내부 확산법에 의한 Nb_3Sn 초전도 선재에서 부분 가열이 초전도 특성에 미치는 영향

The effect of local heating on superconductivities in internal tin processed Nb_3Sn wires

하동우*, 오상수*, 하홍수*, 이남진*, 권영길*, 류강식**

Dong-Woo Ha*, Sang-Soo Oh*, Hong-Soo Ha*, Nam-Jin Lee*,
Young-Kil Kwon*, Kang-Sik Ryu**

Abstract : There is the possibility that internal tin processed Nb_3Sn wires are locally heated during the drawing process and the jacketing process. It is important to know the variations in J_c of internal tin processed Nb_3Sn wires caused by local heating. Internal tin processed Nb_3Sn rods were cold worked to 2.28 ㎜, using the appropriate reduction ratio, and then cut into several pieces. At this stage, wires were locally 50 ㎜ heat zone heated up to 360℃. The locally heated Nb_3Sn wires were drawn to a final diameter size of 0.81 ㎜. Others were cold worked successively to 0.81 ㎜ and locally heated with the same conditions. 2 types of locally heat treated wires were wound on Ti-6Al-4V barrels and heat treated for the Nb_3Sn reaction.

Local heating of internal tin processed Nb_3Sn wires after final drawing process did not seriously affect the J_c of these wires. However, local heating at an intermediate stage of the drawing process caused a decrease in J_c. When the local heating temperatures were higher than melting point of Sn, non-Cu J_c's decreased significantly. A Sn-Cu alloyed boundary appeared after local heating over the melting point of Sn, and caused work hardening and a decrease in the workability.

Key Words : Nb_3Sn, superconductor, internal tin process, local heating, KSTAR

1. 서 론

핵융합용 초전도 마그네트(KSTAR)에서 요구하는 초전도 소선의 규격은 HP-3 등급으로서 non-Cu Jc는 750 A/㎟(at 12T, 4.2K) 이상, AC loss는 250 mJ/cc(at ±3T) 이하이다. 이러한 대전류·저손실의 요구 조건을 만족시키기 위해서 내부확산법을 사용하여 Nb_3Sn 초전도 선재를 제조하고 있다[1]. 내부 확산법으로 제조된 선재는 기존의 브론즈법으로 제조된 초전도 선에 비해 임계전류(non-Cu J_c)를 높일 수 있는 장점이 있다[2]. 브론즈법에서는 Nb 필라멘트 주위에 구리(Cu)와 주석(Sn)의 합금인 청동(bronze)이 둘러싸고 있는 구조로 되어 있다. 이 제조 공정에서는 α-상에서의 Sn 고용한계 때문에 Sn 함량을 13at% 이상 증가시킬 수 없으며 가공 도중 선재의 경화 현상을 해소하기 위해 중간 열처리가 필요하다는 단점이 있다. 이에 비해 내부 확산법에서는 Nb, Cu, Sn이 각각 순 금속 상태로 복합체로 되기 때문에 가공 도중에 가공 경화 해소를 위한 열처리를 필요로 하지 않으며, 복합체 내의 Sn 함량을 증가시킬 수 있기 때문에 Nb_3Sn 초전도체의 분율이 높아져서 J_c를 향상시킬 수 있다[3].

