

은이 피복된 단심 Bi(2223) 초전도 선재에 대한 SrZrO₃ 코팅층의 접착강도 특성

이세종 · 예경환* · 이득용**† · 송요승*

경성대학교 재료공학과

*한국항공대학교 항공재료공학과

**대림대학 재료정보학과

(2002년 10월 18일 접수; 2002년 10월 18일 승인)

Bond Strength of SrZrO₃ Coatings on Ag Sheathed Bi(2223) Mono-core Tape

Se-Jong Lee, Kyung-Hwan Ye*, Deuk Yong Lee**† and Yo-Seung Song*

Department of Materials Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

*Department of Aviation Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea

**Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

(Received October 18, 2002; Accepted October 18, 2002)

초 록

은이 피복된 Bi(2223) 단심 초전도 선재에 절연층으로 SrZrO₃ 피막을 졸-겔과 딥-코팅법으로 제조하여 SrZrO₃ 코팅층과 초전도 선재간 접착력 특성을 조사하였다. 실험인자로는 출발원료의 몰비, 유기화합물 첨가량, 건조온도 및 시간, 열처리 온도 및 시간이었으며 다구적법의 망대특성과 L₁₈(2¹×3⁷) 직교배열표를 이용하여 코팅층의 최적조건인 인자와 수준 조합의 최적화를 접착강도를 측정하여 분석하였다. 최적의 접착력 특성을 가진 코팅조건은 Sr/Zr의 몰비가 0.3/0.7, 유기화합물 첨가량이 5 wt%, 건조온도 및 시간은 160°C 10분, 열처리 온도와 시간은 500°C 20분이었다. 분산분석 결과, 유의수준이 α=0.1인 통계적으로 90% 신뢰공정이었다.

ABSTRACT

Bond strength of SrZrO₃ resistive oxide barrier on Ag sheathed Bi(2223) tapes prepared by the sol-gel and dip-coating method was evaluated with an aid of Taguchi method and L₁₈(2¹×3⁷) orthogonal arrays to determine the optimal process combination of levels of factors that best satisfy the bigger is better quality characteristic. The observed optimal condition is as follows: Sr/Zr mol ratio(0.3/0.7), amount of organic vehicle(5 wt%), drying temperature and time(160°C, 10 min), heat treatment temperature and time(500°C, 20 min), respectively. ANOVA analysis suggested that the influence of the factors within α=0.1 was significant with a 90% confidence level.

Key words : Sol-gel, Dip-coating, Bi(2223), SrZrO₃, Bond strength, Taguchi method

1. 서 론

다심 초전도체는 교류 자기장 하(AC magnetic field)에서 사용되기 때문에 초전도체 선재간의 자기력에 의하여 교류손실이 발생하는 문제점을 갖고 있다. 일반적으로, 교류손실은 두가지 형태로 초전도체의 이력자화(hysteretic magnetization)와 자체의 오믹(ohmic) 전류 유도에 의한 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 이력자화의 손실은 초전도체를 다수의 필라멘트로 제작하면 감소시킬 수 있지만 상용되는 초전도체 선재의 피복층인 은(Ag sheathed Bi(2223) tape)

의 우수한 전도성(conductivity)에 의하여 교류장 세기의 작은 증가가 심각한 교류손실(AC coupling loss) 문제점을 발생시킨다.³⁾ 교류손실을 억제하기 위하여 단심 초전도 선재 주위에 절연층을 코팅하여 다심 초전도 선재를 제조하는 것이 변압기, 모터, 전력케이블 등 전력기기에 효과적인 것으로 보고되었다.¹⁻³⁾

