

YBCO 박막선재용 Ni 기판의 집합도 분석

지봉기*, 김규태*, 임준형*, 이동욱*, 주진호*, 나완수**, 김찬중***, 홍계원****

* 성균관대학교 신소재공학부

** 성균관대학교 전기전자컴퓨터공학부

*** 한국원자력연구소 원자력재료 기술개발팀

**** 한국산업기술대학교 전자공학과

Development of textured Ni substrate for YBCO coated conductor

Bong Ki Ji*, Kyu Tae Kim*, Jun Hyung Lim*, Dong-Wook Lee*, Jinho Joo*,
Wansoo Nah**, Chan-Joong Kim***, Gye-Won Hong****

* School of Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan University

** School of Electrical and Computer Engineering, Sungkyunkwan University

*** Nuclear Material Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute

**** Department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University

jinho@skku.ac.kr

Abstract - We fabricated Ni-substrate for YBCO coated conductors and evaluated the effects of pressing and annealing time on texture. Ni substrate was fabricated by powder metallurgy technique and compacts were prepared by applying uniaxial or isostatic pressure. The texture of substrate made by applying cold isostatic pressure (CIP) was stronger than that by uniaxial pressure.

The texture of substrate made by CIP had a strong 4-fold symmetry and $\{111\} \parallel ND$ texture after annealing temperature of 100 0°C. It is to be noted that the degree of texture was almost independent of annealing time and the full-width at half-maximum (FWHM) of in-plane and out-of-plane was measured to be in the range of 9.55°-10.53° and 8.57°-9.85°, respectively. Development of strong cube texture of Ni-substrate made by powder metallurgy technique in our study is considered to be suitable for the application of YBCO coated conductors.

1. 서 론

YBCO 박막선재용 니켈 기판의 제조는 초기 시편의 준비에 따라 크게 주조법과 분말야금법으로 양분될 수 있다. 주조법은 압연 시 높은 두께 감소율을 효과적으로 적용할 수 있으며, 분말야금법에 의해 제조된 성형체와 비교할 때 공정이 단순하고, 초기 밀도가 높으며, 초기 시편의 크

기에 제약이 적다. 그러나 주조법은 제조중에 불순물이 유입될 수 있으며, Ni 용체에서 합금원소의 균일한 분포를 제어하는데 다소 어려움이 있기 때문에 합금의 제조가 상대적으로 복잡해진다. 그리고 압연이나 재결정 열처리를 통해 얻어지는 집합조직의 형성을 제한하는 주상 또는 수지상 조직들이 ingot에서 생겨날 수 있다.

대조적으로 분말야금법은 주상 또는 수지상 조직의 형성없이 미세한 조직을 얻는 장점을 가지고, 첨가원소들을 균일하게 분포시킬 수 있으므로 합금화가 용이하다[1]. 기판의 집합도는 분말의 형상과 크기, 성형체에 작용한 압력의 크기와 방향, 압연에서의 두께 감소율, 재결정 열처리 온도와 시간 등과 같은 공정변수들에 의해 영향을 받게 된다. 그러나 이러한 변수들이 체계적으로 연구되지 않고 있으므로, 기판의 집합도를 개선시키는 최적의 공정조건들이 확립되어야 할 것이다.

본 논문은 Ni 기판을 분말야금법에 의해 단일축 압력과 냉간정수압을 이용하여 성형체를 제조하였으며, 제조된 Ni 기판의 미세구조와 집합도에 대하여 열처리 시간의 영향을 평가하였다. 집합도와 결정립계의 misorientation 분포 정도는 pole-figure와 EBSD를 사용하여 측정하였다.

2. 실험방법

Ni 기판은 99.99%의 순수한 Ni 분말 (200 mesh)를 사용하여 분말야금법에 의해 제조되었다. 초기 성형체는 각각 단일축 압력과 냉간정수압에 의해 제조되었다. 전자에서, Ni 분말을 금

속 mold에 충전하고, 200 MPa의 단일축 압력을 가하여 billet(50×20×8 mm³)형태로 압축하였다. 냉간정수압에서는, Ni 분말을 실리콘 mold에 충전하고 200 MPa의 정수압을 가하여 길이 120 mm의 봉형 성형체를 제조하였다. 단일축 압력과 냉간정수압에 의해 제조된 성형체의 밀도는 각각 이론값의 55.9%와 63.2%였다. 성형체는 1100℃, 96%Ar-4%H₂의 분위기에서 6시간 동안 소결하였다.