초전도 선이 케이블 형태로 제조되는 과정 중에는 선재의 직경을 작게 하는 신선 공정과 이러한 선재를 다발로 가공하는 연선 공정 그리고 강제 냉각 방식의 도체를 만들기 위해 이 케이블을 다시 금속 strip에 감싸서 CICC(Cable-In-Conduit-Conductor)로 제조하는 조관 공정이 있다. 신선 공정에서는 선재의 단면 감소율과 변형 속도에 따라 가공 도중에 선재의 온도가 상승할 수 있으며, 조관 공정에서는 용접 열에 의해 초전도 선에 부분적으로 열이 가해져 온도가 상승할 가능성이 있다. 브론즈법에서는 제조 공정 동안 초전도 선의 온도가 상승하더라도 이미 Cu와 Sn이 합금인 청동 상태로 되어있기 때문에 용융점이 높아 가공 및 초전도 특성에 영향을 미치지 않으나, 각 금속 성분이 순 금속인 상태로서 복합체로 되어 있는 내부 확산법에서는 온도가 상승하게 되면 금속의 상 변화가 생길 수 있다[4]. 특히 Sn의 용융점이 232 ℃이기 때문에 가열에 의한 온도 상승이 용융점보다 높으면 Sn의 상 변화 및 용융 현상이 발생하게 된다. 이렇게 된다면 선재의 각 성분의 상 변화 및 가공성의 변화로 초전도 특성이 변하게 될 수 있다. 불가피하게 발생하는 초전도 선에서의 국부적인 온도 상승 때문에 초전도 특성이 얼마나 감소하며 그러한 변화가 생기는 원인을 밝혀 내는 것은 매우 중요하다. 또한 생산성 향상을 위해 온도 상승이 어느 정도까지 허용될 수 있는지를 알아내는 것도 중요하다.

본 실험에서는 신선 가공 도중의 초전도 선재를 부분 가열시킨 다음 최종 선재 직경까지 가공을 한 상태와 신선 공정을 마친 초전도 선재에 부분 가열시킨 상태로 시료를 준비하였다. 각 조건에서 부분 가열된 선

* 정 회 원 : 한국전기연구소 초전도응용연구그룹
** 정 회 원 : 한국전기연구소 전략기술연구단
원고접수 : 2000년 09월 29일
심사완료 : 2000년 10월 17일

재들을 열처리에 의해 Nb_3Sn 층을 형성시켰으며 이 때의 초전도 선재의 전류밀도와 Nb_3Sn 형성 반응을 조사하였다. 또한 초전도선의 전자기적 평가를 통하여 부분 가열이 초전도 선에 미치는 영향을 조사하여 부분 가열에 의한 온도 상승이 어느 수준까지 허용이 될 것인지 그 기준을 찾고자 하였으며 초전도 특성이 감소하는 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

부분 가열이 초전도 선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2 가지 조건의 Nb_3Sn 초전도 선을 준비하였다. 즉 선재의 직경을 줄이는 신선 가공 동안 급격한 소성 변형에 의한 온도 상승이 생길 수 있는 환경과 케이블링된 도체의 조관 공정에서 용접에 의한 온도 상승 환경이 생길 수 있는데, 이를 위해서 가공 도중의 선재에서 부분 가열이 되는 조건과 신선 가공이 완료된 선재를 부분 가열하는 조건으로 시료를 만들었다. 실험에 사용된 선재는 현재 KSTAR 핵융합용 초전도 선의 규격을 만족시키는 선재 중 미국 IGC 사의 내부확산법에 의해 제조된 중간 가공 된 상태의 Nb_3Sn 초전도선이었다. 가공 도중의 부분 가열이 되는 조건을 위해 초전도 선을 직경 2.28 ㎜ϕ까지 신선 가공한 상태에서 선재 일부를 부분 가열하였다. 그리고 용접에 의한 가열 조건을 위해서는 최종 선재의 직경인 0.81 ㎜ϕ까지 가공한 후 부분 가열을 행하였다. 그림 1에서는 초전도 선에 부분 가열한 방법을 보여주고 있다. 전류밀도 (I_c) 측정용과 AC loss 측정용을 위해 2 가닥의 초전도 선재와 온도 측정을 위한 열전대를 알루미늄 호일로 감아 부분 가열 시 균일한 온도가 유지될 수 있도록 하였으며 가열한 범위는 50 mm가 되도록 하였다. 표 1에서는 부분 가열한 초전도 선의 직경과 온도 범위를 나타내고 있다. 가공 도중 부분 가열한 선재의 직경은 2.28 ㎜(series A), 최종 가공 후 부분 가열한 선재의 직경은 0.81 ㎜ (series B) - 2 가지였으며 부분 가열시킨 온도는 160℃에서 360℃까지 동일하였다. 이러한 온도의 범위는 Sn의 상변태 온도 180℃와 용융점 232℃를 고려하여 정하였다. 각 조건의 온도에서 20 초간 온도가 유지 되도록 가열하였다. 직경 2.28 ㎜ϕ에서 부분 가열된 초전도 선은 계속 신선 가공하여 최종 직경인 0.81 ㎜ϕ까지 되도록 하였다. 이렇게 하여 가공 중간 단계에서 부분 가열된 선재와 최종 단계에서 부분 가열된 선재를 준비하여 이들이 Nb_3Sn을 반응시키는 열처리 후에 초전도 특성이 어떻게 변하는 지를 조사하고자 하였다.

