

선형 초점 적외선 가열에 의해 이축 집합조직화된 Ni 기판의 제조

Fabrication of biaxially textured Ni substrate by line-focused infrared heating

정준기*, 김원정**, 정규동***, 배원태#, 김철진##

Jun-Ki Chung*, Won-Jeong Kim**, Kyu-Dong Jung***,
Won-Tae Bae#, Cheol Jin Kim##

Abstract: Desirable substrates for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ coated conductor are highly cube textured Ni or Ni-alloy tapes, which can be produced by cold rolling and recrystallization annealing. We have fabricated bi-axially textured pure Ni tapes for the application of coated conductors. The sintered Ni rod was cold-rolled into the thin tapes of $50\mu\text{m}$ thickness and the tapes were heat-treated for texture development with line-focused infrared heater.

The temperature was maintained at $800 \sim 1050^\circ\text{C}$. using 1kW double ended linear halogen lamp in 96%Ar-4%H₂ atmosphere. The biaxially textured Ni tapes were successfully formed by line-focused infrared heat treatment. The texture of the annealed Ni tapes was analysed using the GADDS (general area detector diffraction system). The full width at half maximum values of phi and omega scan for the Ni tapes were less than 10° and the grain size was $20\sim 50\mu\text{m}$.

Key Words: Biaxial texture, Cold rolling, RABiTS, Annealing, Coated conductor, Line focused infrared heating.

1. 서 론

1세대 선재인 BSCCO($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) PIT (Powder In Tube)와 2세대 선재인 YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$) CC(Coated Conductor)를 실용화 관점에서 보았을 때, YBCO CC는 보다 저렴한 가격으로 제조할 수 있으며, 강한 pinning 특성으로 인하여 자기 장에서의 임계전류밀도 감소가 적다. 이러한 장점으로 인해 YBCO CC를 케이블, 변압기, 한류기 등 전력 계통 기기에 응용하기 위하여 세계 여러 연구기관, 업체에서 다양한 공정·제조 방법을 개발하고 있으며, 그 기술과 특성이 빠르게 발전하고 있다.

YBCO 초전도체에서 전류의 흐름이 이방성을 가지므로 입자와 입자사이의 결정학적 방향의 차가 커지면

전류 밀도가 급격히 떨어지는 현상을 보인다[1]. 이러한 YBCO 초전도체를 CC 선재로 응용하기 위해서는 templates로 사용하는 금속 기판이 in-plane과 out-of-plane의 2개의 축 방향으로 집합 조직화된 구조를 가져야 한다. Template를 제조하는 공정 방법에 따라 크게 RABiTS(rolling assisted biaxially textured substrate)[2], IBAD(ionized beam assisted deposition)[3], ISD(inclined substrate deposition) [4]로 구분되며, 고온 초전도체 CC는 이와 같은 template 위에 금속이나 원하지 않는 2차상들의 확산방지를 위한 박막 완충층을 2축 방향의 집합 조직을 유지하면서 성장시키고 최종적으로 고온 초전도체층을 물리적 또는 화학적인 방법으로 증착하여 제조한다. 현재로서는 RABiTS과 IBAD template를 이용한 CC에서 많은 연구가 진행되고 있으며, 장선화를 위한 좋은 초전도 물성값들이 보고되고 있다[5-6]. RABiTS은 Ni, Ni 합금 등을 압연 가공 후, 열처리 공정을 통해 금속 테이프 자체를 이축 집합 조직을 갖게 하는 것이고, IBAD는 집합조직화가 되지 않은 다결정의 금속기판에 YSZ(yttrium-stabilized zirconia), GZO(gadolinium zirconate), MgO와 같은 산화물을 이용하여 이축 집합조직을 갖는 template을 제작하는 기술이다. 최근 IBAD는 in-plane의 FWHM (full width at half maximum)값이 4° 정도의 배향성이 우수한 결과가 보고되고 있지만[7], 이온빔과 같은 장비 설비에 투자가 많이 요구되어지는 반면에 RABiTS 공정은 비교적 적은 설비 투자로 template을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 미국의 Oak Ridge National Laboratory에서 개발된 RABiTS 법은 기판 재료(Ni, Ni 계열 금속합금)와 기판 위에 완충층을 에피택시 성장하고 YBCO 초전도체층을 박막으로 증착하는 공정 전반에 대하여 특허로 보호받고 있다[8]. 향후 초전도 선재가 상용화가 되었을 때의 특허 문제에 대비하여 경제성을 감안한 새로운 공정을 고안하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 Ni, Ni-W 박판을 이용하여 이축 배향된 template을 제조하는 공정에 있어, Ni 기판의 이축 집합 조직을 얻기 위해 국부적인 열처리 방법인 선형 초점 적외선 가열 공정으로 재결정화 열처리를 행하였다. 기존에 행해진 재결정화 열처리는 일반적으로 저항 발열체 전기로를 이용한 반면에 급격한 온도구배를 이용한 선형 초점 적외선 가열 방식으로 입자 성장을 최대한 억제하면서 in-plane과 out-of-plane의 이축 배향된 조직을 가진 Ni, Ni-W 기판을 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

