

내부확산법으로 제조한 Nb₃Sn선재의 미세조직 및 임계전류밀도특성

11-11-12

Microstructure and Critical Current Density of Nb₃Sn wire processed by Internal Tin Method

김상철*, 오상수*, 하동우*, 하홍수*, 류강식*, 권해웅**

(Sang-Chul Kim, Sang-Soo Oh, Dong-Woo Ha, Hong-Soo Ha, Kang-Sik Ryu, Hae-Woong Kwon)

Abstract

The multifilamentary Nb₃Sn wire containing 135 Nb filaments was manufactured by the internal tin method. The critical current density (J_c) in magnetic fields for the wires heat-treated at 660°C and 700°C were investigated. The Non-Cu J_c and n-value of 0.82 mm ϕ Nb₃Sn wire heat-treated at 700°C for 240 hours was approximately 450 A/mm² at 12T, 4.2K and 14, respectively. Also the B_{c2} of Nb₃Sn wire extrapolated by Kramer plot was 27.2T. The wire heat-treated at 700°C for 240 hours showed smaller residual tin concentration in the matrix and the larger area of Nb₃Sn layer as comparison with the wire heat-treated at 660°C.

Key Words(중요 용어) : Critical current density(임계 전류 밀도), n-value(n값), B_{c2} (상부 임계 자장), Reaction rate(반응율)

1. 서 론

Nb₃Sn 초전도체는 A15 형 금속간 화합물계 초전도체의 하나로서 1954 년에 Matthias 에 의해 개발된 이후 화합물 특유의 취성적인 특성을 가지고 있음에도 불구하고 합금계 NbTi 초전도체에 비해 임계온도 (T_c), 상부임계자장 (B_{c2}) 이 높아서 고자장용으로 많이 응용되어지고 있다. 1960 년대 후반에 GE 에 의해 Nb₃Sn 테이프 선재가 표면 확산법으로 제조되고 응용이 시작된 이후 고자장 마그네트, NMR, 핵융합용 토카막¹⁾⁻²⁾ 모델 코일 등에 Nb₃Sn 선재가

이용되고 있다. Nb₃Sn 선재 제조방법은 내부확산법, 외부확산법, 고액반응법, 튜브법, Jelly-roll 법, In-situ 법, 분말법, 브론즈법 등 여러 가지 제조방법이 있지만 대표적 방법인 브론즈(bronze)법은 극세다심선재를 용이하게 제조할 수 있는 이점이 있는 반면에 Sn 양이 Cu 에서 고용도가 14 wt%로 제한을 받아 Nb₃Sn 화합물층의 두께를 크게 생성시킬 수가 없어서 임계전류에 제한이 있고 브론즈의 가공경화가 크기 때문에 최종형상에 도달하는 데까지 연속적인 중간열처리 과정을 거쳐야하는 단점이 있다.

본 연구에서는 주석을 구리기지에 복합체의 일부로서 삽입하고 구리기지에서 주석의 용해도가 제한되어지는 브론즈법에 비해 Nb 와 Sn 의 양을 늘임으로써 Non-Cu 영역에서 임계전류밀도(J_c)를 높일 수 있고 중간 열처리 과정이 필요 없고 가공성

* : 한국전기연구소 초전도 응용연구사업팀
(경남 창원시 성주동 28-1, Fax:0551-280-1696
E-mail : sckim999@hanmail.net)

** : 부경대학교 재료공학과
1998년 8월 6일 접수, 1998년 10월 1일 심사완료

이 우수한 내부확산법으로 Nb₃Sn 선재를 제조하였다.

