

The Influence of W Addition on Cube Textured Ni Substrates for YBCO Coated Conductor

Kyu Tae Kim^a, Jun Hyung Lim^a, Jung Ho Kim^a, Seok Hern Jang^a, Ho-Jin Kim^a, Jinho Joo^{*,a},
Chan-Joong Kim^b, Kyu Jung Song^c and Hyung Sub Shin^d

^a The School of Metallurgical and Materials Eng., Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

^b Nuclear Material Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

^c Applied Superconductivity Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea

^d The School of Mechanical Eng., Andong National University, Andong, Korea

Received 16 August 2004

양축 정렬된 Ni 기판의 특성에 미치는 W 첨가의 효과

김규태^a, 임준형^a, 김정호^a, 장석현^a, 김호진^a, 주진호^{*,a},
김찬중^b, 송규정^c, 신형섭^d

Abstract

We fabricated cube-textured Ni and Ni-W alloy substrates for coated conductors and characterized the effects of W addition on microstructure, mechanical strength, and magnetic properties of the substrate. Pure Ni and Ni-(2, 3, 5at.%)W alloys were prepared by plasma arc melting, heavily cold rolled and then annealed at various temperatures of 600-1300°C. The texture was evaluated by pole-figure and orientation distribution function (ODF) analysis. Mechanical properties were investigated by micro Vickers hardness and tension test. Ferromagnetism of the substrate was measured by physical property measurement system (PPMS).

It was observed that Ni-W substrates had sharp cube texture, and the full-width at half-maximums (FWHMs) of in-plane texture was 4.42°-5.57°, which is better than that of pure Ni substrate. In addition cube texture of Ni-W substrates was retained at higher temperature up to 1300°C. Microstructural observation showed that the Ni-W substrates had fine grain size and higher mechanical properties than the pure Ni substrate. These improvements are probably due to strengthening mechanisms such as solid solution hardening and/or grain size strengthening. PPMS analysis showed that addition of W effectively reduced saturation magnetization in applied magnetic field and Curie temperature.

Keywords : Cube-texture, ferromagnetism, mechanical properties, pole-figure

I. 서론

YBCO 박막선재는 높은 임계전류밀도와 우

수한 자장특성으로 인하여 전기적 자기적 응용 가능성이 매우 높은 재료로 인식되고 있다. 그러나, 응용 가능한 우수한 박막선재를 얻기 위해서는 양축 정렬된 집합조직을 가지는 장선의 기판이 필요하다. 여러 가지 기판의 제조 방법

*Corresponding author. Fax : +82 31 290 7371

e-mail : jinho@skku.ac.kr

들 중 RABiTS (Rolling Assisted Biaxially textured Substrate)법은 우수한 집합조직뿐 아니라 진공 증착장비가 없어도 되기 때문에 제조비용이 저렴하여 많은 연구가 이루어지고 있다 [1]. 많은 기관 재료들 중에서 Ni은 대표적인 fcc 계열 금속으로 가공성이 좋고 우수한 재결정 집합조직을 가지므로 많이 이용되고 있다. 그러나, 재결정 된 Ni 기판은 강도가 낮고, 어닐링 중에 grain grooving이 심하며, 627 K 이하에서 강자성을 나타내는 단점이 있다.

이러한 단점들을 보완하기 위해 W, Cr, Mo, Fe 등을 이용하여 Ni을 합금화 하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다 [1-3]. 대부분의 합금 원소는 기계적 특성은 증가시키는 반면에 집합조직에는 나쁜 영향을 미치는 결과를 가져오지만, 이들 합금원소 중 W은 일정량 내에서는 집합조직을 유지하면서, 기계적특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다 [3]. 그러나, W의 첨가가 Ni 기판의 미세조직, 집합조직의 열처리온도에 따른 안정성, 기계적, 자기적 특성에 미치는 영향이 체계적으로 연구되지 못하고 있다. 본 연구에서는 RABiTS법으로 순수한 Ni과 Ni-(2, 3, 5at.%)W 기판을 제조하고, 열처리 온도에 따른 집합조직을 분석하였다. 또한, W 함량에 따른 기계적, 자기적 특성과 미세조직과의 연관성을 평가하였다.

