

내부 확산법에 의한 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선재에서 부분 가열이 초전도 특성에 미치는 영향

하동우, 오상수, 하홍수, 이남진, 권영길, 류강식  
한국전기연구소 초전도응용연구그룹

The effect of local heating on superconductivities in internal tin processed Nb<sub>3</sub>Sn wires

Dong-woo Ha, Sang-soo Oh, Hong-soo Ha, Nam-jin Lee, Young-kil Kwon, Kang-sik Ryu  
Applied Superconductivity Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

2. 본 론

**Abstract** - Internal tin processed Nb<sub>3</sub>Sn wires with different diameter were locally heated before reaction heat treatment. Local heating at the intermediate state of drawing process decreased the superconducting properties and workability. When the local heating temperatures were higher than melting point of Sn, non-Cu J<sub>c</sub>'s decreased significantly.

1. 서 론

핵융합용 초전도 마그네트(KSTAR)에 사용되는 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선재는 내부 확산법으로 제조한 초전도 선이다[1]. 내부 확산법으로 제조된 선재는 다른 공정으로 제조된 초전도 선에 비해 non-Cu J<sub>c</sub>를 높일 수 있는 장점이 있다[2]. 내부 확산법에서는 Nb, Cu, Sn이 각각 순 금속으로서 복합체로 되기 때문에 가공 도중에 열처리가 필요하지 않을 만큼 가공성이 우수하고 복합체 내의 Sn 함량을 증가시킬 수 있어 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도체의 분율을 높일 수 있기 때문에 J<sub>c</sub>가 향상 될 수 있다[3]. 그리고 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 감아서 CICC(Cable-In-Conduit-Cable)로 제조하는 조판 공정이 있다. 이러한 공정 중 신선 공정과 조판 공정에서 초전도 선에 부분적으로 열이 가해져 온도가 상승할 가능성이 있다. 내부 확산법에서는 각 금속 성분이 순 금속인 상태로 복합체로 되어 있기 때문에 온도 상승으로 인하여 금속의 상변화가 생길 수 있다[4]. 즉 브론즈 법에서는 기지금속이 Cu와 Sn의 합금인 청동인 상태로 되어있기 때문에 가공 도중 온도가 상승하더라도 용융점이 높아 가공에 영향을 미치지 않으나 내부 확산법에서는 순 Sn의 용융점이 232℃로 낮아 부분 가열에 의한 온도 상승이 이보다 높으면 Sn의 상 변화 및 용융 현상이 발생하게 된다. 이렇게 된다면 선재의 각 성분의 상 변화 및 가공성의 변화로 초전도 특성이 감소될 수 있다. 핵융합용 초전도 마그네트에서 요구하는 초전도 소선의 규격은 HP-3 등급으로서 non-Cu J<sub>c</sub>는 750 A/mm<sup>2</sup>(at 12T, 4.2K) 이상, AC loss는 250 mJ/cc(at ±3T) 이하이다. 불가피하게 발생하는 부분 가열에 의한 초전도 선의 온도 상승 때문에 초전도 특성이 얼마나 감소하며 그러한 변화가 생기는 원인을 밝혀 내는 것은 매우 중요하다.

본 실험에서는 직경이 다른 초전도 선재를 부분 가열시킨 다음 최종 열처리까지 수행한 다음 Nb<sub>3</sub>Sn 층을 형성시켰으며 이때의 초전도 선재의 전류밀도와 Nb<sub>3</sub>Sn 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.

