

SrZrO₃ 박막의 접착강도에 미치는 Sr/Zr 몰비와 유기화합물 첨가효과

Effect of Sr/Zr Ratio and Organic Vehicle Addition on Bond Strength of SrZrO₃ Thin Films

이세종*, 이득용**, 예경환***, 송요승†

Se Jong Lee^{*}, Deuk Yong Lee^{**}, Kyung Hwan Ye^{***}, Yo Seung Song[†]

Abstract: SrZrO₃ resistive oxide barriers on Ag sheathed Bi2223 tapes were prepared by the sol-gel and dip coating method to reduce AC coupling loss. The performance of the dip-coated SrZrO₃ thin films was evaluated in terms of bond strength by varying the Sr/Zr mol ratio and the amount of organic vehicle (ethyl cellulose and α-terpineol) additives. The bond strength of the coatings increased as the Sr/Zr ratio decreased and the amount of organic vehicle rose, respectively. It was found that the effect of organic vehicle addition was more pronounced, suggesting that the adherence of the SrZrO₃ films on Bi2223 tapes was governed primarily by the amount of organic vehicle additive.

Key Words: SrZrO₃, ac loss, Sr/Zr mol ratio, organic vehicle, bond strength

1. 서 론

초전도체는 교류 자기장 하 (AC magnetic field)에서 사용되기 때문에 교류손실이 발생하는 문제점을 갖고 있다 [1-5]. 일반적으로, 교류손실은 두가지 형태로, 초전도체의 이력자화 (hysteretic magnetization)와 matrix 자체의 ohmic 전류 유도에 의한 것으로 알려져 있다 [1,2]. 이력자화의 손실은 초전도체를 다수의 필라멘트로 제작하면 감소시킬 수는 있지만 [2,3], 상용되는 Ag sheathed Bi2223 선재의 경우에는 Ag의 우수한 전도성 (conductivity)에 의하여 비교적 낮은 교류장에서도 손실이 발생된다 [1]. 위 현상은 교류장의 세기가 증가함에 따라 심각한 교류손실 (ohmic loss, coupling loss) 문제점을 발생시킨다. 교류 손실을 억제하기 위하여 필라멘트 주위에 절연층을 코팅하여 손실 (coupling loss)을 제거하는 연구가 현재까지 활발히 진행 중에 있다 [1-5].

절연층으로 CaZrO₃나 PbZrO₃는 Bi,Pb(2223)와 열처리 중에 Bi,Pb(2223)에 있는 Sr과 반응을 하여 SrZrO₃를 형성하고 내부에 Sr 결핍을 초래하여 Bi,Pb(2223)의 형성을 방해한다. 같은 현상은 CaWO₄, PbWO₄, CaMoO₄, PbMoO₄에서도 관찰된다고 보고되었으며,

SrTiO₃와 BaZrO₃는 Bi,Pb(2223) 형성 속도를 저하시키는 단점이 있다고 보고되었다 [1]. 따라서, Bi,Pb(2223)와 반응을 하지 않는 절연층으로 고순도 BaZrO₃나 가격이 저렴한 SrZrO₃가 있으나 상업적으로 SrZrO₃가 사용상 이점을 갖고 있다. SrZrO₃는 페로브스카이트 (perovskite) 결정구조를 가지고 있으나 Sr과 O 이온 사이의 이온반경의 차이로 인하여 tolerance factor (t)가 0.81로 약간 변형된 페로브스카이트 구조 (deformed perovskite structure)로 구성되어 있다 [6]. 상기 결정구조에서 Sr (1.26Å)은 8개의 산소에 둘러싸여 있으며 Zr (0.72Å)은 6개의 산소 배위수를 가지고 있다.

