

고온초전도 도체의 기판을 위한 cube-texture된 니켈의 제조

김수영, 김성곤, 정대영, 이원재, 조경목*

한국전기연구원, 부산대학교*

Preparation of cube-textured pure Ni sheets for substrates of high- T_c superconducting coated conductors

Su-Young Kim, Sung-Gon Kim, Dae-Young Jeong, Won-Jae Lee and Kyung-Mox Cho*

KERI, Busan National University*

Abstract

본 연구는 고온초전도 coated conductors의 기판으로 cube texture된 순수 Ni 기판을 개발하기 위하여 전체 가공율과 압연율에 따른 (100) texture의 변화와 1차적으로 열처리한 기판을 다시 압연한 후 재열처리 하였을 때의 전체 가공율과 압연율에 따른 (100) texture의 변화를 GADS XRD와 SEM을 이용하여 연구하고자 하였다. 그 결과, 압연 후에는 압연율에 관계없이 비교적 약한 강도의 (220)과 (200), (111), (311) peak가 나타났는데, 4%로 압연했을 경우 (220) peak가 가장 강한 peak로 나타난 반면, 10%로 압연한 경우에는 (200) peak가 비교적 강하게 나타났다. 그러나 이를 900°C에서 열처리한 후에는 (200) peak만 뚜렷이 발달되어 나타났는데, 전체 가공율과 압연율이 높을수록 (200) peak의 강도가 높게 나타나 압연을 통하여 발달한 결정립자의 (110) 면을 따른 배열이 열처리 과정을 통하여 회전하여 (100)면을 따른 배열로 바뀌는 것으로 추측할 수 있었다. 그러나 900°C에서 열처리한 두께 0.2 mm 판재를 다시 0.1 mm까지 4%와 10%의 압연율로 압연하고 500~900°C에서 1시간동안 최종 열처리한 후에는 상대적으로 낮은 2차 가공율에 의하여 집합조직의 전체 가공율과 압연율에의 의존성이 사라지는 것으로 나타났다.

Key Words : high temperature superconducting coated conductors, nickel substrates, bi-axial texture, thermo-mechanical treatment.

1. 서론

“고온초전도 coated conductors(도체)”라 불리는 도체는 한 층의 금속기판층과 여러 층의 완충층, 그리고 고온초전도 층이 연속적으로 적층된 구조를 가지고 있는데, 고온초전도 층의 입자가 두 개의 결정학적인 방향을 따라 정렬(이축-정렬)됨으로써 우수한 전류통전능력을 갖는 도체이다. 이 초전도입자의 이축-정렬을 얻는 한 방법은 고온초전도체와 lattice match되는 금속기판의 결정립자를 이축-정렬시킨 후 그 위에 고온초전도체와 lattice match되는 완충층 물질을 epitaxial growth를 통하여 이축-정렬시킨 후, 다시 완충층 위에

고온초전도 물질을 epitaxial growth하여 이축-정렬시키는 방법인데, 이때 고온초전도체와 lattice match되는 금속기판 물질을 찾아 이 물질의 입자를 이축-정렬시키는 것은 매우 중요하다. 기판물질로 현재 널리 알려져 있는 금속은 니켈(Ni)로서, cube-texture된 니켈금속기판을 제조하는 것은 매우 중요하다. 그런데 니켈은 열처리시 2차 재결정이 일어나 표면 거칠기가 커져 균일한 완충층 그리고 이후의 고온초전도 층의 균일한 증착을 어렵게 하여 결국에는 고온초전도 도체의 초전도성을 크게 저하시킨다. 그러므로 이러한 단점을 극복하기 위하여 Cr, V, W, Fe와 같은 2차 합금 원소를 첨가하여 2차 재결정온도를 상승시킴으로써 보다 균일한 표면을 가질 뿐만 아니라, 기계적 강도와

cube-texture가 향상된 합금기판을 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다[1-3].

본 연구에서는 우수한 특성을 갖는 합금기판 개발을 위한 1단계 연구로, 순수한 니켈에서의 열·기계적 처리공정 변수의 변화에 따른 중간과 최종 texture의 변화를 θ -2 θ XRD 분석을 통하여 조사하였다. 그러나 이 θ -2 θ XRD 분석이 시편 전체의 집합조직에 대한 통계적인 대표성을 갖지 못하고 어떤 경향만 나타낼 수 있다는 점이 본 연구의 한계이다.

