

내부확산법으로 제조한 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선재의 초전도 특성

하동우\*, 오상수, 하홍수, 이남진, 류강식  
한국전기연구소 초전도응용연구사업팀

Superconducting properties of internal tin processed Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wires

Dong-woo Ha\*, Sang-soo Oh, Hong-soo Ha, Nam-jin Lee, Kang-sik Ryu  
Applied superconductivity lab., Korea electrotechnology research institute

**Abstract** - Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wires were fabricated in order to investigate the effect of pre-heat treatment for internal tin process. 2 types of Sn reservoir were fabricated. One was arranged one large Sn reservoir in the center of wire, the other arranged several Sn reservoirs in the wire. Diffusion of Sn is better in the strand divided Sn equally than in the strand had one large Sn reservoir during pre heat-treatment. Critical current was better in the wires divided Sn reservoirs uniformly after whole heat treatment.

1. 서 론

핵융합용 초전도 마그네트에서 사용되는 초전도 선재는 고자장, 대전류의 조건을 충족시킬 수 있는 Nb<sub>3</sub>Sn 계가 사용된다. Nb<sub>3</sub>Sn 선재 제조방법 중 대표적인 방법으로 브론즈(bronze)법과 내부확산법을 들 수 있다. 내부확산법은 브론즈법에 비해 Nb와 Sn의 양을 늘임으로써 Non-Cu 영역에서 임계전류밀도(J<sub>c</sub>)를 높일 수 있고 가공성이 우수하여 중간 열처리 과정이 필요 없는 장점이 있다. 내부확산법에서는 Cu와 Sn이 반응하여 청동 합금이 되는 예비 열처리 단계와 청동 내의 Sn이 Nb와 반응하여 Nb<sub>3</sub>Sn이 되는 반응 열처리 단계로 나눌 수 있다.

본 논문에서는 필라멘트 수, Nb, Cu, Sn의 비율이 다른 3 가지 선재를 제조하였으며 필라멘트의 결합 및 교류 손실에 중요한 영향을 미치는 예비 열처리 과정에서 Cu와 Sn의 확산 반응에 대해 조사하였다. 또한 열처리 후 각 선재의 임계전류를 평가하고 Nb<sub>3</sub>Sn 반응층에 대한 분석을 통하여 초전도 선재의 전류밀도를 증가시키고 교류 손실을 줄이고자 하는 목적을 달성할 수 있도록 제조 및 열처리 공정을 개선하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

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 비율 조절하기 위해서였는데, 필라멘트의 수를 50 ~ 75 개로 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 조건으

로 Cu 빌렛에 Ta foil을 감은 후 다시 Cu 봉을 넣은 다음 전자빔 용접에 의해 빌렛을 제조하였다. Strand용 Sn core를 제조하기 위해 Cu 튜브에 Sn 봉재를 넣어 복합체로 한 다음 이를 스웨이징 및 인발에 의해 strand의 Ta barrier 내에 넣도록 준비하였다. subelement 빌렛과 stabilizer 빌렛을 750 °C에서 1 시간 예열하여 같은 조건으로 25 mmφ로 압출하였다.

압출한 subelement는 적정한 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 달리 하여 제조하였다. Nb, Sn 및 Cu의 퍼피비를 달리하였고, 예비 열처리 동안 Sn의 확산 거동을 살펴보기 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 신선 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, δ상 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. 또한 원형의 초전도 선재를 압연하여 tape 형상으로 가공하여 그림 2의 조건으로 열처리하였다. 이들 선재의 미세조직을 분석하여 원형의 선재에서의 Sn의 확산 거동과 비교하였다. Ti 합금 밴드럴에 초전도 선재를 감은 후 열처리하였으며 이를 그대로 4.2 K까지 내려 자장 하에서 임계전류를 측정하였다.