표 2에는 내부 확산법으로 제조된 Nb_3Sn 초전도 선의 열처리 조건을 나타내고 있다. 주석의 용융을 고려하여 300℃까지는 서서히 온도를 상승시켰으며 Cu와 Sn의 반응에 의해 합금화가 잘 진행되도록 460℃와 570℃에서 각각 140h, 200h 유지시켰다. 그리고 최종적으로 청동의 Sn이 Nb 필라멘트로 확산하여 Nb_3Sn 화합물 층 생성 반응을 위하여 660℃에서 240h 유지시켰다. 초전도 선의 Ic 측정을 위해 Ti-6Al-4V 합금 barrel에 초전도 선을 감았으며 AC loss 측정을 위해 스테인레스 볼트에 초전도 선을 감은 후 초전도 선의 양끝을 TIG 용접을 하여 열처리 동안 용융된 주석이 빠져 나오는 것을 방지하였다.

초전도 선의 임계전류(I_c)는 4.2K, 10~12 T의 자장 분위기에서 4 단자 법으로 측정하였다. I_c는 0.1 $\mu V/cm$로 정의하였다. Non-Cu J_c는 I_c 값을 초전도 선의 단면에서 안정화 구리의 면적을 제외한 값으로 나누어 계산하였다. 초전도 선의 미세조직을 조사하기 위하여 경도 측정 및 광학현미경과 주사전자현미경 (SEM) 분석을 수행하였다.

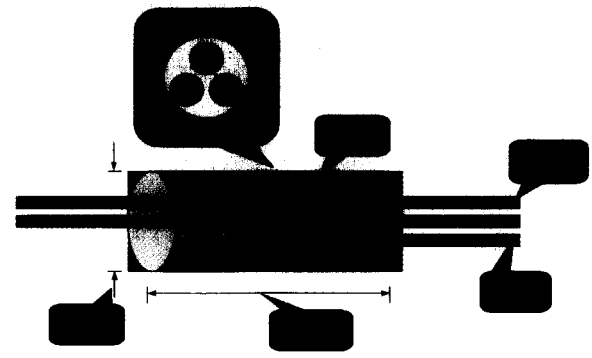


그림 1. Nb_3Sn 초전도선의 부분 가열 방법
Fig. 1. Schematic diagram of local heating process of Nb_3Sn wires.

표 1. 내부 확산법에 의한 Nb_3Sn 초전도 선에서의 부분 가열한 조건
Table 1. The specifications of local heating process of Nb_3Sn wires by internal tin method.

