

RABiTS법에 의한 금속모재 기술개발 동향과 전망

박 평 렬
고려제강(주) 중앙기술연구소

1. 서 론

1980년대 Bednorz와 Mueller에 의해 발견된 높은 임계온도를 갖는 고온초전도체는 소재 자체가 가지는 포텐셜 때문에 세계적으로 연구 개발이 폭 넓게 진행되고 있다. 그러나 초전도 성질을 가지고 사용할 수 있는 선재를 제조하기에는 소재 자체가 가지고 있는 재료의 기계적 성질, weak-links, flux-creep 등과 같은 문제로 개발에 많은 제한을 받고 있다. 초전도도체에서 초전도체의 결정립이 무질서하게 배열되어 있으면 결정 입계에서 초전도전류의 흐름이 크게 제한을 받는 weak-link현상이 현저하게 나타나고 결정 구조적으로 (a-b)면을 따라서 많은 전류가 흐르기 때문에 판상의 초전도체 결정을 일정하게 규칙적으로 배향시키는 도체 제조기술이 요구된다. 제2세대 초전도 도체는 금속 기판 위에 결정 배향성이 뛰어난 초전도층을 PVD, CVD등의 진공 혹은 MOD와 같은 비진공 습식 박막 증착공정을 이용하여 만들기 때문에 제1세대의 PIT도체 보다 약 100 배 정도의 전류를 흘릴 수 있다.

제2세대 초전도 도체를 제조할 때 두 가지 종류의 기판재료를 선택할 수 있다. 하나는 Fujikura 전선에서 개발된 방법으로 결정립이 무질서하게 배향된 금속기판을 사용한 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)법으로 2축이 고도로 배향된 결정구조의 산화물 Buffer층을 Inconel이나 스테인레스 금속 등의 상용소재 기판위에 입히는 것이다. 따라서 IBAD법은 2축 결정 배향성을 높이기 위한 가공열처리가 필요 없고 시판의 봉재 혹은 후판 선재를 구입하여 박판으로 가공하는 압연기술과 높은 표면평탄도 기술이 요구된다고 할 수 있다. 그러나 IBAD법은 다결정 무배향성 기판을 사용하고 J_c 특성이 높은 도체를 개발할 수 있다는 장점이 있으나 매우 높은 기판의 표면 평활도를 얻기 위한 추가적인 표면처리

기술의 도입과 고가의 IBAD장비를 구축해야 하기 때문에 성막속도가 느린 코팅기술로 높은 제조원가와 IBAD법으로 연속적으로 움직이는 기판 상에 균질하게 배향된 산화물을 입히는 기술적 문제가 있다.

한편 ORNL(Oak Ridge National Laboratory)에서 개발된 RABiTS(Rolling Assisted Textured Substrates)법은 Ni이나 Ni합금을 압연가공과 진공열처리를 통하여 재결정 집합조직을 형성시킴으로서 결정립이 2축으로 배향된 금속테이프를 만들어서 이 위에 PVD방법(e-Beam Co-Evaporation, 스퍼트링)으로 추가적인 2축 배향을 해야 하는 별도의 완충층 공정이 필요 없이 용이하게 기판 결정구조와 대응한 2축 결정 배향의 산화물 Buffer층을 입히고 YBCO초전도물질을 증착하는 공정이다. 그러나 제1세대 고온 초전도 선재보다는 J_c 가 우수한 특성을 나타내고 있지만 장선화에 있어서 문제가 되는 우수한 집합조직 금속기판의 제조기술과 코팅기술에 있어서 보다 경제적인 프로세스의 확립이 요구되고 있다.

본 기고에서는 RABiTS법에 의한 금속모재 기판개발의 기술과 국내외 개발 동향을 살펴보고, 향후 개발 전망을 예측한다.

2. RABiTS 금속기판 제조기술과 특징

현재 미국을 비롯하여 세계적으로 개발에 박차를 가하고 있는 제2세대 초전도 도체의 금속모재 기판은 선재로서의 응용을 고려할 때 2축 결정배향성이 용이하고 우수한 집합조직도, 고강도, 우수한 소성가공성과 유연성, 박판화, 초전도층과의 우수한 화학적 안정성, 저렴한 제조원가 등의 특성이 기본적으로 요구된다.