II. 실험방법

순수한 Ni 및 Ni-W 합금 ingot는 99.99% 순도의 Ni과 W chip을 PAM (Plasma Arc Melting) 법으로 주조하여 제작하였으며, 이 때 ingot의 지름과 길이는 각각 8 mm와 120 mm였다. 제작한 ingot는 최종두께 100 μm로 압연하고, 600℃~1300℃ 범위와 Ar-4%H₂ 분위기에서 30분간 재결정열처리 하였다.

기판의 집합조직은 X-선 회절 (BRUKER-AXS, D8 discover)로 측정하였으며, 극점도와 방위분포함수 (Orientation Distribution Functions)로 분석하였다. 경도와 강도는 각각 Vickers 경도기 (MVK-H2)와 만능인장시험기 (Instron, 8516)로 측정하였으며, 미세조직은 광학현미경으로 관찰하였다. 자기적 특성은 77 K에서 PPMS

(Physical Property Measurement System)로 측정하였으며, 온도에 따른 자화값의 변화는 1000 Oe의 자장 하에서 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

순수한 Ni과 Ni-(2, 3, 5at.%)W 기판을 600℃부터 1300℃까지의 범위에서 열처리 하였으며, 열처리 한 기판의 pole-figure를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)-(c)는 각각 800℃, 1000℃, 1200℃에서 열처리한 순수한 Ni 기판의 (111) pole-figure이다. 순수한 Ni 기판은 800℃에서 강한 cube 집합조직 ($\{001\}\langle 100\rangle$)을 나타내었으며, in-plane 집합조직의 반가폭 (FWHM)은 9.5°로 측정되었다. 순수한 Ni의 경우 700℃~900℃ 범위에서 강한 cube 집합조직을 나타내었으나, 1000℃에서 다른 집합조직들이 형성되기 시작하여, 1200℃까지 온도가 증가함에 따라 다른 집합조직들의 형성이 증가되었다.

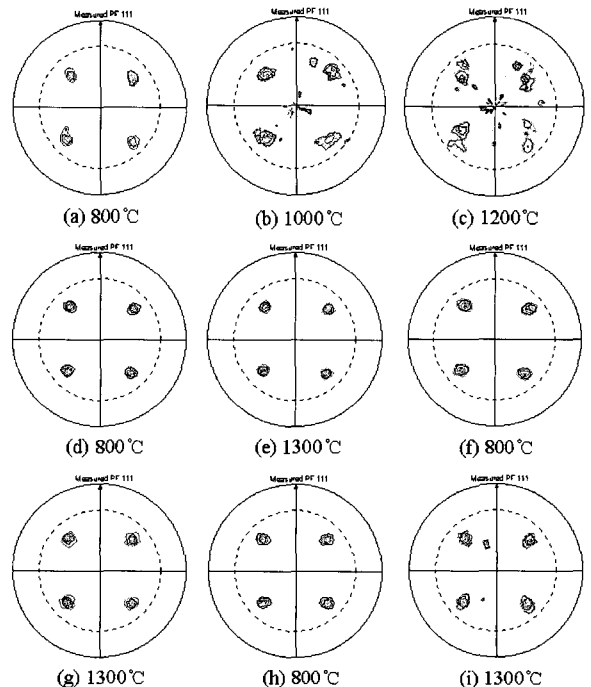


Fig. 1. (111) pole-figures of annealed substrates of (a)-(c) pure Ni, (d) and (e) Ni-2at.%W, (f) and (g) Ni-3at.%W, and (h) and (i) Ni-5at.%W.

