

차세대 선재 기관용 Ag 테이프의 제조공정에서 가공 열처리가 집합조직에 미치는 영향

Effect of thermo-mechanical treatment on fabrication of Ag tapes for YBCO coated conductor

이남진, 오상수, 박찬, 송규정, 하동우, 권영길, 류강식*

N.J. Lee, S.S. Oh, C. Park, K.J. Song, D. W. Ha, Y.K. Kwon, K.S. Ryu

Abstract

The aim of this paper is to investigate the influence of various deformation ratio on texture of Ag tapes that can be used as a RE-Ba₂Cu₃O_{7-δ} coated conductor tapes without any buffer layer. We fabricated as-rolled Ag substrate with various deformation ratio per step. Thickness and total deformation ratio of Ag tapes were 100μm and >98%, respectively. And as-rolled Ag substrate was annealed at 750°C for 30min. The as-rolled and recrystallization textures were measured using x-ray pole figures and orientation distribution function (ODF) analysis. With the increase of rolling ratio from 5 to 20%, deformation texture are changed from {110}<311> to {110}<112>, {032}<100>, {051}<211>. After recrystallization by annealing, main texture was observed to {013}<100> under present condition.

Key Words : Ag substrate, YBCO, Coated conductor, Pole figure.

1. 서론

송전 케이블, 초전도 마그네트, 변압기, 모터 등과 같은 초전도 기기의 응용을 위한 고성능 고온 초전도 선재 개발이 요구되고있다.

현재의 YBCO coated conductor 제조 기술로는 RABITs(Rolling-assisted biaxially textured substrate-rate)[1], IBAD(Ion beam-assisted biaxially textured substrate) [1], ISD(Inclined substrate deposition), MOCVD, Sol-gel method 등이 있으며, 현재 개발된 선재의 길이는 수 m 정도이다. 모재로 사용되는 금속계 기관은 일반적으로 {100}<001> 방향으로 배향된 Ni, Ni-Cr alloy 등과 같은 재료가 사용된다. 하지만 이들 재료는 YBCO 초전도

산화물과 반응하여 초전도 특성을 저하시키므로 이를 막기 위해 배향된 YSZ, MgO 등과 같은 산화물 buffer 층이 필요하므로 공정이 복잡해지며 buffer 층으로 인한 제조 비용이 커진다.

FCC 구조를 가진 Ag는 고온 초전도체 산화물과 반응하지 않는 거의 유일한 재료이며, 압연과 열처리를 통해서 입방 결정조직 {100}<001>, Goss texture {110}<001>, brass texture {110}<112>와 같은 집합조직이 나타난다. 이렇게 배향된 Ag 기관을 이용하여 절연층인 buffer 층 없이 YBCO 초전도 층을 코팅 할 경우, 실제 응용에 있어 켈치가 발생할 경우 전류가 Ag tape으로 쉽게 흐르기 때문에 안정화 재료로 사용될 뿐 아니라 Ni 층과 buffer 층만큼의 두께 감소로 인해 J_e(Engineering Current Density)를 높이는데 유리하다.

H. Yoshino 등[2], 그리고 J. D. Budai 등[3]은 YBCO 필름의 in-plane 정렬은 Ag(110)이 tape 표면에 정렬되었을 때 향상된다고 보고하고 있으며, 특히 H. Yoshino 등은 (001) YBCO와 (110) Ag

한국전기연구원 초전도응용연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1696

E-mail : cartoona@orgio.net

* 한국전기연구원 프론티어사업단

사이의 격자상수를 고려할 때 에피택시얼 층을 형성하기 어려울 것 같지만 YBCO 필름의 에피택시얼 성장은 MgO 처럼 낮은 격자 불일치를 갖는 기판에서도 관찰되어진다고 보고하였다 [2]. HongLi Suo 등은 (100)과 (110)으로 배향된 기판은 온간 압연과 특별한 열처리에 의해 얻어지며, 가공 조건은 온도, 결정립 크기, 잔류응력, 그리고 압연 조건에 민감하다고 보고하였다 [4]. 현재 Ag 기판을 이용하여 (110)<011>, (110)<211>으로 배향된 Ag 기판은 YBCO 초전도 선재에 적용되며, Nd계 및 Tl계 초전도 선재는 {100}<001>으로 배향된 Ag 기판에서 보고되고 있다[4].

