

분말 모합금 빌렛으로부터 제조된 Ni-W 합금테이프의 기계적 성질과 집합도

김민우 · 전병혁 · 지봉기^a · 정규동^b · 김찬중*
한국원자력연구소 나노소재 응용랩, ^a(주)LS 전선, ^b(주)고려제강

Texture and Mechanical Properties of Ni-W Alloy Tapes Fabricated from Powder Mother Billets

Min-Woo Kim, Byung-Hyuk Jun, Bong Ki Ji^a, Kyu Dong Jung^b and Chan-Joong Kim*

Nano Materials Application Lab., Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-353 Korea

^aAdvanced R&D Center, LS Cable Ltd. 190, Gongdan-dong, Gumi-si, Gyeongbuk, 730-708, Korea,

^bKISWIRE Ltd. 553 Okmyoung-Ri, Daesong-Myun, Nam-Ku, Pohang City, Kyungbuk, KOREA 790-840

(Received December 21, 2006; Accepted January 23, 2007)

Abstract The mother Ni-W (1-5 wt.%) alloy billets for coated conductor substrate were fabricated by powder metallurgy process. The tensile test results for the sintered Ni-W rods showed the increase of mechanical strength and decrease of ductility with increasing W content due to the solid solution hardening. All the fracture surfaces of the tested specimens showed the typical ductile fracture mode of dimple rupture due to the local necking. The Ni-W alloy billets were made into tape by cold rolling. After the appropriate heat treatment for recrystallization, the brass texture formed by the cold rolling was converted to the complete cube texture. The in-plane and out of plane texture of the tapes estimated by x-ray pole figure were smaller than 9 degree and 7 degree, respectively. The effect of the W addition on the texture development seems not to be significant.

Keywords : Ni-W alloy tapes, Solid solution, Mechanical properties, Texture

1. 서 론

초전도 박막 선재는 금속기판위에 박막증착공정으로 초전도체를 코팅한 선재를 말한다. 박막공정으로 초전도선을 만드는 이유는 초전도체가 결정방위에 따라 흐르는 전류량이 다르기 때문이다. YBCO 초전도체의 경우 a-b면에서의 전류흐름이 a-c면의 그것에 비해 월등하다.¹⁾ 전류특성이 우수한 초전도 박막선재를 만들려면 초전도 층을 전류통전이 우수한 c 축에 평행하게 배열되도록 증착하여야 한다. 이를 위해서는 집합조직을 갖는 금속 기판이 모재로 사용된다. 미국 Oak ridge 국립연구소에서 금속모재를 이용하여 초전도박막 선재를 최초로 만들었다.²⁾ 모재가 되

는 금속기판을 냉간 가공하여 만들었다고 하여 이 공정을 RABiTs(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)이라고 명명하였다. 모재로 사용되는 금속기판 재료로는 집합조직이 잘 발달하고, 내산화성이 우수하고, 초전도체인 $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 층과의 격자상수 차이가 적은 니켈이 주로 사용되고 있다.²⁾ 모재는 주로 테이프 형상으로 만들어 사용하는데 초기 연구에서 니켈기판의 두께는 100~125 μm 정도였으나 초전도체의 공학전류밀도를 높이기 위해 니켈기판의 두께를 낮추려는 노력이 진행 중이다.

모재기판은 적절한 기계적인 강도가 있어야 하고 교류 전력기기에 사용 시의 손실 발생을 고려해서 니켈의 경우 강자성 특성이 완화되어야 한다. 순수 니켈이

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8908; E-mail : cjkim2@kaeri.re.kr]

가지는 문제점들을 해결하기 위하여 Ni에 Cr^{3,6,7} 또는 W^{6,8} 등의 합금 원소를 첨가한 니켈계 합금을 기관으로 이용하려는 연구가 진행되었다. 여러 합금원소 중에서 니켈에 적당한 고용도가 있는 W이 액체질소 온도에서 니켈의 자성을 상당히 줄이고 기계적 성질을 향상시키는 효과가 있는 것으로 보고되었다.^{6,8)}