Series	A	B
Wire diameter(㎜ϕ)	2.28	0.81
Local heating temp.(℃)	160, 190, 210 240, 280, 320, 360	
Heating Time	20 sec	
Heating Length	50 mm	

표 2. 내부 확산법으로 제조한 초전도 선을 부분 가열한 다음 Nb_3Sn 층 형성을 위한 열처리 조건
Table 2. Nb_3Sn reaction heat treatment history of locally heated Nb_3Sn wires by internal tin method

Room temp. → 300℃	6℃/h raising
300℃ → 460℃	25℃/h raising
460℃	144 h holding
460℃ → 570℃	25℃/h raising
570℃	200 h holding
570℃ → 660℃	25℃/h raising
660℃	240 h holding

3. 실험결과

최종 선재의 직경에서 360℃까지 부분 가열한 다음 660℃, 240 시간 열처리한 선재에서의 non-Cu Jc 값을 그림 2에 나타내었다. 부분 가열한 시료에서 약간의 Jc 변화는 보였으나, 360℃까지 온도가 상승하였더라도 그 값이 심각하게 감소하지는 않음을 알 수 있었다. 즉 가장 높은 부분 가열 온도였던 360℃의 선재에서 가장 낮은 J_c 값을 나타내었으나 부분 가열하지 않은 선재에 비해 약 5% 정도 밖에 감소하지 않았다는 것을 알 수 있었다.

그림 3은 직경 2.28 ㎜ϕ의 중간 가공 단계에서 부

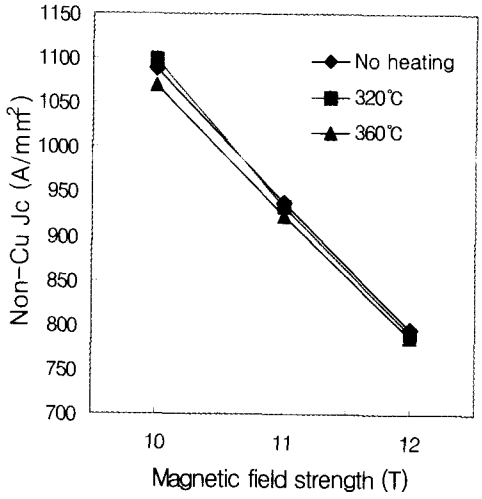


그림 2. 660℃에서 240 시간 열처리 한 series B 선재의 자장 변화에 따른 non-Cu J_c 변화.
Fig. 2. The variation of non-Cu J_c with the magnetic field for the series B wires of table 1 after heat treated at 660℃ for 240 h.

분 가열 후 최종 선재 직경까지 가공 한 다음 660℃, 240 시간 열처리하여 non-Cu J_c를 측정한 결과를 보여주고 있다. 부분 가열한 온도가 높은 선재일수록 J_c 값이 낮아졌는데, 이러한 결과를 가공 완료 후 부분 가열한 선재들의 J_c 보다 더욱 낮은 값을 가졌다. 특히 주석의 용융점인 232℃ 이상의 온도까지 부분 가열한 선재에서는 J_c 값이 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 내부 확산법에 의한 Nb_3Sn 초전도 선에 있어 가공 완료 후에는 부분 가열에 의해 온도가 상승되더라도 전류밀도에 심각한 영향을 미치지 않는다는 것을 밝히고 있으나 중간 가공 단계에서 부분 가열에 의한 온도 상승은 전류밀도의 감소에 심각한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

중간 가공 단계에서 주석의 용융점 이상으로 부분 가열한 시료에서 전류밀도 값이 심각하게 낮게 나타난 원인을 조사하기 위하여 전자기적 특성 및 미세 조직

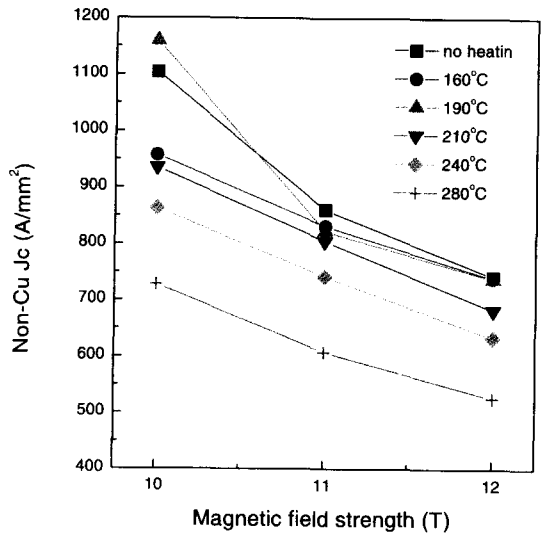


그림 3. 660℃에서 240 시간 열처리 한 series A 선재의 자장 변화에 따른 non-Cu J_c 변화.
Fig. 3. The variation of non-Cu Jc with the magnetic field for the series A wires of table 1 after heat treated at 660℃ for 240 h.

