

Variation of Lattice Constant in Ni-W and Ni-W-Cu Alloys for YBCO Coated Conductor

Min-Woo Kim^{*,a,b}, Kyu-Dong Jung^c, Byung-Hyuk Jun^a, Hyoung-Seop Kim^b,
Chan-Joong Kim^a

^a Department of Nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research and Institute, Daejeon, Korea

^b Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

^c KISWIRE. Ltd., Pohang, Korea

Received 18 August 2005

YBCO 초전도 박막 선재용 Ni-W 및 Ni-W-Cu 합금의 격자상수 변화

김민우^{*,a,b}, 정규동^c, 전병혁^a, 김형섭^b, 김찬중^a

Abstract

We fabricated Ni-based alloy substrates for YBCO coated conductor using powder metallurgy. Tungsten and copper were selected as alloy elements due to their mutual solubility to the base element of nickel. The alloying elements were mixed with nickel using ball milling and dried in air. The powder mixtures were packed in a rubber mold, cold isostatic pressed 200 MPa and made into rods. The compacted rods were sintered at 1150 °C for 6 hours for densification.

It was confirmed by neutron diffraction experiment that W and Cu atoms made complete solid solution with Ni. Lattice constant of nickel alloy increased by 0.004 Å for 1at.% W in Ni-W alloy, 0.0006 Å for 1at. % Cu in Ni-W-Cu alloy.

Keywords : powder metallurgy, CIP, neutron diffraction, lattice constant

I. 서론

Coated conductor (CC)라 불리는 초전도 박막 선재는 금속 기판 위에 완충층 및 YBCO 초전도 박막 층을 증착시킨 구조로 되어 있다. 이

중에서 초전도 박막 선재의 모재가 되는 금속 기판은 단순히 유연성 있는 기판의 역할을 하는데 머무르지 않고 그 위에 epitaxial하게 증착되는 산화물 박막들의 2축 배향성을 갖게하여 초전도 박막 층의 집합도 및 임계전류밀도 등과 같은 coated conductor의 전반적인 특성을 결정하는 중요한 역할을 한다.

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275
e-mail : jaljazz@hanmail.net

RABiTS (rolling assisted biaxially textured substrate)

법 [1~4]에 이용되는 금속 기판 재료로는 2축 정렬 집합조직이 뚜렷하게 발달되는 면심입방정 구조(FCC; face centered cubic)를 갖는 금속 (Cu [5], Ni, Ag [6] 등) 모재가 사용되고 있으며, 그 중에서도 집합조직의 형성이 용이하고 내산화성이 우수하며 YBCO 박막 층과의 격자상수 차이가 적은 니켈 및 니켈을 모재로 한 합금을 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다.

순수 니켈은 YBCO 층과의 격자 불일치가 적다. 따라서 니켈 기판 위에 완충층이나 YBCO 층을 epitaxial하게 증착시킨다면 우수한 특성의 초전도 선재를 얻을 수 있을 것이다. 또한, 니켈을 모재로 한 합금 기판을 제조할 경우에도 합금 기판과 YBCO 층의 격자 불일치를 최소화 하는 것이 중요하다.

텅스텐은 니켈을 모재로 한 합금의 강도 및 열 안정성을 향상시키는 가장 중요한 합금 원소 중 하나이며, 이러한 텅스텐의 첨가에 따른 특성 향상 기구의 물리학적 기원을 이해하고자 많은 연구가 이루어지고 있다 [7~10]. 이에 본 연구에서는 순수 니켈이 갖는 열처리 후의 약한 기계적 특성을 보완하고 집합도를 향상시키기 위하여 순수 니켈에 텅스텐과 텅스텐/구리를 합금하여 YBCO 초전도 박막 선재용 합금 기판을 제조하였으며, 중성자 회절을 이용해 각 합금의 2θ 와 면간 거리(d)를 측정 후 Bragg의 회절 법칙을 이용하여 합금 원소의 첨가량 증가에 따른 격자상수의 변화를 측정하였다.

II. 실험방법

입방정 집합조직을 갖는 니켈 모재 합금 기판을 제조하기 위하여 분말법을 이용해 Ni-W 및 Ni-W-Cu 합금 성형체를 제조하였다. 합금 분말 제조를 위해 Ni (-100 mesh, 99.99%), W (0.6~1 micron, 99.9+%), Cu (10 micron, 99.9%)의 원료 분말들을 원자량 비로 환산하여 칭량한 후 혼합하였고, 고순도 에탄올과 혼합 분말, ZrO_2 불(직경 10 mm)을 1:1:2의 비율로 섞어 용기에 넣고 수평형 ball mill 장치를 이용해 12

시간 동안 milling하였다.