박막 선재용 금속 기관으로 사용되는 모재 금속 빌렛(billet)은 용융법(melting process)이나 분말야금법(powder metallurgy)으로 만들어진다. 두 공정 중 분말법은 초기 원료 분말의 입도를 쉽게 조절할 수 있기 때문에 2차 재결정 시 입성장을 억제할 수 있는 장점이 있다. 본 연구의 목적은 분말야금법의 장점을 활용하여 집합조직을 갖는 초전도 박막선재용 기관을 만드는 것이다. 순수한 니켈의 단점을 보강하고자 니켈과 30 wt.%(12 at.%) 이상의 고용도를 갖는 텅스텐을 합금원소로 선택하여 Ni-W 합금 모재를 제조하였다. 모재 빌렛을 냉간가공과 열처리 공정을 통해 초전도 박막선재용 테이프로 제작하였다. 초전도 박막선재용 기관을 만드는 공정변수확립과 합금원소 첨가에 의

한 기계적 특성과 집합조직을 연구하였다.

2. 실험방법

니켈 분말(-100 mesh, 99.99%, Sigma-Aldrich)과 텅스텐 분말(monocrystalline powder, 0.6~1 micron, 99.9+%, Sigma-Aldrich)을 사용하여 테이프 제조에 사용될 Ni-W 모재 빌렛을 제조하였다. 합금 분말 제조를 위해 니켈과 텅스텐의 원료 분말들을 몰 비로 계산하여 칭량한 후, 고순도 에탄올과 ZrO₂ 볼(직경 10 mm)을 1:1:2의 비율로 섞어 용기에 넣고 수평형 볼 밀링 장치를 이용해 약 12 시간 동안 밀링하였다. 볼밀링에 의해 혼합된 원료분말은 진공 상태에서 건조하였다.

그림 1은 니켈과 텅스텐 두 분말을 섞어서 볼밀링한 Ni-W 합금 분말의 주사전자현미경 사진이다. 니켈 분말은 전체적으로 둥근 형상이고, 분말 표면에는 많은 돌기들이 발달되어 있으며(그림 1(a)), W 분말은 각진 입자이다. 그림 1(b)-1(d)는 볼 밀링 후의