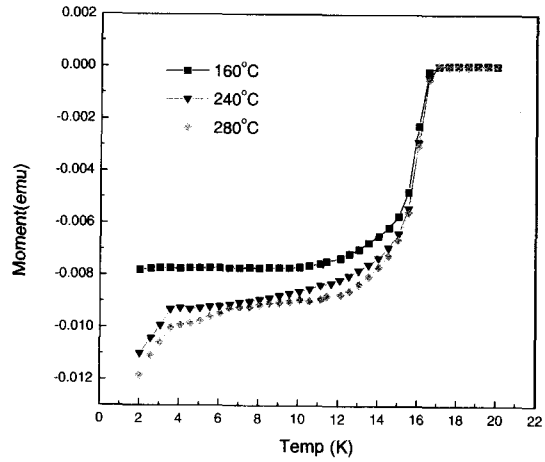


그림 4. 가공 도중 부분 가열에 의해 온도를 변화시킨 선재를 660℃에서 240 시간 열처리 한 후 온도 변화에 따른 자화 값의 측정 결과.
Fig. 4. The variation of magnetic moment of zero field cooling condition of the wires heat treated at 660℃ for 240 h after locally heated at intermediate state size of 2.28 mm.

을 분석하였다. 먼저 이들 시료들의 660 ℃에서의 열처리동안 Nb 필라멘트와 청동 내의 Sn이 반응하여 Nb_3Sn을 형성되는 과정에서 미반응 Nb가 있는지의 여부를 조사하기 위해 Quantum 사의 physical property measurement system(PPMS)를 이용하여 2 K에서 20 K까지 온도를 변화시키면서 초전도선의 DC magnetization을 측정하였다. 그림 4에 온도 변화에 따른 자화 값의 변화를 나타내었다. 부분 가열 온도가 160℃인 경우는 Nb_3Sn에 의한 17K 부근에서의 자화 이후 그 아래의 온도에서는 별 변화를 보이지 않고 있다. 하지만 주석의 용융점 보다 높은 240℃ 이상으로 부분 가열한 선재에서는 Nb_3Sn에 의한 자화 값의 변화와 함께 4 K 근처에서의 Nb에 의한 자화 값의 변화를 보여주고 있다. 이렇게 2 단계의 자화 값의 변화를 보인다는 것은 필라멘트 내에 미반응 Nb가 남아 있다는 증거이다.

부분 가열에 의한 온도 상승은 초전도 선의 가공에도 영향을 미치게 되는데, 가공성의 변화를 조사하기 위해서 초전도 선의 Sn core의 경도 변화를 측정하여 이를 그림 5에 나타내었다. 2.28 ㎜ϕ에서 부분 가열한 선재를 최종 선재의 직경인 0.81 ㎜ϕ까지 신선 가공한 다음 선의 단면의 주석의 경도 변화를 측정하였다. 부분가열하지 않은 선재는 경도 값이 12.9에서 13.7 정도가 상승하였다. 그리고 부분 가열에 의해 온도가 160℃까지 상승하였을 때에도 약간의 증가를 보여주었다. 하지만 210℃ 이상의 부분 가열에서는 가공에 따른 경도 값이 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 내부 확산법의 장점이 가공성이 우수하여 가공 도중 연화처리가 필요 없다는 것인데, 이처럼 경도가 증가하게 되면 초전도 선의 균일한 가공에 나쁜 영향을 미쳐 단선 현상을 유발시키게 된다. 부분 가열에 의한 주석의 경도가 증가하는 이유를 밝히는 것이 중요한데, 경도가 증가할 수 있는 원인으로는 순 금속인 상태에서 합금화가 되었다고 생각할 수 있다. 즉 주석이 용융 상태에서 확산에 의해 구리와 반응하여 Cu-Sn 합금을 형성하게 되면 계속되는 신선 공정에 의해 가공 경화 현상이 발생할 수 있다고 추리할 수있다.