절연층으로 CaZrO₃나 PbZrO₃는 Bi,Pb(2223) 초전도체와 열처리 중에 Bi,Pb(2223)에 있는 Sr과 반응하여 SrZrO₃를 형성하여 내부에 Sr 결핍을 초래하여 Bi,Pb(2223)의 형성을 방해한다.²⁾ 같은 현상은 CaWO₄, PbWO₄, CaMoO₄, PbMoO₄등에서도 관찰되었고, SrTiO₃와 BaZrO₃는 Bi,Pb(2223) 초전도체의 형성속도를 저하시키는 단점이 있다고 보고되었다.²⁾ 따라서, Bi,Pb(2223)와 반응을 하지 않는 절연층으로 고순도 BaZrO₃나 가격이 저렴한 SrZrO₃가 있으

†Corresponding author : Deuk Yong Lee

E-mail : dylee@daelim.ac.kr

Tel : +82-31-467-4835 Fax : +82-31-467-4830

나 상업적으로 SrZrO₃가 사용상 이점을 갖고 있다.^{4,6)}

코팅된 단심 초전도 선재를 압연과 인발 공정을 거쳐 다심 초전도 선재로 제작하기 위하여 코팅층은 균일성 및 접착성이 우수하여야 한다. 코팅층의 불균일성은 소세지 현상과 같은 기계적 결함을 유발하며 열처리 과정에서 확산에 의하여 초전도체가 오염되고 임계특성이 저하되는 문제점이 있다.^{1,3)} 본 연구에서는 초전도체와 반응이 없고 초전도체의 전기적 특성을 저해하지 않으면서 가격이 저렴한 SrZrO₃를 은이 피복된 (Ag sheathed) Bi(2223) 단심 초전도체 선재에 절연층으로 졸-겔과 딥-코팅법으로 제조하였다. 코팅층의 균일성 및 접착성을 조사하기 위하여 SrZrO₃ 코팅층의 접착강도를 측정하고 잡음비(S/N ratio)로 변환시켜 분석하였다.^{7,8)} 다구찌에⁹⁾ 의해 개발된 품질 공학(quality engineering)의 실험방법인 망대특성(bigger is better, QC=B)을 만족하는 인자(factor)와 수준(level)의 조합인 최적조건을 조사하였다. 분석 시 사용된 인자는 3수준이 6개인 인자와 두개의 더미인자로 구성된 L₁₈(2¹×3⁷)의 직교배열표를 이용하여 설계하였으며 분산분석(Analysis of Variable, ANOVA)을 통하여 통계적으로 분석하였다.⁹⁾

2. 실험방법

SrZrO₃ 졸-겔 precursor를 제조하기 위하여 strontium acetate hemihydrate(99%, Junsei, Japan)와 빙초산(99.8%)을 혼합 교반하여 80°C로 유지하였다. Zirconium(IV) propoxide(~70% in propanol, Fluka, Japan)를 빙초산과 혼합 후 아세틸아세톤(99%, Junsei, Japan)을 zirconium(IV) propoxide 물수의 2배가 되도록 첨가하였다. 두 용액을 80°C에서 물 비를 변화시키면서 충분히 교반 후 증류수를 첨가하여 0.5몰이 되도록 하였다. 코팅피막의 전기화학적 특성 증진을 위하여 유기화합물을 첨가하였다. 유기화합물은 결합제로 에틸셀룰로즈(100 cp, Kan, Japan)와 용매로 알파-터피닐(>95%, Kan, Japan)를 사용하였다. 에틸셀룰로즈는 strontium acetate hemihydrate와 zirconium(IV) propoxide 합 의 중량비로 첨가하였으며 알파-터피닐에 고용시킬때 핫 플레이트에서 60°C로 가열하면서 테플론 수지가 코팅된 바를 이용하여 충분히 교반하여 유기화합물을 제조하였다. 유기화합물을 졸-겔 용액에 첨가하여 1시간 동안 상온에서 교반하여 졸을 제조하였다.^{7,8)}

20 mm×3 mm 크기인 Ag sheathed Bi(2223) 선재를 사포(#600)로 연마한 후 초음파 세척기를 이용하여 표면을 세척하였다. 제조된 졸-겔 용액에 Bi(2223) 선재를 1회 침지한후 100~130°C에서 5~15분 건조후, 500~700°C에서 10~20분 열처리를 행하였다. 이러한 방법을 4회까지 반복하여 최종 SrZrO₃ 코팅 피막을 제조하였다.

