

초기시편 제조법에 따른 Ni substrate의 특성비교

임준형, 김규태, 김정호, 장석현, 주진호, 나완수*, 지봉기**, 전병혁**, 김찬중**, 홍계원***
성균관대학교 금속재료공학부, *전기전자컴퓨터공학부
**한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀
***한국산업기술대학교 전기공학과

Fabrication of Ni substrates made by powder metallurgy and casting method

Jun Hyung Lim, Kyu Tae Kim, Jung Ho Kim, Seok Hern Jang, Jinho Joo, Wansoo Nah*,

Bong Ki Ji**, Byung-Hyuk Jun**, Chan-Joong Kim**, Gye-Won Hong***
School of Metallurgical and Materials Engineering

School of Information and Computer Engineering, Sungkyunkwan University

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

***The Dept. of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University

jinho@skku.ac.kr

Abstract - We fabricated the textured Ni substrate and evaluated the effects of processing variables on microstructural evolution and texture transformation. Ni-rods as an initial specimen were prepared by two different methods, i.e., powder metallurgy(P/M) and plasma arc melting(PAM). The texture of the substrate was characterized by pole-figure and surface condition was evaluated by atomic force microscopy.

It was observed that the texture of substrate made by P/M did not significantly varied with annealing temperature of 800~1200°C 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 FWHMs of in-plane texture was 9°~13° at the temperature range. In addition, twin texture, (221)⟨221⟩, was formed as the temperature increased further. 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.

1. 서 론

YBCO 선재는 고자장 하에서 임계전류밀도

의 감소가 BSCCO 선재에 비해 작으므로 전력 기기로의 응용이 용이하다. 높은 임계전류밀도를 갖는 YBCO 박막선재는 ab 면으로 양축 배향된 template에 중간층이나 초전도층을 epitaxial하게 증착하여 제조하는데, template의 제조방법으로는 IBAD(ion beam assisted deposition), ISD(inclined substrate deposition) 그리고 RABiTS(rolling assisted biaxially textured substrate) 등이 있다. 이러한 방법들 중 RABiTS 법은 다결정 금속을 연속적인 냉간압연과 재결정 열처리를 통해 배향성을 가지게 하는 공정으로 상압에서 진행되며 상대적으로 다른 공정법에 비해 경제적이다. 최근에는 임계전류밀도가 1 MA/cm²(77 K, 0 T) 이상의 선재제조가 가능하다는 연구 결과가 보고되고 있다[1].

RABiTS 법에 응용되는 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 제조방법들이 연구 중이다. 그러나 이러한 제조공정에 따른 substrate의 특성과 기계적, 열적 공정 변수에 대한 연구가 미비한 실정이다. 초기시편 제조방법의 차이는 예비체의 집합조직(texture)이나 결정립 크기의 변화를 수반하여 냉간압연을 통한 변형 집합조직에 영향을 미치게 되어 재결정 열처리 후의 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. 본 론

2.1 실험방법

봉재 형태의 초기 시편 제조를 위해 분말법과 주조법을 사용하였다. 분말법은 Aldrich 사의 Ni-powder(99.99 %, 200 mesh) 120 g을 silicon rubber에 충전하고, 200 MPa의 냉간 정수압을 가하여 rod형태(compact, 길이 120 mm, 직경 13 mm)로 제조하였다. 제조된 compact는 1100°C, Ar-4%H₂ 분위기에서 6시간 동안 소결하였으며, 승온 및 냉각속도는 300°C/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 양방향 인장력을 가하여 냉간 압연하였다. 압연 속도는 15 rpm으로 유지하였고 단계별 감소율 10% 이하, 최종 감소율 99.2%로 압연하였다. 냉간 압연된 tape형태의 Ni substrate는 1.5 cm로 절단하여 tube로에서 600°C에서 1200°C까지 다양한 온도 범위에서 유지시간 30분, 승온, 냉각속도 300°C/hr로 재결정 열처리를 하였다. 이때 시편의 표면 산화를 억제하기 위해 Ar-4%H₂ 감압 분위기에서 재결정 열처리를 진행하였다.

