

내부확산법에 의한 Nb₃Sn 초전도 선재의 예비 열처리 조건에 따른 미세조직 변화

하동우, 오상수, 하홍수, 이남진, 류강식, 한일용*, 이준석*
한국전기연구소 초전도응용연구사업팀, *대성전선(주) 기술연구소

Microstructure properties of internal tin processed Nb₃Sn superconducting wires with pre-heating condition

D.W. Ha, S.S. Oh, H.S. Ha, N.J. Lee, K.S. Ryu, I.Y. Han*, J.S. Lee*
Korea Electrotechnology Research Institute, *Daesung Cable Co. Ltd.

dwha@keri.re.kr

Abstract - Four designed Nb₃Sn superconductors have been fabricated in order to investigate the effect of pre-heat treatment for internal tin process. 3 types of sub-elements and 2 types of Sn reservoirs were fabricated. Diffusion of Sn is better in the strand divided Sn equally than in the strand had one large Sn reservoir during pre heat-treatment.

1. 서 론

Nb₃Sn 선재 제조방법 중 대표적인 방법으로 브론즈(bronze)법과 내부확산법을 들 수 있다. 브론즈법은 극세다심 선재를 용이하게 제조할 수 있는 이점이 있는 반면에 Cu에서의 Sn 양의 고용도가 14 wt%여서 Sn의 확산에 의한 Nb₃Sn 형성 반응에 있어 Sn의 부족으로 Nb₃Sn 화합물 층의 두께를 크게 생성시킬 수가 없어서 임계전류밀도 향상에 한계를 가지게 된다. 더구나 브론즈의 가공경화가 크기 때문에 최종 직경까지 가공하기 위해서는 연속적인 중간열처리 과정을 거쳐야하는 단점이 있다.[1]-[3]

본 연구에서는 각각의 Nb와 Sn을 Cu 기지에 삽입하여 브론즈법에 비해 Nb와 Sn의 양을 늘임으로써 Non-Cu 영역에서 임계전류밀도(J_c)를 높일 수 있고 가공성이 우수하여 중간 열처리 과정이 필요 없는 내부 확산법으로 Nb₃Sn 선재를 제조하였다. 설계 시 고려해야 할 인자는 선재 직경, 동비, 필라멘트 직경, 필라멘트간 거리, Non-Cu 영역에서의 Nb 필라멘트의 체적비, 기지의 잔류주석의 양 등이다.[4] Nb₃Sn 초전도 선재의 내부 확산법에서는 기지금속을 Cu-Sn 브론즈상으로 형성하기 위하여 필요한 예비 열처리 과정과 브론즈의 Sn과 Nb 필라멘트가 반응하여 Nb₃Sn 상을 형성하기 위한 고온확산이 필요하다.[5]

본 연구는 Cu와 Sn의 확산반응 거동을 조사하기 위하여 예비 열처리 과정 동안 Cu와 Sn의 반응 및 Nb 필라멘트 주위에서의 보이드 형성에 대하여 조사하기 위하여 미세조직을 조사하였다..

2. 실험방법

Cu와 Sn의 확산반응에 의한 Nb 필라멘트의 거동을 조사하기 위한 목적으로 다음과 같이 subelement 및 strand가 설계되었다. subelement는 표 1에서처럼 세 가지 조건으로 설계되었다. 이는 초전도 선재에서의 Nb, Cu, Sn의 비를 조절하기 위해서였는데, 필라멘트의 수를 50 ~ 75개로 달리 하였으며 필라멘트의 직경은 5 mm, 빌렛의 직경은 80 mm였다. subelement의 설계 1과 2는 strand를 만들 때 가운데 부분에 Sn core를 넣도록 하였으며 설계 3은 subelement를 압출 후 어느 정도 인발한 다음 가운데 hole 가공을 하여 Sn 봉재를 넣도록 하였다. 빌렛 몸통에 건드릴 가공에 의해 구멍을 뚫었으며 여기에 Nb-7.5Ta 봉재를 삽입하여 양쪽의 마개로 막은 다음 전자빔 용접에 의해 빌렛 제작을 완성하게 된다. Stabilizer도 마찬가지로 직경 80 mm의 빌렛 제조에서부터 시작하였다. 표 2와 같은 조건으로 Cu 빌렛에 Ta foil을 감은 후 다시 Cu 봉을 넣은 다음 전자빔 용접에 의해 빌렛을 제조하였다. Strand 용 Sn core를 제조하기 위해 Cu 튜브에 Sn 봉재를 넣어 복합체로 한 다음 이를 스웨징 및 인발에 의해 strand의 Ta barrier 내에 넣도록 준비하였다. subelement 빌렛과 stabilizer 빌렛을 750 °C에서 1 시간 예열하여 같은 조건으로 25 mm φ로 압출하였다. 압출한