2. 실험

Ni ingot을 두께 5.0, 2.5, 1.5, 1 mm와 폭 8 mm와 길이 45 mm로 가공한 4 종류의 판재 상·하면을 2000번의 sand paper와 1.0 μm 과 0.3 μm 알루미나 분말을 사용하여 연마한 후 초음파 세척하였다. 이 시료들을 4%와 10%의 압연율로 전체 가공율이 96, 92, 87, 80%가 되도록 11.8m/min의 압연속도로 0.2mm 두께까지 압연한 후, 2×10^7 torr의 고진공 분위기에서 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 1시간 동안 유지한 후 노냉하는 중간 열처리를 하였다. 여기서 0.2 mm까지 압연한 것은 사용한 압연기로는 중간 열처리 없이는 이 두께 이하로의 압연이 용이하지 않았기 때문이다. 그리고 중간 열처리한 시료는 전체 가공율이 각각 98%와 96%, 93%, 90%가 되도록 두께 0.1mm까지 4%와 10%의 압연율로 압연한 후 열처리하였다.

순수 니켈의 (100) texture를 위한 최적 열처리 온도와 시간은 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 약 30분 정도라는 보고[4]가 있지만, 이 정도의 고온에서는 강한 (001)<100> cube-texture를 얻을 수 있을지라도 입계의 심각한 grooving에 의하여 고온초전도 입자가 균일하게 이축으로 정렬된 초전도층을 증착하기는 어려울 것으로 사료되어[5], 가능한 한 열처리 온도를 낮추고자 하였다. 또한 이 texture를 위한 적정 열처리 온도와 시간은 열처리 전의 가공상태에 따라 달라질 것으로 사료되어, 본 연구에서의 중간 열처리온도는 DTA 분석(그림 1)을 통하여 900 $^{\circ}\text{C}$ 로, 최종 annealing 온도는 DSC 분석(그림 2)을 통해 500 $^{\circ}\text{C}$ 와 600 $^{\circ}\text{C}$, 700 $^{\circ}\text{C}$, 900 $^{\circ}\text{C}$ 로 결정하여, 각각 1시간 동안 행하였다. 이후 각 공정에 따른 시료에서의 집합조직의 변화를 고찰하기

위하여 GADS (General Area Detector Diffraction System) XRD와 SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석을 수행하였다.

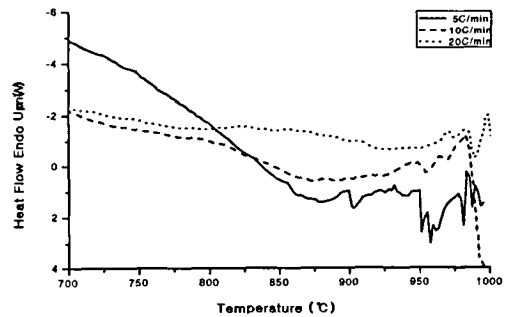


그림 1. 10%의 압연율로 0.2mm까지 압연한 시료의 DTA heating curve.

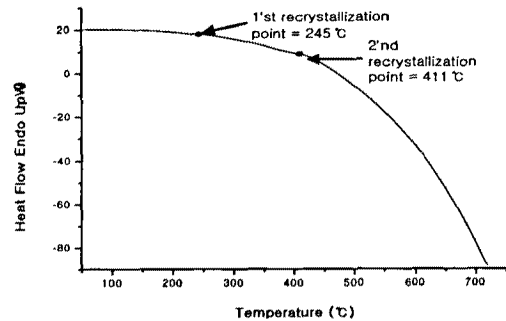


그림 2. 10%의 압연율로 0.1mm까지 압연한 시료의 DSC heating curve (승온속도 = 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

3. 결과 및 고찰

그림 3은 4% 압연율로 두께 0.2mm까지 압연한 시료에서 각각 측정된 XRD pattern으로, (220)과 (200), (111), (311) peak가 아주 약하게 나타났음을 보여준다. 그림 3의 시편들을 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 시편에서 측정된 XRD pattern을 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 cube texture와 연관되는 (200)의 강도는 시료의 초기 두께가 두꺼울수록 높게 나타났다. 이는 시료의 초기 두께가 두꺼울수록 두께 0.2mm까지의 압연으로 인한 가공경화가 더 많이 일어나 시료 내부에 더 큰 내부 energy가 저장되어 열처리시 결정립의 회전을 보다 용이하

계 한 것으로 사료된다.