열기계적 공정에 의해 제조된 Ni substrate의 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, XL-30, ESEM-FEG)을 이용하여 관찰하였으며 집합조직은 X선 goniometer(BRUKER-D8)를 이용하여 극점도로 평가하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1 (a)와 (b)는 분말법과 주조법으로 제조한 초기 시편의 길이 방향의 단면 미세조직이다. 소결 처리한 성형체에서 단면의 결정립은 주조체의 결정립에 비해 현저히 작았으며 우선방위를 가지지는 않았다. 반면 주조체는 그림 1(b)에서 보여지듯이 조대한 결정립이 형성되었으며 결정립 내부에 주조조직이 우선 성장한 것이 관찰되었다. 이러한 초기 시편의 미세조직 차이는 압연 공정 후에 내부에너지 차이를 초래하여 재결정 열처리 온도의 변화를 가져올 것으로 판단된다.

그림 (c)와 (d)는 압연 시편의 ab-면의 미세조직 사진이다. 초기 시편의 제조법에 관계없이 압연 방향으로 균일한 변형띠가 형성되었다. 그러나 변형띠의 밀도와 간격은 다르게 나타났는데 분말법의 경우 변형띠의 밀도가 주조법에 비해 상대적으로 높았으며 간격 또한 좁았다. 압연 시편에서 변형띠의 차이는 초기 시편의 결정립 크

기와 밀접한 관계가 있을 것으로 사료되며, 초기 결정립 크기가 작을수록 더 높은 밀도의 변형띠가 형성되는 것으로 보여 진다. 변형띠의 밀도차이는 내부에너지의 차이를 가져오게 되며 결국 분말법의 경우 상대적으로 더 높은 내부에너지를 가지게 되어 강한 cube 집합조직을 가지는 재결정 열처리 온도가 주조법에 비해 상대적으로 낮을 것으로 판단된다.

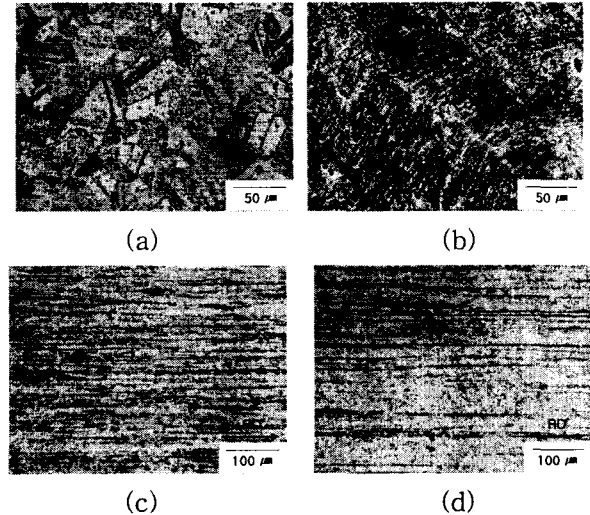


Fig. 1. The micrographs of longitudinal cross-section of (a) sintered compact and (b) ingot and ab-plane of rolled tapes prepared by (c) P/M and (d) PAM

초기 시편과 압연 시편의 미세조직 차이에 의한 압연 후와 재결정 열처리 후의 집합조직의 차이를 살펴보기 위하여 그림 2에 (111) 극점도를 나타내었다. 그림 2(a)와 (b)는 압연 후의 변형집합조직을 보여주고 있는데 두 극점도에서 약간의 차이를 나타내고 있다. 분말법으로 제조한 시편의 경우에는 전형적인 tube type의 brass deformation 집합조직이 관찰되었다[2]. 이러한 집합조직은 재결정 열처리 후에 강한 cube 집합조직으로 발달할 수 있는 집합조직이며 극의 대칭성 또한 우수하였다. 반면에 주조법으로 제조한 시편의 경우에는 brass deformation 집합조직 이외의 다른 집합 성분(texture component)이 존재하며 대칭성도 저하되는 것으로 나타났다. 주조법의 경우에는 본 실험에서 주조조직의 형성을 최소화하기 위해 용융 후 급랭하여 미세조직을 제어하였으나 그림 1(b)에서 나타나듯이 주상정이나 수지상 주조조직이 부분적으로 존재하는 것으로 관찰되었다. 이러한 주조조직이 압연 공정 동안 압연 조직 형성에 악영향을 미친 것으로 판단된다.

그림 1(c-d)는 800°C에서 재결정 열처리한 시편의 극점도인데 초기 시편 제조법에 크게 영향을 받지 않고 강한 cube 집합조직이 형성되었다. 분말법의 경우에는 in-plane과 out-of-planed의 반가폭이 각각 10.05°, 10.42°로 측정되었고 분말법의 경우에는 10.15°, 13.40°로 측정되었다. in-plane의 집

합조직은 큰 차이없이 우수하였으나 out-of-plane의 경우에는 분말법의 경우가 주조법의 경우에 비해 다소 우수하였다.