내부확산법으로 Nb₃Sn 선재 제조 시 Sn의 낮은 용점으로 인해 최종적으로 증진을 한 후에 열간 가공이 불가능하기 때문에 복합재에서 냉간 가공만으로 금속학적 결합을 얻어야만 한다. 그래서 표면처리와 조립 시 세심한 주의를 요한다. 설계 시 고려해야 할 인자는 선재직경, 동비, 필라멘트 직경, 필라멘트간 거리, Non-Cu 영역에서의 Nb 필라멘트의 체적비, 기지의 잔류주석의 양 등이다.³⁾ 내부확산법으로 제조된 Nb₃Sn 초전도선재는 Cu-Sn 상을 형성하기 위하여 필요한 저온확산과 Nb₃Sn 상을 형성하기 위한 고온확산이 필요하다.⁴⁾ 본 연구는 저온 및 고온 열처리 중의 Nb₃Sn 선재에서의 미세조직의 변화와 반응열처리온도를 변화시킬 때 초전도 특성을 조사하였다.

2. 선재제조 및 실험방법

무산소동 봉재에 15 개의 Nb-7.5 wt%Ta 봉재를 삽입하여 만든 80 mmφ 직경의 sub-element용 Cu/Nb 빌렛과 확산방지막이 찢어지는 것을 방지하기 위하여 무산소동 봉재에 Ta sheet를 감은 후 구리튜브안에 넣은 Cu/Ta 빌렛을 전자빔용접을 하여 제작하고 이렇게 만들어진 빌렛을 600℃에서 1 시간동안 예열하고 25 mmφ로 간접압출하였다. 압출된 Cu/Nb와 Cu/Ta봉재를 각각 인발하고 Cu/Sn복합체도 설계한 주석양에 따라 최종직경까지 인발하였다. Cu/Ta 빌렛은 중앙에 구멍을 뚫은 후 내산테이프를 감고 질산으로 중앙의 Cu를 제거하였다. 여기서 사용된 주석은 강도를 향상시켜 선재의 단선을 막기 위해 2 wt%의 Cu를 첨가하였다.⁵⁾ 모든 component는 산세척과 초음파세척을 하고 건조시킨 후에 무산소동튜브에 15개의 Nb-7.5 wt% Ta 필라멘트를 가진 9개의 sub-element를 Cu/Ta 튜브에 Cu/Sn 복합체를 중앙에 위치시키고 9개의 spacer 와 함께 증진하여 Cu/Ta/Nb/Sn 복합체를 제조하고 인발속도는 약 1 ~ 10 m/min으로 하고 단면감소율은 약 10 ~ 15 %로 하여 0.82 mmφ까지 인발하였다. 냉간 가공중에 단선은 발생하지 않았고 가공성이 양호하였다. 이렇게 만들어진 선재를 여기서 KITW-1 (KERI Internal Tin Wire)라고 명하였다. 그림 1은 KITW-1 선재의 제조과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

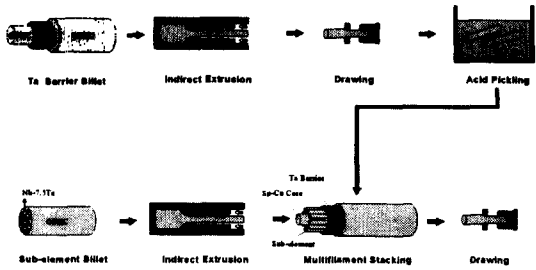


그림 1. KITW-1 선재의 제조과정
Fig. 1. Schematic drawing of KITW-1 wire fabricating process

가공 후의 선재는 표면에 graphite를 뿌린 TiAl₆V₄ 맨드릴에 밀착되도록 장력을 주며 감고 선단부에 구리 캡을 씌우고 압착하여 열처리로의 끝부분까지 빠져 열처리시 주석이 외부로 빠져나오지 못하게 하였다. R. Hentges 등은 스테인레스 맨드릴에 감아서 I_c를 측정할 것 보다 상대적으로 저온에서 열팽창율이 적은 TiAl₆V₄ 합금 맨드릴에 감아서 측정할 것이 고자장하에서도 높은 I_c를 나타낸다고 보고하였다.⁶⁾ 열처리는 선재를 맨드릴에 감은 후 직경 50 mmφ의 석영관에 삽입하여 캡을 씌운 후 터브펌프를 이용하여 진공 열처리하였다. 주석을 Nb필라멘트 영역으로 충분히 확산시키기 위한 목적으로 실시하는 전반응 열처리로 6 ℃/h로 승온시킨 후 660 ℃와 700 ℃에서 Nb₃Sn을 형성하기 위하여 240 시간 반응 열처리를 실시하였고 이때의 진공도는 평균 2.5 × 10⁻⁵ Torr 이었다.⁷⁾ 표 1은 KITW-1 선재의 제원을 나타내었다.

