

초기 미세조직에 따른 저온 초전도 모노선재의 임계전류밀도 분석

김희락¹ · 오영석² · 김세종² · 이호원³ · 김지훈⁴ · 강성훈^{3, #}

Effect of the Initial Microstructure of Low Temperature Superconducting Monowire on Critical Current Density

H. R. Kim, Y. S. Oh, S. J. Kim, H. W. Lee, J. H. Kim, S. H. Kang

(Received November 8, 2019 / Revised December 18, 2019 / Accepted December 19, 2019)

Abstract

Increasing the critical current density of superconducting wire is one of the difficult challenges in the field of superconductivity. It is well known that the higher volume fraction of uniformly dispersed α -Ti is able to enhance the critical current density of superconducting material NbTi because α -Ti serves as a flux pinning center. The volume fraction of α -Ti highly depends on the grain size of NbTi because α -Ti precipitates at the grain boundaries or triple points. For this purpose, we investigated the effect of initial microstructures of NbTi obtained from hot rolling in various temperature conditions on the critical current density. In addition, subsequent heat treatment was assigned to precipitate α -Ti and groove rolling/cold drawing was adopted to produce a wire with a diameter of about 1.0 mm. It was observed that the band structure was formed after hot rolling at 500~600°C. It was also found that the volume fraction of α -Ti after hot rolling at 500~600°C was higher and it led to the highest critical current density.

Key Words : NbTi, Superconductor, Initial Microstructure, Hot Rolling, Critical Current Density

1. 서 론

최근 의공학 기술이 발달함에 따라 기존 컴퓨터 단층촬영(computer tomography)을 통해 진단해야 했던 간암과 같은 질병들이 자기공명영상(Magnetic Resonance Imaging, MRI)을 이용하여 빠르고 정확하게 진단이 가능해지고 있다. MRI 제작 기술의 발전과 더불어 높은 해상도를 가지는 영상이 질병 진단에 결정적인 역할을 함에 따라 고자장 MRI에 대한 관심이 증대되고 있다. 고자장 MRI의 핵심은 높은 자장의 자석(magnet)을 작게 만드는데 있는데, 자석

의 주요 구성요소인 초전도 선재의 특성 증가가 고자장 MRI를 만드는데 필수적이다.

현재 저온 초전도체인 Nb계 초전도 선재가 MRI에 사용되며, NbTi가 MRI 자석에 가장 널리 사용되고 있다[1]. NbTi는 조성에 따라 특성이 달라지며, 심한 소성변형 시 VGS(Van Gough Sky) 조직이 나타나는 특징이 있다[2]. Nb의 함량이 높아지면 가공성이 향상되지만 특성이 저하되며, Ti(titanium)의 함량이 높아지면 특성은 향상되지만 가공성이 낮아진다. 이를 적절히 배합하는 것이 중요한데 Nb-46.5%Ti의 임계전류밀도가 가장 우수하다고 알려져 있다[3].

NbTi는 냉간가공과 열처리 과정을 통해 결정립계(grain boundary) 또는 삼중점(triple point)에서 α -Ti가 석출된다. 선재에 전류가 흐를 때 자기장의 변화에 따라 로렌츠 힘이 작용하게 되는데, α -Ti는 자

1. 재료연구소 연구원
2. 재료연구소 선임연구원
3. 재료연구소 책임연구원
4. 부산대학교 교수

Corresponding Author : Korea Institute of Materials Science,
E-mail : kangsh@kims.re.kr, ORCID : 0000-0002-5814-2154

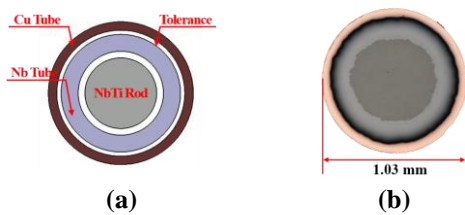


Fig. 1 (a) Schematic diagram of assembled Cu/Nb/NbTi and (b) processed NbTi monowire with ϕ 1.0mm

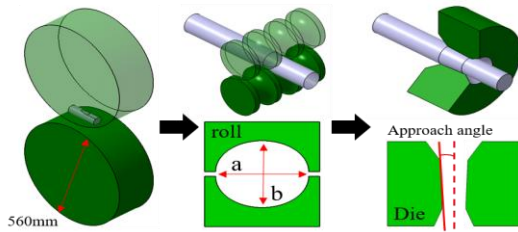


Fig. 2 Schematic diagrams of process used in experiments

속고정점(flux-pinning center) 역할을 수행함으로써 임계전류밀도를 향상시킨다[4~5].