코팅 피막의 표면 및 단면조직과 성분분석은 주사현미경(SEM, S-2400, Hitachi, Japan)과 XRD(3000PTS, Seifert,

Table 1. Experimental Descriptions Using Level Notations for L₁₈(2¹×3⁷) and their S/N Values

No.	e	A	B	C	D	E	F	e	S/N
1	-	1	1	1	1	1	1	-	14.72
2	-	1	2	2	2	2	2	-	14.78
3	-	1	3	3	3	3	3	-	14.32
4	-	2	1	1	2	2	3	-	16.39
5	-	2	2	2	3	3	1	-	15.31
6	-	2	3	3	1	1	2	-	14.37
7	-	3	1	2	1	3	2	-	20.92
8	-	3	2	3	2	1	3	-	28.97
9	-	3	3	1	3	2	1	-	26.58
10	-	1	1	3	3	2	2	-	14.11
11	-	1	2	1	1	3	3	-	12.65
12	-	1	3	2	2	1	1	-	15.39
13	-	2	1	2	3	1	3	-	14.11
14	-	2	2	3	1	2	1	-	15.46
15	-	2	3	1	2	3	2	-	15.26
16	-	3	1	3	2	3	1	-	24.56
17	-	3	2	1	3	1	2	-	30.97
18	-	3	3	2	1	2	3	-	22.57
Total Sums									331.44

Table 2. Factor and Level Descriptions

Level	e	A(mol)	B(wt%)	C(°C)	D(min)	E(°C)	F(min)	e
1	-	0.7/0.3	3	100	5	500	10	-
2	-	0.5/0.5	5	130	10	600	15	-
3	-	0.3/0.7	7	160	15	700	20	-

German)를 이용하여 각각 관찰하였다. 코팅층의 접착강도는 ASTM C633-79에¹⁰⁾ 의거 최소 3개의 시편을 테이프 테스트(tape test)하여 표면의 음영비율을 컴퓨터를 이용하여 분석하였다. Table 1은 다구찌 실험계획법에 사용한 L₁₈(2¹×3⁷) 직교배열표로⁹⁾ 본 연구에서는 3수준을 가진 6개의 인자만을 사용하였다. 3수준을 가진 공정인자로는 Sr/Zr의 몰비, 유기화합물의 첨가량, 건조온도 및 시간, 열처리 온도 및 시간으로 각각 A, B, C, D, E, F로 표시하였으며 수준의 변화값은 Table 2에 표시하였다. 다구찌 실험설계 및 분석방법은 참고문헌에 자세히 기술되어 있다.^{9,11-13)}

3. 결과 및 고찰

SrZrO₃의 접착강도는 ASTM C633-79에 의거한 테이프 테스트법과 광학현미경을 이용하여 측정하였다. Fig. 1에서 보는 것처럼 흰색부분이 실험 후 떨어져 나간 부분으로 컴퓨터를 이용하여 분석하였다. 측정된 접착강도값을 다구찌법의 망대특성(QC=B)을 가진 잡음비(S/N ratio)로 환

