Progress in Superconductivity Vol.5 No.1 pp70-74 31 October 2003

Fabrication of textured Ni substrates for coated conductor prepared by powder metallurgy and plasma arc melting method

Jun Hyung Lim[a], Gyu Tae Kim[a], Jung Ho Kim[a], Seok Hern Jang[a], Jinho Joo[a*], Wansoo Nah[b], Gye-Won Hong[c], Bong Ki Ji[d] and Chan-Joong Kim[d]

a School of Metallurgical and Materials Engineering, SungKyunKwan University, Suwon, 440-746, South Korea

b School of Information and Communication, SungKyunKwan University, Suwon, 440-746, S. Korea

c Department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University, S. Korea.

d Nuclear Material Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, S. Korea

Received 18 August 2003

분말법과 주조법으로 제조한 coated conductor용 Ni 기판 개발

임준형[a], 김정호[a], 김규태[a], 장석헌[a], 주진호[a*], 나완수[b], 홍계원[c], 지봉기[d], 김찬중[d]

Abstract

We fabricated cube textured Ni substrate for YBCO coated conductor and evaluated the effects of processing parameters on microstructural evolution and texture formation. Ni-rods as an initial specimen were prepared by two different methods, i.e., powder metallurgy(P/M) and plasma arc melting(PAM). Subsequently, the rods were cold rolled to 100 ㎛ thick substrate and annealed at temperatures of 700~1200℃. The texture of the substrate was characterized by pole-figure.

It was observed that the texture of substrate made by P/M did not significantly varied with annealing temperature of 600~1100℃ and the full-width at half-maximums (FWHM) of both in-plane and out-of-plane were 9°~10°. On the other hand, the texture of substrate made by PAM was more dependent on the annealing temperature and the corresponding values were 9°~13° at the temperature range. In addition, recrystallization twin texture, (221)<221>, was formed as the temperature increased further. OM profiles showed that the grain size of substrate made by P/M was smaller than that made by PAM and this difference was correlated to the microstructure of initial specimens.

Keywords : coated conductor, substrate, PAM, PM, texture

1. 서론

YBCO 선재는 고자장 하에서 임계전류밀도의 감소가 BSCCO 선재에 비해 작으므로 전력기기로의 응용이 용이하다. 높은 임계전류밀도를 갖는 YBCO 박막선재를 제조하기 위해서는 ab 면으로 양축 배향된 substrate에 중간층이나 초전도층을 epitaxial하게 증착하기 때문에 IBAD (ion beam assisted deposition), ISD(inclined

*Corresponding auther. tel. : +82- 31-290-7358
e-mail : jinho@skku.ac.kr

substrate deposition) 그리고 RABiTS(rolling assisted biaxially textured substrate)와 같은 substrate 제조법을 이용하여 장선재 연구가 활발히 진행되고 있다. 위의 방법들 중 다결정 금속을 냉간압연과 재결정 열처리를 통해 배향성을 가지게 하는 RABiTS 법은 상압에서 진행되며 상대적으로 다른 공정법에 비해 경제적이다. 최근에는 임계전류밀도가 1 MA/㎠(at 77 K, 0 T) 이상의 선재제조가 가능하다는 연구 결과가 보고 되고 있다[1].

RABiTS 법에 사용되는 금속은 열기계적 공정으로 단일 집합조직 형성이 용이한 FCC계 Ni과, Ag, 그리고 이를 모상으로 하는 합금이 광범위하게 사용되고 있다. 장선재로 적용하기 위해서는 주조법이나 압출법, 분말법 등의 다양한 초기 예비체 제조방법이 있는데 이러한 제조공정에 따른 substrate의 특성에 대한 연구가 미비한 실정이다. 제조방법의 차이는 초기 예비체의 집합조직(texture)이나 결정립 크기의 변화를 수반하여 냉간압연을 통한 변형 집합조직에 영향을 미치며 이는 재결정 열처리를 한 후 단일 집합조직의 형성에 악영향을 주게 된다. 따라서 본 연구에서는 초기 시편을 분말법(PM, powder metallurgy)과 주조법(PAM, plasma arc melting)으로 제조하였으며, 제조방법과 열처리 조건에 따른 집합조직과 미세조직의 변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