소결된 시편들은 2단 압연기를 통하여 얇은 tape 형태로 냉간압연되었고 균일변형을 유도하기 위해 단일축 인장응력을 시편에 가하였다. Ni 기판의 최종 두께와 폭은 각각 100 μm와 10 mm였다. 재결정을 위한 열처리는 1000℃에서 각각 1, 18, 36, 54분 행하였으며, 분위기와 가열, 냉각비율은 소결단계에서 사용된 것과 동일했다.

성형체의 밀도는 아르키메데스법에 의해 측정되었고 미세조직은 SEM에 의해서 측정되었다. Ni 기판의 집합도는 X-ray goniometer를 사용해 pole-figure 분석에 의해 평가하였으며, 집합도를 정량화하기 위하여 EBSD를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Ni 기판의 집합도 변화에 대한 압력의 영향을 평가하기 위해서 단일축 압력과 냉간정수압을 가하여 제조된 각각의 기판에 대해서 pole-figure를 구하였다. 두 개의 기판은 비교를 위해 같은 냉간압연, 소결조건, 재결정 열처리 조건이 적용되었다. 그림 1은 1000℃에서 재결정 열처리한 기판의 (111), (200), (220) pole-figure를 보여준다. 단일축 압력에 의해 제조한 기판은 그림 1(a)-(c)

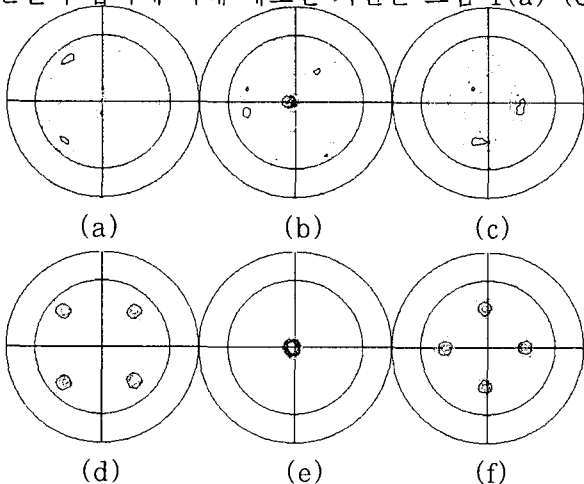


Fig. 1. (111), (200), and (220) incomplete pole figures of the substrates processed by applying uniaxial pressure (a)-(c) and cold isostatic pressure (CIP) (e)-(g). 에서 보는 바와 같이 cube 집합조직이 덜 발달된 것을 볼 수 있다. 4 개의 (111) pole은 대칭성이 떨어지며, [111] ∥ ND 집합조직은 명확하게 관찰

되지 않았다. 이와 대조적으로 냉간정수압에 의해 제조한 기판은 상대적으로 우수한 집합조직을 나타내었으며, 반가폭은 in-plane과 out-of-plane에서 각각 10.53°, 8.57°로 측정되었다.

이 결과는 단일축 압력에 의한 것보다 냉간정수압에 의해 제조된 기판에서 더 강한 집합조직이 발달됨을 보여주며, 성형체의 균일성과 밀도가 집합조직에 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다. 냉간정수압의 경우 성형체는 유체에 의해 균일한 압력을 받으므로 분말의 흐름(powder flow)이 향상되며 상대적으로 좁은 밀도구배(density gradient)를 가진다. 그러므로 냉간정수압으로 제조된 성형체는 주어진 압력에서 단일축 압력에서 보다 더 높은 밀도를 균일하게 가지며, 그 결과 압연과 재결정 열처리를 통해 기판의 집합도를 향상시키는데 도움을 주는 것으로 판단된다.