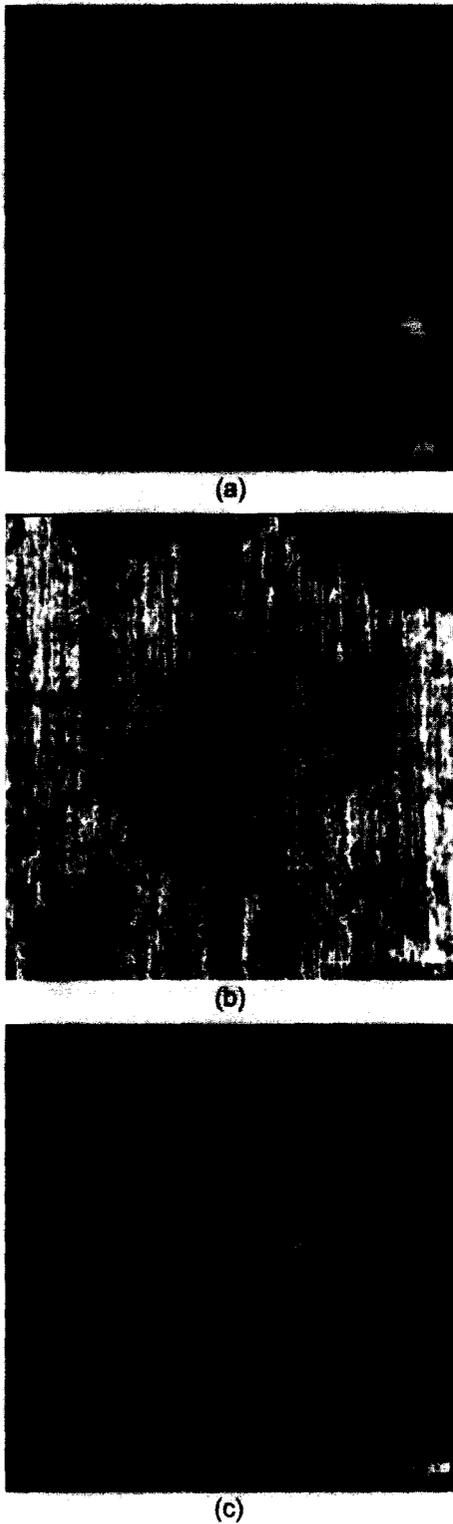


Fig. 1. Surface photographs of the SrZrO₃ film of (a) No. 8, (b) No. 11 and (c) No. 17 specimens after tape test.

산한 값, 인자와 수준의 표시와 잡음비를 이용 분석한 각 수준(level)별 평균치(average)와 기여도(contribution rate)가

Table 3. Average and Contribution rate of Individual Levels

Individual Levels	Average	Contribution Rate
A ₁	28.66	10.25
A ₂	30.30	11.89
A ₃	51.52	33.11
B ₁	34.94	16.53
B ₂	39.38	20.97
B ₃	36.16	17.75
C ₁	38.86	20.45
C ₂	34.36	15.95
C ₃	37.26	18.85
D ₁	33.56	15.15
D ₂	38.45	20.04
D ₃	38.47	20.06
E ₁	39.51	21.10
E ₂	36.63	18.22
E ₃	34.34	15.93
F ₁	37.34	18.93
F ₂	36.80	18.39
F ₃	36.34	17.93