Table 1. Specification of variable designs of subelements.

| | | 설계1 | 설계2 | 설계3 |
|------------------|---------|--------|--------|-------|
| No. of Filament | layer 1 | 28 | 28 | 28 |
| | layer 2 | 22 | 22 | 22 |
| | layer 3 | 15 | 15 | |
| | layer 4 | | 10 | |
| Dia. of Filament | | 5 mm | 5 mm | 5 mm |
| Dia. of Billet | | 80 mm | 80 mm | 80 mm |
| Area Ratio of Cu | | 74.6 % | 70.6 % | 55 % |
| Area Ratio of Nb | | 25.4 % | 29.4 % | 20 % |
| Area Ratio of Sn | | | | 25 % |
| Dia. of Sn | | | | 40 mm |

Table 2. Specification of stabilizer billet.

| 내 용 | 규 격 |
|-----------------|--------------|
| Billet Diameter | 80 mm ϕ |
| Cu Ratio | 1.5 |
| Foil material | Ta foil |
| Thickness | 0.1 mm |
| Turn | 9 turns |
| Length | 135 mm |

subelement는 적절한 직경까지 인발하였으며 stabilizer용 봉재는 가운데 Cu 부분에 드릴 가공으로 구멍을 뚫은 다음 질산 용액을 사용하여 Cu를 녹여내어 Ta barrier를 가지는 stabilizer로서 완전한 형태를 가지도록 하여 strand 조립을 할 수 있도록 하였다. 표 1의 subelement를 사용하여 KITW-2 이름으로 표 3에서와 같이 strand의 설계를 4 가지로 달리하여 제조하였다. Nb, Sn 및 Cu의 부피비를 달리하였고, 예비 열처리 동안 Sn의 확산 거동을 살피기 위해 subelement의 배치를 달리하였다. 이들 strand 중 2 가지를 그림 1에 나타내었는데, KITW-2-2(a)와 KITW-2-4(b)를 각각 보이고 있다. 그리고 이들 strand를 인발과 선선 가공에 의해 최종 선재의 직경인 0.81 mm까지 가공하였다. 그리고 이들 선재를 그림 2의 조건으로 진공 분위기에서 열처리를 수행하였다. 그림 2에서와 같이 여러 단계의 열처리 공정을 거친 이유는 Cu-Sn의 상태도에서 η , ϵ , δ 상 등이 생기게 되는데 Sn의 확산이 원활하게 이루어지도록 하기 위해서였다. 그리고 열처리의 각 단계에서 급랭에 의해 시료를 채취하여 단면을 분석하였는데, Sn의 확산 거동을 조사하기 위해 광학 현미경 및 주사전자현미경을 사용하여 EDS로 조성을 분석하였다. Ti 합금 맨드릴에 초전도 선재를 감은 후 열처리하였으며 이를 그대로 4.2 K까지 내려 자장 하에서 임계전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

KITW-2 선재를 열처리 하는데 있어 표준 시료로 IGC의 HP-3 선재를 함께 열처리하였다. 그림 3은 4.2 K, 12 T까지 자장을 변화시키면서 초전도 선재의 임계전류를 측정 한 결과이다.