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 $\phi$
Cu Ratio	1.5
Foil material	Ta foil
Thickness	0.1 mm
Turn	9 turns
Length	135 mm

2.2 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

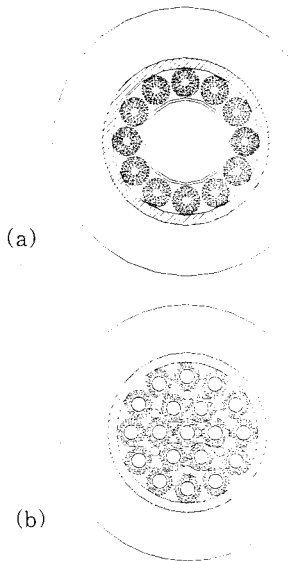


Fig. 1. Strand design of (a) KITW2-2 and (b) KITW2-4

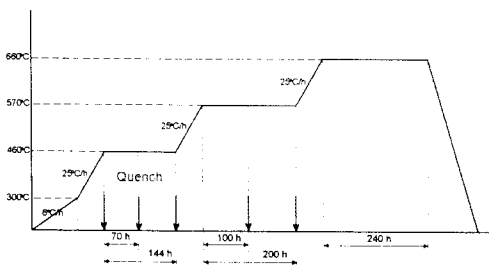


Fig. 2. Heat treatment history of KITW-2 internal-tin processed superconducting wires.

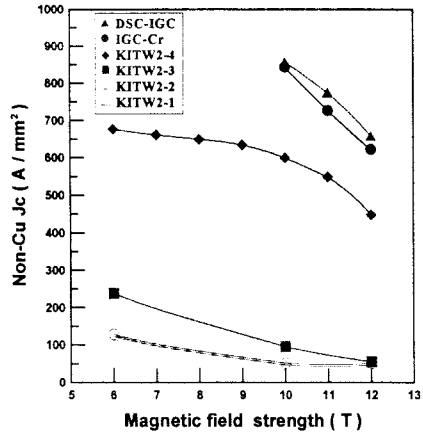


Fig. 3. Non-Cu Jc versus magnetic field curves of KITW-2 and IGC superconducting wires.

KITW-2의 1, 2, 3은 특성이 매우 나빠져 4번은 만족스러운 수준의 결과를 얻었는데, 12 T에서 400 A/mm<sup>2</sup> 이상의 값을 얻을 수 있었다. 하지만 600 A/mm<sup>2</sup> 이상의 값을 가지는 IGC 선재와 비교할 때 낮은 값을 보이고 있었다. 이러한 이유로서는 보유하고 있는 압출기 및 실험실 수준의 빌렛 가공으로는 IGC 선재의 3078 개의 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 임계 전류 값이 너무 낮게 나타난 이유를 조사하기 위해 광학 현미경으로 열처리한 선재의 단면을 관찰하였다. 그림 4는 KITW-2의 2 선재에서의 최종 열처리 후의 단면을 보이고 있다. 이 선재에서는 환상 형태의 보이드 바깥 부분은 Cu가 그대로 남아 있어 Sn과 반응하지 않아 합금화되지 않았다는 것을 알 수가 있었다. 반면에 Sn reservoir가 균일하게 19개 배치된 KITW2-4에서는 Sn과 Cu가 완전히 반응하여 기지금속이 브론즈로 반응된 것을 확인하였다. 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 짧다는 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 예비 열처리에서 보이드가 생성되는 기구를 조사하기 위하여



Fig. 4. Cross-section of KITW2-2 wire after Nb<sub>3</sub>Sn reaction heat-treated.

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 Nb<sub>3</sub>Sn 반응 열처리는 660 °C에서 240 h 유지하였다. Sn의 확산 거리는 Sn reserver와 Cu 기지금속의 경계에서부터 확산 방어 벽까지의 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 Nb<sub>3</sub>Sn 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 이후의 열처리에서 위치의 변동이 별로 없이 더 커지는 경향을 보였다.