각각 Table 1과 3에 나타나 있다.⁹⁾ 다구찌법의 망대특성인 최대의 잡음비를 갖는 실험조건은 Table 1에서 보는 것처럼 실험번호 17, 8, 9, 16순이었다. 최적의 공정인자와 수준의 조합은 A₃B₂C₁D₃E₁F₂, A₃B₂C₃D₂E₁F₃, A₃B₃C₁D₃E₂F₁순이었다. 각 제어인자(factor)의 수준별 기여도 편차(deviation)는 Table 3에서 보는 것처럼 인자가 F(1.00)→B(4.44)→C(4.50)→D(4.91)→E(5.17)→A(22.86)로 갈수록 증가하였다. 기여도값의 편차가 크다는 것은 수준의 작은 변화에도 SrZrO₃ 피막의 접착강도값에 크게 영향을 미친다는 것을 의미하며⁹⁾ 본 연구에서는 Sr/Zr 몰비(인자 A)이었다. 상기 결과는 SrZrO₃ 박막의 접착강도에 유기화합물의 첨가효과(9 wt%)가 Sr/Zr 몰비 효과보다 크다고 발표된 논문결과와^{7,8)} 반대이었는데, 이는 첨가한 유기화합물의 양이 7 wt% 이하로 작았기 때문으로 추정된다. ANOVA 분산분석법의 제곱합(S)을 구함으로써 평균 제곱합 (V=S/φ)과 F-분포표를 이용한 유의수준값(F₀)을 계산하여 최적의 공정 제어인자에 대한 신뢰도를(confidence level)를 조사하였다.⁹⁾ 평균 제곱합(V)은 제곱합(S)을 자유도(φ)로 나눈 값을 말하며 자유도는 (수준수-1)의 값이다. Table 4과 5는 각각 풀링(pooling) 전후의 ANOVA 분석결과이다. 풀링은 각각의 제어인자의 평균 제곱합(V)을 상대적으로 비교하여 가장 작은값을 오차항에 포함시켜 분석하였다. 본 연구에서는 더미 인자인 두 개의 e 인자와 최소 V값을 갖는 F 인자를 오차항에 포함시켜 수행하였다. Table 5의 최소의 유의수준값 F₀을 갖는 인자는 C로 9.59이었다. F-분포표를 이용 유의수준 α=0.1(90% 신뢰구간)인 F(2,5;

Table 4. ANOVA Analysis before Pooling

Factor	Sums of Squares			S	V	V
	1	2	3			
e	166.36	165.08	--	0.09	1	0.09
A	85.97	90.90	154.57	488	2	244
B	104.81	118.14	108.49	16.87	2	8.44
C	116.57	103.08	111.79	16.50	2	8.25
D	100.69	115.35	115.40	23.96	2	11.98
E	118.53	109.89	103.02	20.13	2	10.07
F	112.02	110.41	109.01	0.76	2	0.38
E	110.94	107.05	113.45	3.46	2	1.73

Table 5. ANOVA Analysis after Pooling

Factor	S	V	F ₀	F(=0.1)
A	488	2	244	283.72
B	16.87	2	8.44	9.81
C	16.50	2	8.25	9.59
D	23.96	2	11.98	13.9
E	20.13	2	10.07	11.7
Error	4.31	5	0.86	--
Total	569.77	15	284.94	

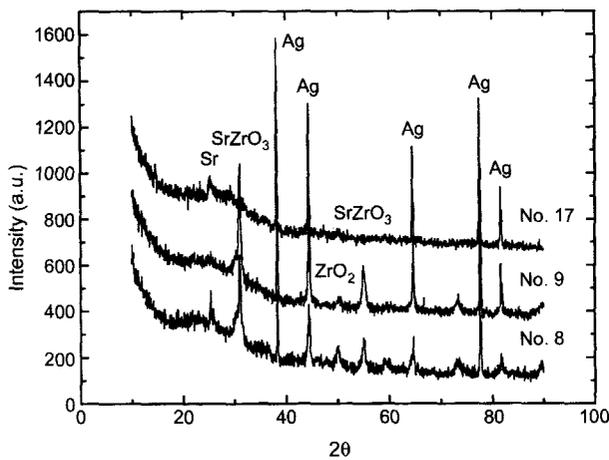


Fig. 2. XRD patterns of the SrZrO₃ thin films on Ag sheathed Bi(2223) tapes.

$\alpha=0.1$ 은 9.29로 C인자의 F₀ 값보다 작으므로 통계적으로 90% 신뢰공정 설계이었다.