그러나 1000℃로 재결정 열처리를 한 경우에는 상당히 다른 양상이 관찰되었다. 주조법은 in-plane과 out-of-plane의 반가폭이 각각 11.84°, 11.50°로 저하하였으며 이와 함께 twin 집합조직 성분인 (221)〈221〉{3}이 관찰되었으나 분말법의 경우에는 in-plane과 out-of-plane의 반가폭이 각

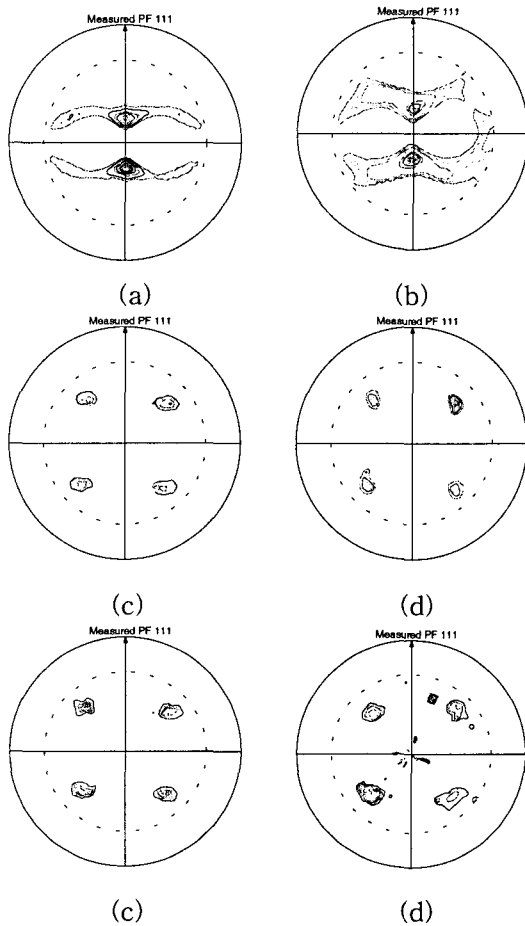


Fig. 2. (111) pole-figures of rolled substrate by (a) P/M and (b) PAM and substrates annealed at (c) 800℃(P/M), (d) 800℃ (PAM), (e) 1000℃, (P/M) and (f) 1000℃ (PAM)

각 10.38°, 10.75°로 집합조직의 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 분말법의 경우에도 1200℃의 재결정 열처리 온도에서는 twin 집합조직이 관찰되었다. 이러한 결과로 분말법이 주조법으로 제조한 시편에 비해 cube 집합조직의 형성 온도 범위가 넓은 것으로 판단된다. 그림 3은 800℃, 1000℃로 재결정 열처리한 시편의 ab면에서의 미세조직 사진이다. 분말법의 경우에 결정립 크기는 각각 26.66 μm, 48.07 μm이었으며, 주조법의 경우에는 56.16 μm, 108.51 μm로 측정되었다. 분말법의 경우가 주조법의 경우에 비해 동일한 열처리 온도에서 결정립 크기가 상대적으로 미세하였는데, 이는 'variation inhibition theory'로 설명될 수 있다.

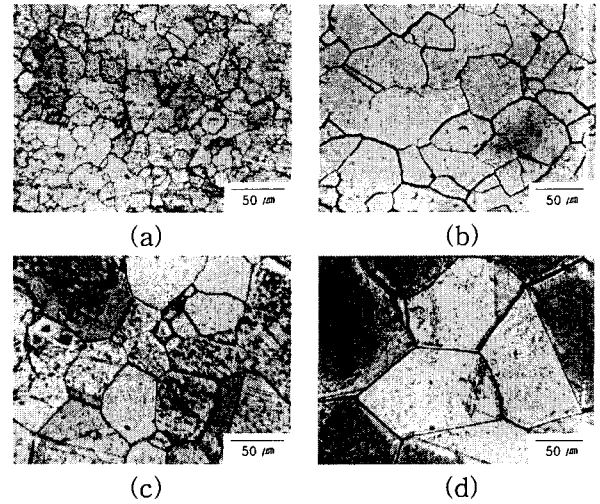


Fig. 3. Optical micrographs of top view of substrates annealed at 800℃ by (a) P/M, (b) PAM and 1000℃ by (c) P/M, (d) PAM