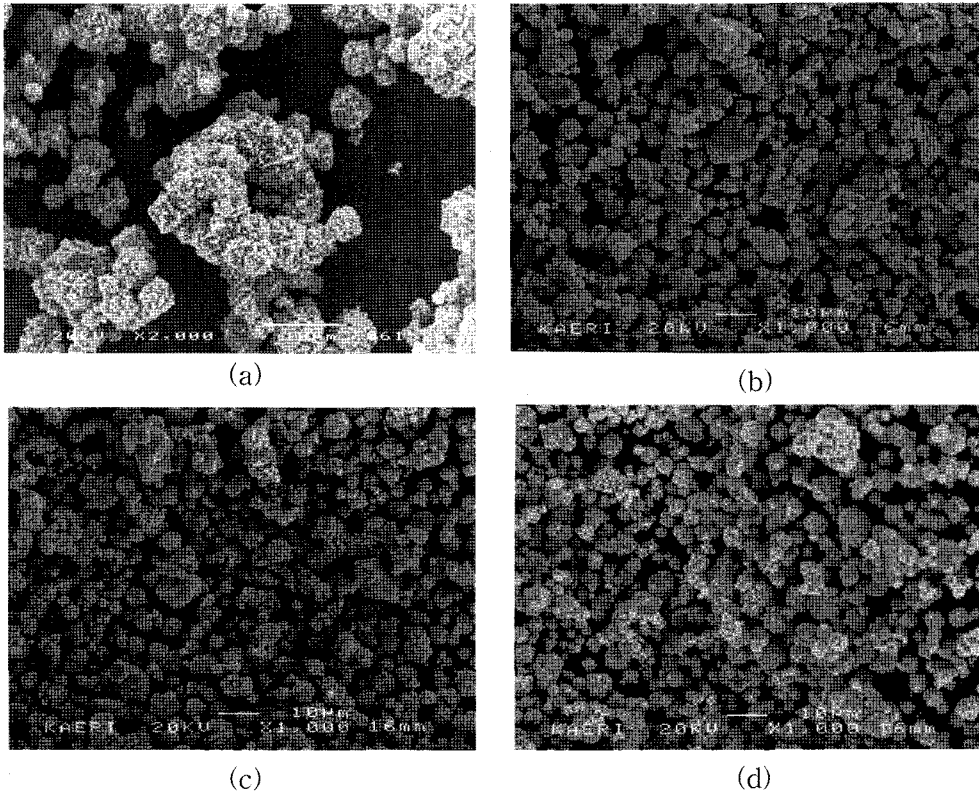


Fig. 1. SEM images of (a) Ni (b) Ni-1 at.% W, (c) Ni-3 at.% W and (d) Ni-5 at.% W powders mixed by ball milling.

합금 분말의 사진으로 볼밀링에 의해 원료 분말들이 서로 고르게 혼합되었음을 알 수 있다. 니켈에 대한 텅스텐의 고용한도는 원자량으로 약 12 at.% 정도이며, 1000°C 이상의 온도에서 15.4 at.% 정도⁹⁾이다. 합금원소의 양이 많을수록 니켈의 기계적, 자기적 특성을 향상시킬 수 있으나 텅스텐 양이 많아지면 모재의 가격이 높아지고 내산화성도 떨어지기 때문에 최대 합금함량을 5 at.%이하로 하는 것이 적정하다.

Ni 합금 기관용 빌렛 제조를 위해 합금 분말을 약 45 g을 칭량한 다음, 내경이 10 mm인 고무 몰드에 넣고 탭핑으로 충전하였다. 분말 충전 후에 고무몰드의 양 끝단을 금속봉 마개로 봉한 다음, 몰드 전체를 비닐로 패키징하였다. 고무몰드를 수조에 넣고 200 MPa의 정수압(CIP: cold isostatic press)을 가하여 원형 봉 형태의 성형체로 제조하였다. CIP로 만든 빌렛용 성형체를 몰드에서 분리한 후 성형체의 치밀화를 위하여 알루미늄나 보트를 이용하여 관상로의 중앙에 위치시킨 후 96% Ar + 4% H₂의 혼합가스를 흘리면서 소결하였다. 수소알곤 혼합가스를 사용한 이유는 금속의 산화를 방지하기 위함이었다. 성형체를 알루미늄나 분위기 로에서 1150°C에서 6시간 동안 소결하였으며(순수 Ni의 경우 1100°C에서 6시간 소결), 열처리 시 승온 및 냉각속도는 300°C/h로 하였다. 정수압에 의해 제조된 성형체의 길이와 직경이 각각 128 mm, 8.4 mm이었으나 소결 후에 각각 113 mm, 7.5 mm로 감소하였다.

원형 봉 형태의 소결체를 직접 압연할 경우, 봉의 중앙 부분과 바깥 부분의 변형량이 불균일하여 냉간 가공 중에 테이프의 가장자리에서 균열이 자주 관찰되었다. 이러한 균열들은 압연 중 선재를 파괴하거나 혹은 압연 도중 균열에 의해 떨어져 나간 미세 입자들이 선재의 표면에 붙어 표면 조도에 영향을 미칠 수 있다. 이를 방지하고자 압연 시 변형량이 일정하도록 소결한 원형 rod를 한 변이 4.8 mm인 사각 빌렛으로 가공하여 사용하였다.

합금 선재의 표면조도 향상을 위해 표면이 미세 연마된 직경 50 mm의 초경 롤러를 사용하였고, 두께 감소율을 5%로 하여 최종 두께 80~100 µm까지 multi-pass 압연하였다. 총 단면 감소율은 약 97.9%였으며 압연 시 관재의 비틀림을 방지하기 위해 압연 양방향에서 약 10 kg의 인장력을 가하면서 가공하였다.

