

분말야금법으로 제조한 니켈 선재에서 집합조직과 미세조직 발달에 미치는 재결정 열처리의 영향

이동욱¹, 지봉기², 임준형², 주진호², 정태원³, 박해웅⁴, 정충환¹, 전병혁¹, 김찬중⁴

¹한국원자력연구소 원자력재료기술개발

²성균관대학교 신소재공학과

³금오공과대학교 재료공학과

⁴한국기술교육대학교 신소재공학과

The effect of annealing condition on texture and microstructure development of Ni tapes prepared by powder metallurgy

Dong-Wook Lee¹, Bong Ki Ji², Jun Hyung Lim², Jinho Joo², Tae-Won Joung³, Hai-Woong Park⁴, Choong-Hwan Jung¹, Byung-Hyuk Jun¹ and Chan-Joong Kim⁴

¹Dept. of nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research Institute

²School of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University

³Dept. of material science and engineering, Kumoh National Institute of Technology

⁴Dept. of advanced materials engineering, Korea University of Technology and Education

ojkim2@kaeri.re.kr

Abstract - The effect of annealing condition on the texture and microstructure development in Ni tapes fabricated by cold-rolling including powder metallurgy was investigated. The pole-figure results showed that the Ni tapes annealed at lower temperature than 500°C were the mixture of brass deformation texture and cube texture. The specimens annealed at high temperatures had only well-developed cube texture and the FWHMs of in-plane and out-of-plane were in the range of 8-10°. The degree of texture was not significantly depended on annealing temperatures. The grain morphologies of Ni tapes prepared at low temperatures showed serrated grain boundaries due to incomplete recrystallization, but the specimens prepared at high temperatures showed stablized grain shape without serrated grain boundaries.

1. 서 론

초전도체를 전력기기에 사용하기 위해서는 선재형태로 가공되어야 한다. 고온 초전도체의 발견¹⁾ 이후, 고온 초전도 선재화 공정 개발에 대한 많은 연구가 수행되었으며, 그 결과 많은 장선화 공정이 개발되었다. 특히, Y계 초전도체를 선재화하기 위해서는 박막 증착법이 개발되어 널리 활용되고 있는데^{2),3)}, 이러한 박막 증착 공정 중에 하나로 RABiTS(Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate)법^{4),5)}을 들

수 있다. 이 공정은 초전도 박막을 증착시키기 위해 집합조직을 갖는 금속 모재를 제조하는 방법이다. 집합조직을 갖는 금속 모재는 압연과 재결정 열처리를 통해 제조하며 사용되는 재료로는 가공성과 내산화성이 우수하고 냉간가공과 열처리 공정을 통해 cube 집합조직이 쉽게 형성되는 Ni이 주로 사용되고 있다. Ni 선재의 집합조직은 최종 압연 두께나 그 압연률, 재결정 열처리 조건, 결정립 크기, Ni의 순도 등과 같은 많은 공정 변수에 의해 영향을 받는다^{6),7)}. 이러한 Ni 선재의 집합조직은 그 위에 증착되는 초전도층의 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 따라서, Ni 선재 제조 시 집합조직 특성을 결정하는 각종 공정변수의 제어는 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다.

일반적으로 Ni 기판을 제조하기 위한 초기 성형체는 용융법과 분말법으로 제조되어진다. 용융법은 치밀체를 만들 수 있다는 장점이 있으나, 주조 중 도가니로부터 불순물 혼입의 가능성이 높고 주조조직의 제어가 어렵다. 용융법과는 달리 분말법으로 Ni 성형체의 제조시에는 전체 공정이 비교적 간단하고 입자크기 조절이 용이하며, 열처리 공정의 온도가 용융법보다 상대적으로 낮다는 장점이 있다.

본 연구에서는 특성이 우수한 Ni 선재를 얻고자 고순도 Ni 분말을 사용하여 테이프형태의 기판으로 제조하였다. Ni 성형체를 압연, 열처리 공정을 거쳐 100 μm 두께의 테이프로 제조하였으며, 특히, 재결정 열처리 온도변화에 따른 Ni 선재 내의 집합조직과 미세조직 발달을 관찰하였다.