2.1 실험

부분 가열이 초전도 선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2 가지 조건의 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선을 준비하였다. 즉 선재의 직경을 줄이는 신선 가공 동안 급격한 소성 변형에 의한 온도 상승이 생길 수 있는 환경과 케이블링 된 도체의 조판 공정에서 용접에 의한 온도 상승 환경이 생길 수 있는데, 이를 위해서 최종 크기까지 가공이 완료된 선재와 가공 도중의 선재에서 부분 가열이 되는 조건을 만들었다. KSTAR 핵융합용 초전도 선의 규격을 만족시키는 선재를 제조할 수 있는 회사는 세계적으로 2 회사가 있는데, 그 중 미국 IGC 사의 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선을 중간 가공된 상태에서 구입하였다. 반제품 상태의 초전도 선을 직경 2.28 mm φ까지 신선 가공하였으며 이 상태의 선재 일부를 부분 가열하였다. 선재의 나머지는 부분 가열 없이 최종 선재의 직경인 0.81 mm φ까지 가공한 후 부분 가열을 행하였다. 그림 1에서와 같이 I<sub>c</sub> 측정용과 AC loss 측정용을 위해 2 가닥의 초전도 선재와 온도 측정을 위한 열전대를 함께 하여 균일한 온도가 유지될 수 있도록 알루미늄 호일로 감아 부분 가열을 할 수 있도록 하였다. 표 1에서처럼 부분 가열한 선재의 직경은 2.28 mm, 0.81 mm - 2 가지였으며 부분 가열시킨 온도는 160 °C에서 280 °C까지 동일하였다. 이러한 온도의 범위는 Sn의 상변태 온도 180 °C와 용융점 232 °C를 고려하여 정하였다. 각 조건의 온도에서 20 초간 온도가 유지 되도록 하였으며 부분 가열된 길이는 50 mm가 되도록 하였다. 직경 2.28 mm φ에서 부분 가열된 초전도 선은 계속 신선 가공하여 최종 직경인 0.81 mm φ까지 되도록 하였다. 이렇게 하여 가공 중간 단계에서 부분 가열된 선재와 최종 단계에서 부분 가열된 선재를 준비하여 이들이 Nb<sub>3</sub>Sn을 반응시키는 열처리 후에 초전도 특성이 어떻게 변하는 지를 조사하고자 하였다.

표 2에는 내부 확산법으로 제조된 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선의 열처리 조건을 나타내고 있다. 주석의 용융을 고려

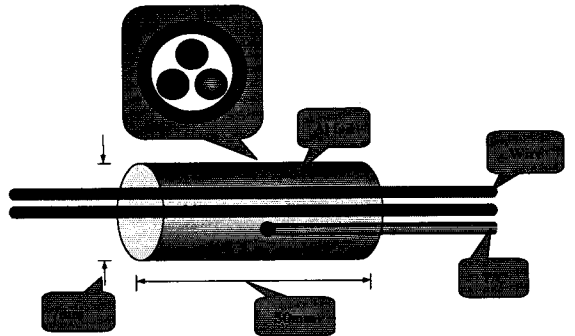


Fig. 1. Schematic diagram of local heating process of Nb<sub>3</sub>Sn wires.

하여 300 °C까지는 서서히 온도를 상승시켰으며 Cu와 Sn의 반응에 의해 합금화가 잘 진행되도록 460 °C와 570 °C에서 각각 140h, 200h 유지시켰다. 그리고 최종적으로 청동에서의 Sn이 Nb 필라멘트로 확산하여 Nb<sub>3</sub>Sn 화합물 층으로 잘 반응하도록 660 °C에서 240h 유지시켰다. 열처리 전에 초전도 선의 Ic 측정을 위해 Ti-6Al-4V 합금 Barrel에 초전도 선을 감았으며 Ac loss 측정을 위해 스테인레스 볼트에 초전도 선을 감았다. 초전도 선의 양끝은 TIG 용접에 의해 봉하여 열처리 동안 주석 빠져 나오는 것을 방지하였다.

초전도 선의 임계전류(Ic)는 4.2K, 10~12 T의 자장 분위기에서 4 단자 법으로 측정하였다. Ic는 0.1 μV/cm로 정의하였다. Non-Cu Jc는 Ic 값을 초전도 선의 단면에서 안정화 구리의 면적을 제외한 값으로 나누어 계산하였다. 초전도 선의 미세조직을 조사하기 위하여 경도 측정 및 광학현미경과 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하였다.

Table 1. The specifications of local heating process of Nb<sub>3</sub>Sn wires by internal tin method.

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

Table 2. Nb<sub>3</sub>Sn reaction heat treatment history of locally heated Nb<sub>3</sub>Sn wires by internal tin method

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

## 2.2 결과 및 고찰

최종 선재의 직경에서 부분 가열한 다음 660 °C, 240 시간 열처리한 선재에서의 non-Cu Jc 값을 그림 2에 나타내었다. 부분 가열한 온도가 높을수록 Jc 값은 감소하였는데, 280 °C까지 온도가 상승하였더라도 그 값이 심각하게 감소하지는 않음을 알 수 있었다. 그래서

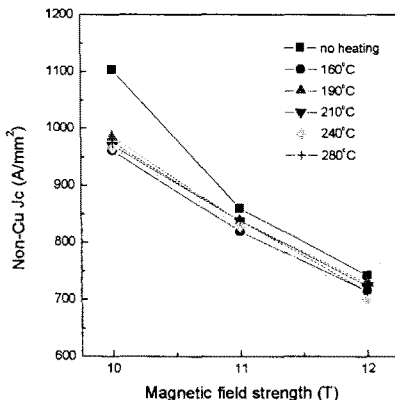


Fig. 2. The variation of non-Cu Jc with the magnetic field for the series B wires of table 1 after heat treated at 660 °C for 240 h.

