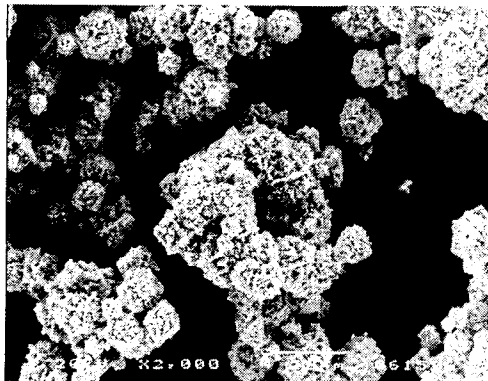


Fig.2. The SEM image of Ni powder ($\times 2000$).

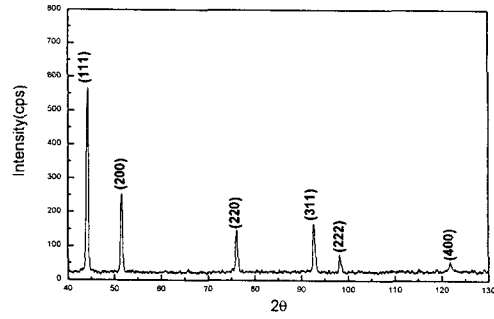


Fig.3. XRD pattern of Ni powder in this study.

에서 각각 (111), (200), (220), (311)면의 회절선이 나타났다.

동일 시편을 열처리한 시편의 XRD 패턴(b)에서는 같은 scan범위 내에서 $2\theta = 51.844^\circ$ 에서 (200)면의 회절선과 $2\theta = 121.922^\circ$ 에서 (400)면의 회절선만이 관찰되었고, 그외 다른 면들의 회절선들은 background noise와 구분할 수 없을 만큼 낮은 회절 강도를 갖게 되어 관찰할 수가 없었다.

(200), (400)면과 같은 {100}면족의 회절선만이 관찰되는 것을 통해 냉간 압연한 시편에서 열처리에 의해 특정방향으로의 집합조직이 형성되었다는 것을 알 수 있었다.

니켈 선재에서 열처리 시간에 따른 집합조직의 형성, 발달 정도를 알아보고자 1000°C에서 각각 60, 240, 480분 동안 열처리한 후 극점도 분석을 하였다.

1000°C에서 240분 동안 열처리한 시편의 (111)과 (200)극점도를 그림 5에 나타내었다. (111)극점도는 background noise에 의해 다소 불규칙하게 보이나, (111)극점의 분포는 비교적 대칭적으로 나타났으며 (200)극점도에서도 역시 (200)극점이 비교적 정중앙에 나타났다.

이러한 극점의 분포는 다른 시편에서도 비슷

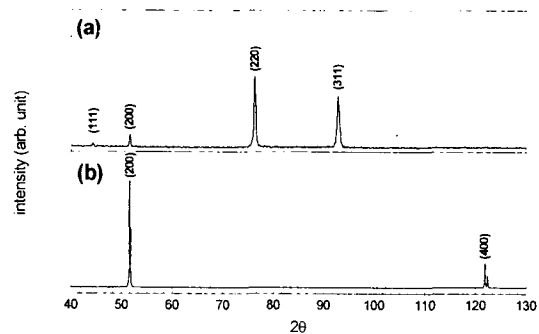


Fig.4. XRD pattern of (a) as-rolled Ni tape and (b) texture annealed Ni tape.

하게 관찰되었으며, 이것은 집합조직이 잘 발달되었음을 의미한다.

그림 5에 나타난 극점도의 반가폭(FWHM)은 (111)과 (200)에서 각각 13°, 11.5°였

다. 그림 5의 시편 외에 열처리 시간을 각각 60, 240, 480분으로 한 시편들의 반가폭 평균을 표 1에 나타내었다.

열처리 시간의 증가에 따라 반가폭은 소폭 증가하는 것처럼 보이나 실제값에서는 큰 변화가 없었다. 본 연구에 나타내지는 않았지만, 열처리 시간을 수 분으로 줄이더라도 우수한 집합 조직을 얻을 수 있었다. 따라서 니켈의 집합조직은 짧은 열처리 시간으로도 충분히 형성된다고 할 수 있다.