Ni-(2, 3, 5at.%)W 합금 기판은, 순수한 Ni에서와 같이 800°C에서 강한 cube 집합조직을 나타내었고, in-plane texture의 반가폭은 각각 5.57°, 5.23°, 4.42°로 측정되었다. 또한, 순수한 Ni 기판과는 달리, Ni-2at.%W (Fig. 1(e))와 Ni-3at.%W (Fig. 1(g)) 기판의 경우 cube 집합조직이 1300°C까지, Ni-5at.%W의 경우는 1200°C까지 유지되었으며, 1300°C에서 열처리 한 기판의 in-plane texture의 반가폭은 각각 4.73°, 4.31°, 4.78°로 더 우수하였다. 이는 Ni-W 합금 기판의 경우 더 넓고, 높은 온도까지 cube 집합조직이 안정하게 유지됨을 나타낸다. 그러나, 1300°C에서 열처리한 Ni-5at.%W의 경우 1000°C 이상의 순수한 Ni에서와 같이 cube 집합조직 이외의 다른 집합조직들이 관찰되었다.

Cube 집합조직 이외의 다른 집합조직 성분들을 자세하게 분석하기 위해 방위분포함수를 사용하였다. 방위분포밀도함수는 Euler 각 ϕ_1 , ϕ_2 로 정의되는 3차원 방위공간에서 $\phi_2=0^\circ$ (Fig. 2(a), (c), (e))와 $\phi_2=65^\circ$ (Fig. 2(b), (d), (f)) 인 부분을 선택하여 나타내었다. 1000°C에서 열처리 한 순수한 Ni 기판에서 계산된 cube 이외의 집합조직 성분들은 $\{221\}\langle 221\rangle$, $\{001\}\langle 310\rangle$, $\{001\}\langle 110\rangle$, $\{011\}\langle 322\rangle$ 이었으며, Ni-5at.%W 1300°C는 $\{221\}\langle 221\rangle$, $\{001\}\langle 210\rangle$, $\{001\}\langle 110\rangle$, $\{110\}\langle 001\rangle$, $\{011\}\langle 122\rangle$ 로 계산되었다. 특히 $\{221\}\langle 221\rangle$ 은 twin 집합조직으로 알려져 있음

며, 각각 다른 온도범위에서 twin이 발생하였음을 나타낸다[4].

이상의 집합조직 분석으로부터 Ni 기판의 경우 W의 첨가가 cube 집합조직의 형성을 증가시키고, 더 높은 온도범위에서 cube 집합조직의 안정성을 향상시키는 것으로 생각된다.

Fig. 3(a)에 열처리 온도에 따른 경도 값의 변화를 나타내었다. W 함량의 증가에 따라 경도 값이 증가됨을 알 수 있으며, 압연 후 순수한 Ni, Ni-(2, 3, 5at.%)W의 경도 값은 각각 220.5, 289.8, 308.9, 368.7로 측정되었다. 순수한 Ni 과 Ni-2at.%W의 경우 열처리 후 경도 값은 600°C에서 1200°C로 온도가 증가함에 따라 완만하게 감소하는데, 이는 600°C 이하의 온도에서 이미