2. 실험 방법

고순도 Ni 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 6 시간동안 열처리하였다. 열처리시 승온속도는 300 °C/h였으며, 96 % Ar + 4 % H₂ 혼합가스를 사용한 환원분위기 하에서 시행하였다. 완성된 Ni 소결체는 단계별 두께 감소율 5 %로 최종 두께 약 100 μ m까지 압연하였으며, 최종적인 두께 감소율은 98.6 %이었다.

재결정 열처리는 온도에 따른 집합조직의 변화를 관찰하기 위해 400-1000°C에서 100°C 간격으로 0분동안 소결과 동일한 환원분위기에서 수행하였다. 단, 0분이란 유지시간(holding time)없이 열처리함을 의미한다. 그림 1에 열처리 과정의 모식도를 나타내었다.

시편의 집합조직 분석은 XRD θ -2 θ scan(RIGAKU :Cu-K α target)과 극점도(BRUKER AXS : Co-K α)를 이용하였으며, 미세조직은 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. 미세조직 관찰을 위한 에칭액은 질산, 염산, 고순도 에탄올의 혼합액을 사용하여 수초에서 수분간 에칭하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 냉간가공에 의한 Ni 선재의 집합조직 발달

그림 2는 Ni 소결체를 100 μ m까지 압연한 시편의 XRD 회절 패턴이다. 그림에서 보면, Ni 분말의 회절 패턴과는 달리 회절강도 순으로(220), (311), (200), (111)의 선택적인 회절선들만을 관찰할 수 있다.

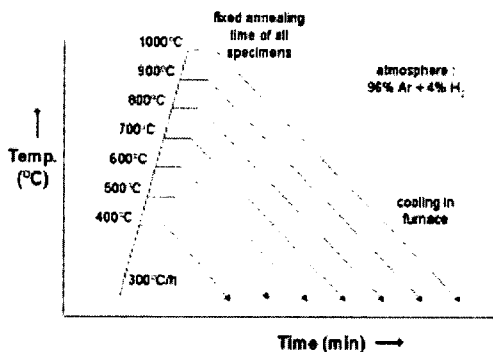


Fig. 1. annealing cycle for recrystallization of Ni tapes : the various annealing temperatures at constant holding time.

이것은 Ni 선재 내의 결정격자들이 냉간압연의 영향에 의해 어떠한 정렬성을 갖게 되어 나타난

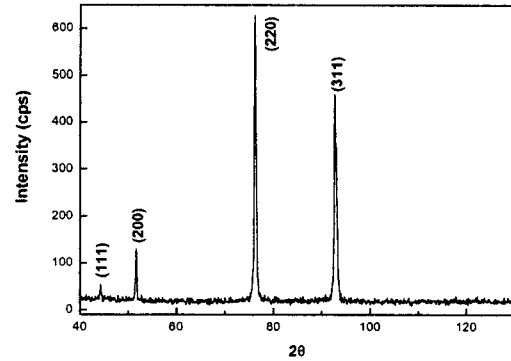


Fig. 2. XRD pattern of as-rolled Ni tape.

현상으로 판단되어진다⁸⁾. 이를 보다 정확하게 분석하기 위해 동일 시편에 대해 극점도 분석을 수행하였고 그림 3에 그 결과를 나타내었다. 그림 3의 극점도는 FCC 금속에서 냉간압연시 일반적으로 관찰되어지는 brass 변형(deformation) 집합조직의 극점도 형태를 나타내었으며⁹⁾, 이는 그림 2의 XRD 회절 패턴에서 Ni 분말과는 다른 회절 패턴이 관찰됨으로서 냉간압연의 영향으로 Ni 선재 내 집합조직에 변화가 있을 것이라는 예상에 잘 부합하는 결과였다.