초기 성형체 제조를 위해 혼합된 합금 분말을 약 45g 정량한 다음 내경이 10 mm인 고무 몰드에 충전 한 후 200 MPa의 정수압을 가하여 원형의 rod로 제조하였다. 냉간 정수압에 의해 제조된 성형체의 밀도는 이론 값의 약 70% 정도였으며, 길이 128 mm, 직경 8.4 mm 정도의 평균 크기를 가졌다. 초기 성형체의 치밀화를 위해 1150°C, 96%Ar-4% H_2 분위기에서 6 시간 동안 소결을 실시하였으며, 소결 시 승온 및 냉각 속도는 300°C/hr로 하였다. 소결 후 성형체는 평균 길이 113 mm, 직경 7.5 mm 정도의 크기로 감소하였다.

소결 처리된 합금 성형체의 합금 원소 함량 변화에 따른 격자상수의 변화를 조사하기 위하여 한국원자력연구소 하나로 원자로의 중성자(neutron)를 이용한 HRPD (high resolution neutron power diffractometer) 장비를 사용해 격자상수를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Ni-W 합금

Ni-W 합금에서 텅스텐의 함량 증가에 따른 격자상수의 변화를 알아보기 위해 neutron을 이용하여 각 합금 성형체의 2θ 및 면간 거리(d)를 측정하였다. Fig. 1은 Ni-W 합금의 중성자

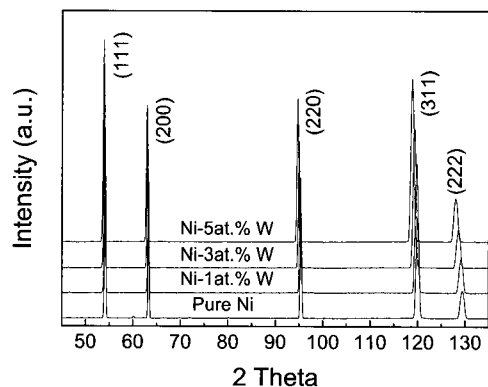


Fig. 1. Neutron diffraction pattern of Ni-W alloys.

회절 패턴으로서 전형적인 FCC 구조를 갖는 금속의 40~140° 범위에서의 각 면들의 회절선을 보여주고 있다. 중성자 회절 결과, 텅스텐은 니켈과 solid solution을 이루었으며 단일 FCC 상을 나타내었다. 텅스텐의 함량이 증가할수록 각 면들의 회절선이 왼쪽으로 조금씩 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 니켈 원자(1.25 Å)에 비해 상대적으로 큰 원자 반경을 갖는 텅스텐 원자(1.37 Å)가 니켈 원자의 자리에 치환됨으로써 격자구조에 비틀림(팽창)이 발생하기 때문이다. 격자구조의 팽창으로 인해 원자 반경이 큰 텅스텐 원자의 첨가량이 늘어날수록 격자 내에서 면 사이의 거리는 늘어나게 되고, 면간 거리가 늘어남에 따라 각 면의 회절선은 순수 니켈이 갖는 본래의 값에서 조금씩 낮은 값으로 이동하게 된다. 이렇게 회절선의 값이 작아지는 현상은 니켈에 고용되는 텅스텐의 고용한도까지 진행될 것으로 생각되며, 고용한도를 넘어서면 더 이상 2θ의 변화는 나타나지 않을 것으로 사료된다. 니켈에 대한 텅스텐의 고용한도는 12% 정도이므로 본 연구에서 사용된 합금 범위에 대해서 모든 합금이 충분한 고용을 이루고 있음을 예상할 수 있다.

Fig. 2는 순수 니켈 및 Ni-W 합금의 텅스텐

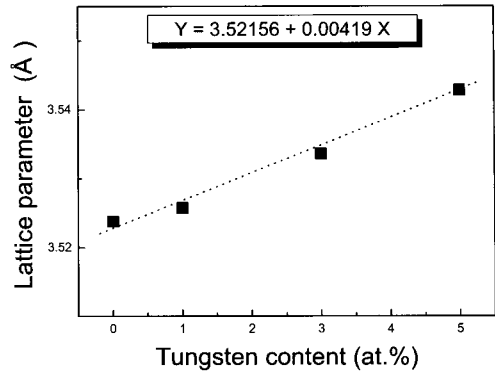


Fig. 3. Variation of lattice constant in Ni-W alloys.

Table 1. Lattice constant of Ni-W alloys.