냉간 가공된 니켈과 니켈합금 테이프에 집합조직

발달을 위해 재결정 열처리를 수행하였다. 테이프의 재결정 열처리는 관상 reel-to-reel 로에서 테이프를 한 쪽 끝에서 다른 쪽 끝으로 감으면서 수행하였다. 균일온도 구역을 지날 때의 테이프의 이동속도를 계산한 결과 적정 온도에서의 열처리 시간은 30분이었다. 순수 니켈의 경우 환원 분위기 1000°C에서 30분 동안 열처리 했을 때 가장 우수한 집합조직을 얻을 수 있었다¹⁰⁾. 니켈합금의 경우는 텅스텐의 용융점이 높기 때문에 첨가되는 텅스텐의 함량에 따라 재결정 온도가 상승할 것으로 예상된다. 합금의 집합조직의 변화를 관찰하기 위해 96% Ar + 4% H₂의 환원분위기 400°C~1200°C의 온도 범위에서 200°C 간격으로 30분간 유지하여 열처리하여 최적조건을 찾았다.

본 연구에서는 합금되는 원소의 함량 변화에 따른 니켈 합금 소결체의 기계적 특성을 평가하기 위해 MTS 810 유압식 재료시험기(100 kN 용량)를 이용해 인장시험을 실시하였다. 인장시험은 ASTM 규격¹¹⁾에 따라 제작하였다. 제작된 시험편의 규격은 직경 8 mm, 길이 65 mm였다. 인장시험 시 시험편의 표점거리(gage length)와 단면적은 각각 25.00 mm와 12.50 mm²였고, 변형률 속도(strain rate)는 6.67 × 10⁻⁴ mm/mm/sec였다. 니켈합금 기관의 집합도는 texture-goniometer(BRUKER AXS, D5005: Co-K_{α1} (λ=1.78896Å) target)를 부착한 X-ray pole figure로 분석하였으며 θ-2θ와 in-plane(φ scan), out-of-plane(ω scan)을 측정하여 평가하였다. 주사전자 현미경을 이용해 Ni-W 합금의 분말 사진과 인장시험편의 파단면을 관찰하였다.

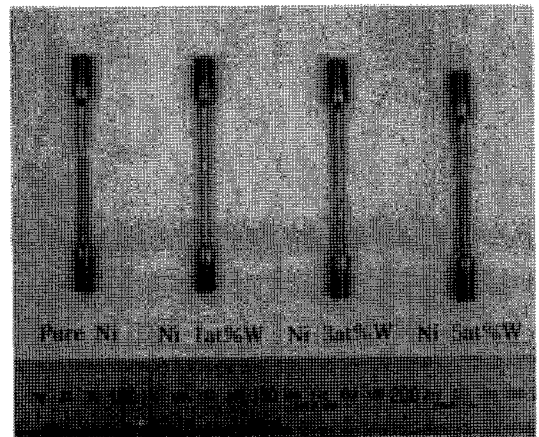


Fig. 2. Photo of fractured tensile test specimens of Ni-W alloys.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합금 소결체의 기계적 특성

그림 2는 인장시험 후 파단된 시편의 사진이다. 시

편 모두 어느 정도의 소성변형 후에 시편의 중앙 부근에서 파단이 일어났음을 알 수 있다. Ni-W 합금의 응력-변형률 곡선으로부터 항복강도(yield strength, YS), 최대인장강도(ultimate tensile strength, UTS),

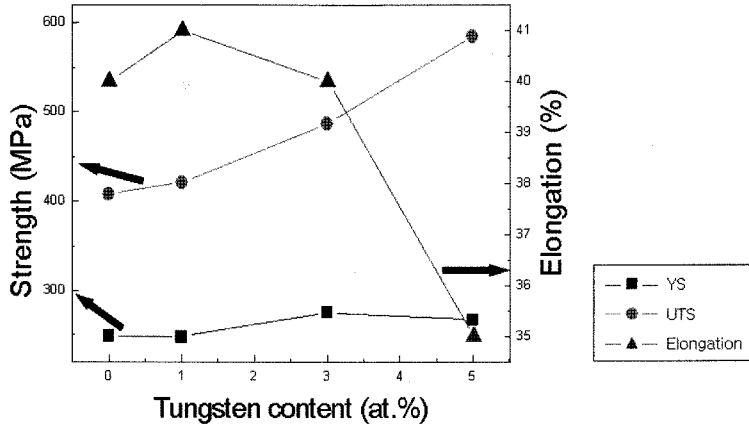
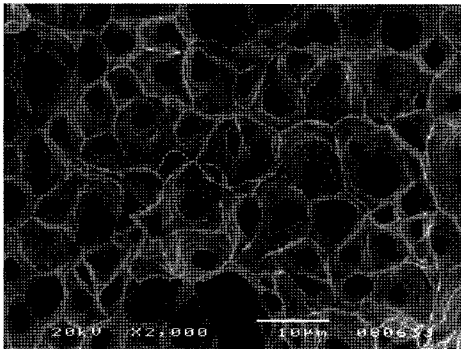
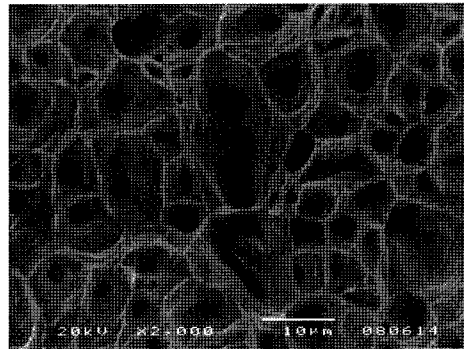