그림1은 미국 ORNL과 AMSC 등에서 주로 개발하고 있는 RABiTS법에 의한 고온초전도 선재의 공정 모식도를 나타낸 것으로써,

RABITS법은 주조법 혹은 분말압출법으로 제조된 일정한 크기의 빌렛에서 압출과 몇 단계의 신선공정을 통하여 가공소재의 치수 감소를 거친 다음, 냉간압연으로 박판 Tape을 제조하여 재결정 열처리 공정을 거치게 되는 급속모재 기판 제조공정과 그 집합 조직화된 급속모재 기판위에 완충층과 YBCO의 초전도층을 형성시키는 박막 코팅공정으로 구분된다. 이들 급속모재를 제조하는 방법에 있어서 주조법과 분말법을 비교하면, 전자는 연속적으로 장선재 기판제조에 용이하지만, 불순물 제어가 어렵고, 합금화가 분말법에 비해 비교적 어렵고 구조조직이 있어 비정상 재결정성장이 일어나 twist된 고경각 결정입계를 형성하여 집합조직에 나쁜 영향을 미친다. 그러나 후자의 경우는 합금화가 쉽고, 불순물제어가 쉬워서 고순도의 합금제조를 쉽게 할 수 있지만, 재현성이 낮다는 문제점이 있다.

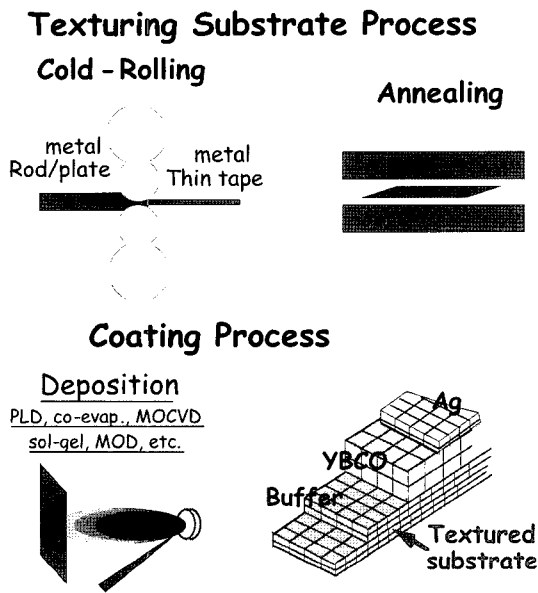


그림1. RABITS공정의 모식도[1]

그러면 급속모재 기판제조에 있어서 문제가 되는 기술적인 것을 살펴보기로 하겠다. 기판 제조에 있어서 중요한 것은 우선 합금조성, 모재의 제조방법, 가공방법, 재결정 열처리조건 등으로 집합조직을 얻기 위한 제어기술이다. 기판의 재결정화에서 문제가 되는 고경각 결정입계는 결정입계를 횡단하는 초전도전류의 흐름을 억제시키는 장을 형성하여 초전도성질의 weak-links로 작용하고, 결정입계의 임계전류밀도는 결정입계의 엇갈린 방위각

(misorientation angle)에 주로 의존한다고 보고 되고 있다[2]. 이러한 엇갈린 방위각의 결정입계는 Dimos[3]등에 의해서 두 결정기판 위에 배향필름에 형성된 YBCO결정입계에서 입증되었고, 이들은 [001]과 [100] 방향으로 tilt되었거나 [100]방향으로 결정입계가 twist되어 있음을 실험적으로 증명하였다. 따라서, 결정입계의 엇갈린 방위각을 제어하는 것은 높은 J_c 을 제조하기 위해서 대단히 중요하다.