표 1. 열처리전 최종 KITW-1 선재의 제원
Table 1. Specification of final KITW-1 wire before heat treatment

| | |
|------------------------------------|-----------------|
| Filament Alloy | Nb - 7.5 wt% Ta |
| Barrier Material | Ta |
| Average Barrier Thickness | 43 μm |
| Filament size (μm) /Number | 20 μm / 135 |
| Filament Volume Fraction in Non-Cu | 19.3% |
| Average Interfilamentary spacing | 6.61μm |
| Cu : Non-Cu ratio | 1.03:1 |

진공 열처리가 끝난 후 맨드릴에 감겨진 선재를 7대로 샘플홀더에 장착하여 전압단자간 거리를 약

50 cm로 하고 자장이 인가될 때 선재가 움직이는 것을 방지하기 위해서 선재가 감겨진 맨드렐위에 진공그리스를 발랐으며 선재의 열전달이 용이하도록 그 양을 최소로 하였다. 그리고 퀘치가 발생할 때 선재가 손상을 받는 것에 대비해서 선트를 끝부분의 전류터미널에 달았다. KERI 에서 제작한 내경이 50.4 mm인 13 T급의 초전도 마그네트를 사용하여 전자기력이 맨드렐의 중심쪽으로 작용하도록 전류와 외부자장 방향을 설정하였다.⁸⁾ 그림 2는 임계전류측정장치의 개략도를 나타낸 것이다.

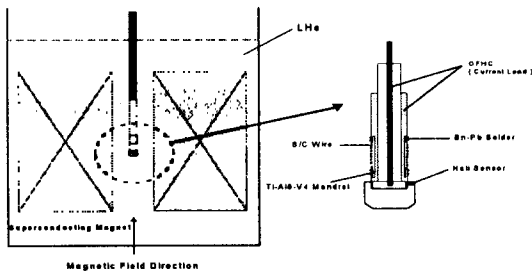


그림 2. 임계전류측정장치의 개략도
Fig. 2. Schematic drawing of critical current measurement system

열처리후 선재의 미세조직을 조사하기 위해 광학현미경과 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 선재의 조직을 관찰하고 Image Analyzer 를 사용하여 초전도체의 면적과 필라멘트의 반응율을 구하였고 EDX 분석을 통해서 잔류주석의 양과 Nb₃Sn 의 형성을 조사하였다. 임계전류(I_c)는 4.2 K에서 외부자장을 가변시키면서 4단자법에 의해 측정하였으며 임계전류값의 기준은 0.1 μV/cm으로 하였고 Non-Cu J_c 는 I_c 를 선재의 전체면적에서 안정화동 부분을 뺀 Non-Cu 영역의 면적을 나누어서 구하고 Net J_c 는 I_c 를 순수한 Nb₃Sn 초전도체만의 면적으로 나누어서 구하였다.

3.결과 및 고찰

그림 3은 열처리하기 전의 KITW-1 선재의 단면 사진을 보여주고 있다. 열처리하기 전의 Non-Cu 부분에서 Ta, Sn 의 체적비는 모두 24.2 %였는데 확산방지막으로 사용된 Ta 는 체적비가 너무 큰 것으로 사료된다. T. Pyon et al.은 Non-Cu 영역에서 Nb₃Sn 양을 증가시키는 데 도움이 되지 않는 Ta 확산방지막을 확산방지막이 찢어지지 않는 범위

에서 그 양을 줄임으로써 J_c를 향상시킬 수 있을 것이라고 보고했다.