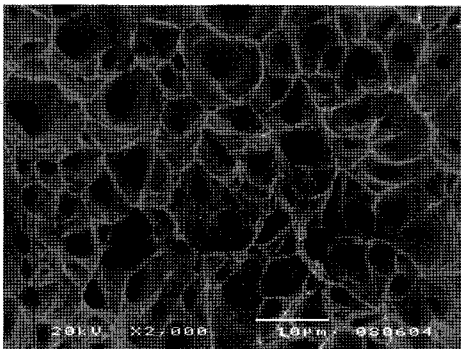
Fig. 3. Variation of UTS, YS and elongation as a function of W content of sintered Ni-W alloy rods.



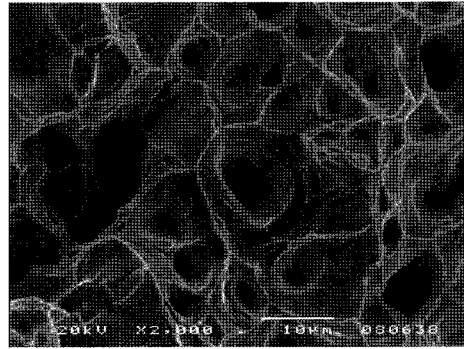
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. SEM fracture surfaces of Ni-W alloy rods sintered at 1150°C for 6 hours; (a) pure Ni, (b) Ni-1 at.% W, (c) Ni-3 at.% W and (d) Ni-5 at.% W. Typical ductile fracture mode of dimple rupture are observed in all samples.

연신율(elongation)을 구해 텅스텐 함금량의 함수로 나타내었다(그림 3 참조). 순수한 니켈의 파괴강도는 약 400 MPa정도이며 연신율은 40%이었다. 항복강도나 파괴강도는 첨가된 텅스텐함금량이 증가함에 따라 증가하고 연신율은 감소하였다. 5% 텅스텐의 경우 연신율은 35%로 감소한 반면 강도는 600 MPa로 증가하였다. 텅스텐 함량이 늘어날수록 연신율이 감소하는 것은 합금화로 인한 기계적 강도의 증가로 소성 변형량이 감소했기 때문으로 여겨진다. 이는 합금 원소의 첨가에 따른 고용 강화 효과로 인해 합금의 기계적 성질이 향상되기 때문이다. 실제로 이들 시료에 대해 합금화가 잘 이루어졌는지 중성자회절 실험을 수행한 결과 모든 시료가 면심입방(FCC; Face-centered cubic) 구조의 단일상임과 고용화에 따른 격자상수변화가 있음을 확인할 수 있었다.

그림 4는 소성 변형량 변화에 따른 파괴모드를 알아보기 위한 인장 시편의 파단면을 관찰한 결과이다. 주사전자현미경 분석 결과, 모든 시편에서 소성변형에 따른 국부적 necking에 의해 만들어지는 전형적인 연성파괴모드인 dimple rupture 형태의 파단을 확인할 수 있었다. 순수한 니켈의 인장실험에서 온도가 낮아 소결이 충분히 이루어지지 않은 경우에는 결정 입계에 기공이 존재하고 이로 인해 인장 시에 취성 파괴모드인 입계파괴가 관찰되었다¹⁰⁾. 본 연구에서는 사용된 시료에서는 입계기공이나 이에 따른 입계파괴는 관찰되지 않았다.