Table 3. Specification of strands

| 사 양 | KITW-2 | | | |
|--------------|--------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Subelement | 설계 2 | 설계 2 | 설계 1 | 설계 3 |
| subelement 수 | 10 | 12 | 10 | 19 |
| filament 수 | 750 | 900 | 650 | 950 |
| vol% of Nb | 20 | 18.6 | 18.6 | 20 |
| vol% of Cu | 52 | 48.2 | 54.5 | 55 |
| vol% of Sn | 26.9 | 33 | 26.9 | 25 |

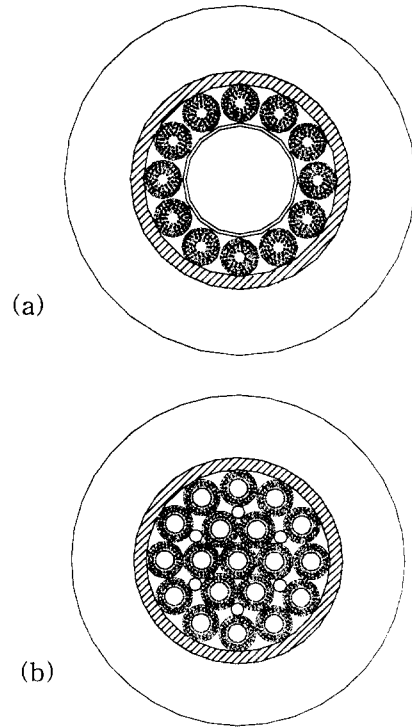


Fig. 1. Strand design of (a) KITW2-2 and (b) KITW2-4

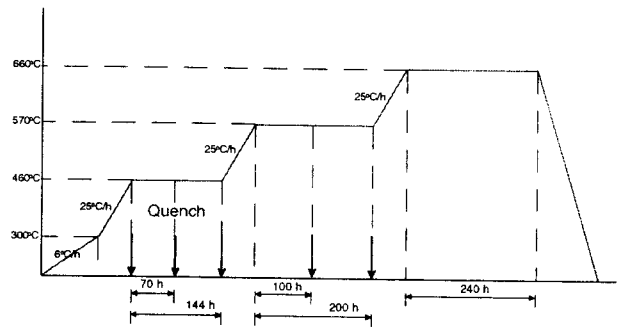


Fig. 2. Heat treatment history of KITW-2 internal-tin processed superconducting wires.

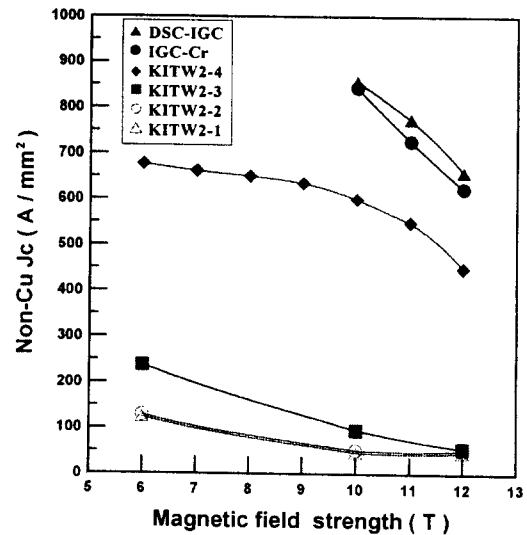


Fig. 3. Non-Cu J_c versus magnetic field curves of KITW-2 and IGC superconducting wires.

KITW-2의 1, 2, 3은 특성이 매우 나쁘며 4번은 만족스러운 수준의 결과를 얻었는데, 12 T에서 400 A/mm 이상의 값을 얻을 수 있었다. 하지만 600 A/mm 이상의 값을 가지는 IGC 선재와 비교할 때 낮은 값을 보이고 있었다. 이러한 이유로서는 보유하고 있는 압출기 및 실험실 수준의 빌렛 가공으로는 IGC 선재의 3078개의 Nb 필라멘트와 Nb의 부피 분율이 약 24% 인 것과 비교할 때, 본 선재에서는 필라멘트 수를 늘리는데 한계가 있었고 또한 Nb의 부피 분율을 20% 밖에 되지 않기 때문이라고 추측된다.