* 정 회 원 : 창원대학교 산업기술연구원 연구교수

** 정 회 원 : 창원대학교 물리학과 조교수

*** 비 회 원 : 고려제강 중앙연구소 연구원

비 회 원 : 경상대학교 신소재공학부 교수

정 회 원 : 경상대학교 신소재공학부 교수

원고접수 : 2006년 2월 6일

심사완료 : 2006년 3월 21일

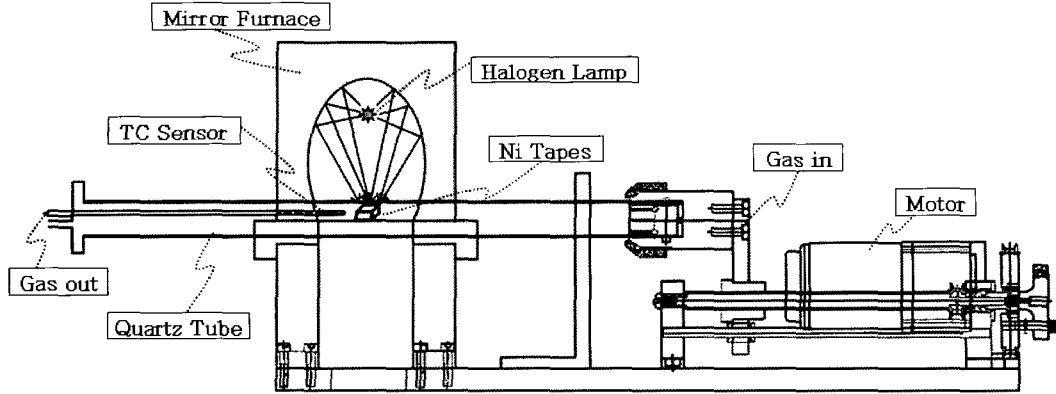


Fig. 1. Schematic diagram of the Ni-tapes annealed by line focused IR heating.

2.1 선형 초점 적외선 가열 장치

Ni 테이프의 집합 조직화를 위해 사용된 선형 초점 적외선 가열장치를 Fig. 1에서 보여주고 있다. 1개의 1kW 할로겐 램프를 장착되어 있으며, 할로겐 램프에서 방출되는 적외선은 타원체 반사경에 의해 초점을 형성한다. 초점 면적은 $5 \times 100\text{mm}^2$ 이며, 최대온도는 1050°C이다. 1050°C 온도에서 열처리를 행하였을 때, 초점 영역을 벗어나면 온도가 400-500°C 하강하여 급격한 온도 구배를 유발한다. 반사경은 반사율을 높이기 위해 금으로 코팅되어 있으며 수냉식으로 냉각된다. 열처리 되는 시편은 알루미늄 판 위에 놓고, 석영관 중앙에 위치한다. 국부적인 가열 효과를 얻기 위해 시편이 삽입된 석영관이 이동을 하게 되어 있으며 열처리 하는 동안 분위기 조절을 하면서 최대 240mm/hr, 최소 5mm/hr로 이동 속도로 제어할 수 있도록 설계되어 있다.

