

## 내부 확산법에 의한 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도선에 Ge 첨가에 따른 임계전류 및 미세조직 변화

Influence of Ge addition on phase formation and electromagnetic properties  
in internal tin processed Nb<sub>3</sub>Sn wires

하동우, 오상수, 이남진, 하홍수, 권영길, 류강식, 백홍구\*

(D. W. Ha, S. S. Oh, N. J. Lee, H. S. Ha, Y. K. Kwon, K. S. Ryu, and H. K. Baik)

### Abstract

In order to investigate the effect of Ge addition to the Cu matrix on the microstructure and the critical current density, four kinds of internal tin processed Nb<sub>3</sub>Sn strands with pure Cu and Cu 0.2, 0.4, 0.6 wt % Ge alloys were drawn to 0.8 mm diameter. The microstructure and critical current of internal tin processed Nb<sub>3</sub>Sn wires that were heat treated at temperatures ranging from 680°C to 740°C for 240 h were investigated. The Ge addition to the matrix did not make workability worse. A Ge rich layer in the Cu-Ge matrix suppressed the growth of the Nb<sub>3</sub>Sn layer and promoted grain coarsening. The greater the Ge content in the matrix, the lower the net J<sub>c</sub> result after Nb<sub>3</sub>Sn reaction heat treatment. There was no significant variation in J<sub>c</sub> observed with heat treatment temperature ranging from 680°C to 740°C.

**KeyWords(중요용어)** : Ge addition, internal tin process, Nb<sub>3</sub>Sn wire, Sn diffusion (5개 정도가 적당)

### 1. 서론

내부 확산법에 의한 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선재 제조에서는 순 금속 상태의 Cu, Nb, Sn을 사용한다는 점과 Sn의 함량을 증가시킬 수 있다는 점 때문에 현재 가장 상용화되어 있는 브론즈법에 비해 가공성 향상을 위한 열처리가 필요하지 않을 뿐 아니라 임계전류(J<sub>c</sub>)를 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 그래서 한국형 초전도 토카막 핵융합로(KSTAR)를 위해 내부 확산법으로 제조한 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선재가 채택되었다. 상용화된 브론즈 법에서는 Ti, Ta, Hf 그리고 Ge 등을 Nb core 또는 Cu-Sn matrix에 첨가하여 J<sub>c</sub>를 향상시키고자 하는 많은 연구가 진행되어 왔다

[1]. 내부 확산법에서는 Cu matrix에 원소를 첨가하면 가공성이 저하하게 되어 내부 확산법의 장점이 없어지게 되나, 최근에 내부 확산법에서도 Cu matrix에 Ge를 첨가하여 matrix의 연성을 심하게 감소시키지 않으면서 J<sub>c</sub>를 향상시킨 보고가 있었다[2]. 또한 Tachikawa 등은 브론즈 법에서 Ge의 첨가는 Nb<sub>3</sub>Sn 층의 결정 입자의 미세화 효과에 의해 J<sub>c</sub>가 향상되었다고 보고하였다[3]. 이러한 보고들에서 J<sub>c</sub>와 Ge 첨가량에 대한 연관성은 상세하게 밝혀지지 않았다. 그리고 브론즈 법에서 Ge 첨가의 효과와 내부 확산법에서의 Ge 첨가 효과는 차이가 있을 수 있는데, 내부 확산법에서는 브론즈 형성이 진행되는 확산 반응이 필요하며 또한 이 반응 동안 액상이 존재하는 차이가 있다.