졸-겔과 dip-coating법으로 4회에 걸쳐 제조된 SrZrO₃ 코팅층의 X-선 회절결과가 Fig. 2에 나타나 있다. Sr/Zr 몰비가 1 이하에서는 Sr의 피크강도가 많이 감소하였으나 0.7/0.3의 경우에는 과잉 Sr 이온의 존재로 인하여 Sr 피크가 관찰되었다. 일반적으로 SrZrO₃, ZrO₂, Ag 피크들이 관찰되었다. 은 피크는 Bi(2223) 초전도체 선재의 표면이 은으로 둘러싸여 있으므로 관찰되었다. ZrO₂의 경우, 35°,

50°, 75° 부근에서 doublet로 존재하거나 피크가 선명하지 않아 정확한 상을 구별하기는 어려우나 정방정과 입방정상이 동시에 존재하는 것으로 추정되었으며 일반적으로 SrZrO₃에서 관찰되는 피크이었다. 다구찌법의 망대특성에 의거 최적의 실험조건인 No. 17(A₃B₂C₁D₃E₁F)에서는 SrZrO₃ 피크가 관찰되지 않았다. 그러므로, 실험번호 17(A₃B₂C₁D₃E₁F)은 최대의 접착강도를 나타내지만 SrZrO₃ 결정상이 형성되지 않은 것으로 관찰되어 본 실험에서 제외되었다. 다음으로 최대의 S/N비 값을 갖는 실험조건인 실험번호 8(A₃B₂C₃D₂E₁F₃)에서는 SrZrO₃ 피크가 선명하게 관찰되어 본 연구에서 최적의 조건으로 분석되었다. 그러므로, 최적의 실험공정은 Sr/Zr 몰비가 0.3/0.7, 에틸셀룰로즈 첨가량이 5 wt%, 건조온도 및 시간은 160°C 10분, 열처리 온도 및 시간은 500°C 20분이었다.

실험번호 8과 17의 SrZrO₃ 코팅층의 표면 SEM 결과가

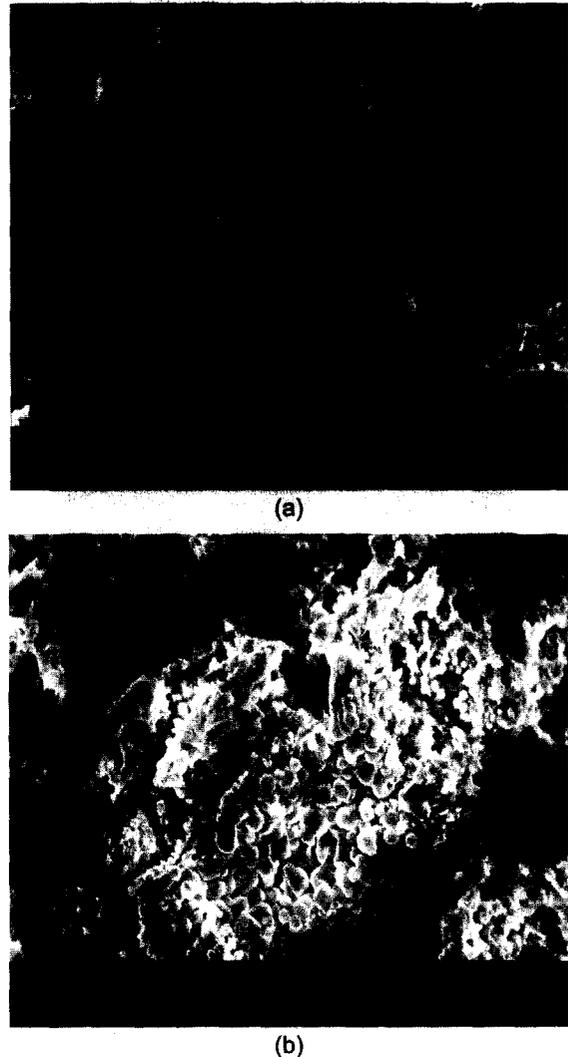


Fig. 3. SEM micrographs of surfaces of the SrZrO₃ thin films: (a) No. 8 and (b) No. 17 specimens, respectively.