NbTi 선재의 구성은 Fig. 1과 같다. 봉재(rod)의 NbTi를 Nb 튜브(tube)와 Cu 튜브가 감싸는 복합 구조를 가지는데, Nb 튜브는 확산방지층(diffusion barrier)으로써 열처리 공정 중 Cu와 NbTi의 금속간 화합물인 Cu-Ti의 발생을 억제하는 역할을 한다. Cu 튜브는 열적·전기적 안정화 층으로써 초전도 상태에서 상전도 상태로의 갑작스러운 변화(quenching)가 발생할 경우 전류를 흘려주는 역할을 한다[6].

초기 복합재는 압연/인발과 같은 소성가공을 통해 선재로 제작되며, 선재 내 α -Ti의 석출 및 냉간가공 후 선재의 풀림 처리를 위해 수 차례의 열처리 공정을 거친다. 초기 열처리 공정 중 석출된 α -Ti는 공형압연 및 인발 공정 중 길고 가는 바늘모양으로 변형되며, 중간 열처리 공정을 통해 구상화된다[7~8]. 반복적인 인발과 열처리 공정을 통해 석출된 α -Ti는 최종 인발 시 3~5의 변형률에 의해 나노크기의 바늘모양과 인발방향으로 긴 α -Ti가 형성되어 우수한 임계전류밀도 특성이 나타난다고 알려져 있다[8].

NbTi 초전도 선재의 임계전류밀도 특성을 향상시키기 위해 다양한 연구가 수행되어 왔다. 특히 강소성가공(Severe Plastic Deformation) 공정을 통해 원소재에 높은 초기 변형률을 부여할 경우 우수한 임계전류밀도 특성이 나타난다는 연구는 수행되었지만

[9], 열간 분위기에서 초기 변형률 부여 시에 나타나는 미세조직과 임계전류밀도와의 상관관계에 관한 연구가 부족하다.

따라서 본 연구에서는 NbTi 소재의 열간 분위기에서 제어된 초기 미세조직이 초전도 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 다양한 온도조건에서 열간 평압연 공정을 적용하였다. 열간 평압연 공정 후 냉간 공형압연/인발 및 열처리 공정을 적용하여 초전도 선재를 제작하였다. 인발 및 열처리 공정 후 미세조직 분석을 통해 α -Ti의 변형 과정을 관찰하였으며, 초기 미세조직이 초전도 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 최종 선재의 전자기적 특성을 측정하였다.

2. 초전도 선재 제작 공정 및 평가

2.1 선재 제작 공정

본 연구에서는 초기 환봉형태의 소재를 Fig. 2와 같이 열간 평압연, 냉간 공형압연/인발 공정 및 중간 열처리 공정을 적용하여 높은 분율의 α -Ti를 갖는 선재를 제작하고자 하였다. 열간 평압연은 직경 560 mm의 상·하 한 쌍의 롤을 사용하여 80 rpm의 속도로 수행하였다. 열간 평압연을 수행하기 위한 온도조건은 상변태도[10]상에서 α 상이 존재하는 구간과 $\alpha+\beta$ 상이 존재하는 구간을 경계로 400°C에서 900°C까지 100°C 간격으로 설정하였다. 또한, 각 온도에서 1시간 동안 열처리 후 평압연을 수행함으로써 초기 미세조직이 임계전류밀도 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

직경 44 mm의 봉재를 사용하여 패스(pass)당 약 16%의 압하율로 총 4패스 열간 평압연을 수행하였으며, 온도를 달리하여 서로 다른 미세조직을 도출하였다. 선재 제작을 위해 압연된 소재의 가운데를 중심으로 좌우로 2개의 봉재를 와이어 방전가공을 통해 제작하였다. 봉재의 직경은 20 mm로 열간 평압연 후에 확보 가능한 최대 직경이며, 봉재 길이의 경우 공형압연 시 정상 구간의 확보를 위해 롤과의 접촉 길이의 24배인 150 mm로 제작하였다.