부분 가열하지 않은 선재에 비해 Jc 값이 약 5~7% 정도 감소함을 알 수 있었다.

그림 3은 직경 2.28 mm φ의 중간 가공 단계에서 부분 가열 후 최종 선재 직경까지 가공 한 다음 660 °C, 240 시간 열처리하여 non-Cu Jc를 측정한 결과를 보여주고 있다. 부분 가열에 의해 온도가 높아질수록 Jc 값이 낮아졌는데, 최종 선재에서 부분 가열한 시료들 보다 더욱 낮은 값을 가졌다. 특히 주석의 용융점인 232 °C 이상의 온도까지 부분 가열한 선재에서는 Jc 값이 급격히 감소함을 보여주었는데 12 T에서 700 A/mm²보다 낮았다. 이러한 결과로, 가공 완료 후 부분 가열에 의한 온도 상승은 내부 확산법에 의한 Nb<sub>3</sub>Sn 초전도 선의 전류밀도에 심각한 영향을 미치지 않았으나 중간 가공 단계에서 부분 가열 후 최종 선재 직경까지 가공한 시료에서는 전류밀도의 감소에 심각한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

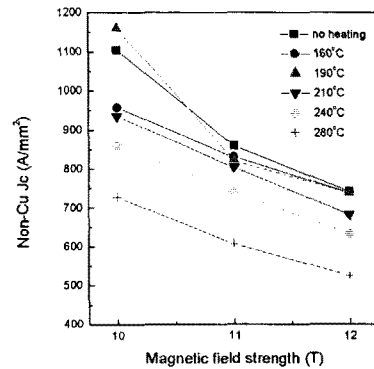


Fig. 3. The variation of non-Cu Jc with the magnetic field for the series A wires of table 1 after heat treated at 660 °C for 240 h.

중간 가공 단계에서 주석의 용융점 이상으로 부분 가열한 시료에서 전류밀도 값이 심각하게 낮게 나타난 원인을 조사하기 위하여 전자기적 특성 및 미세 조직을 분석하였다. 먼저 이들 시료들의 660 °C에서의 열처리 동안 Nb 필라멘트와 청동 내의 Sn이 반응하여 Nb<sub>3</sub>Sn을 형성되는 과정에서 미반응 Nb가 있는지의 여부를 조사하기 위해 Quantum사의 physical property measurement system(PPMS)를 이용하여 2 K에서 20 K까지 온도를 변화시키면서 초전도 선의 DC magnetization을 측정하였다. 그림 4에 온도 변화에 따른 자화 값의 변화를 나타내었다. 부분 가열 온도가 160 °C인 경우는 Nb<sub>3</sub>Sn에 의한 17K 부근에서의 자화 이후 그 아래의 온도에서는 별 변화를 보이지 않고 있다. 하지만 주석의 용융점 보다 높은 240 °C 이상으로 부분 가열한 선재에서는 Nb<sub>3</sub>Sn에 의한 자화 값의 변화와 함께 4 K 근처에서의 Nb에 의한 자화 값의 변화를 보여주고 있다. 이렇게 2 단계의 자화 값의 변화를 보인다는 것은 미반응한 Nb 필라멘트가 남아 있다는 증거이다.

부분 가열에 의한 온도 상승은 초전도 선의 가공에도 영향을 미치게 되는데, 가공성의 변화를 조사하기 위해 초전도 선의 Sn core의 경도 변화를 측정하여 이를 그림 5에 나타내었다. 2.28 mm φ에서 부분 가열한 선재를 최종 선재의 직경인 0.81 mm φ까지 신선 가공한 다음 선의 단면의 주석의 경도 변화를 측정하였다. 부분 가열하지 않은 선재는 경도 값이 12.9에서 13.7 정도가 상승하였다. 그리고 부분 가열에 의해 온도가 160 °C가

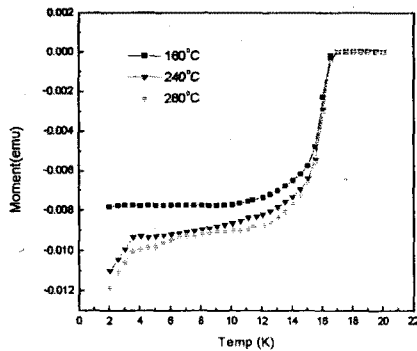


Fig. 4. The variation of magnetic moment of zero field cooling condition of the wires heat treated at 660 °C for 240 h after locally heated at intermediate state size of 2.28 mm.