3.2 재결정 열처리 온도에 따른 Ni 선재의 집합조직 변화

재결정 열처리 온도에 따른 Ni 선재 내 집합조직의 변화를 관찰하였다. 400°C에서 1000°C까지 100°C 간격으로 온도를 변화시키며 열처리한 시편들의 XRD 결과 중 400, 500, 700, 900°C에서 열처리한 시편들의 XRD 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 500, 700, 900°C에서 열처리한 시편의 회절패턴에서는 (00 l)의 회절선만이 관찰된다. 그러나, 400°C에서 열처리한 시편의 회절패턴에서는 (00 l)의 회절선 이외에 회절강도가 매우 약하기는 하지만 (220), (311)의 회절선들이 관찰된다. 400°C에서 열처리한 시편의 이러한 회절패턴은 재결정 열처리 온도가 낮아서 냉간가공으로 인해 생성되었던 brass 변형 집합조직이 cube 재결정 집합조직으로 완전히 변화하지 못하고 잔존하기 때문으로 사료된다.

그에 비해 500°C 이상의 온도에서 열처리한 시편들에서는 (00 l)의 회절선만이 관찰되었는데, 이

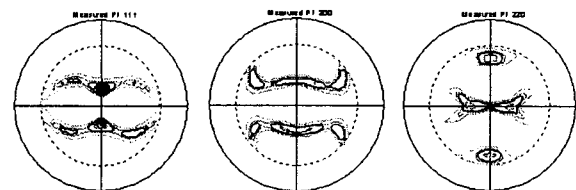


Fig. 3. Pole figures of as-rolled Ni tape.

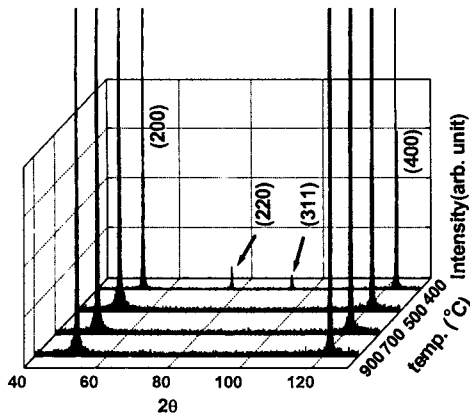


Fig. 4. XRD patterns of Ni tapes annealed at various temperatures.

것은 이 온도 이상에서는 완전한 cube 집합조직이 잘 발달되었음을 의미한다.

이러한 XRD의 결과들을 토대로 보다 정확한 집합조직의 변화를 관찰하기 위하여 열처리 온도를 달리한 모든 시편에 대해 극점도 분석을 수행하였다. 그림 5에 (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 900°C에서 열처리한 시편의 극점도를 나타내었다. 각각의 극점도 결과들은 XRD 측정결과와 잘 부합하였다. 그림 5. (a) 400°C에서 열처리한 시편의 극점도에서는 잔존하고 있는 변형 집합조직의 극점도와 재결정 집합조직의 극점도가 혼재되어 있다. 이는 그림 4의 XRD 결과와 잘 일치하는 결과로서, 다량의 냉간가공으로 인해 발생한

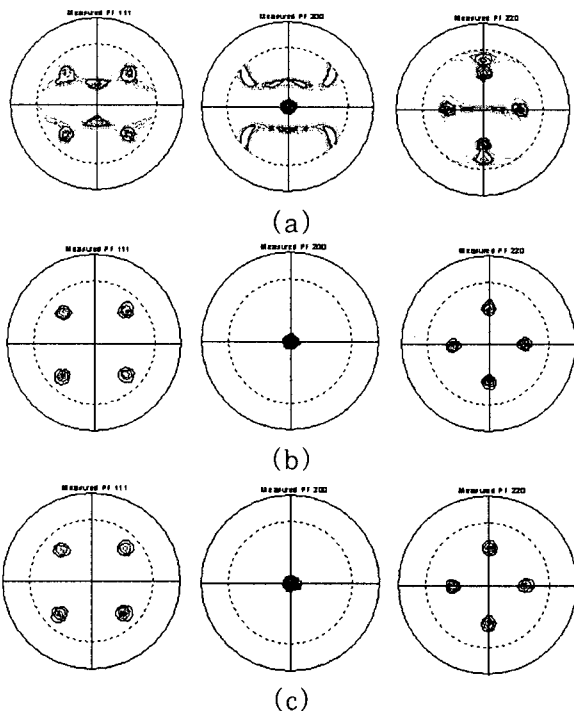


Fig. 5. (111), (200) and (220) pole figures of Ni tapes annealed at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 900°C for 0 min.