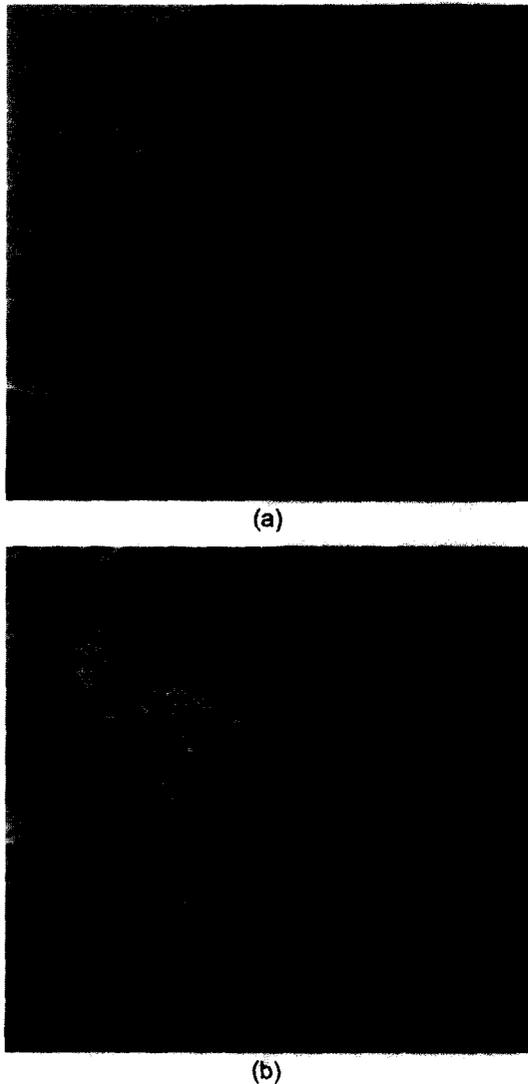


Fig. 4. SEM micrographs of cross sections of the SrZrO₃ thin films: (a) specimen No. 8 and (b) No. 17, respectively.

Fig. 3에 나타나 있다. 코팅 표면은 직경이 0.7 μm 에서 5 μm 범위의 작은 결정립으로 구성되어 있었으며 두 시편 모두 미세균열은 관찰되지 않았다. 코팅 단면층을 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 시편 준비과정인 절단 및 연마과정에서 코팅층의 손상으로 인하여 정확한 비교는 어려웠으나 실험번호 17번에서 관찰되는 백색의 작은 입자들이 8번에서 거의 관찰되지 않았다. 실험번호 8번의 경우에는 결정립 성장이 발생하였지만 17번의 경우에는 결정립 성장을 하지 못한 작은 입자들이 존재하는 것이 관찰되었다. 즉, SrZrO₃의 결정화가 XRD 결과에서 관찰된 것처럼 발생하지 않은 것으로 추정된다. 각 제어인자(factor)의 수준별 기여도는 F(1.00)→B(4.44)→C(4.50)→D(4.91)→E(5.17)→A(22.86)로 갈수록 증가하였다. 두 시편(실험번호 8, 17)을 비교하여 보면, 실험

번호인자 A, B, E의 실험조건이 동일하고, F 인자의 기여도는 무시할 정도로 작으므로 SrZrO₃의 결정화를 결정하는 인자는 건조 시간(D) 및 온도(C)로 추정된다. 그러므로, 유기화합물이 5 wt% 첨가되고 Sr/Zr의 몰비가 0.3/0.7인 경우에는 딥-코팅 후 SrZrO₃의 결정화를 위하여 160°C 이상의 온도에서 건조하는 것이 바람직한 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