Component	Lattice parameter (Å)
Pure Ni	3.524
Ni-1at.% W	3.526
Ni-3at.% W	3.534
Ni-5at.% W	3.543

함량 증가에 따른 (200)의 회절선과 면간 거리, 2θ의 변화를 보여주고 있다. 텅스텐의 함량 증가에 따라 회절선의 2θ 값은 작아짐을 알 수 있으며(Fig. 2(a)), 이러한 현상은 모든 회절면에서 동일하게 관찰되었다. Bragg 법칙에 따르면 $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ 이므로 각 회절선에 대한 합금 원소 첨가시의 2θ의 이동은 d 값 즉, 격자상수 a의 변화를 의미한다. 2θ 값의 변화(Fig. 2(b))로부터 계산된 2d 값의 변화를 Fig. 2(c)에 나타내었다. 이 2d 값의 변화로부터 격자상수 a를 구할 수 있으며, 이렇게 계산된 순수 니켈과 Ni-W 합금의 격자상수 a의 변화를 Fig. 3과 Table 1에 나타내었다.

측정된 순수 니켈의 격자상수는 3.524 Å이었으며, 이는 JCPDS 값과 일치하였다. 텅스텐의 함량이 증가할수록 격자상수는 일정하게 증가하였으며, 텅스텐의 함량이 1at.%씩 증가할 때마다 Ni-W 합금의 격자상수는 4.0×10^{-3} Å씩 비례적으로 증가하였다. 이는 원자 반경이 니켈보다 큰 텅스텐 원자가 니켈 기지에 잘 고용되었음을 나타내며, 본 실험에서 적용한 소결 온

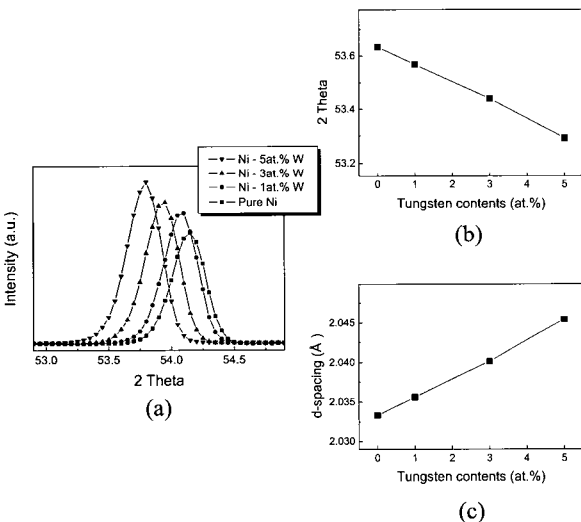


Fig. 2. Variation of (a) diffraction line, (b) 2 theta, (c) d-spacing for (200) of Ni-W alloys with W content.

도가 Ni-W 고용체를 만들기 위해 적합하였음을 의미한다.

2. Ni-W-Cu 합금

Ni-W-Cu 합금에 대해서도 Ni-W 합금과 동일한 조건으로 중성자를 이용하여 격자상수를 측정하였다. Fig. 4는 Ni-W-Cu 합금 소결체의 중성자 회절 패턴이다. Ni-W-Cu 합금에서도 Ni-W 합금과 마찬가지로 전형적인 FCC 구조의 회절 패턴을 보였으며, 텅스텐과 구리 원자는 니켈과 solid solution을 이루었다. 또한 Ni-W-Cu 합금의 (200)의 회절각 및 면간 거리, 2θ 의 변화는 Ni-W 합금의 Fig. 2와 유사한 결과를 나타내었다. 구리의 원자 반경은 1.28Å 으로서 니켈의 1.25Å과 큰 차이를 보이지 않는다. 따라서 Ni-W-Cu 합금의 경우, 텅스텐의 함량을 고정시키고 구리의 함량만을 변화시켰기 때문에 $(Ni_{97}W_3)_{99}Cu_1$ 합금에서는 3at.%가 함유된 텅스텐으로 인해 격자상수 값이 순수 니켈에 비해 다소 큰 폭으로 증가하지만, 1at.% 이상의 구리가 함유된 합금에서의 격자상수 증가 폭은 Ni-W 합금에 비해 작았다. 또한 $(Ni_{97}W_3)_{99}Cu_1$ 합금의 경우 Ni-3at.%와 유사한 격자상수 값을 나타냈으며, Ni-W-Cu 합금의 격자상수는 $(Ni_{97}W_3)_{99}Cu_1$ 합금에서부터 구리의 함량이 1at.%씩 증가할 때마다 6.0×10^{-4} Å씩 비례적으로 증가하였다(Fig. 5, Table. 2).

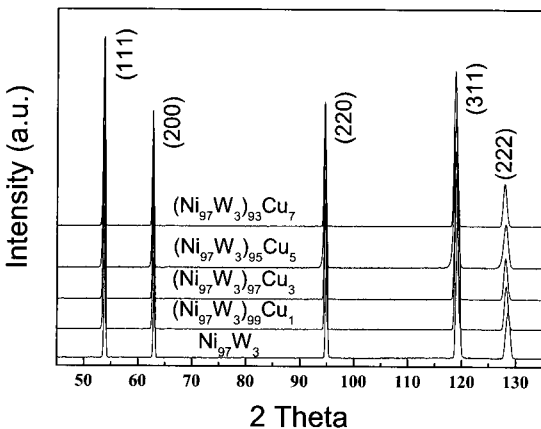


Fig. 4. Neutron diffraction pattern of Ni-W-Cu alloys.