내부의 응력이 재결정의 구동력으로 작용하여 비교적 낮은 온도에서 재결정 과정이 시작되기는 하였으나, 400°C의 온도는 재결정 과정을 완성하기에는 충분하지 못하였기 때문에 이러한 극점도 형태가 나타난 것으로 사료된다. 이에 비해 500°C 이상의 온도에서 열처리한 시편들의 극점도에서는 전형적인 cube 재결정 집합조직만의 극점도 결과를 관찰할 수 있었고 그림 5에 극점도를 나타낸 시편들 이외에 500°C 이상의 온도에서 열처리한 시편의 극점도들 또한 매우 잘 발달한 cube 집합조직 형태의 극점도를 나타내었다. 각 온도별 시편의 극점도를 통하여 in-plane과 out-of-plane의 반가폭을 측정된 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보듯이 in-plane과 out-of-plane의 반가폭 모두 8-10° 범위 이내로 cube 집합조직이 잘 발달된 것으로 측정되었고 재결정 열처리 온도가 증가함에 따라 반가폭이 감소하면서 집합도가 향상되었다는 보고¹⁰⁾도 있으나, 본 연구의 열처리 온도 범위에서는 집합도가 크게 변화하는 경향이 나타나지는 않았다.

3.3 재결정 열처리 온도에 따른 Ni 선재의 미세조직 변화

그림 7은 (a) 400°C, (b) 900°C에서 각각 열처리한 Ni 기판의 압연면에 대한 미세조직 사진이다. 400°C에서 1000°C까지 100°C 간격으로 열처리한 시편의 결정립 크기는 46-70 μm 정도였으며, 원형율은 전체적으로 60%였다. 온도의 변화에 따라 결정립 크기의 증가폭은 20 μm 내외로 거의 증가하지 않았으나, 열처리 온도가 증가할수록 결정립계의 형태가 조금씩 매끄러워지는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 7 (a) 400°C에서 열처리한 시편의 결정립계는 다소 거친 형태로 입계가 직선이기 보다는 잔물결(serrated grain boundary) 형태이다. 그러나 열처리 온도가 증가할수록 입계의 형태는 보다 매끄러워지고 그림 7 (b) 900°C에서 열처리한 시편의 결정립계는 400°C에서 열처리한 시편의 결정립계와 비교하여 확연하게 매끄러운

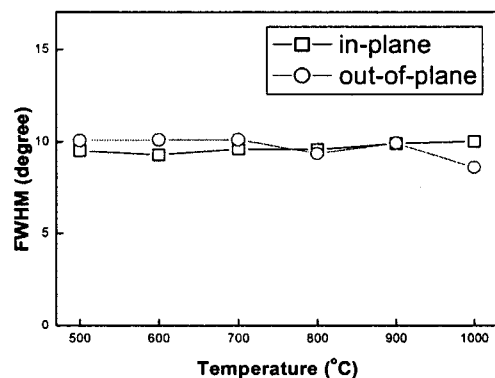


Fig. 6. Temperature dependence of FWHM of in-plane and out-of-plane of annealed Ni tapes.

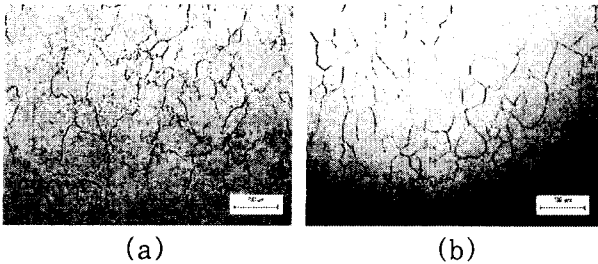


Fig. 7. Microstructures of Ni tapes annealed at (a) 400°C and (b) 900°C.