본 연구는 기초연구로서 coated conductor-용 차세대 기판용 재료인 Ag를 이용하여 pass 당 압연을 변화가 변형조직과 재결정 조직에 미치는 영향을 관찰하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

고주파 진공 유도로를 사용하여 주조한 잉고트를 균질화 처리를 한 다음 시편의 크기가 5.6 x 5.6 mm 가 되도록 grooving하여 제조한 Pure Ag bar를 pass 당 압연 변형율을 변화하여 최종 두께가 100 μ m인 폭이 다른 as-rolled Ag tape을 제조하였다. 그리고 표.1에 Pure Ag 기판의 제원을 나타내었다. 일반적으로 FCC 금속에서 특정한 슬립계는 (111) [1-10] 이며 슬립계가 12 개가 존재하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 RD (Rolling direction)로만 전단변형을 생성하기 위해 압연 방향을 한 방향으로만 비가역 압연을 행하였다. 압연 공정에서 전체 압연율을 98%이상 이 되게 하였으며, as-rolled Ag tape의 평균 입경은 압연율에 상관없이 약 80 μ m 이었다 이렇게 준비된 시편을 isopropanol에서 초음파 세척 후 재결정 온도에 따른 집합조직 변화를 관찰하기 위해 진공도가 약 10⁻³ torr 정도의 저 진공 분위기에서 상온으로부터 750 $^{\circ}$ C에서 30분간 재결정 열처리를 하였다. 그리고 승온 속도와 냉각속도는 400 $^{\circ}$ C/h로 하였다. 최종 열처리된 시편의 표면관찰은 광학현미경을 이용하여 관찰하였으며, 배향된 정도를 관찰하기 위해 Bruker 사의 GADDS를 이용하여 극점도를 측정하였다. ODF(Orientation Distribution Function)는 압연과 재결정 열처리 후 세 가지 불완전 극점도인 (111), (200) 그리고 (220)에서 조화 함수법을 이용하여 구하였다 (rank of harmonic expansion 은 L_{max}=22). 이때 x의 범위는 0 $^{\circ}$ ~85 $^{\circ}$ 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 압연 변형을 변화에 따른 as-rolled pure Ag 기판의 집합조직

Ag와 합금의 냉간 압연 조직의 배향은 (113)<211>과 brass type (110)<112> 조직으로 쉽게 배향이 일어나며, 순금속의 재결정에서 슬립을 일으키는데 필요한 응력은 주로 금속의 결정구조, 원자의 결합특성, 변형을 일으키는 온도, 전단응력에 대해 작용하는 슬립면의 방향에 따라 달라진다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 전위 밀도를 높이기 위해 전체 압연율을 높이는 것도 중요하지만 pass 당 압연을 또한 중요한 것으로 사료되어 이러한 제조공정 변화가 변형조직 및 재결정 조직에 미치는 영향을 관찰하였다. 표.1.에서는 입경 크기와 비커스 경도를 나타내었으며 pass 당 압연을 변화에 상관없이 거의 비슷하여 압연을 변화가 입경과 정도에는 아무런 영향을 미치지 않을 것으로 예상된다.

본 실험에서 Ag 기판은 그림.1.의 극점도와 그림.2. 왼쪽 칼럼의 ODF 결과로부터 압연율이 5% 일 때는 최대 ODF 값이 (110)<311>에서 나타났지만 압연율이 10% 일 때는 (110)<211> brass texture가 강하게 나타났으며 약간의 {032} <100>, {051}<211>조직도 관찰되었다. 그리고 압연율이 20%로 증가하였을 경우는 주 조직이 (110) <211> brass texture와 약간의 {051}<211> 조직이 확인되었다.

Table.1. Specification of Pure Ag substrate

Precursor	Rolling ratio	5%	10%	20%
	Initial size (mm)	5.6 x 5.6		
	Hardness (H.V.)	83.9		
as-rolled tape	Size (mm)	0.105 x 8.468	0.092 x 9.33	0.098 x 9.87
	Total rolling ratio	98.3 %		
	Grain size (μ m)	78	81	80
	Hardness (H.V.)	43.7	46.1	46.3
Annealing tape	Grain size (μ m)	110	100	110
	Hardness (H.V.)	34.8	36.8	33.1

이는 표.1.에서 압연 비가 증가할수록 기판의 폭이 증가하는 경향을 나타내고 있듯이 압연 변형을 증가에 따라 TD(Transverse Direction) 방향으로 인장 응력이 작용 다른 슬립 시스템이 작동하였을 것으로 예상된다.