또한, 여러 가지 종류의 완충층과 YBCO층을 증착하게 되는 집합조직 급속모재 기판에 존재하는 불순물은 집합조직화하기 위한 열처리공정에서 고온 초전도층의 임계전류를 제한하는 재결정 생성 핵 site로 작용하여 고경각 결정입계를 쉽게 형성한다. 많은 경우에 있어서, 이들 서로 엇갈린 결정입자는 완충층과 YBCO필름을 성장시키는 온도에서 cube texture를 완전히 파괴시킨다. 그러나 불순물이 반드시 집합조직화에 나쁜 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 예를 들면 순수 Ni급속에 기판의 강도를 향상시키기 위해서 고용량이 높은 Mo, Mn, Cr, V, Cu등을 첨가하는 경우가 있는데, 이때 고용 강화되어 기판의 강도가 향상되고 기판의 집합조직도가 오히려 순수 Ni보다 우수한 결과가 보고 되고 있다[4]. 우수한 집합 조직도를 갖는 제2세대 고온초전도 도체 급속기판을 개발하기 위해서는 순도가 낮은 재료라 할지라도 비정상 결정입자 성장을 최대한 억제시켜야 한다. 순수 Ni은 자성과 기계적 성질의 문제가 있다. 순수Ni은 강자성체이기 때문에 교류전류를 인가하여 초전도체로 전환하면 전류 손실이 일어난다. 강자성을 가지는 합금은 이러한 손실 때문에 가능하면 피하는 것이 좋고, Ni에 합금원소를 첨가하면 고용 강화된 고용체가 만들어지기 때문에 기계적 강도를 증가시킬 수 있다. 그리고, 자성의 영향과 Tape강도를 강화시키기 위해Cr과 V을 첨가하면 항복강도는 125MPa정도로 순수Ni에 비해 3배 이상 증가하나 Ni13Cr합금의 Curie온도는 20K근처로 고온초전도체의 액체질소 냉각매체의 77K이하이지만, Ni9V합금은 약 200K이다 여기서 V함량을 11%이상 첨가하면 77K이하에서 강자성이 억제된다. 그러나 Cr과 V이 각각 15at%와 9at%이상 첨가된 Ni합금은 Cube Texture가 현저히 감소하는 문제점이 있다[5]. 따라서 합금설계를

할 때는 Ni에 대하여 높은 고용률을 갖는 Cu, V, Mo, Mn 등과 같은 원소를 조사하여 설계할 필요가 있다.

금속모재 기판은 충분한 압연 가공이 필요하고 가능한 얇게 박판화해야 되며 압하율이 90%이상으로 충분하더라도 압연 후 금속 Tape의 최종두께가 두꺼우면 집합조직이 완전하지 않거나 2차재결정이 일어나 비정상적인 결정입자가 생성되는 경우도 있다. 그리고 열처리 온도가 너무 낮으면 집합조직이 완전하지 않거나 재현성이 낮아 기판의 균질성이 떨어지고, 너무 높으면 2차재결정이 일어나 기판으로서의 사용에 문제가 된다. 따라서, 임계전류밀도를 향상시키기 위해서 금속모재 기판두께를 박판화 해야 되지만 우수한 집합조직을 갖기 위해서라도 수 십 마이크론 order 두께로 얇게 제조할 필요가 있다. 그래서 제조기판의 두께는 열처리조건에 밀접한 관계가 있기 때문에 열처리온도의 균질성을 확보하기 위해서 고온강도와 집합조직이 잘 형성되는 두께로 제어할 필요가 있다.

금속기판의 표면상태는 복합 라미네이트층의 Texture배향성에 많은 영향을 미친다. 아주 고품질의 압연롤을 사용하여 압연스트립의 손상을 최소화하더라도 Thermal Etching과 표면 확산에 의해서 일어날 수 있으며, 이렇게 형성된 결정입계의 Groove는 재결정화를 피할 수 없다. Groove는 Evaporation응축, 스프트링 공정이나 줄결 공정에서 명확하게 볼 수 있다. 결정입계 Groove깊이는 결정입계의 엇갈린 방위에 관계가 있고, Thermal Etching에 의해 형성된 결정입계 Groove깊이를 줄이기 위해 진공분위기보다는 Ar-H₂분위기에서 재결정화처리를 하는 것이 효과적이라는 보고가 있다[6]. 이것은 다음 완충층이나 초전도층으로 전이되고 초전도체의 성질에 영향을 미치기 때문에 공정개발 과정에서 세심한 고려가 필요하다.

