

차세대 선재 기관용 Ag 테이프의 제조공정에서 가공 열처리 및 열처리 분위기 변화가 집합조직에 미치는 영향

Effect of thermo-mechanical treatment and annealing atmosphere on fabrication of Ag tapes for YBCO coated conductor

이남진, 오상수, 박 찬, 송규정, 하동우, 권영길, 류강식*
(N.J. Lee, S.S. Oh, C. Park, K.J. Song, D. W. Ha, Y.K. Kwon, K.S. Ryu)

Abstract

Ag (silver) can be used for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) coated conductor tape as the substrate on which YBCO can be deposited directly because of the chemical compatibility of Ag with YBCO. We have fabricated rolled Ag tapes with various total reduction ratios and different thicknesses. As-rolled Ag tape was recrystallized at 750°C for 30min in air and vacuum of 10^{-3} torr. The orientation distribution functions (ODF) calculated from three x-ray pole figures of as-rolled and recrystallized tapes were analysed. As the total reduction ratio increased from 94 to 98%, the development of $\{110\}\langle uvw \rangle$ texture of as-rolled Ag improved. Under the present experimental condition, maximum $\{110\}\langle uvw \rangle$ ODF value of Ag tape was obtained for the sample with 94% total reduction ratio which was recrystallized at 750°C for 30min in vacuum of 10^{-3} torr.

Key Words : Ag substrate, Coated conductor, Pole figure, ODF.

1. 서 론

고온 초전도체의 마그네트 응용을 위해 액체질소 온도에서 10^6 A/cm^2 정도의 임계전류밀도를 가지는 고성능 고온 초전도 선재 개발이 요구되며, 경제적으로 장선재를 생산할 수 있는 공정연구가 진행되고 있다.

2세대 초전도 선재로 알려져있는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) Coated Conductor 선재는 2축 배향성을 가지는 금속 모재 혹은 다결정 금속모재위에 증착된 2축배향 산화물층을 이용한 heteroepitaxial coating 방법으로 만들어진다. Coated conductor는 금속 모재/여러층의 산화물 완충층/초전도층/보호층의 구조를 가지며, 초전도층에 요구되는 2축배향

을 어디서부터 어떻게 얻느냐에 따라 Rolling - Assisted - Biaxially - Textured - Substrate (RABiTS), Ionized Beam Assisted Deposition (IBAD), Inclined Substrate Deposition (ISD) 등의 여러 방법으로 제조된다[1]. RABiTS법과 IBAD법에 사용되는 Ni, Ni-alloy 기관 재료는 YBCO 초전도 산화물과 반응하여 초전도 특성을 저하시킨다. 그리고 CeO_2 , YSZ, MgO 등과 같은 산화물 완충층을 증착해야하기 때문에 선재제조 공정이 복잡해지고, 흘릴 수 있는 전류의 양을 초전도체를 포함한 선재 전체 단면적으로 나눈 선재의 J_c (engineering critical current density) 값을 낮추는 요인이 된다. 따라서 YBCO와의 반응성이 없어서 완충층을 필요로 하지 않고, 켄치시 안정화 역할도 할 수 있는 기관이 요구된다.

FCC 구조를 가지면서 낮은 적층결합에너지 ($\text{SFE} \approx 24\text{mJ/m}^2$)를 가지는 Ag는 YBCO와 반응하지 않으며, 상온에서도 전위의 이동이 관찰되며,

한국전기연구원 초전도응용연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1696
E-mail : cartoona@orgio.net
* 한국전기연구원 프린티어사업단

냉간 또는 온간가공과 열처리를 통해서 입방 결정 조직 {100}<001>, Goss 조직 {110}<001>, brass 조직 {110}<112>과 같은 집합조직이 나타난다.

Suo 등은 (100)과 (110)으로 배향된 기판은 온간 압연과 특별한 열처리에 의해 얻어지며, 가공 조건은 순도, 결정립 크기, 잔류응력, 그리고 압연 조건에 민감하다고 보고하였다 [2]. Doi 등은 냉간 압연과 재결정 열처리를 통해 {113}<211> 또는 (110)<211>을 얻을 수 있지만 이들 조직은 TI-1223 박막을 에피택시하게 성장시키지 못하며 (100)<001>조직이 TI-1223 초전도체에 최적이라고 보고하였다[3]. 본 연구의 저자들은 전체 압연 감소율을 98.3%로 고정하고 패스당 압연 감소율을 변화할 경우, 5% 보다 10% 또는 20%씩 압연된 시편이 brass 조직을 쉽게 형성하지만 750°C에서 30분 재결정 열처리 하면 주로 {013}<100>조직으로 전이한다고 보고하였다[4].