본 연구에서는 초전도체인 Bi2223와 반응이 없어 초전도체의 전기적 특성을 저해하지 않으면서 가격이 저렴한 SrZrO₃ [1]를 Ag sheathed Bi2223 tape 표면에 절연층으로 줄-개법으로 dip coating하여 제조하였다. 절연 산화물 층인 SrZrO₃ 코팅의 최적의 실험공정 조건을 찾기 위한 실험변수(factor)와 수준(level)을 조정설계 하는 Taguchi법의 허용차 설계와 직교 배열표를 이용한 분산분석 (analysis of variable) [7]을 통한 실험에 앞서 실험변수들의 선택 타당성 (validity)과 SrZrO₃ 코팅피막의 균일성 (uniformity), 접착성 (adherence)을 조사하기 위한 기초실험을 행하였다. 실험변수로는 Sr/Zr 몰비와 유기화합물 (ethyl cellulose)의 양을 변화시키면서 코팅피막의 접착강도를 측정하여 비교 분석하였다.

2. 실험방법

SrZrO₃ 줄-개 precursor [8]를 제조하기 위하여 strontium acetate hemihydrate (99%, Junsei, Japan)와 glacial acetic acid (99.8%)를 혼합 교반하여 80°C로 유지하였다. Zirconium(IV) propoxide (70% in propanol, Aldrich, Japan)를 glacial acetic acid와 혼합 후 acetylacetone (99%, Junsei, Japan)을 zirconium(IV) propoxide 몰수의 2배가 되도록 첨가하였다. 두 용액은 80°C에서 몰비를 변화시키면서 충분히 교반 후 증류수를 첨가하여 0.5 mol이 되도록 하였다. 코팅피막의 전기화학적 특성을 증진시키기 위하여 유기화합물을 첨가하였다 [9-12]. 유기화합물은 결합제로 ethyl cellulose (Junsei, Japan)와 용매로 α-terpineol (>95%, Kan, Japan)를 사용하였다. Ethyl cellulose는 strontium acetate hemihydrate와 zirconium(IV) propoxide 합이 중량비로 첨가하였으며 α-terpineol에 고용시킬 때 hot plate에서 60°C로 가열하고, teflon 수지가 코팅된 bar를 이용하여 충분히 교반하여 유기화합물을 만들었다. 유기화합물을 줄-개 용액에 첨가하여 1시간동안 상온에서 교반하여 최종

* 정 회 원 : 경성대 재료공학과 교수

** 정 회 원 : 대림대 재료정보학과 부교수

*** 비 회 원 : 항공대 대학원 재료공학과 석사과정

† 비 회 원 : 항공대 재료공학과 부교수

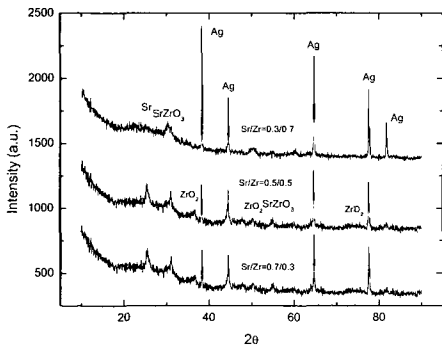
원고접수 : 2002년 04월 01일

심사완료 : 2002년 05월 01일

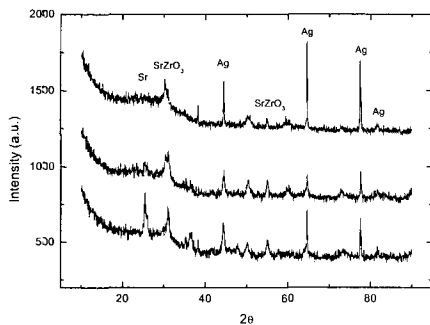
줄을 제조하였다.

20×3 mm 크기인 Ag sheathed Bi2223 tape을 sand paper (#600)로 연마한 후 초음파 세척기를 이용하여 표면을 세척하였다. 제조된 줄-겔 용액에 초전도 선재를 1회 침지한 후 1차로 130°C에서 10분 건조 후, 600°C에서 15분 열처리를 행하였다. 이러한 방법을 1, 4, 8회까지 각각 반복하였으나 마지막 층의 경우에는 코팅층간의 결합력을 증진시키고자 850°C에서 15분 열처리하여 [8] SrZrO₃ 최종 코팅피막을 제조하였다.