1차 공형압연 공정에서는 초전도 선재 제작에 사용될 NbTi 봉재를 제작하기 위해 직경 20.0 mm에서 직경 15.0 mm까지 각 공형마다 6%의 감면율과 103%의 타원형 비율(oval ratio, a/b)을 가지는 타원-

Table 1 Experimental procedure

Sequence	Condition	Process	Diameter	Strain(ϵ)
1	Nb-45.9wt%Ti Rod	Hot rolling	$\text{Ø}44 \rightarrow \text{t}22 \text{ mm}$	≤ 0.7
2		1 st groove rolling	$\text{Ø}20 \rightarrow \text{Ø}15 \text{ mm}$	0.58
3		1 st heat treatment : 420°C 80 hours		
4		2 nd groove rolling	$\text{Ø}15 \rightarrow \text{Ø}8.42 \text{ mm}$	1.15
5		2 nd heat treatment : 420°C 80 hours		
6	Monowire (Cu tube + Nb tube + Nb-45.9wt%Ti)	1 st drawing	$\text{Ø}17 \rightarrow \text{Ø}6.42 \text{ mm}$	1.95
7		3 rd heat treatment : 420°C 80 hours		
8		2 nd drawing	$\text{Ø}6.42 \rightarrow \text{Ø}1.03 \text{ mm}$	3.66

타원 타입의 공형압연롤을 사용하였으며, 각 패스마다 선재를 90° 회전시키며 공형압연을 수행하였다.

이후 1차 열처리 공정에서는 고온에서 장시간 시효 과정을 통해 점진적으로 α -Ti를 석출 시키기 위해 420°C에서 80시간 열처리를 수행하였다[11~12]. 이와 같은 열처리 공정은 소성가공에 의해 경화된 선재를 연화 시킬 수 있어 냉간가공이 용이하도록 하는 이점도 있다. 2차 공형압연에서는 1차 공형압연에서 사용한 것과 동일한 공형압연롤을 이용하여 직경 15.0 mm에서 직경 8.42 mm까지 공형압연을 수행하였으며, 2차 열처리 조건은 1차 열처리와 동일하게 진행하였다.

초전도 선재 제작을 위해 Cu 튜브($\text{Ø}17 \text{ mm}$, 1t), Nb 튜브($\text{Ø}14 \text{ mm}$, 2t)와 NbTi($\text{Ø}8.42 \text{ mm}$) 봉재를 이용하여 Fig. 1과 같이 조립을 수행하였다. 소재 표면의 산화층을 포함한 불순물을 제거하기 위해 조립 전 Cu 튜브는 질산에, Nb 튜브와 NbTi 봉재는 불산에 약 30분간 각각 산세 처리를 수행하였으며, 조립 공차를 두어 조립을 용이하게 하였다. 조립 후 초기 복합재를 직경 17.0 mm에서 직경 6.42 mm까지 패스별 감면율 13%, 접촉각(approach angle) 6°의 인발 금형을 이용하여 총 14패스의 1차 인발을 실시하였다. 인발된 선재는 1·2차 열처리와 동일한 조건에서 3차 열처리를 진행되었다. 열처리된 선재를 최종 직경 1.03 mm까지 총 26패스의 인발을 통해 선재에 총 3.66의 변형률을 부여하였다. NbTi 초전도 선재의 제작 공정과 각 공정에서 선재에 부여한 변형률을 Table 1에 정리하였다.

2.2 미세조직 관찰 및 특성평가

초기 미세조직 및 공정 간 미세조직 변화를 관찰하기 위해 광학 현미경(Optical Microscope, OM)을 사

용하였다. 관찰할 선재는 레진(resin)을 이용하여 마운팅(mounting)한 뒤, 사포 및 다이아몬드 연마제를 사용하여 기계 연마를 진행하였다. 이렇게 준비된 시편은 불산, 질산 그리고 물을 각각 2:1:7의 비율로 혼합한 용액에 약 30초간 에칭(etching)을 수행한 후 미세조직 관찰에 사용되었다.