그리고 KITW-2-4에 비해 1, 2, 3의 선재에서 임계전류 값이 너무 낮게 나타난 이유를 조사하기 위해 광학 현미경으로 열처리한 선재의 단면을 관찰하였다. 그림 4는 KITW-2의 2와 4 선재에서의 최종 열처리 후의 단면을 보이고 있다. (a)의 KITW2-2의 선재에서는 환상 형태의 보이드 바깥 부분은 Cu가 그대로 남아 있어 Sn과 반응하지 않아 합금화되지 않았다는 것을 알 수가 있었다. 반면에 (a)의 KITW2-4에서는 기지금속이 브론즈로 반응한 것을 알 수가 있었다. 이러한 원인으로서는 1, 2, 3번의 strand에서는 선재의 중앙에 하나의 큰 Sn reserver를 가지는 구조로 되어 있고, 19개의 subelement로 구성된 4번의 경우는 각 subelement의 중앙에 Sn reserver가 배치되어 있다는 것이다. 이 때문에 4번 선재에서는 Sn의 확산 거리가 짧은 장점과 Sn이 중앙에 크게 하나로 배치하고 있는 경우에 비해 용융점이 낮은 Sn의 양이 선재 단면 전체에 걸쳐 분포하고 있어 균일한 확산을 가능하게 해 준다고 생각된다. 이러한 원인으로 1, 2, 3의 strand에서는 장시간의 열처리 동안에도 브론즈로의 확산이 완전히 이루어지지 않았음을 보였다.

그리고 Sn의 확산 거동 외에도 합금화 반응인

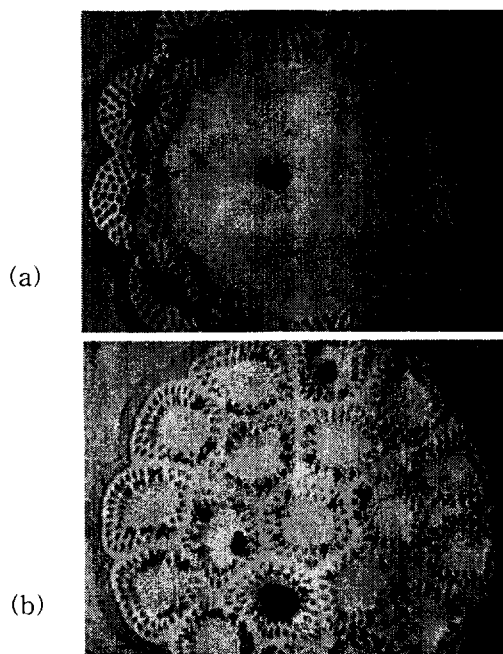


Fig. 4. Cross-section of the wires after Nb₃Sn reaction heat-treated (a)KITW2-2 (b)KITW2-4

예비 열처리에서 보이드가 생성되는 기구를 조사하기 위하여 열처리 공정 중 각 단계별로 급랭을 시켜 미세조직을 조사하였다. KITW-2 선재들을 열처리하면서 각 단계별로 급랭시킨 시료의 단면을 분석하여 Sn의 확산 거리를 조사하였다. 열처리는 각각 460 °C, 570 °C에서 140 h ~200 h 유지하였으며 Nb₃Sn 반응 열처리는 660 °C에서 240 h 유지하였다. Sn의 확산 거리는 Sn reserver와 Cu 기지금속의 경계에서부터 확산 방벽까지의 거리를 1로 하였으며 4 번의 경우는 한 subelement를 기준으로 하여 이를 그림 5에 나타내었다. 4번 선재의 경우, 570 °C, 100 h 열처리했을 때 이미 Sn이 Cu 끝까지 확산하였다는 것을 알 수 있었다. 하지만 2와 3번의 시료에서는 570 °C, 200 h 예비 열처리를 끝났어도 아직도 미반응한 Cu가 남아 있음을 알 수가 있었다. 그리고 이러한 조건에서 계속되는 열처리인 Nb₃Sn 반응에서도 미반응한 Cu는 없어지지 않음을 확인하였다. 그리고 전체적으로도 4번의 시료에서 Sn의 확산이 용이하게 진행되었음을 그래프에서 나타내고 있다. 그리고 460 °C에서 70 h 열처리한 시료들에서 보이드가 형성되기 시작하며 이것은 이 후의 열처리에서 위치의 변동이 별로 없이 더 커지는 경향을 보였다.