3.2. 테이프의 집합도 분석

그림 5는 1000°C에서 30분 동안 재결정 열처리를 실시한 합금테이프에 대해(111), (200) 극에 대한 X-선 극점도 분석 결과이다. 모든 시편에서 강한 대칭성을 갖는 4개의(111) 극이 매우 선명하게 보인다. 이미 순수 니켈 테이프의 열처리에 대한 결과에서 보고된 바와 같이 냉간가공 시에는 brass 집합조직이 발달되고 재결정열처리 후에는 brass 집합조직이 cube 집합조직으로 변한다¹²⁾. 냉간가공 후에 재결정 열처리가 불충분할 경우에는 열처리 후에도 brass 집합조직이 남는다. 본 연구의 결과에서도 냉간압연을 한 시편에서는 brass 집합조직이 관찰되었다. 또한 냉간압연 후 700°C이하의 온도에서 1 시간가량 열처리 한 시편에서는 brass 집합조직과 cube 집합조직이 함께 관찰되었다. 그러나 1000°C이상에서 30분간 열처

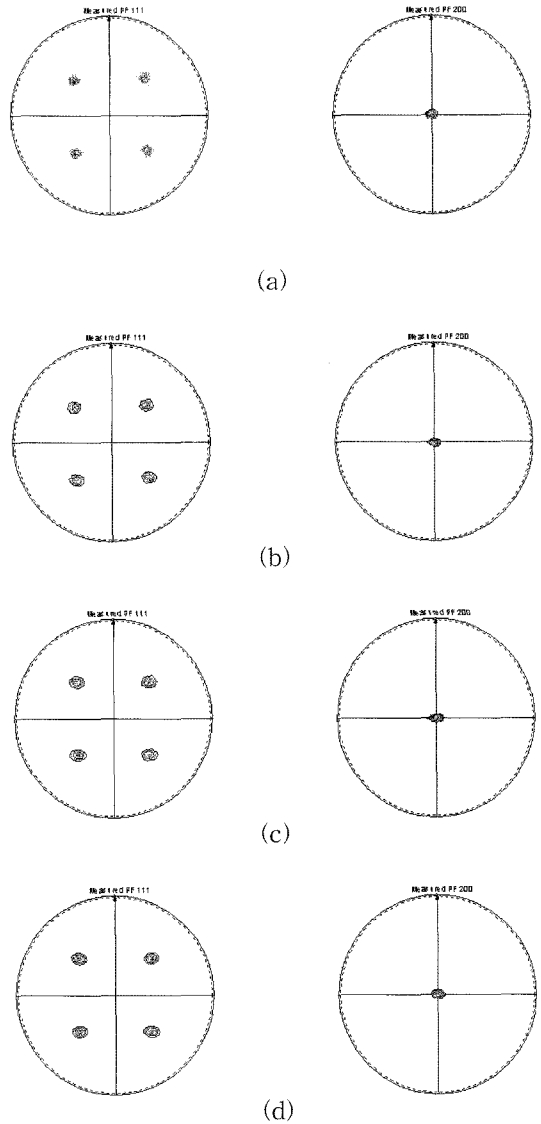


Fig. 5. (111) and (200) pole figures of Ni-W alloy tapes annealed at 1000°C for 30 minutes; (a) pure Ni, (b) Ni-1 at.% W, (c) Ni-3 at.% W and (d) Ni-5 at.% W tapes.

리한 시편들은 텅스텐의 함량에 관계없이 x-ray 회절 결과나 pole figure 결과 모두에서 brass 조직은 관찰되지 않았고 cube texture만 관찰되었다. 합금 테이프에 대한 극점도 결과로 부터 cube 집합조직의 발달이 합금첨가에 의해 크게 영향을 받지 않는다고 할 수 있다.