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

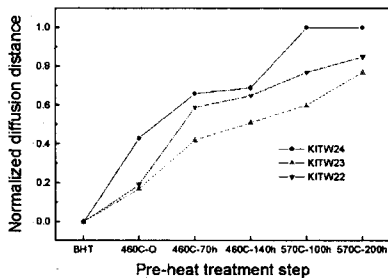


Fig. 5. Normalized diffusion distance of KITW-2 wires with pre-heat treatment step.

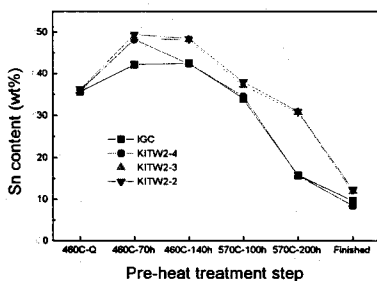


Fig. 6. Sn content of KITW-2 wires with pre-heat treatment step.

조사하였는데 이를 그림 6에 나타내었다. 460 °C에서 유지하는 동안 Sn의 함량은 증가하다가 Cu와의 반응으로 Sn이 소모되면서 점차적으로 낮아지게 된다. Nb<sub>3</sub>Sn 반응 열처리인 660 °C에서는 브론즈 내의 Sn이 Nb와 반응하여 Nb<sub>3</sub>Sn이 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 반응

하였기 때문에 농도가 낮아 졌다는 것을 알 수 있었다. 그림 6의 경향은 그림 5의 결과와 잘 일치하며 따라서 선재에 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.

선재의 예비 열처리 동안 Sn의 확산 거리에 영향을 받는지에 대해 조사하기 위해 선재를 0.4mm까지 압연한 다음 570 °C, 200 h 과정까지 열처리를 한 후 단면을 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. 이 결과를 그림 7에 나타내었다. 점선을 경계로 가운데 부분인 A에서는 Sn과 Cu가 완전히 반응된 것을 확인하였고, B 부분에서는 Cu가 그대로 남아 있음을 알 수 있었다. 따라서 Sn의 확산 경로가 짧은 경우에는 Cu와 반응으로 브론즈가 되었지만 확산 경로가 긴 경우에는 예비 열처리가 완료되더라도 Sn이 완전히 확산되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

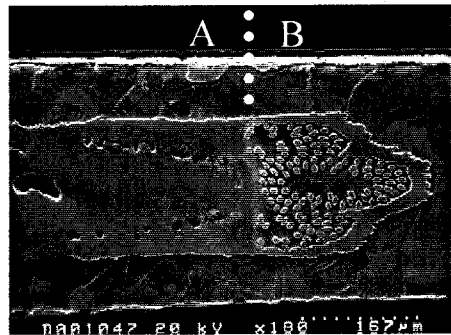


Fig. 7 Cross-section of Nb<sub>3</sub>Sn reaction heat-treated KITW2-2 wire after rolled to 0.4mm.

### 3. 결 론

1. 선재 가운데 하나의 Sn reserver를 배치하는 것보다는 Sn을 각 subelement 내에 배치시켜 Sn 확산을 용이하게 한 경우에서 400 A/mm<sup>2</sup>의 dwjsfbalf도를 얻었다.
2. Sn 확산 반응인 예비 열처리 과정에 있어 460 °C에서 유지할 동안 보이드가 형성되었으며 이후의 열처리에서도 선재 가운데 하나의 Sn reserver를 배치한 선재에서는 미반응 Cu가 남아 있었고, 19 개의 subelement 내에 Sn을 배치시킨 선재에서는 미반응 Cu가 없었다.

### [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 Nb<sub>3</sub>Sn 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 Nb<sub>3</sub>Sn strands," Proceedings of ICEC-16, part 3, pp. 1715-1718, 1996.
- [4] B. A. Glowacki, "Changes of T<sub>c</sub>, J<sub>c</sub> and Stoichiometry of Nb<sub>3</sub>Sn 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.