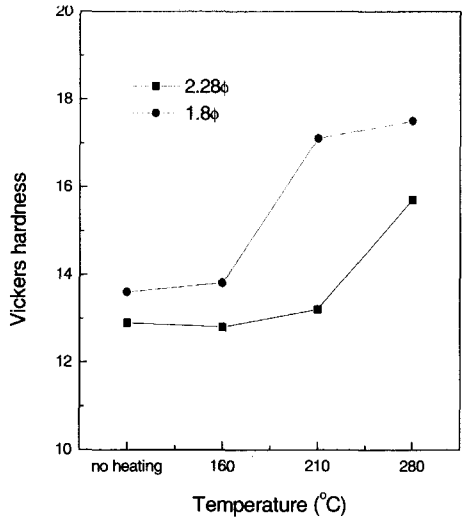


그림 5. 2.28 ㎜ϕ에서 부분 가열한 선재를 최종 선재의 직경인 0.81 ㎜ϕ까지 신선 가공한 선재에서의 주석의 경도 변화
Fig. 5. The variation of micro Vicker's hardness of Sn cores of the wires locally heated at intermediate state size of 2.28 mm and as drawn to 1.8 mm.

그래서 부분 가열 후 초전도 선의 미세 조직을 분석하여 주석, 구리, Nb의 변화를 관찰하고자 하였다. 그림 6은 2.28 ㎜ϕ에서 160 ℃와 280℃ 부분 가열한 다음 초전도 선의 단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진을 보이고 있다. (a)의 160℃까지 부분 가열한 시료에서는 Sn, Cu, Nb가 각각 경계가 뚜렷하게 구분이 되며 서로가 반응한 흔적이 보이지 않았다.
반면에 (b)의 280℃까지 부분 가열한 시료에서는 가운데 둥근 Sn과 기지금속인 Cu가 반응한 흔적이 보였다. 이것을 성분 분석 장치인 EDS를 사용하여 Cu

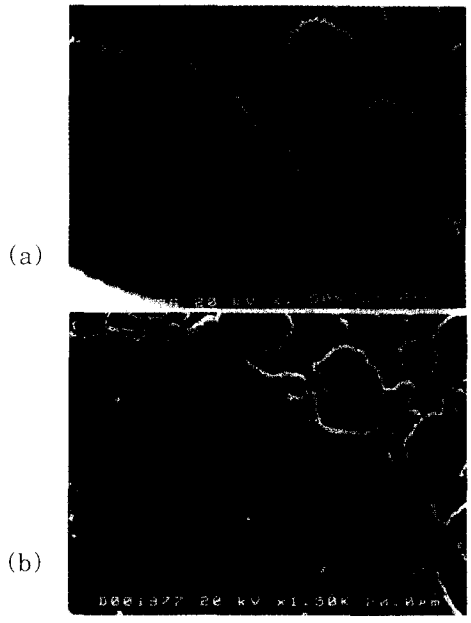


그림 6. 중간 가공 단계인 2.28 ㎜ϕ에서 부분 가열에 의해 온도를 160℃ (a)와 280℃ (b)에서 유지시킨 초전도 선에서의 주사전자 현미경으로 관찰한 단면.
Fig. 6. Micro-photographs of the wires as intermediate state size of 2.28 mm locally heat treated at 160℃ (a) and 280℃ (b).