그림 5의 극점도 실험을 수행한 시편에 대해 다시 in-plane과 out of plane 반가폭(full width half

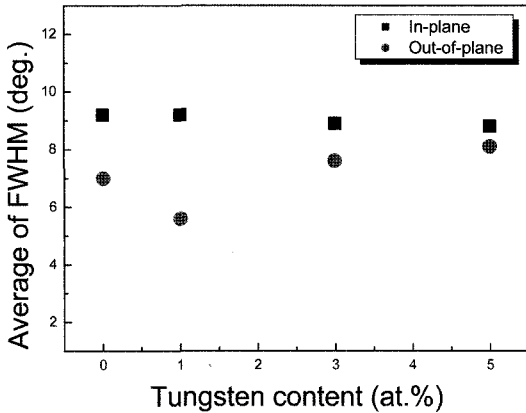


Fig. 6. Variation of in-plane and out-of-plane full width half maximum (FWHM) as a function of W content of Ni-W alloy tapes annealed at 1000°C for 30 minutes.

maximum)을 측정하여 a-b면과 a-c면에서의 집합도를 분석하였다(그림 6). 극점도를 통한 Ni-W 합금 기판의 반가폭 결과를 텅스텐 합금함량에 대해 분석 결과, 텅스텐 함량에 대해 in-plane 반가폭은 텅스텐 함량에 대해 그다지 변화가 크지 않다. 반가폭은 텅스텐 첨가량에 관계없이 약 9도 정도였다. 반면 out-of-plane 반가폭은 니켈의 경우 7도에서 1% 텅스텐은 5.5도로 감소하나 텅스텐 함량이 증가할수록 7도 이상으로 다시 소폭 증가하였다. 이 결과는 니켈에 텅스텐을 소량 첨가가 기계적 특성을 향상시키지만 집합도에는 큰 영향을 주지는 않음을 의미한다.

4. 결 론

초전도 박막소재의 모재로 활용되는 Ni-W 합금 테이프의 모재 빌렛을 분말 야금법으로 제조하였다. 텅스텐을 첨가한 합금 빌렛을 소결한 후 기계적인 특성을 측정한 결과 텅스텐 합금의 고용강화 효과로 인해 강도가 증가하고 연신률은 감소하였다. 소결시편의 파단면은 본 실험에서 적용된 텅스텐 첨가량에 관계없이 국부적인 necking을 수반하는 전형적인 연성 파괴 모드인 dimple rupture mode를 보였다. 니켈-텅스텐 합금을 냉간가공한 후 재결정 열처리를 한 결과 적절한 열처리 조건(1000°C에서 30분)에서 잘 발달된 cube 집합조직을 얻을 수 있었다. X-ray pole

figure법으로 각 합금에 대해 in-plane 집합조직과 out of plane 집합조직을 분석한 결과 in-plane 집합조직은 9도 이하, out of plane 집합조직은 7도 이하였으며 집합조직에 대한 텅스텐 첨가효과는 미미하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 283.
2. 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. Klambunde, E. Hatfield, and V. K. Silka: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 1975.
3. B. De Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandez G-R., J. Richter, B. Holzappel, L. Schultz, W. Prusseit and P. Berberich: Acta mater., **49** (2001) 1421.
4. R. Nast, B. Obst, W. Goldacker: Physica C, **372-376** (2002) 733.
5. J. R. Thompson, A. Goyal, D. K. Christen, D. M. Kroeger: Physica C, **370** (2002) 169.
6. E. Varesi, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, V. Galluzzi, U. Gambardella, A. Mancini, T. Petrisor, A. Rufoloni, A. Vannozzi: Physica C, **372-376** (2002) 763.
7. T. Petrisor, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, V. Galluzzi, U. Gambardella, A. Mancini, A. Rufoloni, E. Varesi: Physica C, **377** (2002) 135.
8. J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, H. Wendrock, E. Maher, U. Miller, W. Prusseit: Physica C, **372-376** (2002) 814.
9. "Smithells Metal Reference Book": Edited by Eric A. Branders, Butterworths & Co Ltd (1983) 11-388.
10. D.-W. Lee, B-K Ji, J. Joo and C-J Kim; J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 241 (Korean).
11. "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials": ASTM, E8M-93, 160.
12. Dong Nyung Lee: Mech. Sci., **42** (2000) 1645.