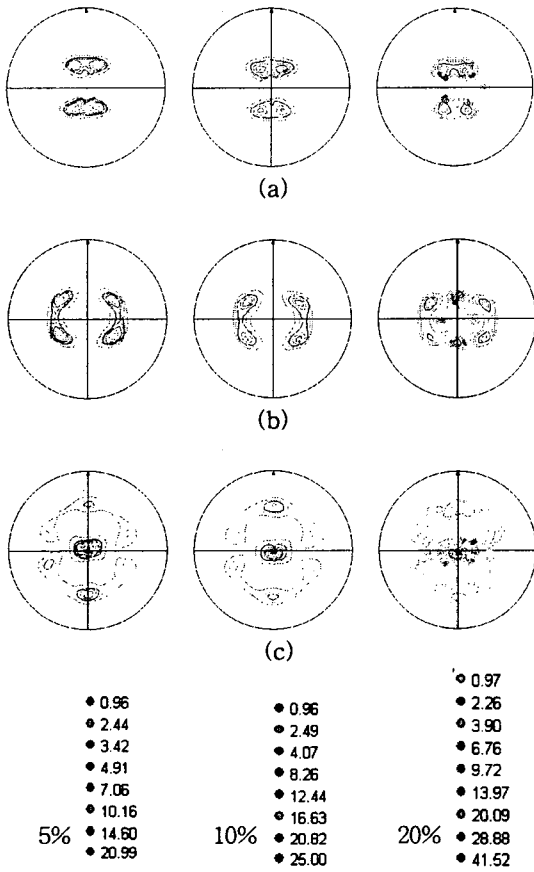


Fig. 1. (a)(111), (b)(200) and (c)(220) x-ray pole figures obtained for as-rolled Ag substrate with various deformation ratio per pass.

3.2. 압연 변형을 변화에 따른 재결정 pure Ag 기판의 집합조직

금속과 합금의 재결정 과정에서 영향을 주는 주요한 인자로는 금속의 이전 변형을, 온도, 시간, 초기 결정 입도로 알려져 있다. 그림. 2의 오른쪽 칼럼과 그림. 4의 극점도는 저 진공 분위기인 750°C에서 30분간 재결정 열처리한 시편의 다양한 압연 변형율에 따른 ODF 변화를 나타내었다. 전체 압연율이 98% 이상이 되도록 5%씩 압연한 Ag tape의 재결정 집합조직의 주요 조직은 {013}<100> 조직이었으며 약간의 {110}<311>, {012}<221> 조직을 나타내었다. 10%씩 압연할 경우는 {013}<100>이 주로 나타났으며 약간의 {110}<211>, {100}<140>, {023}<332>조직이 나타났었다. 그리고 20%씩 압연하였을 경우는 {013}<100>, {100}

<160>, {110}<211>, {051}<211> 순으로 ODF 값이 감소하였다. 그러나 as-rolled Ag 시편의 조직이 {110}<112> 이었듯 만큼, 재결정 처리시 원하지 않은 집합조직 즉, {013}<100> 조직으로 전이하는 것을 관찰하였다. 이 결과 또한 압연 변형율이 변형 집합조직 뿐만 아니라 재결정 집합조직에 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

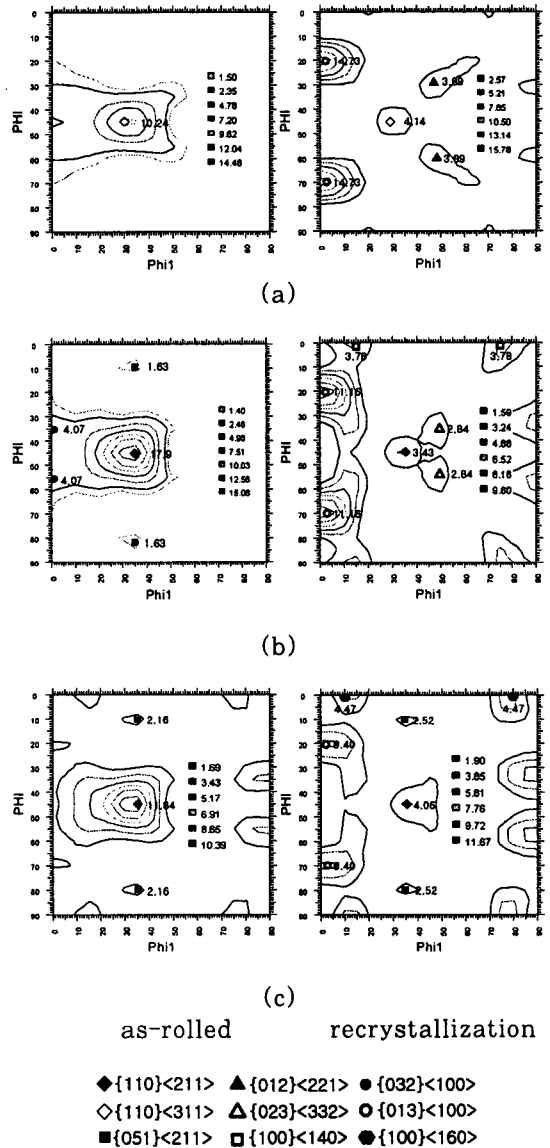


Fig. 2. ODF section of an as-rolled and re-crystallization Ag tape with various deformation ratio, (a) 5%, (b) 10%, (c) 20%. (at Constant

