

Ge를 첨가한 Nb₃Sn 초전도 선에서의 교류손실 및 미세조직 변화

Influence of Ge addition on AC loss and micro-structure in Nb₃Sn wires

하동우, 이남진, 오상수, 하홍수, 송규정, 권영길, 류강식

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

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 Nb₃Sn 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 Nb₃Sn 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 Nb₃Sn layer and promoted grain coarsening. The greater the Ge content in the matrix, the lower the net J_c result after Nb₃Sn reaction heat treatment. There was no significant variation in J_c observed with heat treatment temperature ranging from 680°C to 740°C. The values of AC loss of Ge added wires were decreased to 40 % compare with no addition wire. Low AC loss was due to segregation of Ge rich layer in the Cu-Ge matrix. If Ge added wire with thin Nb filaments were fabricated, slow diffusion rate of Sn would be overcome and decreased AC loss that is weak point of internal tin method.

Key Words : Internal tin process, Nb₃Sn, Ge addition, superconducting wire, AC loss, micro structure

1. 서론

브론즈법에서는 α 상에서의 Sn 고용 한도 때문에 임계전류를 향상시키는 것이 어렵기 때문에 다른 제 3의 원소를 초전도 특성을 향상시키려는 연구가 진행되었다[1]-[2]. Tachikawa 등은 브론즈 법에서 Ge를 첨가하였을 때 Nb₃Sn 층의 결정 입자의 미세화 효과에 의해 J_c가 향상되었다고 보고를 하였다[3]. 이러한 보고들에서 J_c와 Ge 첨가량에 대한 연관성은 상세하게 밝혀지지 않는 상태이다. 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 Sn에 의한 액상이 존재하는 차이가 있다.

내부 확산법에 의한 Nb₃Sn 초전도 선의 단점으로 지적되는 것으로 교류손실 값이 높다는 것이다. 만약에 Cu 모재에 Ge를 첨가하여 열처리를 하게 되면 브론즈법에서 Ge를 첨가한 것처럼 결정립의 미세화가 가능할 수도 있지만 브론즈 모상의 저항을 증가시켜 결합손실에 의한 교류손실을 줄일 수가 있을 것이라고 추측하였다. 그래서 임계전류밀도 특성이 좋은 내부 확산법에 의한 Nb₃Sn 선재에서 교류손실을 줄일 수 있다면 초전도 응용기기의 냉각비용 절감, 안정성 향상 등으로 활용 가능성이 더욱 확대될 수가 있다.

따라서 본 연구에서는 초전도 선재의 교류손실을 줄이고자 하는 목적으로 Cu 모재에 Ge를 첨가하여 내부 확산법으로 Nb₃Sn 선재를 가공한 다음 680°C에서 740°C까지 열처리 온도를 변화시켜 임계전류와 미세조직 간의 관계를 조사하고자 하였다. 또한 교

* 한국전기연구원 초전도응용연구그룹
경남 창원시 성주동 28-1
Fax: 055-280-1696
E-mail : dwha@keri.re.kr

류손실과 같은 전자기적인 평가를 통하여 Ge 첨가의 영향을 조사하였다.

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 Nb₃Sn 초전도 선의 사양을 나타내었다. 먼저 표 1의 조건으로 sub-element 빌렛을 가공한 다음 전자빔 용접으로 빌렛을 봉하였다. 이러한 빌렛을 압출한 다음 가운데에 건드릴을 하여 Sn-2wt%Cu 합금 봉을 삽입하였다. 그리고 Cu 봉에 Ta sheet를 감은 다음 외경 80 mm의 Cu 튜브 내에 넣어 Cu stabilizer용 빌렛을 제조한 다음 압출하였다. 압출한 stabilizer 봉의 가운데 부분의 Cu를 산으로 제거한 다음 여기에 준비한 sub-element 봉을 넣어 Nb₃Sn strand를 조립하였다. 조립한 strand를 최종 0.81 mm 까지 신선 가공하여 선재 제조를 완료하였다. 선재의 열처리를 위해 Ti-Al-V barrel에 감아 열처리 및 극저온에서의 임계전류 측정을 할 수 있도록 준비하였다. 준비된 시료들을 Cu-Sn matrix 반응을 위해서 460°C에서 100 시간, 570°C에서 200 시간 동안 동일한 조건으로 예비 열처리하였다. 그리고 Nb₃Sn 형성 열처리는 680°C에서 740°C로 온도를 변화시키면서 시간을 달리하였다.