그림 2는 냉간정수압을 이용하여 제조된 기판에서 재결정 열처리 시간에 따른 반가폭의 변화를 보여준다. 1000℃의 재결정 온도에서 열처리 시간이 1, 18, 36, 54분으로 증가함에 따라서 in-plane은 각각 10.53°, 9.55°, 10.27°, 9.85°로 측정되었으며, out-of-plane은 8.57°, 9.05°, 9.56°, 9.46°로 측정되었다. 측정된 반가폭은 허용오차로 판단되는 1° 내외의 차이를 보이고 있어 기판의 집합도는 주어진 재결정 온도에서 열처리 시간에 의해 거의 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

집합도의 정도를 파악하기 위하여 냉간정수압을 이용하여 제조된 시료를 1분 동안 재결정 열처리 후 EBSD를 이용하여 집합도를 정량화하였다. 그림 3(a)의 SEM 사진은 전형적인 재결정 미세구조를 보이고 있으며, 결정립은 거의 등축이고 결정립의 평균크기는 30 μm이다. 그림 3(b)는 그림 3(a)의 misorientation-angle

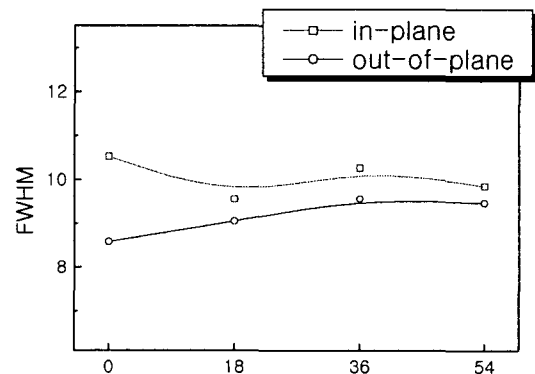


Fig. 2. Dependence of the FWHM of in-plane and out-of-plane on annealing time for the substrate prepared by CIP.

mapping이다. 밝은 선으로 표시된 부분은 저경각 입계를 가리키며 화살표로 표시된 어두운 선은 15°보다 큰 misorientation 각을 가지는 고경각 입계들이다. 결정립들의 99%가 저경각입계로 판단

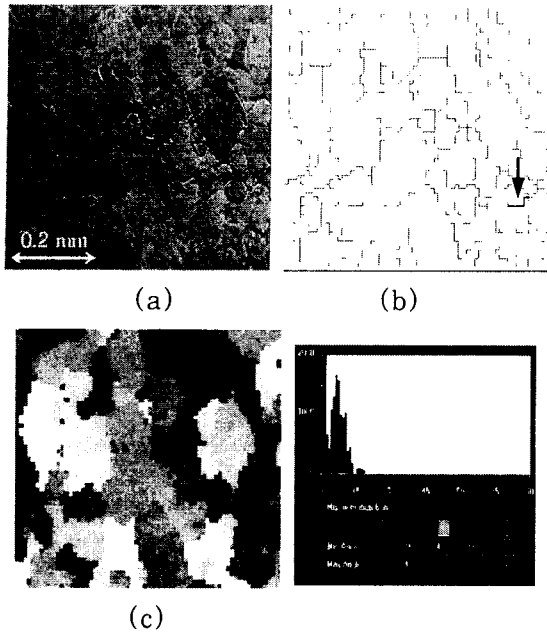


Fig. 3. (a) SEM image, (b) misorientation angle map, and (c) texture map of the substrate prepared by CIP and annealing time of 1 min.

되며, 정확한 cube orientation으로부터 15° 이하의 misorientation을 가지고 oriented되어있는 것으로 측정되었다.

일반적으로 집합조직이 잘 발달된 기판이 대략 8° 의 반가폭을 가진다는 것[2-4]을 고려하여, 8° 의 허용각을 가지는 결정립의 orientation 분포를 그림 3(c)에 나타내었다. 그림 3(c)에서 어두운 결정립은 결정립의 ND와 기판의 ND가 4° 이상 차이를 나타내며, 반면 밝은 결정립들은 4° 이하의 차이를 나타낸다. 어둡게 나타난 결정립과 밝게 나타난 결정립들의 크기는 유사한 것으로 관찰되었다. 결정립들은 87.6%가 밝게 나타났으며, 이는 곧 강한 cube 집합조직이 형성된 것임을 알 수 있다.