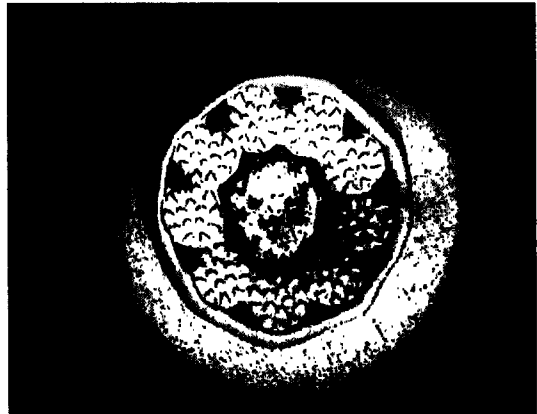


그림 3. 열처리전 KITW-1선재의 단면 사진
Fig. 3. Crosssectional photograph of KITW wire before heat treatment

그림 4는 660℃, 700℃에서 240 시간동안 반응열처리한 선재의 자장변화에 따른 Non-Cu J_c 와 Net J_c 를 나타내고 있는데 700℃에서 열처리한 선재가 더 좋은 특성을 나타내고 있고 12 T에서 약 450 A/mm²의 Non-Cu J_c를 보여준다. 이 값은 내부확산법으로 제조된 반응열처리온도가 650℃에서 700℃인 외국회사의 선재와 Non-Cu J_c를 비교했을 때 다소 낮은 값으로 확인되었고 Non-Cu J_c 의 향상은 확산방지막의 두께를 줄이거나 Nb 나 Sn 의 체적비를 더 최적화 해야할 필요가 있는 것으로 사료된다.⁹⁾ 외부자장이 증가함에 따라 Non-Cu J_c 와 Net J_c 모두 감소하는 데 Non-Cu J_c 는 700℃에서 열처리한 선재가 660℃에서 열처리한 선재보다 약 2.3 배 높았지만 Net J_c 는 약 1.6 배로 그 차이가 약간 줄어들었다. 본 실험에서 제조한 선재의 임계전류밀도는 반응열처리온도에 아주 민감하다는 것을 알 수 있었다. 표 2는 660℃, 700℃에서 240 시간동안 반응열처리한 선재의 V-I 곡선에 의한 n 값(V ∝ Iⁿ)을 나타내고 있다. 종축과 횡축에 log 를 취하여 이 때 직선의 기울기를 저항전이지수인 n 값이라고 말하며 이 직선의 기울기가 급격할수록 n 값이 커진다. 이 값이 클수록 필라멘트가 불순물을 가지고 있거나 파단이나 단면이 불균일한 필라멘트가 있을 확률이 적어서 동작전류 (I_{op})를 높일 수 있다. 반응열처리온도가 660℃인 선재가 12 T에서의 n 값

이 4.45이고 반응열처리온도가 700℃인 선재에서 14로 약 3배 향상되었다.

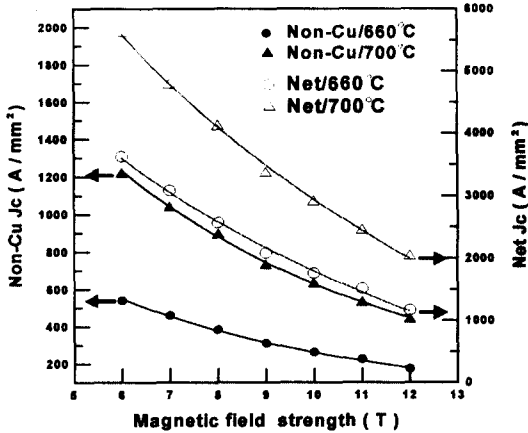


그림 4. 660℃와 700℃에서 240 시간 열처리한 KITW-1 선재의 Non-Cu Jc와 Net Jc의 비교

Fig. 4. Comparison of Non-Cu Jc and Net Jc on KITW-1 wire heat-treated at 660°C and 700°C for 240 hours, respectively

표 2. 660℃와 700℃에서 열처리한 KITW-1 선재의 n 값의 비교

Table 2. Comparison of n-value on KITW-1 wire heat-treated by 660°C and 700°C, respectively

| 자장 강도 (T) | 온도 | |
|-------------|-------|-------|
| | 660℃ | 700℃ |
| 12 | 4.17 | 14 |
| 11 | 4.77 | 15.4 |
| 10 | 5.183 | 14.45 |
| 9 | 4.81 | 16.24 |
| 8 | 6.03 | 16.86 |
| 7 | 6.51 | 17.88 |