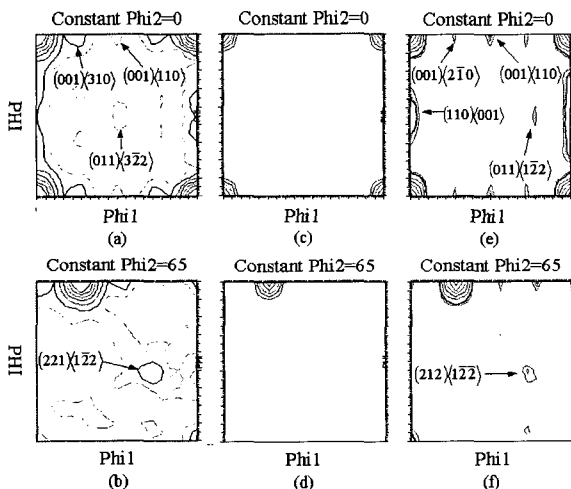
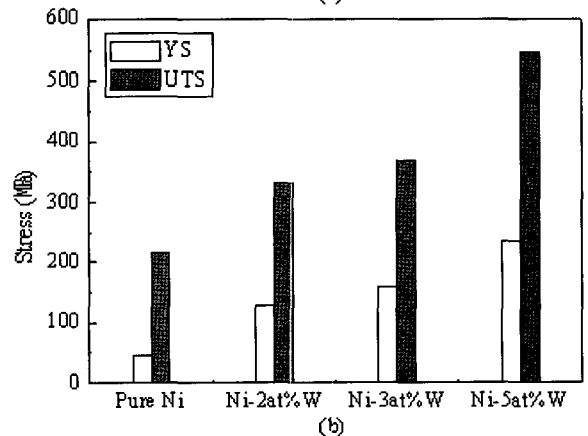
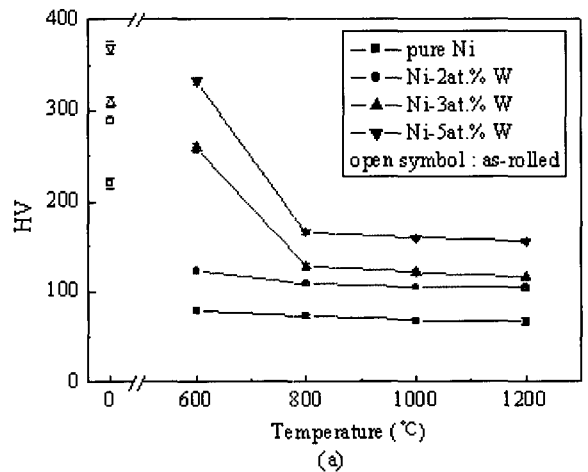


Fig. 2. Cross sections of ODFs of (a) and (b) pure Ni, (c) and (d) Ni-3at.%W, and (e) and (f) Ni-5at.%W substrate.

Fig. 3. (a) Dependence of hardness on annealing temperature and (b) mechanical strength for pure Ni and Ni-W substrates.

재결정이 완료되었음을 나타낸다. 이와는 반대로 Ni-(3, 5at.%)W 기판의 경우는 800°C까지 급격히 감소하다가 그 이상의 온도에서는 완만하게 감소하였다. 이는 600°C와 800°C 사이에서 재결정이 형성됨을 나타내며, W의 함량에 따라 재결정 온도가 변하는 것으로 사료된다. 일반적으로 합금의 경우 고용된 원자들이 입계의 이동을 억제 시키기 때문에 (“solute drag effect”) [2] 재결정 온도가 증가하는 것으로 알려져 있다 [5]. 또한, 위에서 나타난 집합조직의 열적 안정성의 차이는 이러한 재결정 온도와 속도의 차이에 의한 것으로 생각된다.

800°C에서 열처리 한 기판의 인장시험 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 순수한 Ni의 항복강도와 최대인장강도는 각각 46.3 MPa, 214.3 MPa로 측정되었다. Ni-(2, 3, 5at.%)W 합금 기판의 경우는 W 함량의 증가에 따라 크게 증가하여 항복강도는 127.7 MPa, 158.2 MPa, 235.8 MPa, 최대인장강도는 331.5 MPa, 368.5 MPa, 547.0 MPa로 각각 측정되었으며 보고된 값과 유사한 결과를 나타내었다 [6]. 이러한 기계적 강도와 경도값의 향상은 합금 성분의 첨가에 의한 고용강화와 입자미세화 강화에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 4에 1000°C에서 열처리 한 순수한 Ni과 Ni-5at.%W 기판의 미세조직을 나타내었다. 대부분 결정립이 등축정(equiaxed)인 재결정 조직