α -Ti를 관찰하기 위해 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, TESCAN Co.)의 BSE(Back Scatter Electronic) 기능을 사용하였다. 관찰할 선재는 전도성 레진을 사용하여 마운팅한 뒤, 사포, 다이아몬드 연마제 그리고 0.4 μm 크기의 입자를 갖는 콜로이드달 서스펜션(colloidal suspension)으로 30분간 최종 연마를 진행하였다.

NbTi 선재의 초전도 특성을 확인하기 위해 전자기적 특성을 측정하는 장비인 PPMS(Physical Property Measurement System, Quantum Design Co.)를 이용하였다. 본 실험에 사용한 PPMS 장비는 1.9 K에서 400 K까지 온도 범위에서 -14 T에서 +14 T까지 자장을 변화시켜가며 전자기특성을 측정할 수 있는 장비이다. 2차 인발 후 선재를 약 5 mm로 절단하여 PPMS 측정을 진행하였다. PPMS를 통해 측정된 선재에 작용하는 자기 모멘트(magnetic moment)를 Bean's model [13]을 사용하여 임계전류밀도(J_c)로 변환하였으며, 사용된 임계전류밀도의 계산식은 다음과 같다.

$$J_c = 30 \times \frac{\Delta \text{Moment}}{d_{\text{eff}}} \quad (1)$$

여기서, d_{eff} 는 선재의 단면에서 측정된 NbTi의 등가 면적을 나타낸다.

Table 2 Result of EDS analysis

Element	Content(wt%)
C	1.69
O	2.19
Ti	45.92
Nb	50.2



Fig. 3 OM image of as-received NbTi rod

3. 실험결과

3.1 초기소재

본 연구에 사용된 NbTi 합금의 조성은 FE-SEM의 EDS(Energy Dispersive Spectrometry) 성분분석 기능을 활용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었으며 원 소재의 미세조직은 Fig. 3에 나타내었다.

3.2 OM 이미지 관찰

Fig. 4는 열간 평압연 후의 미세조직을 관찰한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, 다른 온도조건에 비해 500°C와 600°C에서 열간 평압연을 수행한 미세조직에서 압연방향으로 band structure가 두드러지게 발달한 것을 확인하였다. 반면 공정온도 800°C 이상에서는 결정립 성장이 관찰되었다. 결정립 성장을 확인하기 위해 비커스(vickers) 경도를 측정하여 Fig. 5에 비교하였다. 경도 측정 결과, 결정립 성장이 관찰되기 시작하는 800°C에서 열간 평압연 후의 시편에서 경도가 급격히 감소함을 확인하였다.

두차례의 공형압연과 중간 열처리 공정 후의 미세조직을 Fig. 6에 나타내었다. 열간 평압연에서의 온도조건 차이는 공형압연 및 열처리를 수행하면서 나타나는 미세조직의 변화에서 차이가 없기 때문에 대표적으로 600°C에서 열간 평압연 후의 미세조직을 나타내었다. 냉간가공 및 열처리를 통해 수반되는 정적 재결정 거동에 의해 결정립이 미세화되는