본 연구에서는 Cu matrix에 Ge를 첨가하여 내부 확산법으로 Nb<sub>3</sub>Sn 선재를 가공한 다음 680°C에서 740°C까지 열처리 온도를 변화시켜 임계전류와 미세

한국전기연구소 초전도응용연구그룹

Fax: 055-280-1696

E-mail : dwha@keri.re.kr

\* 연세대학교 재료공학부 금속공학과

조직 간의 관계를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

Cu-0.2, 0.4, 0.6wt% Ge 합금을 고주파 유도로를 사용하여 제조한 다음 직경 80 mm의 봉재로 가공하였다. 표 1에는 sub-element 빌렛, stabilizer 빌렛 그리고 Nb<sub>3</sub>Sn strand의 사양을 나타내었다. 먼저 표 1의 조건으로 sub-element 빌렛을 가공한 다음 전자빔 용접으로 빌렛을 봉하였다. 이러한 빌렛을 열간 압출에 의해 직경 25 mm의 봉으로 가공하였다. 그리고 sub-element의 가운데에 건드릴을 하여 Sn 봉을 삽입하였다. 이때 Sn은 Sn-2wt%Cu 합금 봉을 사용하였다. 그리고 Cu 봉에 Ta sheet를 감은 다음 외경 80 mm의 Cu 튜브 내에 넣어 Cu stabilizer용 빌렛을 제조하였다. 이 빌렛도 sub-element 빌렛과 같은 조건으로 압출하였다. 압출한 stabilizer 봉의 가운데 부분의 Cu를 산으로 제거한 다음 여기에 준비한 sub-element 봉을 넣어 Nb<sub>3</sub>Sn strand를 조립하였다.

Table 1. Specifications of sub-element billet, stabilizer billet and Nb<sub>3</sub>Sn strands

	Parameter	Specification
Sub-element Billet	Billet diameter	80 mm
	Hole diameter	7 mm
	Number of filament	31
Volume ratio of each element in non-Cu area	Cu ratio	50 %
	Nb ratio	24 %
	Sn ratio	20 %
	Ta ratio	6 %
Stabilizer Billet	Billet diameter	80 mm
	Thickness of Ta	2 mm
Strand Billet	Outer diameter	16.7 mm
	Sub-element diameter	10.1 mm

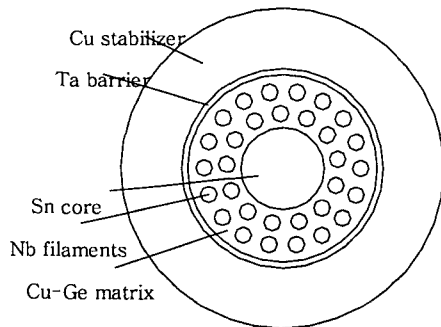


Fig. 1. Schematic layout of assembled billet for strand.

Table 2. The heat treatment conditions of specimens.

Addition type to matrix	Pre-heat treatment	Reaction heat treatment
Pure Cu	Rate : 6°C/h to 460°C	680°C/240h
Cu-0.2wt%Ge	Holding : 460°C/100h	700°C/240h
Cu-0.4wt%Ge	Rate : 6°C/h to 570°C	720°C/240h
Cu-0.6wt%Ge	Holding : 570°C/200h	740°C/240h

그림 1은 최종 조립한 상태의 Nb<sub>3</sub>Sn strand의 단면을 나타내고 있다. 조립한 strand를 최종 0.81 mm까지 신선 가공하여 선재 제조를 완료하였다. 선재의 열처리를 위해 Ti-Al-V barrel에 감아 열처리 및 극저온에서의 임계전류 측정을 할 수 있도록 준비하였다. 열처리의 조건은 표 2에 나타낸 것과 같이 Cu-Sn matrix 반응을 위한 예비 열처리는 동일하게 하였으며 Nb<sub>3</sub>Sn 형성 반응의 온도는 680°C에서 740°C로 변화시켰다.