그림 5는 660℃와 700℃에서 240 시간동안 반응 열처리한 선재의 상부임계자장 (B_{c2})을 외삽에 의해 구할 수 있는 Kramer의 자속 pinning 이론을 사용하여 I_c로부터 I_c^{0.5}B^{0.25}의 값을 계산한 Kramer plot에 의해 나타낸 것인데 B_{c2}가 각각 24.7 T와 27.2 T를 나타내었다.¹⁰⁾

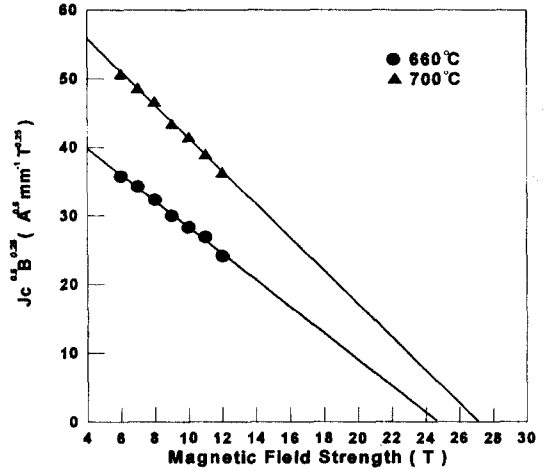


그림 5. KITW-1 선재의 Kramer plot
Fig 5. Kramer plot of KITW-1 wire

700℃에서 반응열처리한 선재가 660℃에서 반응열처리한 선재보다 높은 n 값, J_c 그리고 높은 B_{c2}를 나타내고 있다. 이러한 결과를 종합해보면 본 실험에서의 KITW-1 선재에서는 700℃에서 반응열처리하는 것이 660℃에서 열처리하는 것보다 좋은 초전도 특성을 가진다는 것을 알 수 있다.

그림 6은 660℃와 열처리한 선재 파단면의 필라멘트부분 SEM사진을 보여주고 있는데 Nb₃Sn 층의 결정립크기를 조사한 결과 660℃와 700℃로 반응열처리 하였을 때 평균 결정립크기가 각각 0.16 μm와 0.21 μm인 것으로 확인되었다. 그리고 Nb₃Sn 층의 두께는 660℃와 700℃에서 각각 평균 6 μm와 9 μm이었다. Nb₃Sn화합물 초전도체에서 결정립계가 flux pinning center의 역할을 하는데 결정립의 크기가 작아질수록 그만큼 결정립계의 면적이 증가하여 pinning center의 수도 증가하게 된다. 결정립을 관찰한 결과 주로 등축조직의 결정립이 관찰되었고 선재중앙의 Sn 원자가 Nb 필라멘트 지역으로 확산하여 필라멘트중앙의 미반응 Nb 방향으로 결정립이 성장한 것을 확인하였다. Net J_c를 결정하는 인자는 결정립 크기, elementary pinning force (f_p), 화합물의 stoichiometry가 있는데 660℃와 700℃에서 열처리한 선재에서 최내층과 중간층 그리고 최외층의 필라멘트에서 Nb에 대한 line profile을 실시하여 비교한 결과 700℃에서 열처리한 선재에서 미반응 Nb와 Nb₃Sn 화합물과의 계면에서 더욱 더 완전한 기울기의 선이 관찰되었다. 이것은 660℃에

서 열처리한 선재에서 미반응 Nb와 Nb₃Sn 화합물과의 계면이 Net J_c에 도움을 주지 않는 Non-stoichiometry한 Nb₃Sn 화합물층이 생성되어 Net J_c가 700℃에서 열처리한 선재보다 더 낮게 나온 것으로 판단된다. 열처리가 끝난 KITW-1 선재에서는 Nb 필라멘트가 완전하게 Nb₃Sn 으로 바뀌지 않았는데 이것은 열처리하기전의 선재에서 필라멘트 직경이 너무 컸기 때문으로 사료된다.