여기서 가장 핵심적인 부분인 타원체 반사경의 크기는 110×120×115mm(가로×세로×높이), 무게가 약 6kg으로 이동이 용이하므로 금속 테이프의 압연 공정 완료 후, reel to reel 사이에 반사경을 두어 in-situ 방식으로 열처리 하는 것이 가능하다.

2.2 재결정화를 위한 열처리

재결정화 열처리에 사용된 시편은 고려제강 중앙 기술 연구소에서 제작된 것으로, 분말법으로 Ni 성형체를 제조한 후, 냉간 압연한 Ni, Ni-5wt%W(Ni-5W) 테이프로서 기판의 폭과 두께는 각각 10mm, 50 μm 이었다.

공급받은 Ni 테이프들은 10×10mm² 크기로 자른 다음, 96%Ar-4%H₂ 분위기, 800-1050°C의 온도구간에서 이축 배향성을 위한 재결정화 열처리는 수행하였으며, 24~240 mm/hr(유지시간으로 환산시 15초~15초)의 다양한 이동속도로 열처리 하여 이축 배향된 집합조직을 얻고자 하였다.

재결정화 열처리된 Ni 기판의 집합조직 분석은 Bruker사의 GADDS(General Area Detector Diffraction System)를 갖춘 D8 DISCOVER XRD를 사용하여 θ -2 θ scan, ω -scan, ϕ -scan을 수행하여 분석하였다. 기판의 미세구조는 화학적 에칭을 하여 실체현미경으로 관찰하였고 표면이 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 평가하였다.

Fig. 2는 800-1050°C 온도 구간에서 240mm/hr의 이동 속도로 재결정화 열처리한 Ni 기판의 θ -2 θ XRD 분석 결과를 보여준다. 950°C 이상의 온도에서는 Ni (002)면으로 배향성을 지닌 결정구조를 나타내었으나 800°C와 900°C 온도에서는 c-축으로의 배향성을 갖지 못하고 Ni (111)면과 (220)면이 관찰되었다. 일반적으로 저항 발열체 전기로를 이용하였을 때, Ni의 재결정화 온도는 500°C이상에서 이루어진다고 알려져 있으며 [9], cube 집합 조직을 이루는 것은 압연 집합 조직과 밀접한 관계가 있다[10]. 국부적인 열처리 방법으로 800°C와 900°C 온도에서 c-축 배향성을 이루지 못한 것은 압연 집합 조직과 열처리 방법의 차이에서 기인한 것으로 여겨진다. 선형 초점 열처리 방식으로는 입자 성장을 억제할 수 있으나 가파른 온도구배로 인하여 재결정화를 위한 열적 구동력 조건은 1000°C 정도의 고온이거나 이보다 낮은 온도일 경우에는 더 많은 유지 시간이 필요한 것을 확인할 수 있었다. Ni-5W 기판도 Ni와 같은 조건으로 재결정화 열처리를 하였으나 집합조직을 형성하지 못하고 (111), (002), (220)면이 관찰되는 다결정상을 보였다. W이 함유된 합금 기판에서는 1050°C 온도보다 높은 열처리 온도가 요구되었으나 본 실험에 이용된 열처리 장치의 최대 온도가 1050°C이어서 원하는 이축 배향성 집합조직을 얻지 못하였다.