앞서 언급한 기판재료의 모든 특성을 만족시키는 공정을 개발하는 것은 그리 쉽지 않고 금속의 결정구조에 따라서 재결정 경향이 달라지기 때문에 집합조직이 쉽게 일어나는 적절한 합금을 찾는 작업이 선행되어야 한다. 일반적으로 FCC 결정구조의 순금속이 가공 후 열처리에 의하여 집합조직이 쉽게 형성되는 것으로 알려지고 있으나 강도가 약하기 때문에 거의 합금화를 통한 기판의 고강도화가

이루어지고 있다. 또, 합금이 되면 재결정화가 어려운 것으로 알려져 있지만 Buffer층이나 YBCO 초전도 물질을 입힐 때 기판을 가열해야 하기 때문에 처음에 생성된 결정 배향성이 고온에서도 유지되는 합금과 가공열처리 공정을 찾는 것이 중요하다. 이와 같이 IBAD법을 제외한 PVD, CVD, MOD등의 제조 공정에 있어서는 앞서 언급한 기판소재로써의 특성을 가진 모든 조건을 만족하는 집합 조직화된 금속 기판이 개발되어져야 한다고 생각된다. 그리고 이러한 금속기판 위에 박막공정으로 산화물 층을 증착하기 위해서는 기판 표면이 거울 면과 같은 수준으로 평탄해야 하기 때문에 금속기판테이프를 압연가공 할 때 여러 가지 기술적인 문제를 고려하여 표면을 균질하게 가공 할 필요가 있다.

결론적으로 배향성 기판재료는 합금 종류와 조성, 압하율, 압연속도, 압연방향, 압연방법 등의 압연 조건과 열처리 온도, 시간, 온도분포의 균일성 등 열처리조건 등이 다각도로 제어되어야 하며 장척으로 선재를 제조하기 위해서는 이러한 공정 변수들이 최적화되고 효율적인 품질관리가 이루어져야 한다. 또한 장척의 선재를 만들 수 있는 Scale up된 빌렛이나 후판 선재제조 공정의 확립이 동시에 병행되어야 한다고 생각된다.

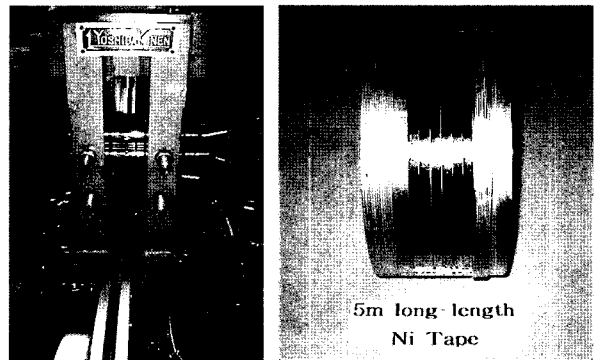


사진 1. KAERI 압연기와 제조된 Ni기판

3. RABiTS 금속기판 개발동향과 전망

1) 국내

국내의 금속모재 기판개발은 KAERI와 KAIST에서 수년 전부터 이루어지고 있는 것으로 알고 있다. 상기 사진1에서 보는 바와 같이 압연기는 실험실적인 소형 1S-2Hi 압연기로써, 두께 조절과 공급/권취의 텐션

조절의 변화가 자유롭지 않아 연속적으로 장척의 금속모재 기판을 압연제조하기에는 한계가 있다. 현재 KAERI에서 제조되고 있는 금속모재 기판은 분말을 혼합하여 CIP처리를 하고 소결시킨 다음 압연기로 기판을 제조하고 있는 실정이다. 그리고 KAIST도 간이 소형 압연연기를 이용하여 금속모재 기판 제조 실험을 수행하고 있으나 압연/진공 어닐링 후 다시 polishing처리를 하여 연구 실험용 샘플로 사용하고 있다. 이들 두기판의 금속모재 기판은 0.1mm이하의 두께, 길이 10m급으로 in-plane FWHM 8~10°수준에 머물고 있다. 따라서, 보다 체계적인 금속기판을 제조하기 위해 현재의 Lab제조 단계에서 Pilot규모이상으로 전환할 필요가 있으며, 특히 빌렛 공정과 그것의 Dimension감소를 위한 공정확립이 필요하다고 생각한다.

당사는 2001년부터 정부 프론티어 사업에 참여하여 금속모재 기판개발을 수행하면서 사진2에 나타난 바와 같이 장척의 금속모재 기판을 제조하기 위하여 Pilot규모의 박판 압연기를 도입하였다. 박판 압연기는 스트립 두께와 압연텐션의 조절이 가능하고 0.05mm이하까지 일정 속도의 연속압연과 실시간적으로 압연 스트립의 두께를 모니터링 할 수 있다.