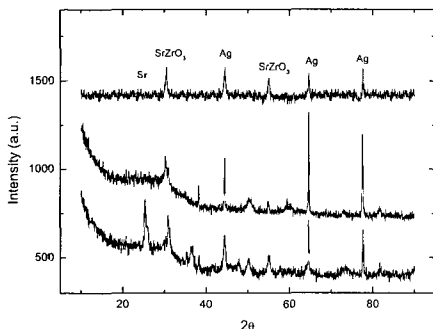
SrZrO₃ 코팅피막의 단면 조직 및 성분분석은 주사전자현미경 (SEM, S-2400, Hitachi, Japan)과 XRD (3000PTS, Seifert, Germany)를 이용하여 각각 관찰하였다. 코팅층의 접착강도는 ASTM C633-79에 의거 tape test하여 표면의 음영비율을 컴퓨터를 이용하여 분석하였다 [13].



(a)



(b)



(c)

그림 1. SrZrO₃ 코팅피막의 X-선 회절분석결과. (a) 1 cycle, (b) 4 cycle, (c) 8 cycle.
Fig. 1. XRD patterns of SrZrO₃ thin films dip coated for (a) 1 cycle, (b) 4 cycle, and (c) 8 cycle.

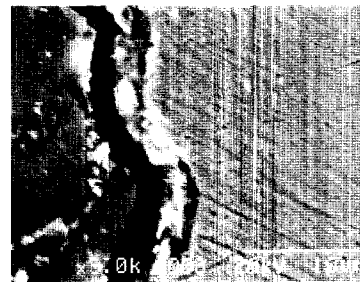
respectively.

3. 결과 및 고찰

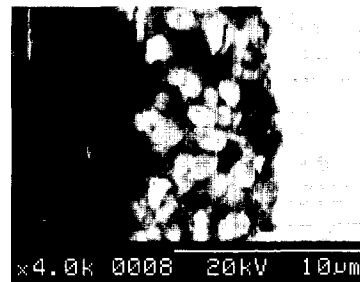
줄-겔과 dip coating법으로 1 cycle, 4 cycle, 8 cycle로 제조된 SrZrO₃ 코팅 피막의 X-선 회절결과는 Fig. 1에 나타나 있다. Dipping 횟수에 관계없이 Sr/Zr 몰비가 1이하에서는 Sr의 peak이 거의 관찰되지 않았으나 몰비가 0.7/0.3의 경우에는 과잉 Sr 이온의 존재로 인하여 Sr peak이 관찰되었다. 일반적으로 Sr, SrZrO₃, ZrO₂, Ag peak들이 관찰되었다. ZrO₂의 경우, 35°, 50°, 75° 부근에서 doublet으로 존재하거나 peak이 선명하지 않아 (broad) 정확한 상을 구별하기는 어려우나 정방정과 입방정 상이 동시에 존재하는 것으로 추정된다 [14]. 8 cycle로 제조된 코팅층에서는 (Fig. 1(c)) Sr/Zr 몰비가 감소함에 따라 SrZrO₃ peak의 상대강도는 급격히 증가하였으나 Ag와 ZrO₂ peak들은 감소하였다. 따라서, dipping 횟수 증가에 따른 SrZrO₃의 peak 강도의 증가는 코팅 피막의 결정화와 두께의 증가에 기인한 것으로 추정된다.

Sr/Zr 몰비가 0.5/0.5이고, 유기화합물을 5 wt% 첨가한 SrZrO₃ 코팅 단면의 SEM 사진이 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 2(a)에서 보는 것처럼 1번 dip coating된 층은 1~3 μm의 두께가 관찰되었으나 불균일 (nonuniform)하게 생성되었으며 XRD 결과에서 보는 것처럼 부분적으로 결정화가 발생하지 않았다. 하지만, 8번 dipping한 SrZrO₃ 코팅피막은 전형적인 SrZrO₃ 미세조직 [8]으로 7~10 μm 두께로 Bi2223 선재 위에 균일하게 형성된 것이 관찰되었다. 그러므로, dipping 횟수가 코팅 피막의 두께와 SrZrO₃ 결정화에 효과적인 것으로 관찰되었다.