은이 피복된 Bi(2223) 초전도 단심 선재에 졸-겔과 딥-코팅법으로 SrZrO₃을 코팅하였다. 다구찌법의 망대특성과 L₁₈(2¹×3⁷) 직교배열표를 이용하여 접착강도값을 잡음비로 변환하여 코팅의 최적조건을 조사하고 분산분석을 통하여 신뢰도를 평가하였다. 코팅의 최적조건은 실험번호 17, 8, 9, 16순이었으나, XRD 및 SEM 관찰결과 17번 시편에서는 SrZrO₃의 결정화가 발생하지 않았다. 그러므로, 본 연구에서는 최적조건은 실험번호 8번으로 Sr/Zr의 몰비가 0.3/0.7, 유기화합물 첨가량이 5 wt%, 건조온도 및 시간은 160°C 10분, 열처리 온도와 시간은 500°C 20분이었다. 분산분석 결과, 유의수준이 $\alpha=0.1$ 인 통계적으로 90% 신뢰공정이었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

1. M. Majoror, B. A. Glowacki and A. M. Campbell, "Transport ac Losses and Screening Properties of Bi-2223 Multifilamentary Tapes Covered with Magnetic Materials," *Physica C*, **338** 251-62 (2000).
2. G. Witz, M. Dhalle, R. Passerini, X. D. Su, Y. B. Huang, A. Erb and R. Flukiger, "AC Losses in Bi,Pb(2223) Barrier Tapes," *Cryogenics*, **41** 97-101 (2001).
3. M. Dhalle, A. Polcari, F. Marti, G. Witz, Y. B. Huang, R. Flukiger, St. Clerc and K. Kwasnitza, "Reduced Filament Coupling in Bi(2223)/BaZrO₃/Ag Composite Tapes," *Physica C*, **310** 217-31 (1998).
4. J. Eschenbaum, J. Rosenberger, R. Hempelmann, D. Nagen-gast and A. Weidinger, "Thin Films of Proton Conducting SrZrO₃-ceramics Prepared by the Sol-gel Method," *Solid State Ionics*, **77** 222-25 (1995).
5. D.-Y. Byun and K. S. Yoo, "Fabrication of SrZrO₃-based Proton Conductors and their Characterization," *Kor. J. Ceram.*, **7** [2] 93-96 (2001).
6. J.-H. Youn, B.-J. Chung and S.-M. Sim, "Preparation of

- Multicomponent Ceramic Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Kor. J. Ceram.*, **6** [1] 58-63 (2000).
7. Y. S. Song, K. H. Ye, S. J. Lee and D. Y. Lee, "Effect of Organic Vehicle Addition on Bond Strength of SrZrO₃ Thin Films on Bi(2223) Tapes," *J. Mater. Sci. Lett.*, in press.
 8. S.-J. Lee, D. Y. Lee, K.-H. Ye and Y.-S. Song, "Effect of Sr/Zr Ratio and Organic Vehicle Addition on Bond Strength of SrZrO₃ Thin Films," *Kor. Appl. Superconductivity and Cryogenics*, **4** [1] 13-6 (2002).
 9. R. K. Roy, *Design of Experiments Using the Taguchi Approach*, John Wiley & Sons, 2001.
 10. Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame-sprayed Coatings (02.05), ASTM Designation C633-79, Annual book of ASTM Standards Vol. 00.01, 1997.8.
 11. K. S. Chae, H. K. Choi, J. H. Ahn, Y. S. Song and D. Y. Lee, "Application of Taguchi Method and Orthogonal Arrays for Characterization of Corrosion Rate of IrO₂-RuO₂ Film," *J. Mater. Sci.*, **37** [16] 3515-20 (2002).
 12. K. S. Chae, H. K. Choi, J. H. Ahn, Y. S. Song and D. Y. Lee, "Effect of Organic Vehicle Addition on Service Lifetime of Ti/IrO₂-RuO₂ Electrodes," *Mater. Lett.*, **55** [4] 211-16 (2002).
 13. K. S. Chae, H. K. Choi, K. H. Ye, J. H. Ahn, Y. S. Song and D. Y. Lee, "Optimization of Corrosion Properties of Ti/TiO₂/IrO₂-RuO₂ Electrodes via Taguchi Method(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 582-8 (2002).