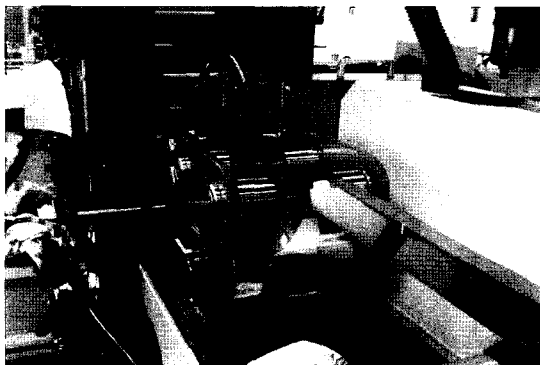


사진 2. 고려제강에 설치된 박판압연기

따라서, 국내에서는 아직 실험실 단위의 기판제조 단계에 머물고 있어 수 백 미터급 이상의 장선재 금속모재 기판을 제조하기 위해서는 분말압출법이나 연주법 혹은 고주파진공 용해 방법을 이용하여 장척의 모재 빌렛을 제조할 수 있는 모재제조공정의 확립과 제조된 빌렛의 스웨이징, 신선 및 압연 등 중간단계 가공 공정도입이 요구되고 있다. 또한 수십 미

크론의 박판 압연스트립을 연속적으로 열처리를 할 수 있는 장치가 도입되면 수 년 이내에 수 백 미터 이상의 제2세대 고온초전도 금속모재 기판 제조를 할 수 있는 능력을 가지게 될 것으로 생각한다.

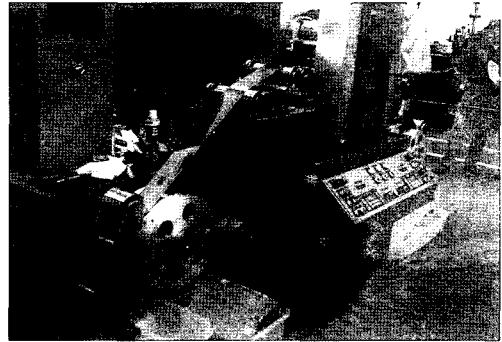


사진 3. ORNL의 금속모재기판제조용 압연기

2)국외

외국의 금속모재 기판개발은 미국, 일본 및 독일 등에서 활발하게 진행되고 있다. 미국의 경우, ORNL에서는 RABITS방법으로 압연되고 열처리된 Ni기판 위에 완충층과 YBCO 초전도층을 증착 배향시켜 Jc가 106 order의 전류밀도를 갖는 제2세대 고온초전도체를 개발하였다. 사진3은 2002년 필자가 ORNL에 방문했을 때 입수한 것으로 ORNL의 금속모재기판제조용 압연기로서, 0.05mm 두께 이하까지 압연과 공급/권취의 텐션조절이 가능한 Pilot규모의 압연기로 판단된다. 또한 ORNL은 중폭으로 박판스트립을 제조하여 최종단계에서 적당한 크기로 Slitting처리한다. ORNL은 수백m이상의 금속기판을 제조할 수 있는 기술이 축적되어 있고, Ni/NiW합금을 개발하여 이러한 RABITS 기판위에 여러층의 완충층을 입힌 다음 PLD나 MOD방법으로 증착하고 있다.

미국의 대표적인 금속모재 기판제조업체로서는 Ametek과 OST(Oxford Superconducting Technology)가 있다. 사진3은 Ametek에서 양산라인으로써 사용되고 있는 Ni합금모재의 제조공정의 모식도이다. Ametek의 스트립 연속제조공정은 Ni3W합금의 분말혼합과 두께의 대향 물을 사용한 압축공정을 거쳐 소결을 행한 다음 0.05mm까지 냉간압연을 하고 1200°C이상의 환원성 수소분위기에서 소둔공정으로 제조하고 있다. 그리고 산화 스케일이 형성되지 않아 별도의 산세공정이 필요 없으며, 중간 단계에서 표면에 Scratch등이 존재

제2세대 고온초전도 신재 특집

하는 경우, Light Surface 연마를 실시하는 것으로 알려져 있다. 그러나 금속모재 기판의 집합조직도에 대한 구체적인 기술정보는 알려져 있지 않다. 사진4는 Ametek에서 제조하는 그림2의 롤Compact공정을 거친 소재를 수소분위기에서 소결하는 장면이다.