직선 형태로 변화했음을 관찰할 수 있었다. 낮은 온도에서 재결정 열처리를 수행한 시편의 미세조직에서 잔물결형태의 거친 입계를 갖는 결정립은 그 온도에서 재결정과 입성장이 완전히 끝나지 않고 진행상태에 있음을 보여주는 것이라고 생각된다. 또한, 열처리 온도 증가시 입계의 이러한 변화는 입계의 면적을 감소시켜 줌으로써 계면에너지가 줄어들고, 이로 인해 에너지적으로 보다 안정화 상태로 가는 과정으로 판단된다. Ni 선재의 입계 형상이 완충층이나 초전도 박막층의 증착 거동에 어떠한 영향을 줄 것인가에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 용융법으로 초기 시편을 제작하여 Ni 기판을 제조하였을 경우, 500°C 정도의 낮은 온도에서 비정상적인 결정립 성장이 발생하기도 하는데¹¹⁾, 본 연구에서 제조한 Ni 기판에서는 그보다 높은 온도에서 재결정 열처리를 수행하였으나 비정상 결정립 성장과 같은 현상이 나타나는 것은 관찰할 수 없었다.

3. 결 론

본 연구에서는, 고순도의 Ni 분말을 사용하여 소형, 소결한 후 냉간 압연과 열처리를 거쳐 YBCO 박막 선재에 사용되는 Ni 선재를 제조하였다. 열처리 조건에 따른 Ni 선재의 특성 변화를 관찰하기 위해 열처리 온도 변수를 제어했으며, 그에 따른 집합조직과 미세조직을 분석하였다.

재결정 열처리 온도를 400°C에서 1000°C까지 변화시켜 열처리한 후, Ni 선재의 집합조직을 XRD와 극점도를 통하여 분석하였다. 400°C에서 열처리한 시편을 제외하고 500°C 이상에서 열처리한 모든 시편에서 반가폭 8-10° 이내의 비교적 강한 cube 집합조직이 형성되었음을 극점도를 통하여 확인할 수 있었고, 온도의 증가에 따라 의존적으로 집합도가 변화하지는 않았다. 반면, 400°C에서 열처리한 시편의 경우에는 낮은 열처리 온도로 인하여 재결정 과정이 완료되지 못하고 잔존하는 변형집합조직과 생성되고 있는 재결정 집합조직이 혼재되어 있음을 알 수 있었다. 각각 온도를 달리하여 열처리한 시편의 미세조직은 온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 소폭으로 증가하였으나 큰 변화는 관찰할 수 없었다. 단, 낮은 온도에서 열처리한 시편의 결정립계는 다소 거친 잔물결(serrated grain boundary) 형

태를 나타내었고 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립계가 매끄럽게 변화하는 현상이 관찰되었다.

(감사의 글)

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

(참 고 문 헌)

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B, 64, 189, 1986.
- [2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett, 60, 769, 1992
- [3] K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, T. Ohkuma, S. Honjyo, H. Ishii and T. Hara, Proceedings of the 16th International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference (Kitakyushu, Japan), 1413, 1996.
- [4] 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. Silka, Appl. Phys. Lett, 69, 1975, 1996.
- [5] 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.
- [6] H. G. Müller, Metallkde, 31, 161, 1939.
- [7] C. S. Barrett and T. B. Masalski, "Structure of metals", 3rd ed., McGraw-Hill, 570, 1966.
- [8] H. J. Bunge, "Directional properties of materials", DGM, 67, 1988.
- [9] R. D. Doherty, D. A. Hughes, F. J. Humphreys, J. J. Jonas, D. Juul Jensen, M. E. Kassner, W. E. King, T. R. McNelley, H. J. McQueen and A. D. Rollett, Mater. Sci. and Eng. A238, 219, 1997.
- [10] E. D. Specht, A. Goyal, D. F. Lee, F. A. List, D. M. Kroeger, M. Paranthaman, R. K. Williams and D. K. Christen, Supercond. Sci. Technol., 11, 945, 1998.
- [11] B. De Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandez, G. R., J. Richter, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit and P. Berberich, Acta Mater., 49, 1421, 2001.