봉재 형태의 초기 시편 제조를 위해 분말법과 주조법을 사용하였다. 분말법은 Aldrich 사의 Ni-powder(99.99 %, 200 mesh) 120 g을 silicon rubber에 충진하고, 200 ㎫의 냉간정수압을 가하여 rod형태(compact, 길이 120 ㎜, 직경 13 ㎜)로 제조하였다. 제조된 compact는 1100℃, Ar-4% H_2 분위기에서 6시간 동안 소결하였으며, 승온 및 냉각속도는 300℃/hr로 하였다. 주조법은 chip 형태의 순도 99.99% Ni을 plasma arc melting법을 이용하여 1×10^{-3} torr의 감압 분위기에서 용융 시켰다. 냉각 동안의 주상정(columnar)이나 수지상정(dendrite) 주조 조직의 형성을 억제하기 위하여 본 실험실에서 제조한 냉각시스템을 이용하여 급랭하였으며, 시편의 크기는 분말법의 경우와 동일하게 제조하였다. 두 가지 방법으로 제조된 Ni 봉은 2-roll 압연기를 이용하여 냉간 압연하였으며 균일한 변형을 유도하기 위해 양방향 인장력을 가하였다. 압연 속도는 15 rpm으로 유지하였고 단계별 감소율 10% 이하로 제어하였으며 최종 감소율 99.2%로 압연하였다. 냉간 압연된 substrate 형태의 Ni substrate는 1.5 ㎝로 절단하여 tube로에서 600℃에서 1200℃까지 다양한 온도 범위에서 유지시간 30분, 승온, 냉각속도 300℃/h로 재결정 열처리를 하였다. 이때 시편의 표면 산화를 억제하기 위해 Ar-4% H_2 감압 분위기에서 재결정 열처리를 진행하였다.

열기계적 공정에 의해 제조된 Ni substrate의 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, XL-30, ESEM-FEG)을 이용하여 관찰하였으며 집합조직은 X-선 goniometer (BRUKER-D8)를 이용하여 극점도로 평가하였다. 파장이 1.5406 Å인 Cu-kα1 선을 사용했으며, 시료의 크기는 1.0 × 1.0 ㎟이고, ω는 0~70°, Φ 는 0~360° 범위에서 5° 간격으로 유지시간 1초로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 분말법과 주조법으로 제조된 초기 시편에서 압연 후와 재결정 열처리 후의 극점도이다. Fig. 1 (a)와 (b)는 압연 후에 측정한 substrate의 극점도 인데, 초기 시편 제조법에 따라 상이한 집합조직의 변화 양상을 보여주고 있다. 분말법으로 제조한 substrate에서는 FCC 금속계에서 98% 이상의 변형률에서 보여지는 tube type의 전형적인 brass deformation 집합조직이 형성되었다[2]. 이러한 집합조직은 재결정 열처리 후에 cube 집합조직으로 발달할 수 있는 조직이며 극의 대칭성도 우수하였다. 반면에 주조법으로 제조한 substrate에서는 이러한 deformation 집합조직 이외에 다른 집합성분(texture component)이 존재하며 대칭성도 감소하는 것으로 나타났다. 주조법의 경우에는 주조 조직의 영향이 집합조직의 형성에 미치는 효과를 최소화 하기 위하여 용융 후 급랭하여