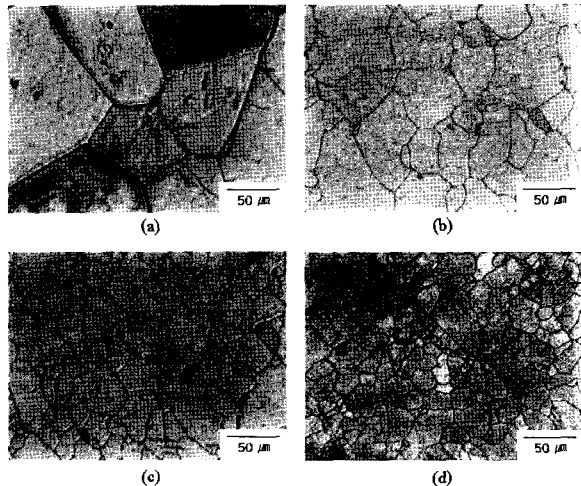


Fig. 4. Optical micrographs of (a) pure Ni, (b) Ni-2at.%W, (c) Ni-3at.%W, and (d) Ni-5at.%W substrate annealed at 1000°C.

을 보이며, 순수한 Ni과 Ni-W 기판 모두에서 부분적인 twin이 관찰되었다. 결정립의 크기는 W 함량의 증가에 따라 감소하였으며, 평균 결정립 크기는 순수한 Ni과 Ni-(2, 3, 5at.%)W 기판이 각각 95.0 μm, 32.2 μm, 25.9 μm, 20.2 μm로 측정되었다. 결정립 크기의 감소는 앞서 언급한 바와 같이 어닐링 하는 동안 용질원자가 결정립의 성장을 억제 시키기 때문으로 사료된다.

W의 첨가가 Ni의 강자성과 Curie 온도 (T_c)에 미치는 영향을 평가하였다. Fig. 5(a)는 77 K에서 측정된 인가자장 (applied field)에 따른 비자화 (specific magnetization)의 변화와 1000 Oe의 인가자장 하에서 온도에 따른 자화 값의 변화를 보여준다. 포화자화 값은 W 함량의 증가에 따라 거의 직선적으로 감소하였으며, 순수

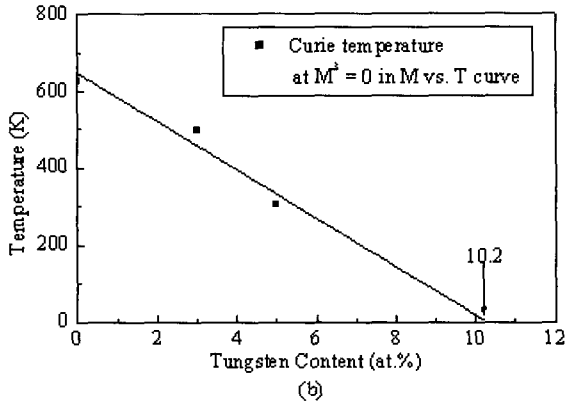
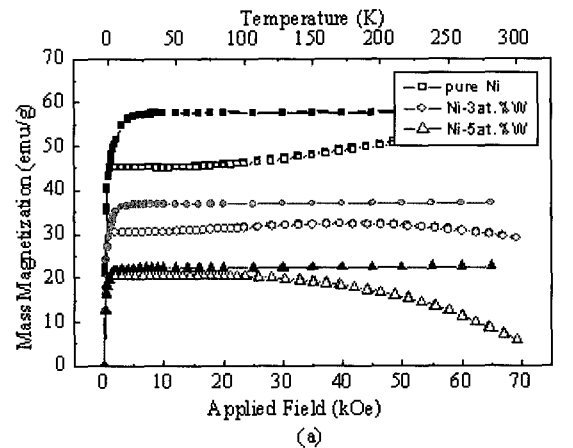


Fig. 5. (a) Dependence of magnetization on applied magnetic field (closed symbols) at 77 K and on temperature (open symbols) and (b) variation of Curie temperature with W content in Ni.