또한 각 열처리 단계에서 Cu-Sn의 확산 반응을 분석하기 위해 EDS를 사용하여 Sn 함량을

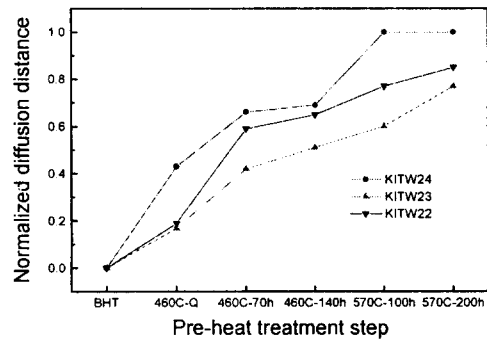


Fig. 5. Normalized diffusion distance of KITW-2 wires with pre-heat treatment step.

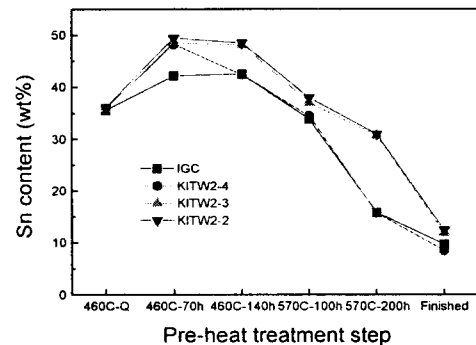


Fig. 6. Sn content of KITW-2 wires with pre-heat treatment step.

조사하였는데 이를 그림 6에 나타내었다. 460 °C에서 유지하는 동안 Sn의 함량은 증가하다가 Cu와의 반응으로 Sn이 소모되면서 점차적으로 낮아지게 된다. Nb₃Sn 반응 열처리인 660 °C에서는 브론즈 내의 Sn이 Nb와 반응하여 Nb₃Sn이 되면서 기지금속의 Sn 함량이 감소하게 된다. 4번 선재는 표준 시료인 IGC 선재와 비슷한 경향을 나타냈으며, 2번과 3번 선재가 비슷한 경향을 나타내었다. 570 °C, 200h 열처리 후 Sn의 함량을 살펴보면 2, 3번이 4번에 비해 높게 나타났다. 2, 3번에서는 미반응한 Cu가 남아있어 상대적으로 Sn의 농도가 높게 나타났으며 4번에서는 Sn과 Cu가 충분히 반응하였기 때문에 농도가 낮아졌다는 것을 알 수 있었다. 그림 6의 경향은 그림 5의 결과와 잘 일치하며 따라서 선재의 가운데 하나의 Sn reserver를 배치하는 설계보다는 각각의 subelement에 Sn reserver를 가지도록 배치하는 것이 Sn의 확산을 용이하게 하여 결국에는 초전도 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

IGC 선재는 HP-3 급이므로 12T에서 700 A/mm² 이상의 값을 가지는데 그림 3에서 측정된 임계전류 값을 보면 600 A/mm²를 약간 넘는 수준이어서 이러한 결과를 산출한 원인을 조사하기 위해 AC susceptibility를 측정하였다. 그림 7은 KITW2-4와 IGC 선재의 측정 결과를 보여주고

있다. (a)의 KITW2-4 선재에서는 8 K 부근에서 susceptibility가 step으로 변하는 현상을 나타내고 있는데 이것으로 미반응한 Nb가 18% 이상 남아 있다는 것을 알 수가 있었다. 그리고 (b)의 IGC 선재에서도 약간의 미반응 Nb가 남아 있으며 17 K 부근에서의 susceptibility 변화가 급작스럽지 않아 진공 중에서의 열처리 온도가 낮았던 것으로 짐작이 되었다. 그래서 이 결과를 토대로 진공 중에서의 열처리 온도의 정확한 측정과 함께 좀 더 높은 온도에서 열처리할 필요가 있음을 알 수가 있었다.