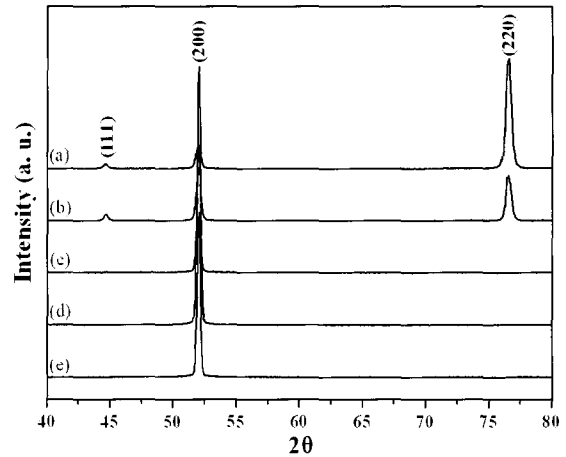


Fig. 2. XRD patterns of Ni tapes annealed at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 950°C, (d) 1000°C and (e) 1050°C by a line focused infrared heat treatment. Ni tapes were transferred at speed of 240 mm/h.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 240mm/hr의 이동속도로 1050°C 온도에서 재결정화 열처리한 Ni 기판의 집합도 분석을 보여주고 있다. Fig. 3 (a)와 (d)는 Ni (111)면의 ϕ -scan과 Ni (200)면의 ω -scan한 XRD 자료에 가우스 함수를 적용한 것을 보여주는 그림으로서, 각각의 FWHM 값은 8.92°, 6.02°였다. Fig. 3 (b), (e)에서, Ni (111)면의 4개의 피크가 대칭성을 이루고 있으며 또한 Ni (200)면의 극점도 분석을 통해 (200)면으로의 집합조직이 잘 발달되었음을 확인할 수 있었다.

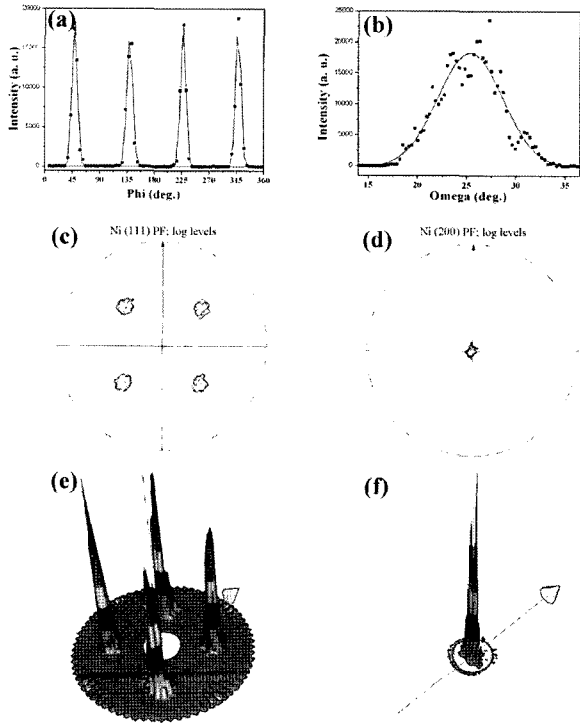


Fig. 3. X-ray pole-figure for Ni tape annealed at 1050°C and the speed of 240 mm/h: (a) in-plane texture (FWHM=8.92°), (b) out-of-plane texture (FWHM=6.02°), (c) (1 1 1) pole-figure, (d) (0 0 2) pole-figure, (e) (1 1 1) 3-dimensional pole-figure and (f) (0 0 2) 3-dimensional pole-figure.