한 Ni과 Ni-(3, 5at.%)W 기판에서 각각 57.7, 36.9, 22.5 emu/g으로 측정되었다. Curie 온도와 자화 값 사이에는 $M \propto (T_c - T)^\beta$ 의 관계가 있으며 이 때 β 는 약 1/3 정도의 값을 가지므로 [7], 온도에 따른 자화 값의 변화에서 $M^3=0$ 인 온도를 Curie 온도로 환산할 수 있다. W 함량에 따른 Curie 온도는 거의 선형적으로 감소하여 순수한 Ni과 Ni-(3, 5at.%)W 기판에서 각각 627 K, 496 K, 305 K로 계산되었으며 이를 Fig. 5(b)에 나타내었다. Fig. 5(b)의 값들을 선형보간 (linear fitting)한 결과 Curie 온도가 0 K이 되는 최소한의 W 함량은 10.2at.%로 계산되었다. 이 결과는 Ijaduola와 Sarma의 최근 연구결과와도 매우 유사한 값이다 [8,9]. 따라서 이 실험의 결과에 의하면 교류 응용에서 강자성에 의한 에너지 손실을 제거하기 위해서는 최소 10.2at.% 이상의 W이 첨가 되어야 할 것으로 판단된다.

IV. 결론

강한 cube 집합조직을 가지는 YBCO 박막선 채용 순수한 Ni과 Ni-W 합금 기판을 제조하고, W 첨가(1-5at.%W)가 집합조직, 미세조직, 기계적, 자기적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. Pole figure 분석에서 순수한 Ni 기판은 700°C-900°C의 좁은 온도범위에서 cube 집합조직이 형성되고, 이 때 in-plane의 반각폭은 9.5°로 측정되었으며, 1000°C 이상에서는 다른 집합조직이 형성되는 것으로 나타났다. 이와는 반대로, Ni-W 합금 기판은 800°C에서 반각폭이 4.42°-5.57°로 측정되었고, 더 넓은 온도범위에서도 cube 집합조직을 가지는 것으로 나타났으며, 800°C~1300°C까지 크게 변하지 않았다. 이는 W 첨가에 따라 cube 집합조직이 안정한 온도 범위가 증가되었음을 나타낸다.

Ni-W 합금 기판은 더 작은 결정립크기, 더 큰 기계적 강도와 경도, 더 낮은 포화자화 값을 가지는 것으로 나타났다. 기계적 특성의 향상은 합금성분 첨가에 의한 고용강화와 입자미세화 강화와 같은 강화 메커니즘에 의한 것으로 판단된다. 또한, 자기적 특성 분석결과, 교류 응용의 경우 W의 첨가가 효과적으로 에너지 손실을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

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

References

- [1] A. Goyal, S. X. Ren, E. D. Specht, D. M. Kroeger, R. Feenstra, D. Norton, M. Paranthaman, D. F. Lee, and D. K. Christen, "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] B. De Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandez G.-R., J. Richter, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit, and P. Berberich, "Cube textured nickel alloy tapes as substrates for YBa₂Cu₃O_{7-δ}-coated conductors", *Acta materialia*, 49, 1421-1428 (2001).
- [3] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitx, B. De Boer, B. Holzapfel, L. Schultz, and U. Miller, "Nickel-refractory metal substrate tapes with high cube texture stability", *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 152-159 (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, "Cube-textured Ni substrates for high-temperature superconductors", *Supercond. Sci. Technol.*, 11, 945-949 (1998).
- [5] Robert E. Reed-Hill and Reza Abbaschian, "Physical metallurgy principles", 3rd ed. PWS Publishing Co., 250 (1994).
- [6] A. Tuissi, E. Villa, M. Zamboni, J. E. Evetts, and R. I. Tomov, "Biaxially textured NiCrX (X = W and V) tapes as substrates for HTS coated conductor applications", *Physica C*, 372-376, 759-762 (2002).
- [7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid state Physics", Rinehart and Winston, 699 (1976).
- [8] A. O. Ijaduola, J. R. Thompson, A. Goyal, C. L. H. Thieme, and K. Marken, "Magnetism and ferromagnetic loss in Ni-W textured substrates for coated conductors", *Physica C*, 403, 163-171 (2004).
- [9] V. Subramanya Sarma, J. Eickemeyer, L. Schultz, B. Holzapfel, "Recrystallization texture and magnetization behaviour of some FCC Ni-W alloys", *Scripta materialia*, 50, 953-957 (2004).