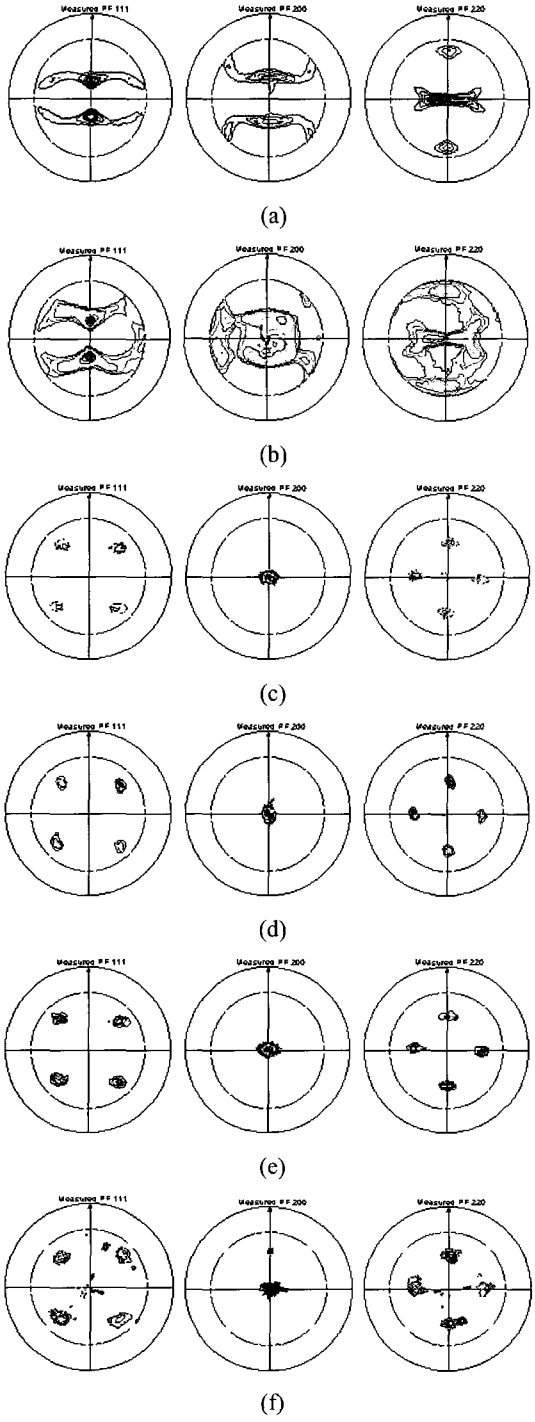

Fig. 1. XRD pole-figures of rolled substrate (a) P/M and (b) PAM and substrates annealed at (c) 800℃(P/M), (d) 800℃(PAM), (e) 1000℃(P/M) and (f) 1000℃(PAM)

미세조직을 제어하였으나 주상정(columnar)이나 수지상(dendrite) 주조조직이 부분적으로 잔존하는 것으로 관찰되었다. 이는 압연 공정동안 FCC 금속계에서 흔히 관찰되는 압연 조직의 형성에 악영향을 미친 것으로 판단된다.

Fig. 1 (c-f)는 각각 분말법과 주조법으로 제조된 시편의 재결정 열처리 온도에 따른 극점도를 나타내었다. 800℃에서 열처리한 분말법과 주조법의 시편에서는 out-of-plane 반가폭은 각각 10.05 °, 10.15 °로 거의 유사하나 in-plane은 10.42 °, 13.40 °로 분말법으로 제조한 시편의 집합도가 우수하였다. 그러나 1000℃에서의 집합조직에서는 상당히 다른 양상이 관찰되었다. 즉 주조법은 반가폭의 저하와 함께 twin 집합조직인 (221)<221> 집합조직[3]이 관찰되었으나 분말법의 경우에는 cube 집합조직의 변화가 관찰되지 않았다. 재결정 열처리 온도가 1200℃인 경우에는 분말법의 경우에도 twin 집합조직이 발생하는 것으로 관찰되었다.

Fig. 2에는 초기 시편을 분말법과 주조법으로 제조한 substrate의 재결정 온도에 따른 집합도의 변화 정도를 살펴보기 위해 in-plane과 out-of-plane의 반가폭을 그래프로 나타내었다. 분말법은 600-1000℃의 재결정 온도 범위에서 온도에 따른 집합조직의 변화가 크지 않은 반면에 주조법은 900℃까지 집합도가 증가하다 900℃ 이상의 온도에서는 집합도가 감소하였으며 이는 Fig. 1(f)에서 관찰되었듯이 twin 집합조직이 발달한 것과 연관이 있는 것으로 판단된다.

일반적으로 재결정의 구동력은 재결정을 방해하는 계면에너지의 증가분보다 커야 하며 계면에너지는 결정립이 작을수록 증가하게 된다[4]. 초기 시편의 미세조직을 관찰한 결과 분말법을 이용한 경우에는 상대적으로 결정립의 크기가 작고 우선방위를 갖지 않는 것으로 나타났으며 주조법의 경우에서는 주조조직을 가지는 결정립이 존재하고 분말법에 비해 상대적으로 조대한 결정립이 형성되었음을 관찰하였다. 이러한 초기 시편의 미세조직 차이는 동일한 압연 공정 후 변형띠의 밀도에 영향을 주게 된다. 주조법의 경우, 분말법에 비해 낮은 밀도의 변형띠가 형성되어 상대적으로 작은 내부에너지를 가지게 된다. 이는 재결정 cube 집합조직