본 연구는 기초연구로서 차세대 초전도 선재용 기판 재료인 Ag 봉재를 균질화 처리한 후 압연 감소율을 5%로 하여 전체 압연 감소율 변화 및 열처리 분위기가 집합조직에 미치는 영향을 관찰하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

상용화 제품인 순도 99.99%, 초기 직경이 8.62φ인 Ag 봉재를 3.48φ까지 인발한 후 저진공 분위기에서 720°C-5시간 균질화 처리 후, 최종 두께가 50μm, 100μm, 200μm인 Ag 테이프를 가공하였다. 표 1.은 Ag 봉재의 압연 조건을 나타내었으며, 압연 공정에서 패스당 압연율은 5%이었다. 일반적으로 FCC 금속에서 특정한 슬립계는 (111) [1-10]이며 압연 방향에 따라 다른 슬립계도 작동한다고 알려

Table 1. Deformation conditions used for rolling of silver rod.

Sample name	Thickness (μm)	Total reduction ratio (%)
Sample A	50	99
Sample B	100	97
Sample C	200	94

져 있다. 본 실험에서는 RD (Rolling direction) 방향으로만 전단변형을 통한 소성 변형을 생성하기 위해 한 방향으로만 압연을 행하였다. 이렇게 준비된 시편을 이소프로판올에서 초음파 세척 후 전체 압연을 변화에 따른 변형 집합조직과 재결정 분위기에 따른 집합조직 변화를 관찰하기 위해 공기 중에서와 진공도가 약 10⁻³ torr 정도의 저진공 분위기에서 750°C-30분간 재결정 열처리를 하였다. 승온 및 냉각속도는 400°C/h로 하였다. 최종 열처리된 기판의 배향된 정도를 관찰하기 위해 2차원 평면 detector인 GADDS가 부착된 Bruker사의 D8 Discover X-ray diffractometer를 이용하여 극점도를 측정하였다. ODF (Orientation Distribution Function)는 압연과 재결정 열처리 후, (111), (200), (220)면에서 얻어진 세 가지 불완전 극점도에서 조화 함수법을 이용하여 구하였다 (rank of harmonic expansion은 L_{max}=22). 이때 x의 범위는 0°~70°이었다.

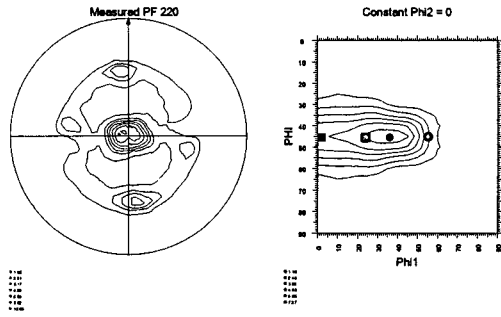
3. 결과 및 고찰

3.1 as-rolled pure Ag 기판의 집합조직

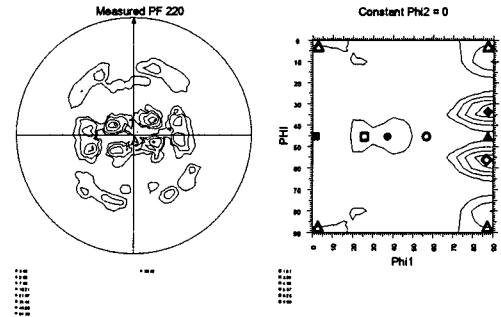
그림 1.은 직경 3.48φ까지 인발한 선재를 720°C에서 5시간 동안 저진공에서 균질화 처리 후, 패스당 5% 압연 감소비로 전체 압연율이 표 1.에서와 같이 되도록 압연한 as-rolled Ag 기판의 극점도와 ODF 결과이다. 극점도는 왼쪽에, φ2=0에서의 ODF는 오른쪽에 나타내었다. 극점도와 ODF 결과에서 시편 A와 B는 brass 조직{110}<112>과 Goss 조직{110}<001>이 발달되었으며, 시편 C는 면은 같으나 여러 방향을 가진 {110}<uvw> 집합조직이 발달되었다. 전체 압연율이 다른 시편 A, B, C 선재에서 {110}<uvw>의 최대 ODF 값은 8.28, 9.23, 3.37 이었다. 따라서 전체 변형율이 증가할수록 as-rolled Ag 기판의 변형 조직은 Goss {110}<001>나 Brass 조직 {110}<112>이 발달한 집합조직을 쉽게 형성할 수 있는 것으로 사료된다.