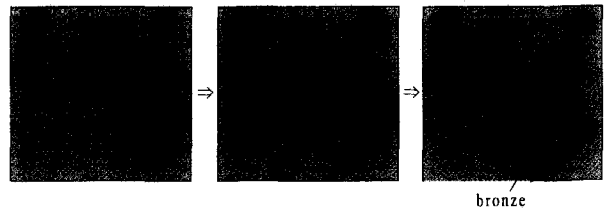


그림 7. Sn 용융점 이상으로 부분 가열이 되었을 때 Sn과 Cu 사이의 확산 현상.
Fig. 7. Diffusion mechanism of Sn and Cu during local heating over Sn melting temperature.

와 Sn의 경계 및 Sn core의 성분 분석을 행하였다. Sn core에서는 약간의 Cu가 검출되었으며, 그림 6의 (b)에서의 경계에서는 Cu-Sn 합금이 형성된 것을 알 수가 있었다. 관찰된 결과는 Sn의 용융점 이상의 온도로 부분 가열이 되는 동안 Sn과 Cu 사이에 그림 7과 같은 반응이 진행될 것이라고 고려된다. 즉 부분 가열에 의해 주석의 용융점 보다 온도가 높아지면 주석이 녹아 구리와의 확산 반응에 의해 core인 주석 전체적으로는 Cu가 약간 함유된 합금을 형성하게되며(중간), 특히 Cu와 Sn의 경계에서는 Cu의 성분이 많이 함유된 청동 합금층이 생성된다(우측). 그리고 이러한 합금층 때문에 가공 경화 현상이 심화된다고 추측된다.

그리고 이러한 가공 경화 현상이 초전도 선의 전류 밀도를 감소시키게 되는데 어떤 원인이 주된 요인이지를 추가적으로 조사할 필요가 있었다. 중간 가공 단계인 2.28 ㎜ϕ에서 280℃로 부분 가열한 다음 초전도 선의 단면(a)과 이를 0.8 ㎜ϕ까지 가공 한 후의

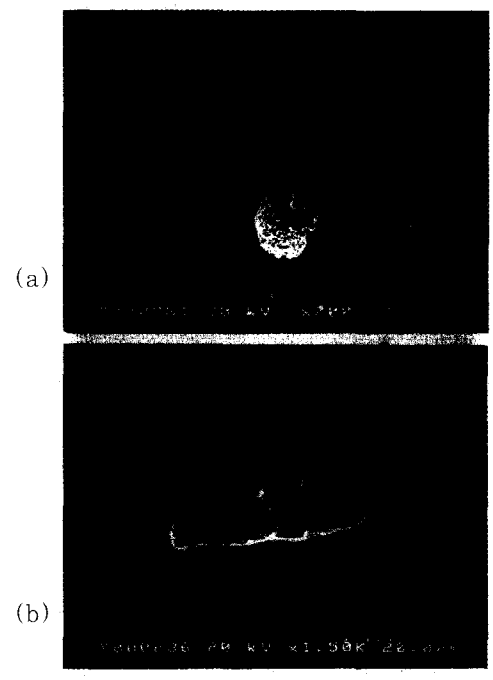


그림 8. 2.28 ㎜ϕ에서 280℃로 부분 가열한 초전도 선의 단면(a)과 이를 0.8 ㎜ϕ까지 가공 한 후의 단면(b)을 주사전자 현미경으로 관찰.
Fig. 8. Micro-photographs of the wires as intermediate state size of 2.28 mm locally heat treated at 280℃ (a) and continued drawing to 0.8 mm (b).