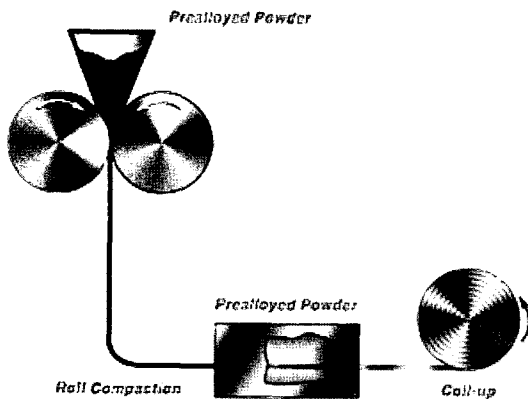


그림 2. Ametek Ni합금 롤Compact 공정

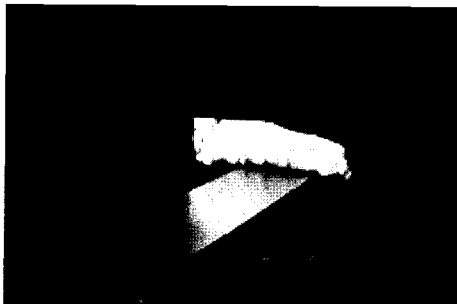


사진 4. Ametek의 소결공정

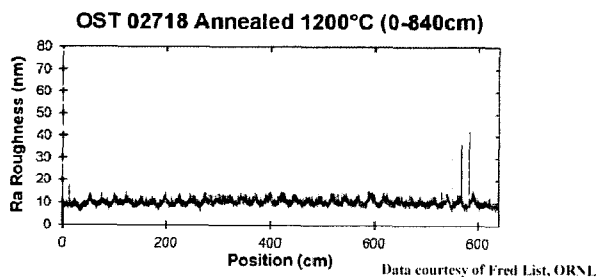


그림 3. OST Ni/Ni3W합금 기판의 표면조도

한편 OST는 100급 이상의 장치의 금속모재 기판을 제조하여 MCT(Micro Coating Tech.)에서 완충층을 코팅하여 실험용으로 시판하고 있다. DOE Work Shop에서 발표[2]된 바에 의하면 OST의 열처리 속도는 10m/h, 어릴링 온도1200°C에서 제조하고 scatterometry

로 측정했을 때 $Ra=10\sim 20nm$ 수준에서 관리하고 있다. 그림3은 OST에서 1200°C에서 소둔 처리하여 제조된 Ni/Ni3W합금기판의 표면조도를 나타냈다. 지금까지 Data에 의하면 표면조도는 중요한 품질관리 중의 하나로써, $Ra=10\sim 20nm$ 정도수준이 $Jc 1MA/cm^2$ 이상의 선재특성을 나타 낼 수 있다고 한다. OST에서 연속적으로 제조된 Ni합금기판의 집합조직도는 Cube Texture 98%이상, Out of Plane과 In Plane의 FWHM이 7.3°이하 수준으로 알려져 있다.

독일은 대표적으로 Theva와 Plansee가 있다. Plansee는 산업용 Ni스트립을 압하율 99.5%이상, 0.035mm두께까지 압연하여 압연 후 별다른 표면 가공 없이 $Ra=17\sim 19nm$, 표면조도를 관리하고 있다.[2] 그리고 Theva에서는 약 900°C부근의 수소분위기에서 연속적으로 공급하여 열처리하여 20m급 Ni/Ni합금 Tape를 제조하고 있다. 표1은 여러 가지 NiW합금위에 증착한 YBCO초전도물질의 특성을 나타냈다. 순수Ni보다는 Ni5W합금의 집합조직도가 우수하다.