3.2 열처리 분위기에 따른 재결정 집합조직

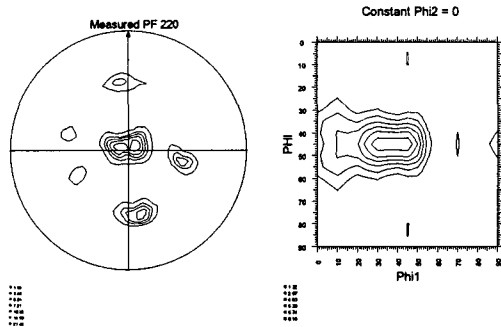
공기중에 750°C-30분간 재결정 시킨 Ag 기판의 극점도와 ODF 결과를 그림 2.에 진공중에서 재결정 시킨 결과는 그림 3.에 나타내었다. 왼쪽에는 극점도를, 오른쪽에는 φ2=0에서의 ODF결과가 나타내었다. 전체 압연 감소율이 99% 일 경우, 극점



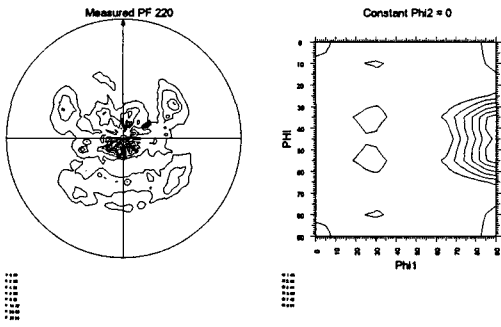
Sample A



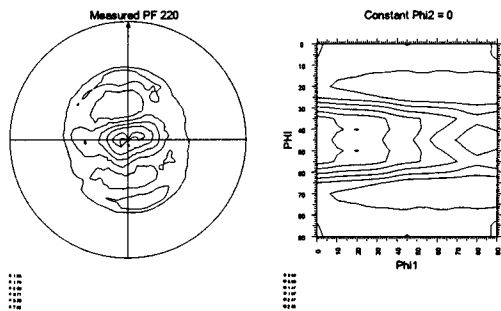
Sample A



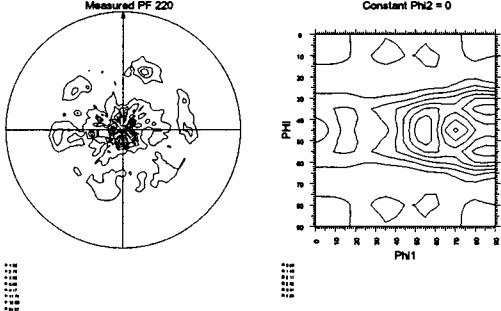
Sample B



Sample B



Sample C



Sample C

■ (011)[100] □ (011)[3-11] ● (011)[2-11] ○ (011)[1-11]
(a) (b)

■ (011)[100] □ (011)[3-11] ● (011)[2-11] ○ (011)[1-11]
◆ (023)[0-32] ◇ (032)[0-23] ▲ (011)[0-11] △ {100}<001>
(a) (b)

Fig. 1. (a)(220) X-ray pole figure and (b)ODF section(at $\Phi_2=0$) of as-rolled Ag tapes with different total rolling ratio.

Fig. 2. (a)(220) X-ray pole figure and (b)ODF section (at $\Phi_2=0$) of recrystallized Ag tapes with different total rolling ratio.(annealed at 750°C for 30min in air)

도 결과에서도 알 수 있듯이 열처리 분위기에 상관없이 {110}<uvw> 조직은 약하게 나타났다. 그리고 이때의 최대 ODF 값은 약 3 이었다. 공기중 분위기에서 재결정 열처리된 시편에서 {110}<uvw> 조직의 최대 ODF 값은 전체 압연율이 97%에서는 9.35, 94%에서는 4.84 이었다. 그리고 진공 분위기에서 열처리 된 시편의 최대 ODF 값

은 각각 7.69 그리고 15.58이었다. 공기중 열처리에서는 전체 압연율이 97% 일 때 가장 높은 ODF 값을 나타내었으며, 진공중 열처리에서는 전체 압연율이 94%일 때 가장 높은 ODF 값을 나타내었다. 진공중 열처리에서는 전체 압연율이 적어질수

록 $\{110\}\langle uvw \rangle$ 최대 ODF 값이 증가한 다는 것을 관찰하였다. 본 실험상의 결과로 판단할 때 $\{110\}\langle uvw \rangle$ 으로 발달된 집합 조직을 얻기 위해서는 전체 압연율을 97%를 넘기지 않으며 저 진공 분위에서 열처리하는 것이 적당하다고 사료된다.