PHI2=0)

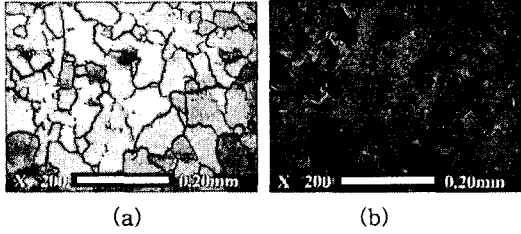


Fig.3. Optical observation of grain growth with 5% deformation ratio at 750°C for 30m.

(a) Annealed surface, (b) chemical etching)

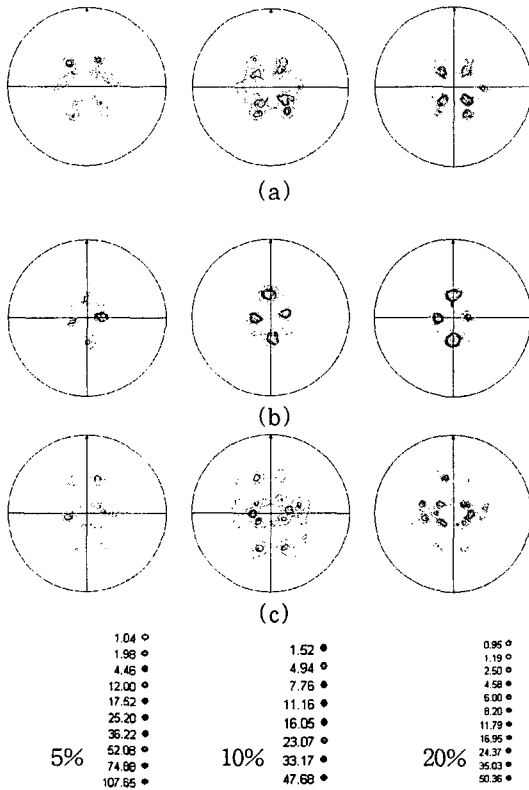


Fig. 4. (a)(111), (b)(200) and (c)(220) x-ray pole figures obtained for recrystallized Ag substrate with various deformation ratio per pass.

본 실험에서 사용된 Ag는 주조 후 균질화 처리를 행하였기 때문에 약 80 μ m 정도의 비교적 균일한 초기 입경을 가진 시편이었다. 하지만 그림. 3의 750°C에서 30분간 재결정 열처리한 시편 표면에 에칭 전 후의 광학현미경 사진에서 보듯이 변형 압연율에 상관없이 평균 입경은 약 110 μ m 정도이었으나 작은 입자와 큰 입자가 혼재한다는 것을

확인하였다. 또한 선택적 grain 성장을 통해 1mm 정도의 입경을 가진 grain도 관찰되었다. 이러한 선택적 grain 성장을 통해 재결정 집합 조직인 (110)<112> 조직으로 최적으로 전이되는 온도와 시간을 찾아야 할 것으로 사료된다.

4. 결론

고주파 유도로에서 제조한 잉코트로부터 제조한 Pure Ag tape에 대한 압연 변형을 변화에 따른 변형 및 재결정 조직에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

[1] 변형 압연을 변화가 변형 조직에 영향을 미치는 것을 확인하였으며, as-rolled tape에서 brass texture를 제조하기 위한 변형 압연율은 10% 또는 20%가 적당하다고 사료된다.

[2] 재결정 열처리 후 Ag tape의 재결정 집합조직의 brass texture는 압연 변형율에 상관없이 상당히 감소하였으며, {013}<100>조직으로 전이하였다. 그리고 약간의 변형 조직이 남아있었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용 기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] J. L. MacManus-Driscoll, "Recent Developments in Conductor Processing of High Irreversibility Field Superconductor", Annu. Rev. Mater Sci., p. 421-62, 1998.

[2] H. Yoshino, M. Yamazaki, et al., "Improvement of In-plane Alignment of Grains in YBCO Films on Ag Tapes", Advances in superconducting VI ISS'93, p. 759-762, 1994.

[3] J. D. Budai, et al., "In-plane epitaxial alignment of YBa₂Cu₃O_{7-x} films grown on silver crystals and buffer layers", Appl. Phys. Lett. Vol. 62, No. 15, p.1836-1838, 1993.

[4] H. L. Suo, J. Y. Genoud, et al., "Preparation and characterization of {100}<001> cube textured Ag substrates for in-plane orientated HTS tapes." Supercond. Sci. Technol. Vol. 12 p. 624-632, 1999.