그림 6은 1000°C에서 60분간 열처리한 시편의 압연면에 대한 광학현미경 사진이다. 평균적으로 약 30~50 μm 정도 크기의 결정립들이 등축상으로 발달한 것을 관찰할 수 있었다. 압연에 의해 결정립이 배열되는 현상은 관찰되지 않았다.

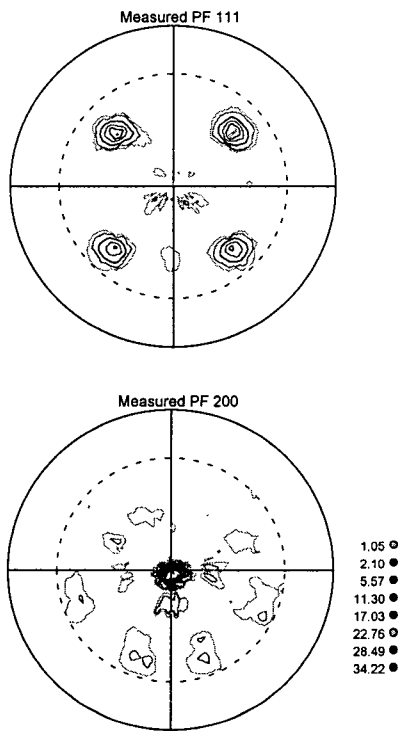


Fig.5. (111) and (200) pole figures of Ni tape annealed at 1000°C for 240min.

Table 1. In and out of plane texture of Ni tapes annealed at 1000°C for 60, 240, 480 min respectively.

	FWHM	
	in-plane	out-of-plane
60min.	13.5°	11.6°
240min.	14.1°	11.5°
480min.	14°	12.35°

3. 결 론

니켈 고순도 분말을 사용하여 분말야금법으로 성형, 소결한 후 냉간 압연과 열처리를 거쳐 니켈 선재로 제조하였다. 열처리 조건에 따른 집합조직의

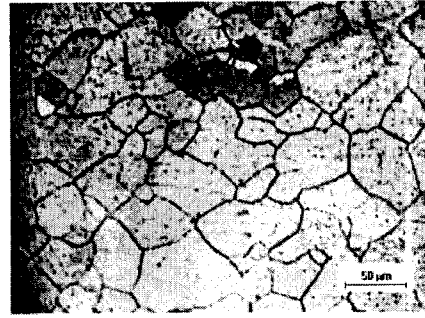


Fig.6. Microstructure of Ni tape annealed at 1000°C for 60 min.(×400)

변화를 보기 위해 열처리 시간을 각각 60, 240, 480 분으로 변화시켰으며, 그 미세조직을 관찰하였다.

(1) 열처리(texture annealing)하기 전 시편의 XRD 패턴에서 (200)면의 회절선과 함께 (111), (220), (311)면들의 회절선들이 관찰되었으나, 열처리 후에서 (200), (400)면들의 회절선만이 관찰되었다. 이는 열처리를 통해 특정 방향으로의 집합조직이 발달했음을 보여주는 것이라고 생각된다.

(2) 60, 240, 480분 동안 열처리한 시편들의 (111), (200)극점도 결과로부터 얻은 in-plane과 out-of-plane의 반가폭은 각각 13.5°, 14.1°, 14°와 11.6°, 11.5°, 12.35°로 열처리 시간에 따른 집합조직의 큰 변화는 보이지 않았다.

(3) 열처리에 의해 결정립들이 약 30~50 μm 크기의 등축상으로 발달함을 광학현미경을 통해 관찰하였다.

감사의 글

“본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

[참 고 문 헌]

- [1] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hatfield and V. K. Silkka, Appl. Phys. Lett, 69, 1975, 1996.
- [2] A. Goyal, J. D. Budai, D. M. Kroeger, D. P. Norton, E. D. Specht and D. K. Christen, US patent No. 5,741,377, 1998.
- [3] A. Goyal, F. A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. P. Norton, C. Park, D. F. Lee, D. M. Kroeger, D. K. Christen, J. D. Budai and P. M. Martin, J. superconductivity, 481, 11, 1998.
- [4] G. Wassermann, "Texturen metallischer Werkstoffe," 109, 1939.
- [5] H. G. Müller, Metallkde, 31, 161-167, 1939.