Fig. 4는 Ni 기판을 1050°C 온도에서 24mm/hr, 60mm/hr, 120mm/hr, 240mm/hr의 다양한 이동속도에 따른 in-plane(표준편차=0.5)과 out-of-plane(표준편차=0.3)의 FWHM값을 나타낸 것이다. in-plane과 out-of-plane의 평균치는 각각 8.4°, 6.5°였으며, 최소 24mm/hr와 최대 240mm/h이동속도의 열처리 결과에서 집합 조직도의 큰 변화는 없었다. 이러한 결과는 기존의 저항체 전기로로 열처리하였을 때와 유사한 양상을 보여주었다. 현재 보고되는 in-plane과 out-of-plane의 FWHM 값이 각각 7°, 5°에 비하면 개선의 여지가 있지만, 1000°C의 온도에서 빠른 시간에 Ni 기판의 집합 조직이 발달됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 향후 산업화에 실질적으로 사용할 수 있는 장점으로 작용할 것이다.

재결정화 열처리된 Ni 표면의 미세구조를 관찰한 것을 Fig. 5 (a)에서 보여주고 있다. 그림에서 수직하게 보이는 자국은 압연 과정에서 발생한 것이고 큰 입자 내에 작은 입자들이 보여 화학적 에칭이 완전하게 되지 못한 것으로 여겨지며, 작은 입자의 경우에는 20-50 μ m의 크기를 가졌다. AFM 분석으로 표면의 평

균 거칠기(Rq)를 분석하였을 때 흠집이 없는 부분에서는 2nm, 평균값으로는 50nm였다(Fig.5 (b)).

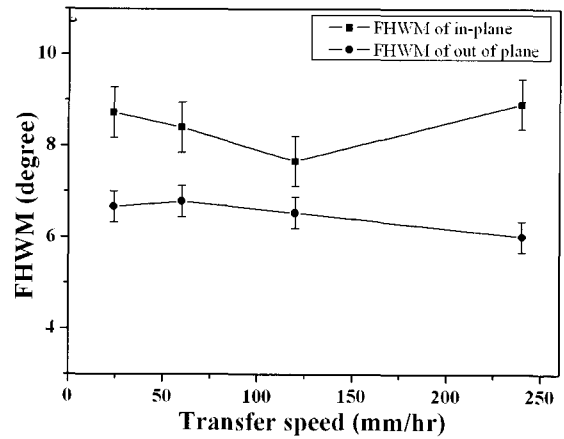


Fig. 4. FWHM values for in-plane and out-of-plane as a function of transfer speed of annealing Ni tapes.

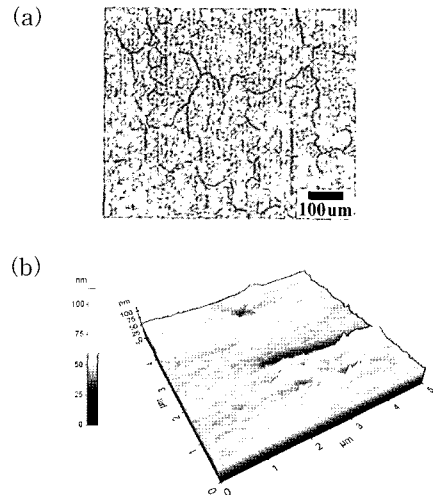


Fig. 5. (a) Optical micrographs and (b) AFM images (5×5 μ m) of Ni tapes annealed at 1050 °C by line focused infrared heating.

4. 결 론

2세대 선재인 coated conductors 의 template 제작을 위해 압연 가공을 거친 Ni 테이프의 재결정화 열처리를 국부적인 열처리 방법을 도입한 선형 초점 적외선 가열 장치로 하였다. Ni 기판의 경우에는 1000°C 온도 부근에서 2축 배향된 집합 조직도를 보여주었다. 그러나 Ni-W합금에서는 이보다 높은 열처리 온도가 필요로 하였으며 이러한 문제점을 극복하기 위해 향후 가열장치부와 할로겐 램프의 용량을 늘이기 위한 개선 작업을 진행할 예정이다.