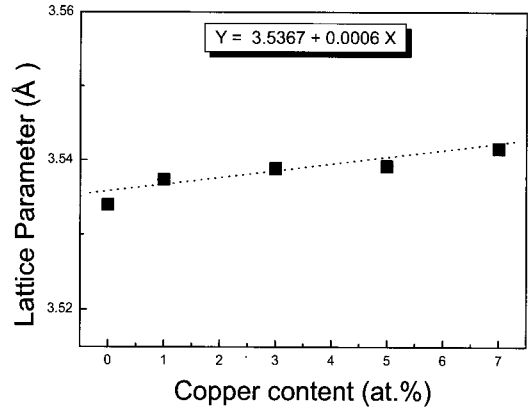


Fig. 5. Variation of lattice constant in Ni-W-Cu alloys.

Table. 2. Lattice constant of Ni-W-Cu alloys.

Component	Lattice parameter (Å)
$Ni_{97}W_3$	3.534
$(Ni_{97}W_3)_{99}Cu_1$	3.537
$(Ni_{97}W_3)_{97}Cu_3$	3.539
$(Ni_{97}W_3)_{95}Cu_5$	3.540
$(Ni_{97}W_3)_{93}Cu_7$	3.542

IV. 결론

본 연구에서는 YBCO 초전도 박막 선재용 합금 기판을 제조하기 위하여 분말법을 이용해 Ni-W 및 Ni-W-Cu 합금 성형체를 제조하였으며, 중성자 회절을 이용해 각 합금의 첨가 원소 함량 증가에 따른 격자상수의 변화를 측정하였다.

중성자 회절 결과, 텅스텐 및 구리 원자는 니켈과 solid solution을 이루었으며, 단일 FCC 상을 나타내었다. 또한, 합금 원소의 첨가에 따른 격자구조의 팽창으로 인해 합금 원소의 함량이 증가할수록 격자 내 면간 거리가 늘어나 각 면에서의 회절각은 순수 니켈이 갖는 원래의 값보다 작아졌다. 순수 Ni의 격자상수는 3.524Å이었으며, 첨가 원소의 함량이 증가할수록 격자상수는 Ni-W 합금의 경우 텅스텐의 함량이 1at.% 증가할 때마다 4.0×10^{-3} Å씩, Ni-W-Cu 합금의 경우 구리의 함량이 1at.% 증가할

때마다 $6.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 씩 비례적으로 증가하였다.

Ni-W 및 Ni-W-Cu 합금은 첨가 원소의 함량이 증가할수록 격자상수가 증가하였다. 이는 YBCO 층과의 격자 불일치를 감소시키는 효과를 가져온다. 따라서 Ni-W 및 Ni-W-Cu 합금으로 제조한 기판을 YBCO 초전도 박막 선재용 금속 기판으로 이용할 경우 완충층 및 YBCO 박막 층의 epitaxial 증착이 순수 니켈 기판에 비해 유리할 것으로 판단된다.

Acknowledgments

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

References

- [1] 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. Klabunde, E. Hatfield and V. K. Sikka, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1795 (1996).
- [2] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales and F. A. List, *Science* 274, 755 (1996).
- [3] A. Goyal, J. D. Budai, D. M. Kroeger, D. P. Norton, E. D. Specht and D. K. Christen, US patent No. 5,741,377 (1998).
- [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 nickel substrates for high-temperature superconductors", *Supercond. Sci. Technol.* 11, 945-949 (1998).
- [5] S. Piñol, D. Diaz, M. Segarra and F. Espiell, *Supercon. Sci. and Technol.* 14, 11-15 (2001).
- [6] J. D. Budai, R. T. Young and B. S. Chao, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1836 (1993).
- [7] N. N. Stepanova, V. A. Sazonova and D. P. Rodionov, "Influence of solidification conditions on γ' -phase thermal stability in $\langle 001 \rangle$ single crystals of Ni-based superalloys", *Scripta Mater.* 40, 581-585 (1999).
- [8] T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino, "Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization", *Nanostructured Mater.* 10, 375-388 (1998).
- [9] A. O. Aning, Z. Wang and T. H. Courtney, "Tungsten solution kinetics and amorphization of nickel in mechanically alloyed Ni-W alloys", *Acta Metall. et Mater.* 41, 165-174 (1993).
- [10] L. T. Kong, J. B. Liu, W. S. Lal and B. X. Liu, "Correlation of lattice constant versus tungsten concentration of the Ni-based solid solution examined by molecular dynamics simulation", *Journal of Alloys and Compounds* 337, 143-147 (2002).