단면(b)을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진을 그림

8에 나타내었다. 2.28 ㎜ϕ에서 부분 가열되었을 때에는 Sn core가 단지 용융되었다가 굳어지면서 void가 형성된 것을 보이고 있다. 이를 최종 선재 직경까지 가공한 선재의 단면, (b)에서는 Sn의 형상이 원형을 유지하지 못하고 있었으며 또한 비교적 큰 void도 관찰할 수가 있었다. 이러한 원인은 Sn과 Cu의 경계에 형성된 합금층이 신선 가공 동안 가공 경화에 의해 불균일하게 변형된 것으로 보인다. 이러한 불균일한 변형은 선재 전체적으로도 균일한 가공을 방해하여 초전도 특성을 감소시키는 원인으로 작용하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

최종 선재의 직경에서 부분 가열한 선재에서는 전류밀도의 감소가 약 5% 이내로 비교적 양호함을 알 수 있었다.

하지만 신선 가공 도중인 Nb_3Sn 선재를 160℃에서부터 280℃까지 부분 가열을 한 후 신선 가공하였을 때는 전류밀도의 감소가 증가하였다. 특히 주석의 용융점보다 높은 온도로 가열되었을 때는 전류밀도의 감소가 심각하였으며 이를 전자기적 및 미세조직 분석을 통하여 그 원인이 용융된 주석이 구리와 반응하여 합금화됨으로써 가공성의 저하와 초전도 특성이 낮아짐을 밝혀 내었다.

참 고 문 헌

[1]J. H. Schulz, KSTAR Design description Document ,KSTAR Magnet System Review, T13&14, 1999

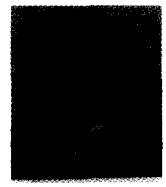
[2]E. Gregory, E. Gulko, T. Pyon, and L. F.Goodrich, "Improvements in the properties of internal-tin Nb3Sn strands," Proceedings of ICEC-16, part 3, pp. 1715-1718, 1996.[2]

[3]B. A. Glowacki, "Changes of Tc, Jc and Stoichiometry of Nb3Sn phase formed during internal tin diffusion process," IEEE Trans. Magn. vol. 32, no. 4, pp. 2768-2771, 1996.

[4]Y. Kubo, K. Egawa, T. Nagai, F.Uchikawa, O. Taguchi, and M. Morita, "Explanation of the growth mechanism on bridging of Nb3Sn superconducting filaments by internal-tin diffusion process," J. of Cryo. Eng., vol. 31, no. 6, pp. 306-313, 1996.

저 자 소 개

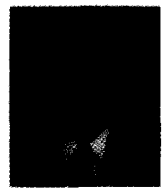
하동우(河東雨)
1962년 7월 12일 생, 1985년 경북대 금속공학과 졸업, 1987년 동 대학원 졸업(공학석사), 현재 연세대 대학원 금속공학과 박사과정, 1987년 ~ 현재 한국전기연구소 초전도응용연구그룹 선임연구원.



오상수(吳詳秀)
1959년 11월 1일 생, 1982년 경북대 금속공학과 졸업, 1992년 Kyoto대 대학원 졸업(공학박사), 현재 한국전기연구소 초전도응용연구그룹 선임연구원

하홍수(河洪秀)
1969년 5월 21일 생, 1995년 성균관대 금속공학과 졸업, 1997년 동 대학원 졸업(공학석사), 현재 한국전기연구소 초전도응용연구그룹 연구원

이남진(李南鎭)
1970년 6월 20일 생, 1996년 경상대 공대 무기재료공학과 졸업, 1998년 동 대학원 졸업(공학석사) 1998년 9월~현재 한국전기연구소 초전도응용연구그룹 위촉연구원



권영길(權永吉)
1959년 7월 28일생, 1982년 부산대학교 기계공학과 졸업, 1990년 동대학원 졸업(공학박사), 1990년~1991년 한국기계연구원 선임연구원, 현재 한국전기연구소 초전도응용연구그룹 그룹장

류강식(柳康植)
1958년 8월 5일생, 1980년 한양대학교 전기공학과 졸업, 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업,(공학박사), 1988년 ~1993년 한국전기연구소 초전도 연구실 실장, 1993년~99년 한국전기연구소 초전도응용연구사업팀장, 현재 한국전기연구소 전략기술연구단장