Ni 기판을 1050°C 온도에서 24mm/hr~240mm/hr 이동속도로 열처리한 시편의 in-plane과 out-of-plane의 FWHM 평균값은 각각 8.4°, 6.5°였다. 240mm/hr의 이동속도에서도 집합 조직이 발달되었음을 확인할 수

있었다. 이러한 결과는 YBCO 초전도체의 입계가 이루는 각이 10° 이하이면 전류 흐름에서는 영향을 미치지 않음[1]을 고려할 때 응용성이 충분하다. 또한, 새로운 방식의 열처리 공정의 도입으로 향후 보다 빠른 속도의 재결정화 열처리 조건을 확립하여 산업화에 적용하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다. (KRF-2004-005- D00099)

참고 문헌

- [1] D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, "Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ bicrystals", *Phys. Rev. B*, Vol. 41, 4038, 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, "Epitaxial $YBa_2Cu_3O_7$ on biaxially Textured Nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density", *Science*, Vol. 274, 755, 1996.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, "Processing and transport characteristics of YBCO tape conductor formed by IBAD method", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 60, 769, 1992.
- [4] K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, and Y. Iwata, "Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition", *Applied Superconductivity*, Vol. 4, 487, 1996.
- [5] M. Parans Paranthaman, S. Sathyamurthy, M. S. Bhuiyan, A. Goyal, T. Kodenkandath, X. Li, W. Zhang, C. L. H. Thieme, U. Schoop, D. T. Verebelyi, and M. W. Rupich, "Improved YBCO Coated Conductors Using Alternate Buffer Architectures", *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, Vol. 15, 2632, 2005.
- [6] Seiki Miyata, Takemi Muroga, Hiroyuki Iwai, Akira Ibi, Tomonori Watanabe, Yutaka Yamada, Yuh Shiohara, Takeharu Kato, and Tsukasa Hirayama, "Long and High Rate Production of IBAD Templates for YBCO Coated Conductors", *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, Vol. 15, 2671, 2005.
- [7] Kazuomi Kakimoto, Yasunori Sutoh, Naoki Kaneko, Yasuhiro Iijima, Takashi Saitoh, "Research of long IBAD-PLD coated conductors with high quality", *Physica C*, Vol. 426, 860, 2005.
- [8] A. Goyal, J.D. Budai, D.M. Kroeger, D.P. Norton, E.D. Specht, D.K. Christen, US Patents 5, 739, 086; 5, 741, 377; 5, 846, 912, 5, 898, 020.
- [9] 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 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -coated conductors", *Acta mater.*, Vol. 49, 1421, 2001.
- [10] F.J. Humphreys, M. Hatherly, "Recrystallisation and Related Annealing Phenomena", Pergamon, Oxford, 1995.

저 자 소 개

정준기(鄭俊基)



1969년 11월 29일생, 1995년 국립 경상대학교 무기재료공학과 졸업, 1997년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사), 현재 창원대학교 산업 기술연구원 연구교수.

김원정(金源正)



1965년 12월 15일생, 1987년 고려대학교 물리학과 졸업, 1989년 동 대학원 물리학과 졸업(이학석사), 1998년 Washington University in St. Louis 물리학과 졸업(이학박사), 현재 창원대학교 물리학과 조교수.

정규동(鄭奎東)



1973년 3월 23일생, 1999년 부산대학교 기계공학부 졸업, 2001년 동 대학원 정밀기계공학과 졸업(공학석사), 현재 고려제강 중앙연구소 연구원.

배원태(裴源泰)



1954년 7월 24일생, 1980년 연세대학교 요업공학과 졸업, 1982년 동 대학원 요업공학과 졸업(공학석사), 1987년 동 대학원 요업공학과 졸업(공학박사), 현재 국립경상대학교 나노신소재공학 교수.

김철진(金哲珍)



1955년 5월 20일생. 1979년 서울대학교 요업공학과 졸업, 1981년 동 대학원 요업공학과 졸업(공학석사), 1991년 Case Western Reserve Univ. 졸업(공학박사), 현재 국립경상대학교 공과대학 나노신소재공학부 교수.