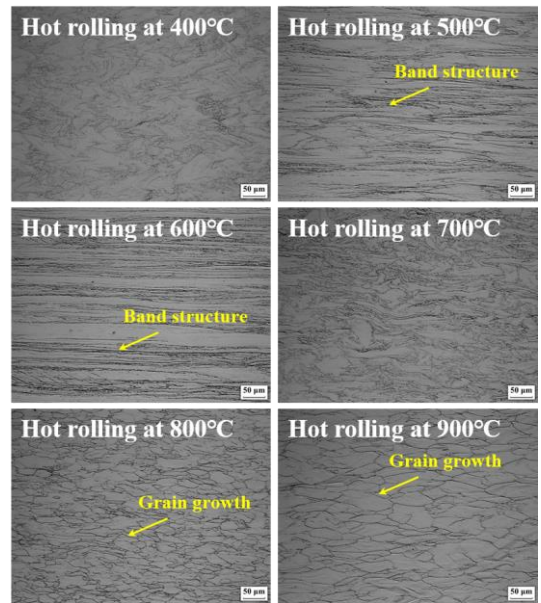


Fig. 4 OM images of initial microstructure after hot rolling

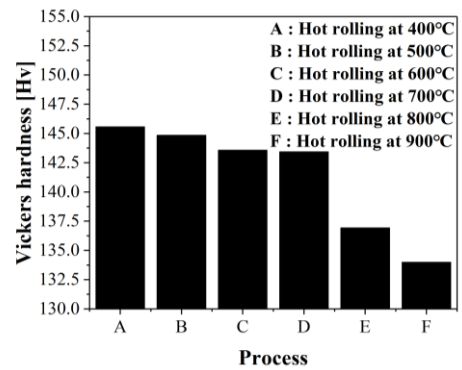


Fig. 5 Vickers hardness after hot rolling

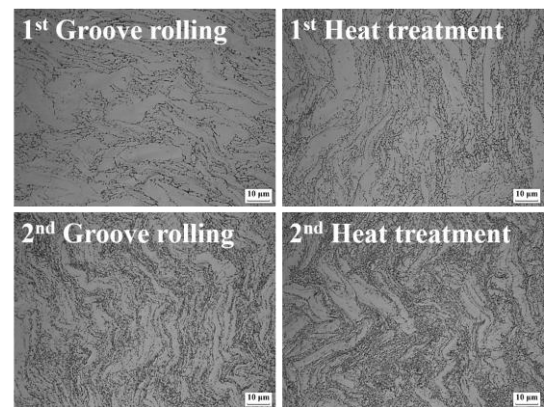


Fig. 6 OM images after rolling and heat treatment using the specimen obtained from hot rolling at 600°C

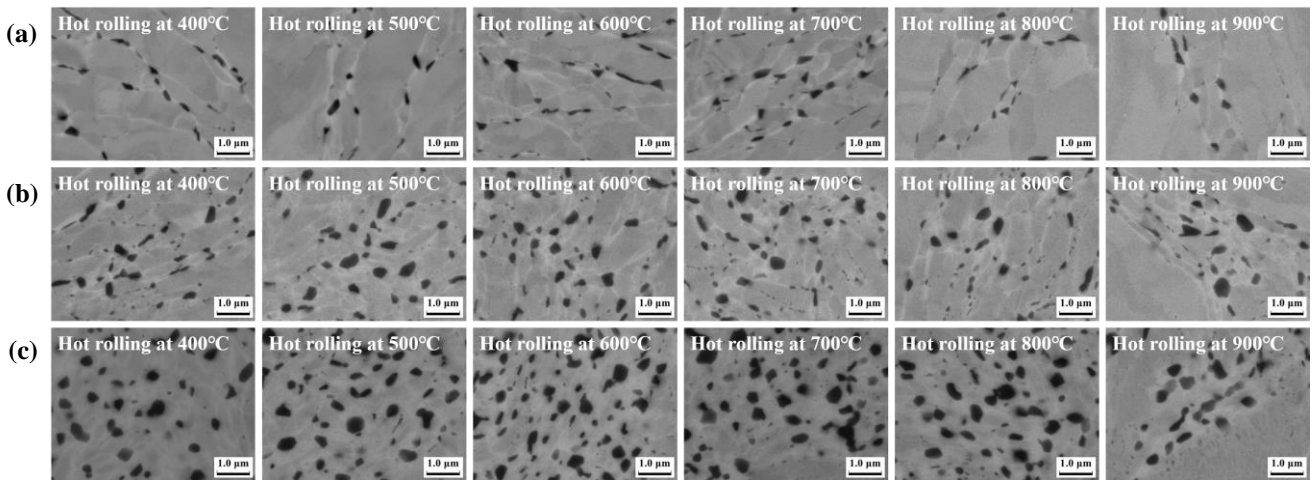


Fig. 7 BSE images (x30,000) : (a) after 1st heat treatment, (b) after 2nd heat treatment, (c) after 3rd heat treatment