초전도 선의 임계전류의 측정은 4 단자 법을 사용하였는데, 온도는 4.2 K였으며 자장의 범위는 6 ~ 12 T로 변화시켰다. 또한 초전도 선의 미세조직 분석을 위해 Image analyzer, 주사전자현미경 그리고 표면 분석장치(EPMA)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표 3에서는 Cu 및 Cu-Ge 합금으로 제조한 Nb<sub>3</sub>Sn 선재에서의 인장 강도, matrix의 경도 그리고 Nb 필라멘트의 직경 변화를 나타내고 있다. Cu에 Ge의 첨가량이 많아질수록 소선의 인장 강도 및 matrix의 경도 값이 증가하나 증가하는 비율이 약 8% 정도로 그다지 크게 높아지지는 않았다. 이러한 결과는 Cu에 Ge를 어느 정도 첨가하더라도 가공성이 크게 감소하지 않는다는 것을 알 수가 있었다. 실제로 선재를 신선하는 공정에서 단선 현상이 발생하지 않았기

Table 3. Diameters of Nb filaments, Vicker's hardness of matrix and tensile strength of finally drawn wires.

Matrix	Diameter of Nb filament	Vicker's Hardness of matrix	Tensile strength of wires
Pure Cu	48.1 μm	119	547 MPa
0.2 Ge	46.8 μm	123	581 MPa
0.4 Ge	46.1 μm	123	583 MPa
0.6 Ge	45.7 μm	128	592 MPa

Table 4. Fraction of reacted Nb<sub>3</sub>Sn layer of Cu and Cu-Ge matrix wires after heat treatment.

Heat treatment Temperature	Type	Fraction of Nb <sub>3</sub> Sn area (%)
680°C	Pure	85.9
	0.2 Ge	51.6
	0.4 Ge	46.7
	0.6 Ge	34.8
700°C	Pure	100
	0.2 Ge	77.9
	0.4 Ge	74.3
	0.6 Ge	71.3
720°C	Pure	100
	0.2 Ge	78.2
	0.4 Ge	74.0
	0.6 Ge	73.8
740°C	Pure	100
	0.2 Ge	86.4
	0.4 Ge	74.9
	0.6 Ge	76.1

때문에 가공성은 양호하였다. 그리고 Nb 필라멘트의 직경은 Ge의 첨가량이 증가할수록 줄어들었는데, 이는 matrix의 강도가 증가하여 상대적으로 Nb의 변형량이 커졌다는 것을 알 수가 있었다. 그래서 0.6 wt%까지 Ge를 첨가하여도 초전도 선의 가공성을 그다지 감소시키지 않음을 확인하였다.

그리고 표 4에서는 열처리 후 각 선재에서의 Nb<sub>3</sub>Sn 반응층의 분율을 나타내고 있다. 열처리 온도가 높을수록, matrix에 Ge의 첨가량이 적을수록 Nb<sub>3</sub>Sn 반응층의 면적은 증가하였다. pure Cu인 경우는 700°C 이상의 온도에서는 Nb가 완전히 Nb<sub>3</sub>Sn으로 반응한 것을 확인하였다. 하지만 Ge가 첨가된 경우는 740°C의 열처리 온도에서도 완전히 화합물로 반응하지 않았음을 알 수 있었다. 이로써 Ge의 첨가는 Nb<sub>3</sub>Sn 반응을 억제시킨다는 것을 알 수가 있었다.

그림 2에서는 700°C와 740°C에서 열처리한 초전도 선의 net-Jc(Nb<sub>3</sub>Sn 면적을 나눈 값)를 보여주고 있다. 열처리 온도의 변화에 따른 net-Jc의 변화는 크지 않았으나 Ge 첨가량에 따른 변화는 어느 정도 나타났다. 즉 Ge 첨가량이 많을수록 net-Jc는 낮아졌다. 이와 같이 열처리 온도보다 Ge의 첨가가 임계전류에 미치는 영향이 더 큰 이유를 조사하기 위하여 초전도 선의 미세 조직을 분석하였다.