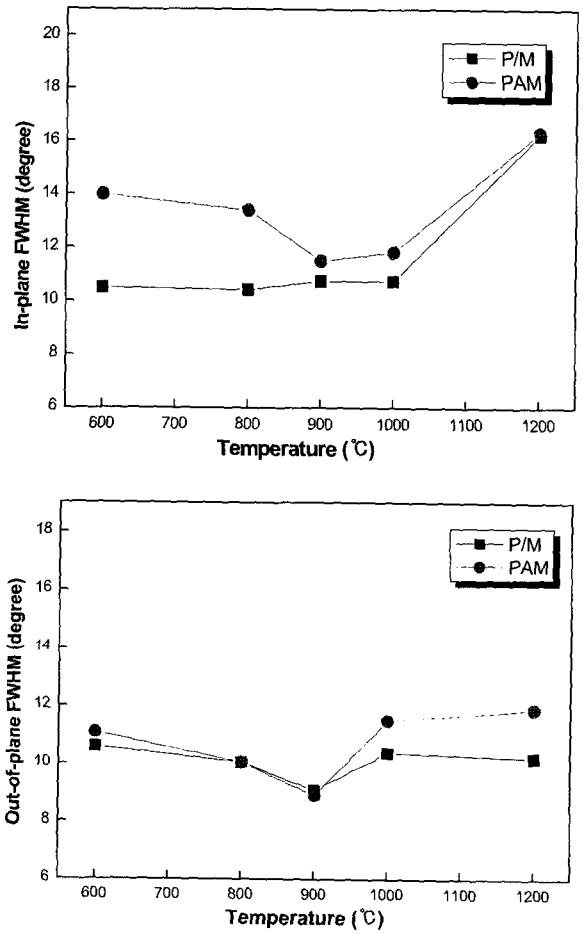

Fig. 2. The full-width at half-maximum (FWHM) of in-plane and out-of-plane

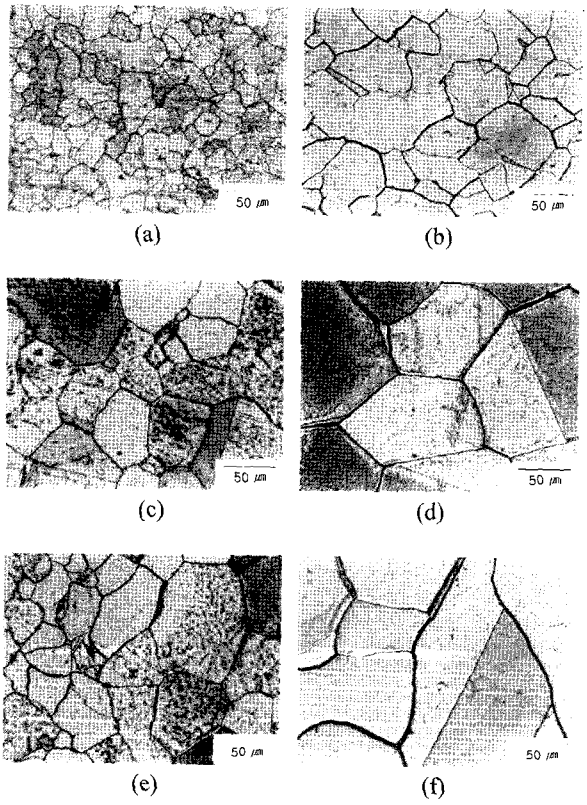

Fig. 3. Optical micrographs of top view of substrates annealed at 800℃ (a) P/M and (b) PAM, at 1000℃ (c) P/M and (d) PAM, and at 1200℃ (e) P/M and (f) PAM

의 형성을 위해 높은 온도의 재결정 열처리 공정이 필요함을 의미하며 따라서 Fig. 2의 결과에서 보여지듯이 분말법에 비해 상대적으로 높은 온도에서 강한 cube 집합조직이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 주조법으로 제조한 시편의 경우와는 다르게 분말법의 경우는 800-1000℃ 온도범위에서도 큰 변화없이 재결정에 의한 강한 cube 집합조직이 형성된 것으로 관찰하였다.