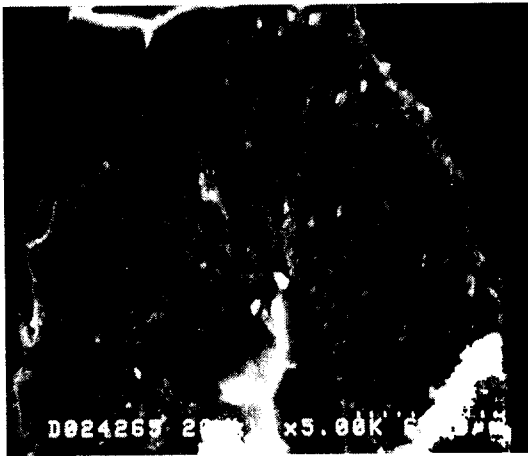
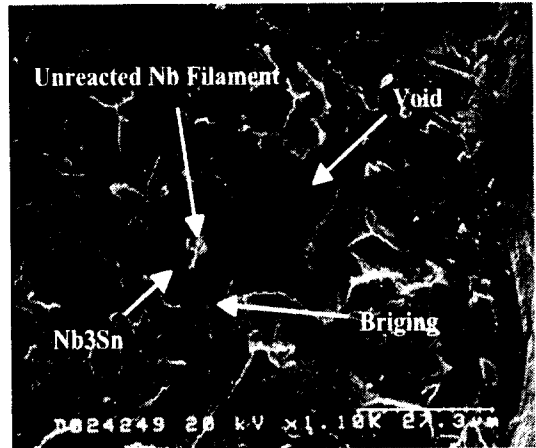


그림 6. 660℃에서 240시간 반응열처리한 KITW-1 선재 파단면의 필라멘트부분의 SEM사진

Fig 6. SEM photograph of filament region in the fractured KITW-1 wire heat-treated at 660℃ for 240 hours

그림 7은 660℃ 와 700℃ 에서 열처리한 선재파단면의 SEM사진을 보여주고 있는데 사진에서 보이는 것처럼 교류손실의 원인이 되는 브릿징현상이 일어난 것을 확인할 수 있었고 생성된 Nb₃Sn 층과 기공을 확인할 수 있었다. Yoshio Kubo et al.은 열처리 중 Cu, Sn의 확산속도차에 의해 기공이 발생하고 이 기공이 서로 연결되어 열처리에서의 체적 팽창등에 의한 내압으로 브릿징이 생성되는 것으로 판단된다고 보고하였다.¹¹⁾ 필라멘트 브릿징은 주로 기계적인 가공과 열처리 등의 요인에 의해서 발생하는데 본 실험에서 관찰한 660℃와 700℃의 반응열처리를 실시한 선재의 단면이 서로 기계적 가공상태가 달라 기공과 브릿징의 양을 정량적으로 분석하기는 어려운 것으로 판단된다. 전반용 열처리 조건 중 550℃에서 급냉한 시료에서 주석이 최외층의 필라멘트 지역까지 주석의 확산이 완전히 이루어

어지고 기공은 선재의 원주주위의 중간층의 필라멘트 사이에서 대부분 관찰되었다. 본 실험에서 sub-element 용 Cu/Nb 선재의 외측 필라멘트는 세모모양으로 변했고 내측의 것은 타원모양으로 변형한 것이 관찰되었다.