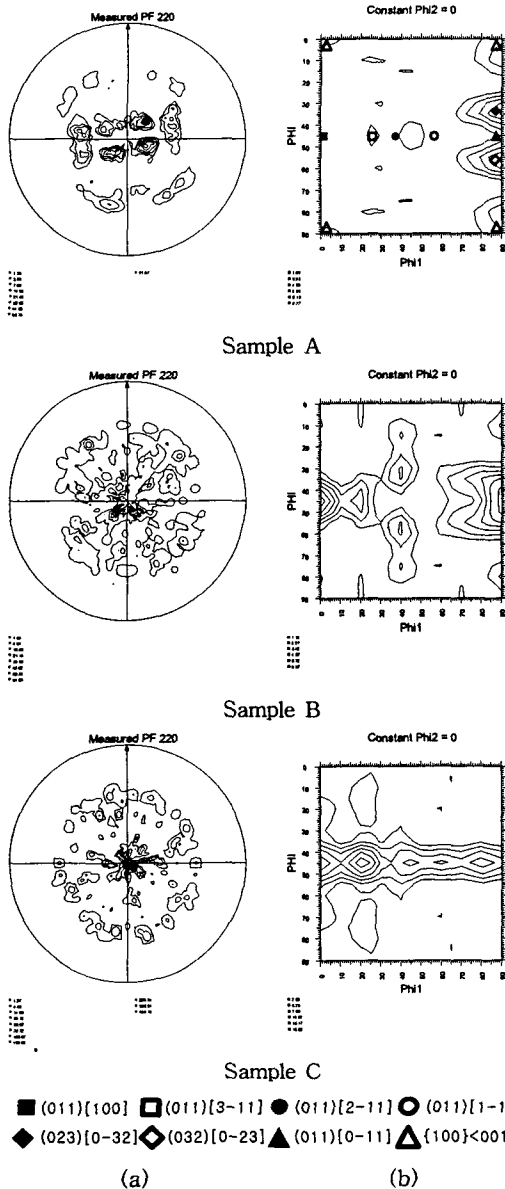


Fig. 3. (a)(220) X-ray pole figure and (b)ODF section (at $\phi_2=0$) of recrystallized Ag tapes with different total rolling ratio.(annealed at 750°C for 30min in vacuum of 10^{-3} torr)

4. 결론

상용화 제품인 순도 99.99%인 Ag 봉재를 3.48 ϕ 까지 인발하고 균질화 처리한 후, 압연 감소율을 5%씩 하여 전체 압연 감소율이 다른 Pure Ag 기판의 변형 조직변화 그리고 재결정 열처리 분위가 재결정 조직에 미치는 영향에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

[1] 변형 집합조직은 전체 변형율이 크면 클수록 $\{110\}\langle uvw \rangle$ 조직이 쉽게 발달한다는 것을 확인하였다.

[2] 본 실험에서는 전체 압연율이 94%이며 저진공 분위에서 열처리하였을 때 $\{110\}\langle uvw \rangle$ 으로 가장 발달된 집합 조직을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용 기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. L. MacManus-Driscoll, "Recent Developments in Conductor Processing of High Irreversibility Field Superconductor", Annu. Rev. Mater. Sci., p. 421-62, 1998.
- [2] H. L. Suo, J. Y. Genoud, G. Triscone, E. Walker, M. Schindl, R. Passerini, F. Cléton, M. Zhou and R. Flükiger, "Preparation and characterization of $\{100\}\langle 001 \rangle$ cube textured Ag substrates for in-plane orientated HTS tapes." Supercond. Sci. Technol. Vol. 12 p. 624-632, 1999.
- [3] T. J. Doi, N. Sugiyama, T. Yuasa, T. Ozawa, K. Higashiyama, S. Kikuchi and K. Osamura, "Biaxially Oriented Tl-1223 Film With High J_c on $\{100\}\langle 001 \rangle$ Textured Ag Tape." Proceedings of the 8th International Symposium on Superconductivity (ISS '95), Oct. 30-Nov 2, 1995, Hamamatsu, p. 903-906.
- [4] 이남진, 오상수, 박찬, 송규정, 하동우, 권영길, 류강식, "차세대 선재 기판용 Ag 테이프의 제조공정에서 가공 열처리가 집합조직에 미치는 영향." 전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, p. 46-49, 2002.