Fig. 3은 800℃, 1000℃ 그리고 1200℃에서 재결정 열처리를 한 substrate의 ab면(top view)에서의 미세조직 사진이다. 동일한 온도의 재결정 열처리에서 분말법으로 제조한 경우 결정립 크기가 주조법에 비해 현저히 작은 것으로 관찰되었으며 분말법으로 제조한 경우 1000℃에서 열처리한 시편의 결정립 크기와 주조법에서 800℃ 열처리한 시편의 결정립 크기가 각각 48.07 ㎛, 50.16 ㎛로 비슷하였다. 이러한 차이는 'variation inhibition' 이론에 의해 설명될 수 있다. 즉 압연 후 형성되는 변형띠의 길이 방향을 따라 재결정 결정립이 plate 형태로 성장하는데 초기 시편의 결정립 크기가 미세한 경우 압연한 후 형성되는 변형띠의 간격이 좁아서 재결정 열처리 시 두께 방향으로의 결정립 성장을 저하시킨다[5]. 따라서 동일한 조건의 재결정 열처리 조건(온도, 시간)에서도 변형띠의 간격이 좁은 분말법의 경우에 재결정 결정립의 성장이 미진한 것으로 판단된다.

주조법으로 제조한 substrate의 미세조직은 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 균일하게 증가하는 경향을 보였으나 분말법으로 제조

한 시편은 1000℃ 이상의 재결정 열처리 온도에서는 결정립 크기 변화가 크지 않은 것으로 관찰되었다. 주조법으로 제조한 시편에서는 1000℃ 이상의 온도로 열처리 하였을 때 앞서 언급하였듯이 cube 집합조직이 감소하며 twin이 형성되는데 이는 고경각 입계를 가지는 결정립이 증가한 것으로 판단할 수 있다. 일반적으로 고경각 입계는 성장 방향으로 인접 결정립의 원자가 붙을 수 있는 자리가 소경각 입계에 비해 많기 때문에 결정립 성장이 활발해지므로 cube 집합조직의 감소와 함께 원활하게 결정립이 성장한 것으로 판단된다.[4] 반면에 분말법으로 제조한 경우에는 변형띠의 간격이 치밀하여 1000℃ 이상의 재결정 열처리 온도에서 재결정 결정립의 성장이 원활하지 못하여 온도의 증가가 결정립 성장에 미치는 영향이 상대적으로 크지 않은 것으로 사료된다.

분말법과 주조법으로 초기 예비체를 제조하였을 때 미세조직의 차이로 인하여 동일한 압연 공정 후에도 substrate의 내부에너지 차이를 발생시켜 재결정 온도변화에 따라 집합조직과 미세조직의 변화 양상이 상이하였다. 따라서 박막 선재용 substrate의 제조를 위해서는 압연 공정 변수 제어와 함께 초기 예비체의 미세조직 제어가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 YBCO 박막 선재용 substrate의 제조를 위해 초기 시편을 분말법과 주조법으로 제조하였으며, 동일한 냉간 압연 후 열처리 조건과 집합조직, 미세조직 변화의 상관관계와 최적 열처리 조건을 살펴보았다.

분말법으로 제조한 시편의 경우에는 재결정 열처리 온도에 따라 in-plane과 out-of-plane 반가폭이 9°~10°범위로 강한 cube 집합조직이 형성되었으나 주조법으로 제조한 시편의 경우에는 in-plane과 out-of-plane 반가폭이 9°~13°로 온도에 민감한 변화를 보였다. 미세조직 관찰 결과 분말법의 경우에는 주조법에 비하여 상대적으로 미세한 결정립을 가지며 온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 크게 변화하지 않았다. 그러므로 초기 제조법에 따라 재결정 열처리 후 substrate의 집합조직과 미세조직이 상이하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

[1] A. Goyal et al., "Texture formation and grain boundary networks in rolling assisted biaxially textured substrates and in epitaxial YBCO films on such substrates", *Micron*, 30, 463-478 (1999).

[2] R. D. Doherty et al., "Current issues in recrystallization", *Materials Science and Engineering A*, 238, 219-274 (1997).

[3] E.D.Specht et al., "Cube-textured nickel substrates for high-temperature superconductors", Supercond. Sci. Technol., 11, 945-949 (1998).

[4] D.A.porter and K.E.easterling, "Phase transformations in metals and alloys", 2nd ed., 122-126 (1992).

[5] R. D. Doherty et al., "Microstructural and crystallographic aspects of recrystallization", 16th Riso symposium on mater. Sci., Denmark, 1-23 (1995).