초전도 선의 임계전류의 측정은 4 단자 법을 사용하였는데, 온도는 4.2 K였으며 자장의 범위는 6 ~ 12 T로 변화시켰다. 초전도 선의 교류손실을 측정하기 위해 QD사의 PPMS를 사용하여 4.2K, ±3T 조건에서 히스테리시스 값을 측정하였다. 또한 초전도 선의 미세조직 분석을 위해 Image analyzer, 주

Table 1. Specifications of sub-element billet, stabilizer billet and Nb₃Sn 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

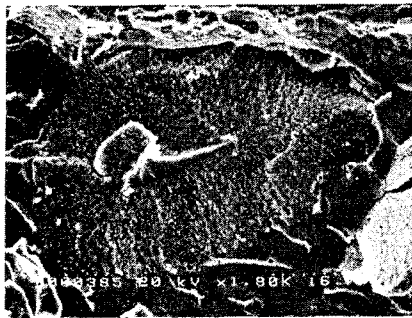
사전자현미경 그리고 표면 분석장치(EPMA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

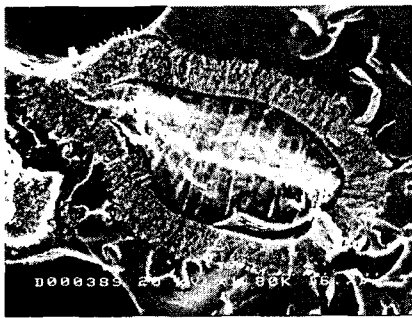
Ge를 첨가한 Nb₃Sn 초전도 선에서의 기계적인 특성 평가를 통하여 Ge 첨가가 가공성에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 및 Cu-Ge 합금으로 제조한 Nb₃Sn 선재에서의 인장 강도, matrix의 경도 그리고 Nb 필라멘트의 직경 변화 측정된 결과, Cu에 Ge의 첨가량이 많아질수록 소선의 인장 강도는 547 MPa에서 592MPa로 증가하였고, matrix의 비커스 경도는 119에서 128로 증가하였으나 증가하는 비율이 약 8% 정도로 그다지 크게 높아지지는 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Cu에 Ge를 어느 정도 첨가하더라도 가공성에는 크게 영향을 미치지 않을 것이라고 생각되었다. 실제로 선재를 신선하는 공정에서 단선 현상이 발생하지 않았기 때문에 가공성은 양호하다고 할 수 있었다.

따라서 내부확산법에 의한 Nb₃Sn 초전도 선 제조에 있어 Cu에 0.8 wt%까지의 Ge를 첨가하여서는 가공성에 심각한 영향을 미치지 않으므로 내부확산법에서의 중간 열처리 없이 가공할 수 있다는 장점은 그대로 유지할 수가 있었다. 그리고 Nb 필라멘트의 직경은 Ge의 첨가량이 증가할수록 줄어들었는데, 이는 Ge 첨가에 따른 기지금속의 강도가 증가하여 상대적으로 Nb의 변형량이 커졌다는 것을 알 수가 있었다. 이런 것을 고려하였을 때 0.6 wt%까지 Ge를 첨가하여도 초전도 선의 가공성은 그다지 감소되지 않는다는 것을 확인하였다.

순 Cu 기지금속 및 Ge 첨가한 기지금속에서의 선재를 700°C에서 120 시간 열처리 한 다음 Nb₃Sn 반응층의 미세 조직을 파단면을 통해 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)의 순 Cu 기지금속에서의 Nb₃Sn 층 두께에 비해 두꺼우며 차이가 뚜렷이 구별된다는 것을 확인하였다. 이것은 Ge를 첨가하게 되면 Nb₃Sn 확산 반응을 억제한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 이 시료들에서의 Nb₃Sn 결정 입자의 크기를 조사하였다. 그림 1의 시료를 고배율의 주사전자현미경으로 Nb₃Sn 결정 입자를 관찰하였을 때 Ge 무첨가의 경우 Nb₃Sn 결정 입자의 직경이 약 0.3 μm 정도였으며, Ge를 첨가한 경우 약 0.1 ~ 0.2 μm 정도로 Ge를 첨가한 경우의 시료에서 Nb₃Sn 입자가 더 작다는 것을 확인하였다. Nb₃Sn 초전도체의 경우 구속점 역할을 하는 것은 결정립 계면인데, 결정립이 미세할수록 결정립의



(a)



(b)

Fig. 1 Scanning electron micro-photographs of Nb₃Sn layers of pure Cu matrix(a), 0.4 Ge matrix(b) wires heat treated at 700°C for 120 h.