Ag sheathed Bi2223 tape과 SrZrO₃ 코팅층간의 접착강도를 ASTM C633-79에 따라 측정하였다. 유기화합물을 5 wt% 첨가하여 8회 코팅한 경우, Sr/Zr 몰비가 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7로 Sr의 양이 감소함에 따라 tape test 후 떨어져 나간 면적은 컴퓨터를 이용하여 image mapping 분석 결과 각각 27.5%, 24.2%, 20.7%



(a)



(b)

그림 2. SrZrO₃ 코팅피막의 SEM 사진. (a) 1 cycle, (b) 8 cycle.
Fig. 2. SEM micrographs of SrZrO₃ thin film dip

coated for (a) 1 cycle and (b) 8 cycle, respectively. 이었다. 유기화합물의 첨가량을 5 wt%에서 9 wt%로 증가시킨 시편의 경우, 각각 11.7%, 11.0%, 10.2%이었다. Sr의 양에 의한 접착강도는 실험결과에서 보는 것처럼 큰 차이는 관찰되지 않았으나, 유기화합물의 첨가량이 4 wt% 증가함에 따라 10%이상 큰 폭으로 감소하였다. 따라서, SrZrO₃ 코팅층과 Bi2223 tape의 접착력은 Sr/Zr 몰비보다는 유기화합물 양에 의한 효과가 큰 것을 알 수 있다. 유기화합물은 1차 건조 시 코팅액이 비정질 상태로 Bi2223 tape 위에 생성될 때 코팅액에 포함되어 있는 수분, 염기, 유기용매, 알코올 등의 증발로 인하여 표면에 발생하는 균열과 기공율을 감소시켜 표면을 균일하고 치밀화 시키기 때문으로 사료된다 [9,10]. 반면에 페로브스카이트 구조 내에서 과잉 Sr 양이온 존재로 발생하는 격자 뒤틀림에 의한 잔류응력이 코팅층과 Bi2223 선재간의 접착력에 유기화합물에 비해 상대적으로 작은 영향을 미치는 것으로 사료된다. Tape test 후 코팅 피막 표면에서 같은 양의 유기화합물이 첨가 시 Sr/Zr 몰비 변화에 큰 차이는 관찰되지 않았으나 Fig. 3에서 보는 것처럼 유기화합물의 양이 다른 같은 몰비를 가진 시편의 경우에는 접착력의 차이점이 관찰되었다. 사진에서 검은 부분이 실험 후 떨어져 나간 부분이다.

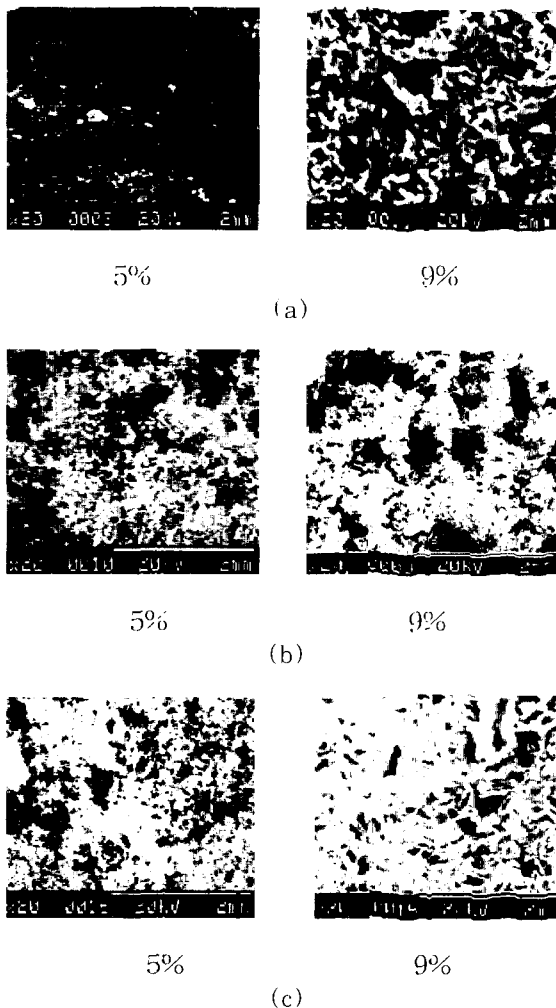


그림 3. 유기화합물 첨가량에 따른 tape test 후 표면 사진. (a) Sr/Zr = 0.7/0.3, (b) Sr/Zr = 0.5/0.5, (c) Sr/Zr = 0.3/0.7
Fig. 3. Surface photographs of SrZrO₃ coatings having different organic vehicle addition after tape test. (a) Sr/Zr = 0.7/0.3, (b) Sr/Zr = 0.5/0.5, and (c)

Sr/Zr = 0.3/0.7, respectively.