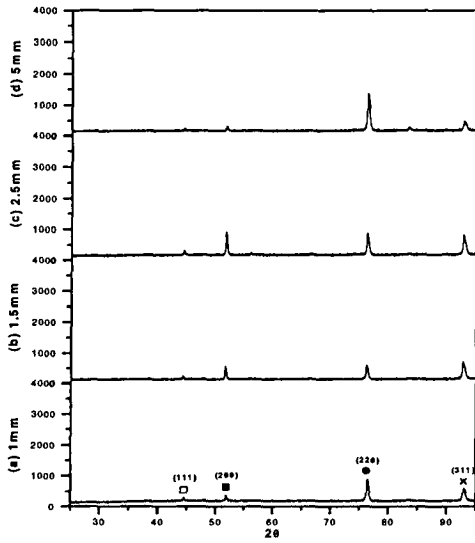


그림 3. 4%의 압연율로 두께 0.2mm까지 압연한 시료들의 초기 두께에 따른 XRD pattern의 변화.

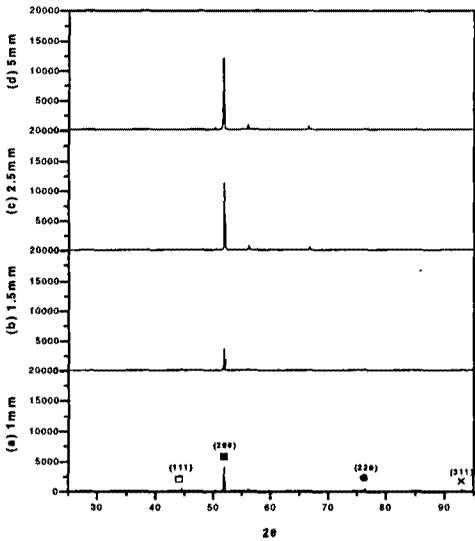


그림 4. 4%의 압연율로 두께 0.2mm까지 압연하고 900°C에서 열처리한 시료들의 초기 두께에 따른 XRD pattern의 변화

그림 5는 10%의 압연율로 두께 0.2mm까지 압연한 시료의 XRD pattern으로, 4%로 압연했을 경우와 같이 (220)와 (200), (111), (311) peak가 아주

약하게 나타났음을 보여준다. 주목할만한 점은 4%로 압연했을 경우 (220) peak가 가장 강한 peak로 나타난 반면, 10%로 압연한 경우에는 (220) peak가 약하게 나타나고 오히려 (200) peak가 92%의 가공까지 강하게 나타나다가 96%의 가공을 통하여 사라졌다는 것이다. 이 점은 그림 3과 5로부터 압연율이 증가하여 가공경화가 커질 때 압연시 최종밀충진방향의 slip과 함께 다른 방향으로의 slip과 회전(rotation)도 심하게 일어나 결정립의 배열이 더욱 무질서해지기 때문인 것으로 사료된다.

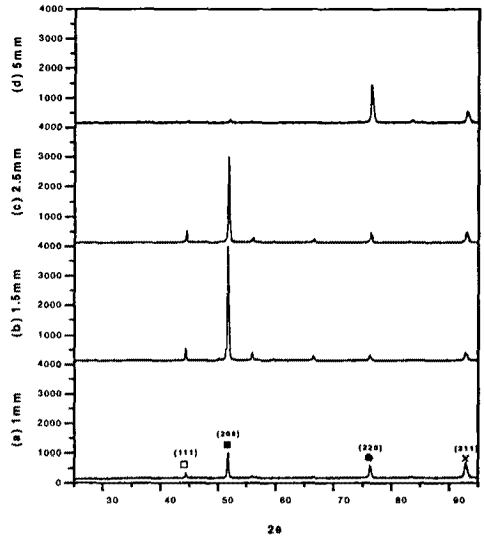


그림 5. 10%의 압연율로 두께 0.2mm까지 압연한 시료들의 초기 두께에 따른 XRD pattern의 변화

그림 4와 6을 비교해보면 96%까지 가공하였을 경우, 4%로 압연한 시료보다 10%로 압연하여 열처리한 시료에서 더욱 현저한 (200) peak가 나타나, (100) texture를 위한 적정의 압연율과 전체 가공율이 존재하는 것으로 보였다. 그러나 900°C에서 열처리한 두께 0.2mm 판재를 다시 0.1mm까지 4%와 10%의 압연율로 압연하고 다시 500~900°C에서 1시간 열처리하였을 때, (200) peak 강도는 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 감소하였다.