Table 1. YBCO Tape샘플의 성질[4]

Tape소재	Ni	NiPL	Ni0.1Mn	Ni5W	Ni5W
Size (mm)	200×10	100×10	100×10	120×10	120×10
YBCO 두께 (nm)	700	1900	1900	700	2000
fwhm Ni(111)	7°	7°	7°	4~5°	4~5°
fwhm YBCO	7~9°	7~9°	7~9°	5~7°	5~7°
Tc OK	86.8	86.9	87.1	87.0	87.0
Jc(77K) MA/cm2	0.7	0.6	0.7	1.2	0.75
Absolute Current (A)	48	105	120	76	135

^{PL} Plansee에서 제공한 금속모재기판

끝으로 일본은 RABiTS법으로 수 십 미크론 두께, 길이 100m급 이상의 금속모재기판과 생산속도10m/h, $Jc 105\sim 106$ order의 CC선재의 Tape를 개발목표로 Furukawa와 Toshiba 등에서 적극적으로 행하고 있다. 최근 Furukawa에서 IBAD방법으로 60m급 완충층

제조와 YBCO초전도 선재를 10m급을 제조하는데 성공하였고, RABiTS 금속기판은 Ni 기판을 산소 분위기하에서 열처리하여 표면에 NiO 산화물을 생성시켜 50m급 완충층을 제조하였다. 그리고 ISTECS는 Ag금속을 가공 열처리하여 {100}〈001〉결정 방향의 기판을 만들어 PLD방법으로 CeO₂완충층과 YBCO를 증착하고 있으며, Toshiba는 AgCu합금과 AgNi합금을 이용하여 기판제조 연구를 하고 있다.

4. 맺음말

지금까지 제2세대 고온초전도 선재의 금속 모재기판의 기술적 특징과 국내외 개발동향을 알아보았다. 미국과 독일의 금속기판기술은 금속기판의 집합조직을 fwhm7°이하로 제어할 수 있는 상당한 기술 수준에 도달해 있고, Ametek과 같이 장척의 금속기판을 제조할 수 있는 산업 인프라설비가 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 국내의 금속기판의 기술수준은 외국에 비해 아직 조족지혈에 불과한 상태라고 생각되며, 재현성 있고 우수한 2축 결정 배향성을 가진 금속기판을 제조하기 위해서는 합금조성, 가공조건, 박판화, 표면상태, 열처리 조건 등의 제조공정 확립 연구가 체계적으로 이루어질 필요가 있다. 향후 응용기기에 적용을 위해서는 수 백 미터 이상의 초전도선재가 필요하게 되고, 적어도 100m급 이상의 장척 금속기판 제조는 중·대형 빌렛 혹은 여러가지 형태의 후판선재의 Scale up된 모재제조 공정 확립이 요구된다고 볼 수 있다. 따라서, 제조된 빌렛의 선선, 압연 등 중간단계 가공 기술도입과 최종의 박판압연가공 및 연속 열처리 기술 등의 제조조건 확립이 동시에 병행되어 이들의 효율적인 품질관리 기술이 뒤따르면 멀지 않아 국내에서도 장척의 금속기판 제조기술의 확보가 이루어질 것으로 생각한다

참고문헌

[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 pp463~478, 1999.

[2] A. Goyal, et al. "Epitaxial Superconductors on Rolling-Assisted Biaxially-Textured Substrates(RABiTS): A Route Towards High Critical Current Density Wire," Applied Superconductivity, vol. 4, pp403~427, 1996.
 [3] D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, Phys. Rev. B41, 4038, 1996.
 [4] J. Knauf et. al. "YBaCuO-deposition on metal tape substrates ASC2000," Virginia Beach, USA, 17.~22. Spet. 2000
 [5] Bernd de Boer et.al. "Biaxially Textured Ni alloy Tapes as Substrates for Buffer and YBaCuO Film Growth," IEEE Transaction on Applied Superconductivity Sept., vol.11, pp1~4, 2000
 [6] T. A. Gladstone, et. al., "Grain Boundary Misorientation/Thermal grooving in cube-textured Ni and Ni-Cr tape," IEEE Transaction on Applied Superconductivity Sept., vol.11, pp2923~2926, 2001.
 [7] K. Marken, B. Czabaj, S. Hong, "Textured Nickel and Alloys for RABiTSTM Processed Coated Conductors," DOE Wire Workshop January 21~22, 2003.

저자이력



박평렬 (朴平烈)
 1961년 11월 1일생, 1988년 부경대학교 금속공학과 졸업, 1988~1991년 부산대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학석사) 1996년 일본 동북대학 대학원 재료물성 전공(공학박사) 1988~1992년 부산대학금속공학과 근무, 1996~현재 고려제강 중앙기술연구소 책임연구원