Pure 및 Ge 첨가한 선재를 720°C에서 200 시간 열처리 한 다음 Nb<sub>3</sub>Sn 반응층의 미세 조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. 순 Cu matrix의 경우는 미반응한 Nb는 보이지 않고 직경이 0.3 μm 정도의 입자들이 분포해 있음을

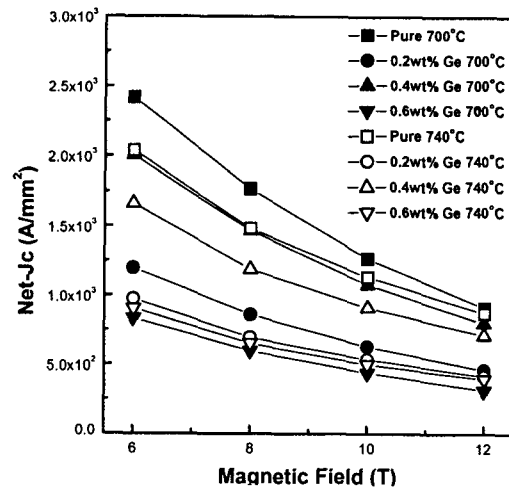


Fig. 2. The variation of net(Nb<sub>3</sub>Sn) Jc with the magnetic field for the wires after heat treatment at 700°C and 740°C for 240h.

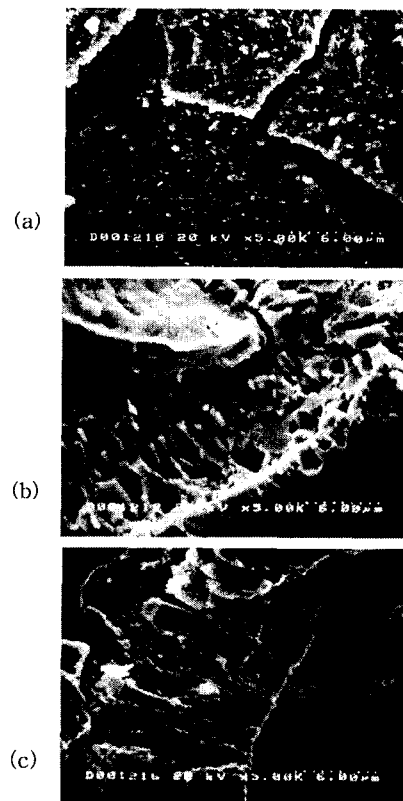


Fig. 3. Scanning electron micro-photographs of Nb<sub>3</sub>Sn layers of pure Cu matrix(a), 0.2 Ge matrix(b), 0.6 Ge matrix(c) wires heat treated at 720°C for 240 h.

관찰하였다. 반면에 Ge가 첨가된 선재의 Nb<sub>3</sub>Sn 층은 예측했던 것보다 훨씬 큰 입자로 구성되어 있었음을 알 수가 있었다. 그래서 표면 조성 분석 장치(EPMA)를 사용하여 Nb<sub>3</sub>Sn 반응층에서의 각 조성의 분포를 조사하였다.

그림 4는 EPMA를 사용하여 Cu-0.2wt% Ge 선재의 720°C에서 200 시간 열처리 후의 각 성분의 분포를 보이고 있다. Nb와 Sn의 분포에서 어느 정도 일정한 값을 가지는 부분이 Nb<sub>3</sub>Sn 금속간 화합물이라는 것을 알 수가 있다. Ge의 분포는 이러한 Nb<sub>3</sub>Sn 화합물 층의 바깥부분 즉 matrix 부분에 축적이 되어 있음을 보였다. 그리고 Ge는 Nb<sub>3</sub>Sn 층 내부로 확산하지 않고 있음을 보였다. 이러한 결과와 미세조직을 관찰한 결과와 연관시켜 볼 때 첨가된 Ge는 확산 반응 동안 Nb<sub>3</sub>Sn 층에 축적되어 Sn의 확산을 방해하고 또한 입자의 조대화 현상을 일으키는 것으로 추측하였다.