지 상승하였을 때에도 약간의 증가를 보여주었다. 하지만 210 °C 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 유발 시키게 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 수 있다.

그래서 부분 가열 후 초전도 선의 미세 조직을 분석하여 주석, 구리, Nb의 변화를 관찰하고자 하였다. 그림 6은 2.28 mm $\phi$ 에서 160 °C와 280 °C 부분 가열한 다음 초전도 선의 단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진을 보이고 있다. (a)의 160 °C까지 부분 가열한 시료에서는 Sn, Cu, Nb가 각각 경계가 뚜렷하게 구분이 되며 서로가 반응한 흔적이 보이지 않았다. 반면에 (b)의 280 °C까지 부분 가열한 시료에서는 가운데 둥근 Sn과 기지금속인 Cu가 반응한 흔적이 보였다. 이것을 성분 분석 장치인 EDS를 사용하여 Cu와 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. 이러한 사실로 미루어 부분 가열에 의해 주석의 용융점 보

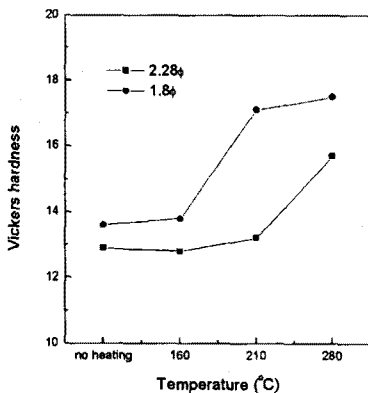


Fig. 5. The variation of micro Vicker's hardness of Sn cores of the wires locally heated at intermediate state size of 2.28 mm and as drawn to 1.8 mm.

다 온도가 높아지면 주석이 녹아 구리와 확산 반응에 의해 주석 코어 전체적으로는 처가 약간 함유된 합금을 형성하게되며 특히 Cu와 Sn의 경계에서는 Cu의 성분이 많이 함유된 청동 합금층이 생성되어 이것 때문에 가공 경화 현상이 심화된다고 추측할 수 있었다. 그리고 이러한 가공 경화 현상이 초전도 선의 전류밀도를 감소 시키게 되는데 어떤 원인이 주된 요인이지를 추가적으로 조사할 필요가 있었다.

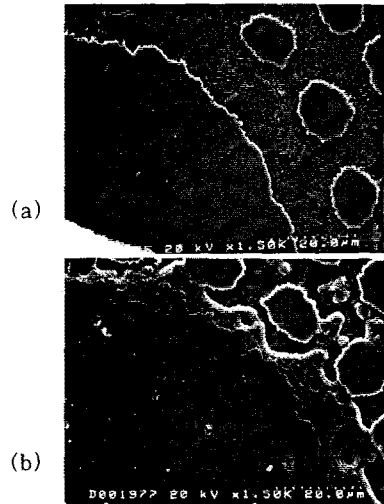


Fig. 6. Micro-photographs of the wires as intermediate state size of 2.28 mm locally heat treated at 160 °C (a) and 280 °C (b).

### 3. 결 론

최종 선재의 직경에서 부분 가열한 선재에서는 전류밀도의 감소가 약 5~7% 정도로 비교적 양호함을 알 수 있었다.

하지만 신선 가공 도중인 Nb<sub>3</sub>Sn 선재를 160 °C에서부터 280 °C까지 부분 가열을 한 후 신선 가공하였을 때는 전류밀도의 감소가 증가하였다. 특히 주석의 용융 점보다 높은 온도로 가열되었을 때는 전류밀도의 감소가 심각하였으며 이를 전자기적 및 미세조직 분석을 통하여 그 원인이 용융된 주석이 구리와 반응하여 합금화됨으로써 가공성의 저하화 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 Nb<sub>3</sub>Sn strands," *Proceedings of ICEC-16*, part 3, pp. 1715-1718, 1996.
- [3] 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.
- [4] Y. Kubo, K. Egawa, T. Nagai, F. Uchikawa, O. Taguchi, and M. Morita, "Explanation of the growth mechanism on bridging of Nb<sub>3</sub>Sn superconducting filaments by internal-tin diffusion process," *J. of Cryo. Eng.*, vol. 31, no. 6, pp. 306-313, 1996.