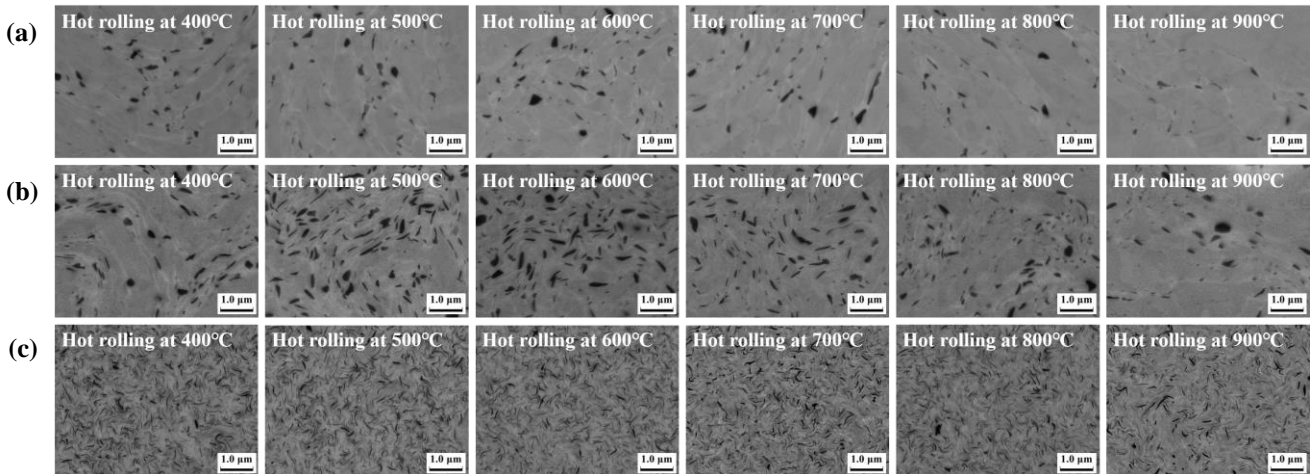


Fig. 8 BSE images (x30,000) : (a) after 2nd groove rolling, (b) after 1st drawing, (c) after 2nd drawing

것을 확인할 수 있다.

3.3 BSE 이미지 관찰

α -Ti가 석출되기 시작하는 1차 열처리 후부터 BSE 이미지 관찰을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7, 8에 나타내었다. 또한, α -Ti의 석출 분율을 측정하여 Fig. 9에 비교하였다. 반복적으로 냉간가공 후 열처리를 수행함에 따라 석출 분율이 증가하는 것을 확인하였다. α -Ti의 석출 분율은 500°C의 열간 평압연 온도조건에서 가장 높았으며 900°C에서 비교적 낮게 나타났다. 열처리가 반복됨에 따라 α -Ti의 석출 분율은 같은 경향을 유지하였다. α -Ti의 형상은 열처리를 수행한 후 구상화 되었고 냉간가공을 수행한 후 바늘모양으로 변형됨을 확인하였다. 구상화된 α -Ti의 등가지름을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 온

도 조건 500~700°C의 경우, α -Ti의 등가지름은 2차 열처리까지는 증가하다가 3차 열처리 후 감소하는 경향을 보였다. 이와 달리, 800°C 및 900°C의 온도조건에서는 α -Ti의 등가지름이 3차 열처리 후까지 가파르게 증가하는 경향을 보였다. 다만, 400°C의 경우는 2차 열처리 후에 등가지름이 완만하게 증가하였다. 바늘모양의 α -Ti의 중형비를 분석하기 위해 각 냉간가공 후의 BSE 이미지를 분석하여 Fig. 11에 나타내었다. α -Ti의 중형비는 열간 평압연 시 온도조건에 관계없이 냉간가공이 진행됨에 따라 지속적으로 증가하는 것을 확인하였다.