(a) 660℃



(b) 700℃

그림 7. 660℃ 와 700℃ 에서 240 시간동안 열처리한 KITW-1 선재 파단면의 SEM 사진

Fig. 7. SEM photograph of fractured KITW-1 wire heat-treated at 660℃ and 700℃ for 240 hours, respectively

표 3 은 EDX 로 분석한 온도에 따른 기지의 잔류주석의 양과 필라멘트에서의 반응율을 구한 것이

하였을 때보다 Nb₃Sn의 생성 반응에 Sn이 더 많이 소모되어 기지의 잔류주석의 양이 약간 작게 나타나고 있다. 따라서 선재의 단면구조를 설계할 때 Non-Cu 영역내에서 Sn의 양을 줄이고 Nb의 양을 늘려서 각 component의 체적율을 최적화하면 잔류 주석의 양을 줄일 수 있을 것으로 사료된다. Nb가 Nb₃Sn으로 바뀔 때 37%의 체적이 증가한다고 가정하고 구한 필라멘트에서의 Nb₃Sn 반응율은 660°C에서 열처리한 것이 62%이고 700°C에서 열처리한 것이 85%로 약 13%가 많이 반응하였다.

표 3. 기지의 잔류 주석의 양과 필라멘트의 반응율

Table 3. Residual tin concentration in the matrix and reaction rate of the filament

| 온도 | 기지의 잔류주석의 양(at%) | | 필라멘트의 반응율(%) |
|-------|------------------|-------|--------------|
| | 중앙 | 외측 | |
| 660°C | 11.89 | 12.24 | 62 |
| 700°C | 11.03 | 11.15 | 85 |

내부 확산법으로 가공성이 우수한 다심 필라멘트의 Nb₃Sn 선재를 제조할 수 있었고 미세조직과 초전도 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 700°C에서 240시간 열처리한 Nb₃Sn 선재가 4.2 K, 12 T에서 약 450 A/mm²의 Non-Cu J_c를 나타내었고 660°C에서 240시간 열처리한 선재보다 Non-Cu J_c, Net J_c, B_{c2}와 n 값이 높았다.
- 2) J_c의 향상을 위해서 확산방지막의 두께를 더 줄이고 Nb의 체적율을 증가시킬 필요성이 있는 것으로 고찰되었다.

감사의 글

본 연구는 과기부에서 수행하는 KSTAR 프로젝트의 연구비로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. S.Pourrahimi, J. Williams, K. Demoranville, D. Rodrigues, "Powder Metallurgy Processed Nb₃Sn(Ta) Wire for High Field NMR Magnets", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 5, No. 2, pp.1603-1606, 1995

2. J. L. Duchateau, D. Ciazynski, J.C Vallier, "Nb₃Sn Superconductor for fusion application : facing NET-ITER specifications, evaluation of industrial capability", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 3, No. 1, pp.1002-1005, 1993
3. B. Jakob, G. Paszor, A. Cerri, F. Vanini, "The Fabrication and Properties of Nb₃Sn Superconductors by the Internal Tin Process" IEEE Trans. Magn., Vol. 32, No. 4, pp.2886-2889, 1996
4. Bartek 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
5. E. Gregory, E. Gulko, T. Pyon, L. F. Goodrich, "Improvements in the Properties of Internal-Tin Nb₃Sn Strands", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 7, No. 2, pp.1498-1503, 1997
6. R. Hentges, K. R. Marken Jr., Y. Zhang, "Recent Progress in Nb₃Sn Development at Oxford Superconductivity Technology", IEEE Trans. Appl. Supercond., Paper LEC-7, 1994
7. T. Pyon, E. Galko, E. Gregory, "The effect of Heat Treatment, Tin concentration and filament size on the Properties of Internal-Tin Nb₃Sn"
8. T. Isono, F. Hosono, N. Koizumi, M. Sugimoto, et al, "Development of A (NbTi)₃Sn Strand for The ITER CS scalable Model Coil", IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 3, No. 1, pp.496-499, 1993
9. P. Bruzzone, N. Mitchell, M. Steeves, M. Spadoni, Y. Takahashi, V. E. Sytnitov, "Conductor Fabrication for ITER Model Coils", IEEE Trans. Magn. Vol. 32, No. 4, pp.2300-2303, 1996
10. E. J. Kramer : J. Appl. Phys. Vol. 44. p1360, 1973
11. Yoshio Kubo, Kunihiro Egawa, "Explanation of the Growth Mechanism on Bridging of Nb₃Sn Superconducting Filaments by Internal-Tin Diffusion Process", 低温工学 Vol. 31 No.6 pp.306-313, 1996