DSC 분석에 의하면 두께 0.1mm까지 압연한 시료의 재결정을 위한 적정 열처리 온도는 약 411°C로 나타났다. 그러나 500~900°C의 비교적 높은 온

주 낮게 나타나, 압연 중간에 판재를 열처리하여서
 는 우수한 cube texture를 갖는 판재를 결코 제조
 할 수 없을 것이라는 결론에 도달하였다.

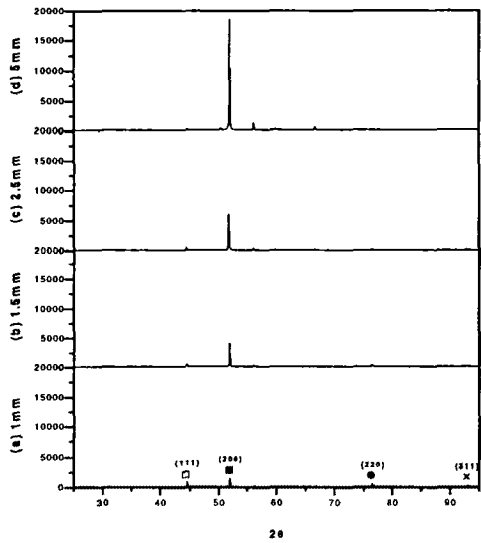


그림 6. 10%의 압연율로 두께 0.2mm까지 압연하고
 900℃에서 열처리한 시료들의 초기 두께에 따른
 XRD pattern의 변화

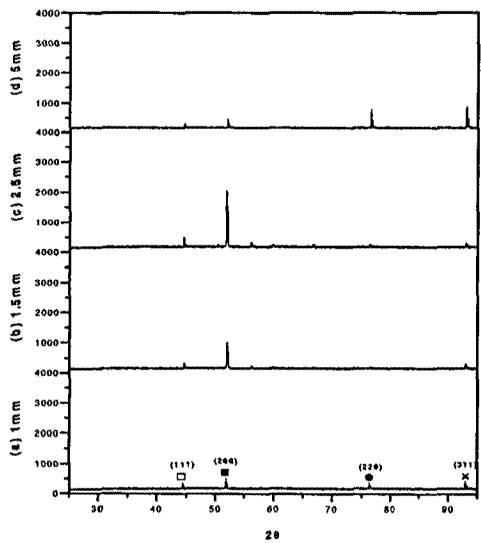


그림 7. 10%의 압연율로 두께 0.2mm까지 압연하여
 900℃에서 1시간 어닐링하고, 다시 10%의 압연율로
 두께 0.1mm까지 압연하여 900℃에서 1시간 열처리
 한 시료들의 초기두께에 따른 XRD pattern의 변화.

그러므로 본 연구를 통하여 결론지을 수 있는 사
 실은 pass당 압연율과 전체가공율이 높을수록 보
 다 우수한 cube texture를 얻을 수 있다는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 초기 두께 1mm와 1.5mm,
 2.5mm, 5mm의 니켈 기판을 0.2mm까지 압연한
 시료를 열분석시험을 하여 직접 최적 열처리 온도
 및 열처리 시간을 결정하였다. 그 결과 잘 발달된
 cube texture된 조직을 얻기 위한 열처리 온도 및
 시간은 900℃에서 1시간 열처리 하였을 때였으며
 {001}<100> cube texture와 연관되는 (200)면의
 강도는 시료의 초기 두께에 비례해서 증가하였다.
 그리고 1회당 10%로 압연한 경우가 4% 압연한
 경우보다 더 좋았다.

감사의 글

본 연구에 도움을 주신 에너지관리공단에 감사
 의 마음을 전합니다.

참고 문헌

- [1] B. de Boer, N. Reger, L. Fernandez G.-R.,
 J. Eickemeyer, B. Holzapfel, L. Schultz, W.
 Prusseit and P. Berberich, *physica*, pp. 38,
 2001
- [2] A. Tuissi, E. Villa, M. Zamboni, J. E.
 Evetts and R. I. Tomov, *Physica C:
 Superconductivity*, Vol. 372-376, Part 2, pp.
 759, 2002
- [3] B. de Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L.
 Fernandez G.-R., J. Richter, B. Holzapfel, L.
 Schultz, W. Prusseit and P. Berberich, *Acta
 Materialia*, Vol. 49, pp. 1421, 2001
- [4] 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, vol. 10, pp. 945, 1998
- [5] R. Nast, B. Obst, W. Goldacker, *Physica C:
 Superconductivity*, Vol. 372-376, Part 2, pp.
 733, 2002