3.4 임계전류밀도 특성 평가

2차 인발 후 시편을 PPMS 장비를 사용하여 4.2K에서 -10 T부터 +10 T까지 자장 변화에 따른

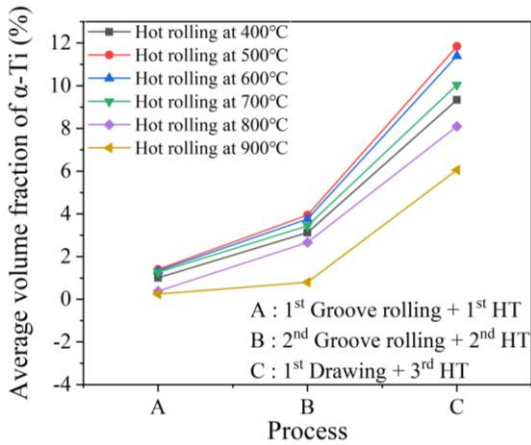


Fig. 9 Volume fraction of α -Ti according to temperature in hot rolling

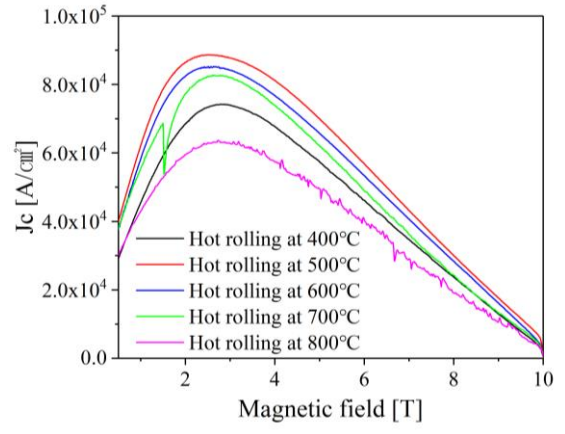


Fig. 12 Critical current density(J_c) at 4.2 K according to temperature in hot rolling

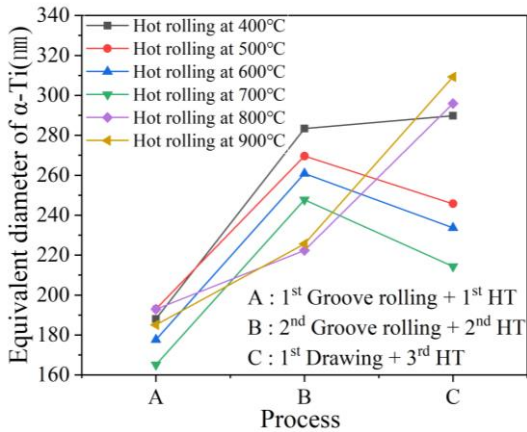


Fig. 10 Equivalent diameter of α -Ti according to temperature in hot rolling

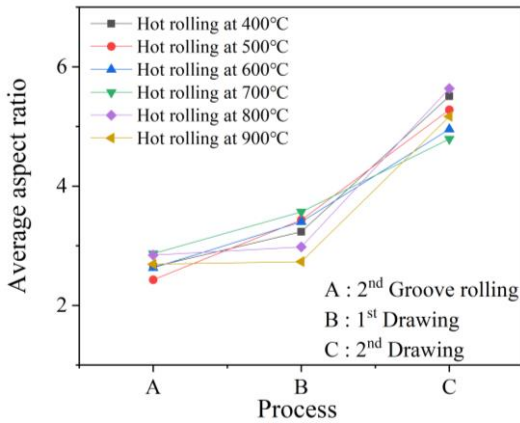


Fig. 11 Average aspect ratio of α -Ti according to temperature in hot rolling

자기 모멘트를 측정하였다. 자장에 따른 모멘트 값을 식 (1)을 이용하여 임계전류밀도로 계산한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 그 결과 500°C에서 열간 평압연한 선재에서 가장 높은 임계전류밀도가 측정되었으며, 600, 700, 400, 800°C 순으로 높은 값을 나타내었다. 약 2.7 T의 저자장에서 최대 임계전류밀도 특성이 나타났다. 이는 Fig. 9에 나타난 α -Ti의 석출 분율과 동일한 경향을 나타낸다. 즉, 임계전류밀도 특성은 α -Ti의 석출 분율과 밀접한 관계가 있다는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 열간 평압연 수행 시 다양한 온도 조건을 통해 초기 미세조직을 제어하였으며, 초기 미세조직에 따른 임계전류밀도와와의 상관관계에 관한 분석 연구를 수행하였다. Nb-45.9wt%Ti는 500~600°C에서 열간 평압연 수행 시 압연방향으로의 band structure가 가장 발달하였고, 800°C에서 열간 평압연 수행 시 결정립 성장이 발생한다. 또한, band structure가 발달한 경우 α -Ti의 석출 분율이 높았으며 최종 임계전류밀도 특성 또한 가장 높았다. α -Ti는 열처리를 수행함에 따라 구상화됨을 관찰하였고, 냉간가공이 수행됨에 따라 바늘모양으로 변형되었다. 바늘모양의 α -Ti는 표면적이 증가하여 자속 고정에 의한 전류밀도 향상에 기여하는 것으로 판단된다. 임계전류밀도 특성이 높은 500~700°C에서 열간 평압연을 수행한 경우 열처리가 반복됨에 따라 등가지름이

증가하다가 감소하는 경향이 나타났다. 반면 비교적 임계전류밀도 특성이 낮은 400, 800℃에서 열간 평압연을 수행한 경우 열처리가 반복됨에 따라 등가지름이 지속적으로 증가하는 경향이 나타났다. α -Ti의 등가지름 감소와 분율 증가는 작은 α -Ti가 균질하게 분포하는 것을 의미하며, 이는 임계전류밀도 향상에 기여하는 것으로 판단된다.