4. 결 론

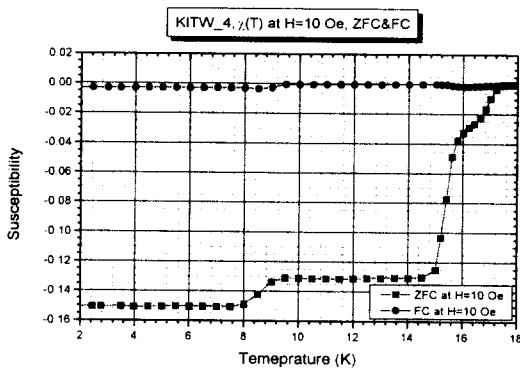
1. 내부 확산법에 의한 Nb₃Sn 선재의 제조에 있어 strand 내의 Sn reserver의 배치가 중요한데, 가운데 하나의 Sn을 배치하는 것보다는 Sn을 각 subelement 내에 배치시켜 Sn 확산을 용이하게 하는 것이 중요하였다.

2. Sn 확산 반응인 예비 열처리 과정에 있어 460 °C에서 유지할 동안 보이드가 형성되었으며 이후의 열처리에서도 없어지지 않고 계속 남아 있으면서 Nb₃Sn 반응이 진행되는 동안에는 브론즈의 소실로 인해 보이드가 더욱 커졌다.

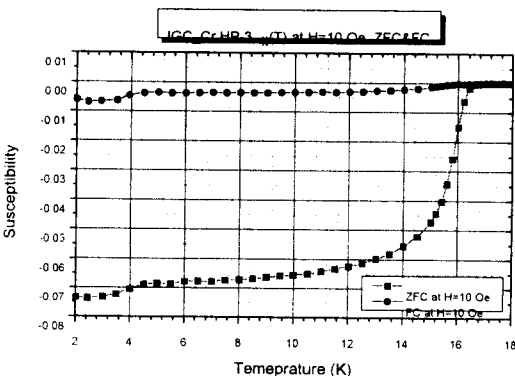
3. Nb₃Sn 반응 열처리에 있어 온도가 낮을 경우 미반응한 Nb가 남게 되며 초전도 특성에 영향을 미쳤다.

[참 고 문 헌]

- [1] S. Foner and B. B. Schwartz, "Superconductor Materials Science," Plenum Press, pp. 333-364, 1981.
- [2] Y. Hashimoto, K. Yoshizaki, and M. Tanaka, "Processing and properties of superconducting Nb₃Sn wires processed by internal tin diffusion method," Proceedings of ICMC-5, pp. 332-335, 1974.
- [3] E. Gregory, E. Gulko, T. Pyon, and L. F. Goodrich, "Improvements in the properties of internal-tin Nb₃Sn strands," Proceedings of ICEC-16, part 3, pp. 1715-1718, 1996.
- [4] B. A. Glowacki, "Changes of T_c, J_c and Stoichiometry of Nb₃Sn phase formed during internal tin diffusion process," IEEE Trans. Magn. vol. 32, no. 4, pp. 2768-2771, 1996.
- [5] E. Gregory and T. Pyon, "Some recent developments in low temperature superconductors for fusion, high energy physics and other applications," Proceedings of ICEC-17, pp. 399-402, 1998.



(a) KITW2-4



(b) IGC

Fig. 7. AC susceptibility of (a) KITW2-4 and (b) IGC wires after heat treated.