그림 5에 Ge가 첨가된 선재에서의 Nb<sub>3</sub>Sn 반응층에서 입자들의 형상, 크기 및 분포를 그림 3에서 보이고 있는 결과를 기초로 하여 도식적으로 나타내었다. 청동 matrix 부분의 Nb<sub>3</sub>Sn 층에는 sub- $\mu$ m 크기의 작은 입자들이 등축상으로 존재하는 층이 있었으며 다음 내부로는 주상 조직의 조대한 입자들로 이루어진 층이 존재하였다. 그리고 미반응 Nb와 접하고 있는 부분에서는 주상정 형태이지만 비교적 작은

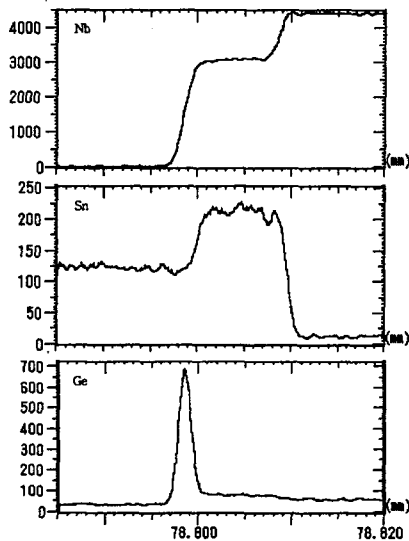


Fig. 4. Composition mapping by electron microanalyser taken on a cross section of the Cu-0.2wt% Ge specimen heat treated at 720°C for 200 h.

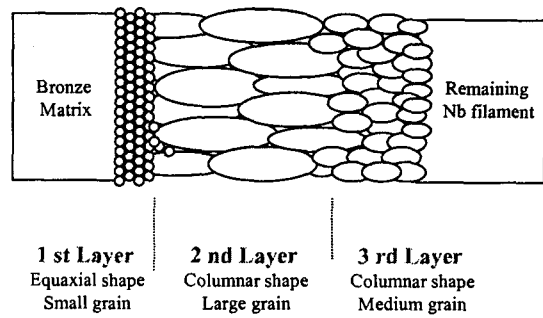


Fig. 5. Schematic diagram of reacted Nb<sub>3</sub>Sn layer of Ge added wire.

입자들로 구성된 층이 존재하였다. 이와 같은 조직을 가지게 되는 이유로서, Nb<sub>3</sub>Sn 층 경계에 축적된 Ge가 Sn의 확산을 방해함으로써 열처리 과정 동안 Nb<sub>3</sub>Sn 층의 성장은 억제되고 상대적으로 Nb<sub>3</sub>Sn 입자의 성장만 촉진된 것으로 추측된다. Nb<sub>3</sub>Sn 선재에서 전류 밀도를 향상시키기 위해서는 결정 입자를 미세화 시켜야 하나, Ge의 첨가로 입자의 조대화는 오히려 전류 밀도의 감소를 가져오는 요인이라고 판단된다.

#### 4. 결론

내부 확산법에 의한 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선재의 matrix에 Ge를 첨가하여 680°C에서 740°C의 범위에서 열처리하였을 때 Nb<sub>3</sub>Sn 층에 Ge가 확산하여 축적된 것을 발견하였다. Ge의 축적은 Sn의 확산을 억제하여 Nb<sub>3</sub>Sn 층 성장보다는 입자의 성장을 촉진시킨다는 것을 알 수가 있었다. Net-Jc는 Ge의 첨가량이 많을수록 낮게 나타났다.

#### 참고 문헌

- [1]. K. Tachikawa et. al., "Recent studies on composite superconductors" 7th U.S. Japan Workshop on High Field Superconductors, Fukuoka, Japan, Ott. 1991.
- [2]. T.Pyon and E.Gregory, Some effects of matrix additions to internal tin processed multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn superconductors, IEEE Trans. Appl. Supercon. Vol. 5, No. 2, pp. 1760-1763, 1995.
- [3]. K.Tachikawa, M.Terada, M.Endo and Y. Miyamoto, Bronze-processed Nb<sub>3</sub>Sn with addition of germanium to matrix, Cryogenics, vol. 33, No. 2, pp. 205-208, 1993.