후 기

이 연구는 2019년도 산업통상자원부(MOTIE) 및 산업기술평가관리원(KEIT)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다. (과제번호: 10053590)

REFERENCES

- [1] P. Michael, L. Yuri, S. Michael, 2016, Conductors for Commercial MRI Magnets beyond NbTi: and Challenges, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 30, No. 1, pp. 014007.
- [2] Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, T. G. Langdon, 2013, Development of Fine Grained Structures Using Severe Plastic Deformation, *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 11~12, pp. 1239~1245.
- [3] D. C. Larbalestier, K. Hemachalam, P. Lee, 1984, High Critical Current Densities in Industrial Scale Composites Made from High Homogeneity Nb 46.5 Ti, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 21, No. 2, pp. 269~272.
- [4] H. Hillmann, 1999, Interaction of Metallurgical Treatment and Flux Pinning of NbTi Superconductors, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 12, No. 6, pp. 348~355.
- [5] P. J. Lee, D. C. Larbalestier, 2003, Niobium-Titanium Superconducting Wires: Nanostructures by Extrusion and Wire Drawing, Vol. 36, No. 2, *Wire J. Int.*, USA, pp. 61~66.
- [6] R. W. Heussner, P. J. Lee, D. C. Larbalestier, 1993, Non-Uniform Deformation of Niobium Diffusion Barriers in Niobium-Titanium Wire, *IEEE Trans. Supercond.*, Vol. 3, No. 1, pp. 757-760.
- [7] P. J. Lee, D. C. Larbalestier, 1987, Development of Nanometer Scale Structures in Composites of Nb-Ti and Their Effect on the Superconducting Critical Current Density, *Acta Metall.*, Vol. 35, No. 10, pp. 2523~2536.
- [8] G. Daniel, M. Andrzej, Z. Andrzej, C. Tomasz, P. Adam, 2011, Enhancement of Critical Current Density in Superconducting Wires NbTi, *Electron. Rev.*, Vol. 87, No. 6, pp. 209~213.
- [9] S. M. Park, Y. S. Oh, S. J. Kim, H. R. Kim, H. W. Lee, I. Y. Moon, D. Y. Hwang, S. H. Kang, 2019, Effect of ECAP on Change in Microstructure and Critical Current Density of Low Temperature Superconducting Monowire, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, Vol. 20, No. 9, pp. 1563~1572.
- [10] H. Hillmann, K. Rudinger, F. Heisterkamp, K. P. Wagner, K. Hulka, H. Sibus, 1989, The Efficient Fabrication of Superconducting NbTi, *J. Miner.*, Vol. 41, No. 10, pp. 20~22.
- [11] I. S. Shin, K. H. Sim, D. Y. Hwang, K. H. Jang, S. H. Na, P. Y. Park, 2016, Influence of the Heat-Treatment Conditions on Various Types of Multifilamentary Nb-46.5%Ti Superconducting Wires, *J. Kor. Phys. Soc.*, Vol. 69, No. 3, pp. 310~315.
- [12] P. J. Lee, D. C. Larbalestier, 1988, Determination of the Flux Pinning Force of α -Ti Ribbons in Nb46.5wt% Ti Produced by Heat Treatments of Varying Temperature, Duration and Frequency, *J. Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 11, pp. 3951~3957.
- [13] Y. Feng, Y. Zhao, A. K. Pradhan, L. Zhou, P. X. Zhang, X. H. Liu, P. Ji, S. J. Du, C. F. Liu, Y. Wu, N. Koshizuka, 2002, Fabrication and Superconducting Properties of MgB2 Composite Wires by the PIT Method, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 15, No.1, pp. 12~15.