계면은 증가하여 초전도체의 임계전류 밀도 값도 증가하게 된다. 따라서 Ge를 첨가한 선재에서 비록 Nb₃Sn 확산 반응은 느리지만 Nb₃Sn의 결정립이 미세함으로 자속의 구속력이 중요하게 작용하는 고자장 영역에서의 사용이 유리할 것이라고 추측하였다.

Ge를 첨가하였을 때 나타나는 Nb₃Sn 결정립의 미세화가 J_c 및 H_{c2}에 어떤 영향을 미치는지 조사하기 위하여 순 구리 및 Cu-0.4wt% Ge 선재를 비교적 낮은 온도인 660°C에서 200 시간 열처리한 것과 720°C에서 50 시간 동안 비교적 짧게 열처리하여 10T 이상의 고자장 범위에서 측정된 J_c 값을 기초로 하여 J_c^{1/2} H^{1/4}에 대한 H의 Kramer 그래프[4]를 그림 2에 나타내었다. 또한 그래프로부터 외삽하여 x축과 만나는 점인 H_{c2}를 예측하였다. H_{c2}는 Ge를 첨가하지 않은 선재에 비해 Ge를 첨가한 선재에서 더 높은 값을 보였다. 680°C에서 200시간 열처리한 0.4 Ge 선재의 H_{c2}는 약 26T였다. 그리고 전체적인 자장 범위에서 Ge를 첨가한 경우에 더 높은 J_c 값을 보였으며 H_{c2} 또한 더 높았다. 이러한 원인은 Ge를 첨가한 선재에서의 Nb₃Sn 결정 입자가 더 작기 때문에 자속 고정점의 면적이 상대적으로 더 크다는

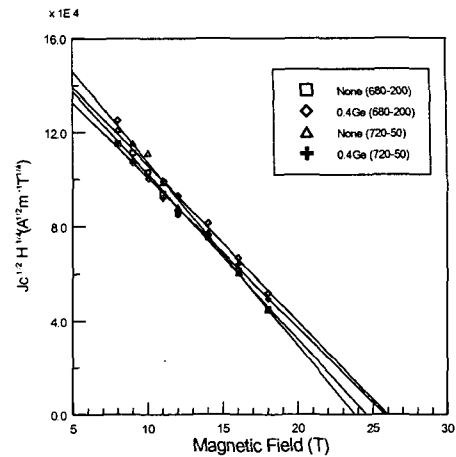


Fig. 2 Kramer plot of Pure Cu and 0.4 Ge superconducting wires heat-treated at 680°C for 200h and 720°C for 50h.

것이였다. 하지만 이보다 더 높은 온도에서 120 시간 이상 열처리한 선재를 기초로 한 Kramer plot에서는 Ge 첨가한 선재에서의 H_{c2} 값이 오히려 더 낮게 나타났으며, 이러한 원인은 뒤에서 설명하는 결정입자의 조대화에 따른 자속 고정점의 밀도가 낮아졌기 때문이라는 것을 알 수가 있었다.

Ge 첨가에 따라 Nb₃Sn 초전도 층의 두께 및 결정 입자의 크기 변화가 생기는 원인을 조사하기 위하여 표면 조성 분석 장치(EPMA)를 사용하여 Nb₃Sn 반응층에서의 각 조성의 분포를 조사하였다. 그림 3은 EPMA를 사용하여 Cu-0.2wt% Ge 선재의 720°C에서 240 시간 열처리 후의 각 성분의 분포를 보이고 있다. Nb와 Sn의 분포에서 어느 정도 일정한 값을 가지는 부분이 Nb₃Sn 금속간 화합물이라는 것을 알 수가 있었다. Ge의 분포는 이러한 Nb₃Sn 화합물 층의 바깥부분 즉 청동 기지금속 부분에 축적이 되어 있음을 보였다. 그리고 Ge는 Nb₃Sn 층 내부로 확산하지 않고 있음을 보였다. 비교적 고온의 열처리 온도인 720°C에서 장시간의 열처리 시간인 240 시간 동안의 열처리 동안에도 기지금속과 Nb₃Sn 층 사이에 Ge-rich 상이 존재하였다는 것은 이러한 편석이 Nb₃Sn 확산 반응을 방해하였다고 추측되었다. 그림 3의 EPMA 결과 중 Sn 부분을 보면 Ge가 편석된 부분에서는 Sn의 농도가 낮게 나타났다. 따라서 Ge의 편석은 청동에서의 Sn이 Nb로의 확산을 억제하여 Nb₃Sn 생성이 억제되었다는 것을 알 수가 있었다. 또한 Cu와 Sn이 반응하여 청동이 만