이상의 결과에 근거하여 결정립의 orientation 분포를 1~54분의 범위 내에서 재결정 열처리 시간의 함수로서 평가하였다. 그림 4는 8° 의 허용각에 대한 결정립의 면적 비율이 재결정 열처리 시간 1, 18, 36, 54분에 대해 각각 87.6%, 89.1%, 87.2%, 84%임을 보여준다. 이 결과는 cube 집합조직이 강하게 발달되었고 결정립 orientation 분포가 크게 변하지 않았으며 이는 그림 2의 반가폭의 결과와도 어느 정도 일치하고 있다. 분말야금법에 의해 만들어진 Ni 기판의 강한 cube 집합조직의 발달과 저경각입계의 높은 비율은 완충층과 초전도 박막의 epitaxial한 증착에 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 YBCO 박막선재용 Ni 기판을

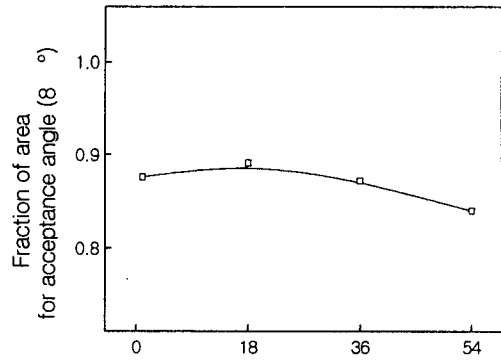


Fig. 4. Effects of annealing time on the grain orientation distribution of acceptance angle of 8° .

분말야금법으로 제조하였으며, 성형체 제조 시 압력의 영향과 재결정 열처리 시간이 집합도에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 냉간정수압을 적용시킴으로써 기판의 집합도는 단일축 압력에 의한 것보다 더 강하게 나타났으며, 이는 냉간정수압에 의해 성형체가 더 높은 밀도와 더욱 균일한 밀도분포를 갖는 것과 연관이 있는 것으로 판단된다.

냉간정수압에 의해 제조한 기판을 1000°C 에서 열처리한 후 측정된 집합도는 강한 4회전 대칭과 $[111] \parallel \text{ND}$ 를 가졌다. 집합도의 정도는 재결정 열처리 시간에 따라 큰 변화는 없었으며 in-plane과 out-of-plane의 반가폭이 각각 $9.55^\circ \sim 10.53^\circ$ 와 $8.57^\circ \sim 9.85^\circ$ 의 범위에서 측정되었다. 또한 EBSD 결과 결정립계 중 99%가 저경각입계를 형성하고 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서 분말야금법에 의해 제조된 Ni 기판은 강한 cube 집합조직을 가지며 저경각입계의 비율이 높아 YBCO 박막선재의 증착에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] Hee-Gyoun Lee, Young-Min Lee, Hyung-Shik Shin, Chan-Joong Kim and Gye-Won Hong, "Parameters on the texture development of CeO_2 films directly deposited on a Ni metal substrate by chemical vapor deposition", Materials Sci. and Eng. B, 90, 1-2, pp. 20-24, 2002.
- [2] V. Boffa, T. Petrisor, S. Ceresara, L. Ciontea, F. Fabbri and P. Scardi, "Laser-ablation deposition of CeO_2 thin films on biaxially textured nickel substrates", Physica C,

312, pp. 202-212, 1999.

[3] T. G. Chirayil, M. Paranthaman, D. B. Beach, D. F. Lee, A. Goyal, R. K. Williams, X. Cui, D. M. Kroeger, R. Feenstra, D. T. Verebelyi and D. K. Chisten, "Epitaxial growth of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes", *Physica C*, 336, pp. 63-69, 2000.

[4] B. de Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandez G.-R., J. Richter, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit and P. Berberich, "Cube textured nickel alloy tapes as substrates for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors", *Acta Materialia*, 49, pp. 1421-1428, 2001.