즉, 압연/압출 후 형성되는 변형띠의 길이 방향을 따라 재결정 결정립이 plate 형태로 성장하는데 초기 시편의 크기가 미세한 경우 압연 후 형성되는 변형띠의 간격이 좁아서 재결정 열처리 시 두께 방향으로의 결정립 성장을 저하시킨다 [4]. 따라서 동일한 열처리 조건(온도, 유지시간)에서도 변형띠의 간격이 좁은 분말법의 경우에 재결정 결정립의 성장이 주조법에 비해 미진한 것으로 판단된다. 그림 4는 100×100 μm² 영역에서의 atomic force microscopy (AFM) image이다. 그림 1(a)와 (b)는 분말법과 주조법의 800℃에서 재결정 열처리 한 시편의 profile이다.

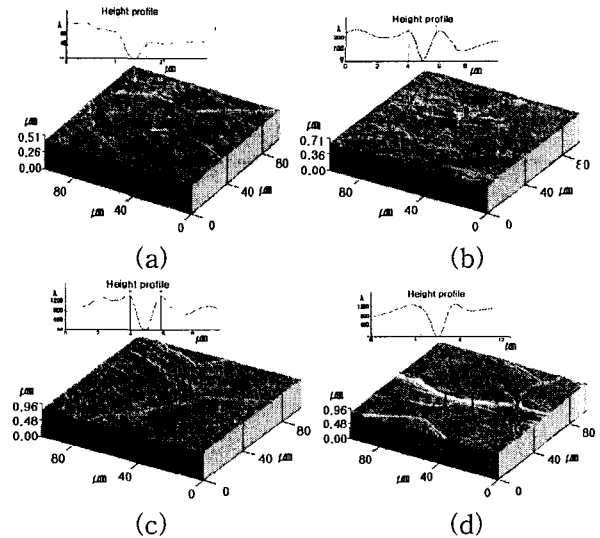


Fig. 4. AFM profiles showing surface morphology

RMS값은 각각 11.16 nm, 7.88 nm, 1000℃에서는 27.09 nm, 29.11 nm로 측정되었다. 이러한 표면조도는 초기 시편의 밀도와 압연 시편의 미세조직의 차이에 의해 변화한 것으로 판단되며 800℃시편의 경우, 분말법이 주조법에 비해 높은 RMS값을 나타내는 이유는 초기 시편 내부의 공공이 재결정 열처리 시 외부로 확산이

동하여 표면을 통해 제거되기 때문으로 사료된다. 그러나 1000°C에서 재결정 열처리 한 시편의 경우에 구조법의 RMS값이 상승하는데 이것은 결정립의 조대화과 함께 thermal grooving이 발생하기 때문이다. 결정립계의 폭은 2.45 μm , 깊이는 0.10 μm 로 측정된 반면에 구조법으로 제조한 시편은 3.01 μm , 0.116 μm 로 측정되었다. 이러한 경향은 그림 3의 미세조직관찰 결과와도 유사하였다. 이러한 thermal grooving은 중간층의 증착이나 초전도 박막 증착 시 악영향을 미칠 것으로 판단된다.

3. 결 론

본 연구에서는 RABiTS법을 이용한 substrate 제조를 위해 초기시편의 제조법에 따른 집합도와 미세조직 변화에 대한 상관관계를 연구하였다. 분말법과 구조법을 사용하여 동일한 형상의 초기시편을 제조하였으며, 동일한 냉간압연을 하여 초기 시편 제조법에 따른 공정변수의 변화를 관찰하였다.

분말법으로 제조한 시편의 경우에는 600~1000°C범위에서 in-plane과 out-of-plane의 반가폭이 9~10° 범위의 강한 cube 집합조직을 형성하였으나 구조법의 경우에는 9~13°로 재결정 온도에 민감한 변화를 보였다. 또한 미세조직 관찰 결과 분말법의 경우에는 구조법에 비하여 상대적으로 미세한 결정립이 형성되었으며 온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 크게 변화하지 않은 것으로 관찰되었다. 그러나 구조법의 경우에는 집합조직의 변화와 마찬가지로 재결정 열처리 온도의 증가에 따라 결정립이 조대화 되었으며, 1000°C 경우 폭과 깊이가 2.45 μm , 0.10 μm 로 측정되어 thermal grooving이 증가하는 것으로 나타났다. 초기 시편의 제조법의 차이는 내부에너지의 차이를 유발하여 동일한 공정조건에서도 상이한 특성차이를 가지는 것으로 나타났다.

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

[참 고 문 헌]

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