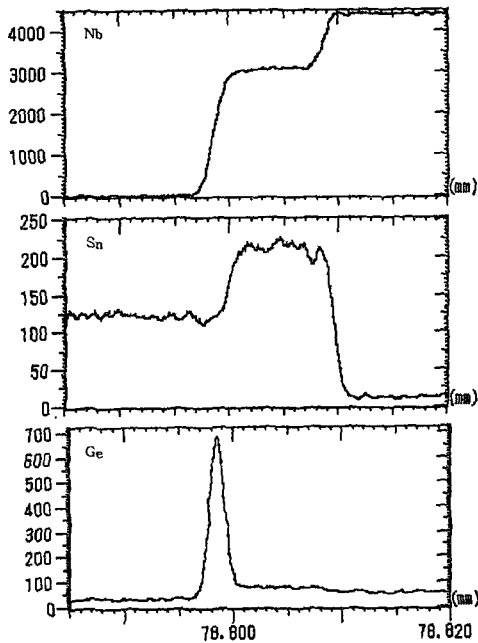


Fig. 3 Composition mapping by electron micro analyser taken on a cross section of the Cu-0.2 wt% Ge specimen heat treated at 720°C for 240h.

들어지는 560°C의 저온 열처리 후에 EPMA로 분석했을 때에도 Ge의 편석이 확인되었다. 따라서 Ge의 편석 현상은 이미 청동을 형성하는 저온 열처리 과정에서 발생하며 이후의 열처리에서 Sn의 이동을 방해하는 것이라고 고려할 수 있었다. 이러한 점은 브론즈법에서 Ge를 첨가한 경우와는 차이가 난다는 것을 알 수 있었다. 브론즈법에서는 Cu-Sn-Ge의 삼원계 합금이 고상 반응에 의해 Nb₃Sn 층을 생성시키나, 내부확산법에서는 Cu-Ge 합금과 Sn이 반응하여 청동으로 변할 때 이미 Ge가 존재하고 있는 액상을 통하여 용이하게 Nb로 확산하여 Nb와의 합금 또는 화합물을 형성하는 것으로 추측된다.

0.2wt% Ge 첨가 및 무첨가한 선재를 720°C에서 240 시간 열처리한 후 자화법으로 교류손실을 측정하였다. 각 초전도 선의 Nb₃Sn 확산층 두께가 달랐기 때문에 Nb₃Sn 화합물 부피만을 구하여 이 값을 전체 손실 값에서 나누어 계산하여 얻어진 net-AC loss 값으로 나타내었다. Ge를 첨가하지 않은 선재에서는 1273 mJ/cc의 교류손실 값을 나타내었으며 Ge

를 0.2, 0.4, 0.6wt% 첨가한 선재에서는 각각 551, 532, 409 mJ/cc의 값으로 나타났다. 따라서 Ge를 첨가함으로써 교류손실을 약 40% 정도까지 줄일 수 있다는 것을 알 수 있었다. Ge를 첨가하였을 때 교류손실이 줄어드는 이유로는 Ge-rich 상이 기지금속과 Nb₃Sn 계면에 집중적으로 편석하게 되어 저항 증가 효과가 더욱 뚜렷하게 나타나는 것으로 추측되었다.

4. 결론

내부확산법에 의한 Nb₃Sn 초전도 선에 Ge를 첨가하여 열처리를 하게되면 Ge-rich 상이 청동을 형성하는 저온 열처리 과정에서부터 편석이 진행되어 고온의 장시간의 열처리에서도 이 층이 사라지지 않는다는 것을 확인하였다. 얇게 형성된 Ge-rich 층은 청동의 Sn이 Nb로의 확산을 방해함으로써 열처리 과정 동안 Nb₃Sn 층의 성장이 억제되면서 또한 Nb₃Sn 입자를 미세화 시키게 되었다.

또한 무엇보다 브론즈법에 비해 내부확산법에 의한 Nb₃Sn 초전도 선의 약점인 교류손실 값을 Ge를 첨가함으로써 대폭 줄일 수 있다는 결론을 얻었다. Ge-rich 상의 편석으로 인하여 Nb₃Sn 필라멘트 간의 저항을 증가시켜 교류손실 값을 Ge를 첨가하지 않았을 때에 비해 40% 정도 감소시키는 것으로 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 Nb₃Sn 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 Nb₃Sn with addition of germanium to matrix, Cryogenics, vol. 33, No. 2, pp. 205-208, 1993.
- [4]. E. J. Kramer, Scaling laws for flux pinning in hard superconductors, J. Appl. Phys., vol. 44, No. 3, pp. 1360-1370, 1973.