4. 결 론

Ag sheathed Bi2223 tape 위에 SrZrO₃ 코팅 피막의 피착공정 조건이 기초실험으로 유기화합물의 양과 Sr/Zr 몰비를 변화시키면서 1회에서 8회까지 dipping 하고 코팅 피막의 특성을 관찰하였다. 1회 dipping한 코팅피막에서 관찰된 불균일하고 불안정한 결정화가 dipping 횟수가 8회까지 증가함에 따라 코팅층의 두께가 ~10 μm까지 균일하게 성장하였다. SEM 및 XRD 관찰결과, dipping 횟수가 증가함에 따라 코팅 피막은 화학적 및 기계적으로 안정화되었다. 코팅피막과 Bi2223 선재간의 접착강도를 tape test를 통하여 측정 한 결과, Sr/Zr 몰비보다는 유기화합물의 첨가량이 접착력에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다

참 고 문 헌

- [1] G. Wiz, M. Dhalle, R. Passerini, S.-D. Su, Y. B. Huang, A. Erb, and R. Flukiger, "AC losses in Bi,Pb(2223) barrier tapes," *Cryogenics*, Vol. 41, pp. 97-101, 2001.
- [2] H. Eckelmann, M. Quilitz, M. Oomen, M. Leghissa, and W. Goldacker, "AC losses in multifilamentary Bi(2223) tapes with an interfilamentary resistive carbonate barrier," Vol. 310, pp. 122-126, 1998.
- [3] K. Kwasnitza, S. Clerc, R. Flukiger, and Y. Huang, "Reduction of alternating magnetic field losses in high-Tc multifilament Bi(2223)/Ag tapes by high resistive barrier," *Cryogenics*, Vol. 39, pp. 829-841, 1999.
- [4] 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*, Vol. 310, pp. 127-131, 1998.
- [5] Y. B. Huang, M. Dhalle, F. Marti, G. Witz, and R. Flukiger, "Oxide barriers and their effect on AC losses of Bi,Pb(2223) multifilamentary tapes," *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, Vol. 9, No. 2, pp. 1173-1176, 1999.
- [6] F. D. Bloss, *Crystallography and crystal chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, pp. 252, 1971.
- [7] R. K. Roy, *Design of experiments using the Taguchi approach*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, pp. 8, 2001.
- [8] J. Eschenbaum, J. Rosenberger, "Thin film of proton conducting SrZrO₃-ceramics prepared by the sol-gel method" *Solid State Ionics*, Vol. 77, No. 7, pp. 222-225, 1995.

- [9] K. S. Chae, A. R. Han, H. K. Choi, J. H. Ahn, Y. -S. Song, and D. Y. Lee, "A study on optimization process of metal oxide coating with organic vehicle," J. Crros. Sci. Soc. Kor., Vol. 30, No. 4, pp. 205-212, 2001.
- [10] 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., in press.
- [11] K. S. Chae, H. K. Choi, J. H. Ahn, Y.-S. Song, and D. Y. Lee, "Application of Taguchi method for characterizations of IrO₂-RuO₂ film," 12th Asia-Pacific Corrosion Control Conference, 2001.
- [12] K. S. Chae, J. G. Yoon, 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., in press.
- [13] Test 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.
- [14] J.-W. Jang, D.-J. Kim, and D. Y. Lee, "Size effect of trivalent oxides on low temperature phase stability of 2Y-TZP," J. Mater. Sci., Vol. 36, pp. 5391-5395, 2001.



이득용 (李得龍)

1959년 1월 16일생, 1984년 연세대 공대 세라믹공학과 졸업, 1986년 U. of Texas, Austin 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1991년 Arizona State Uni. 대학원 재료공학과 박사

졸업(공학박사)



예경환 (芮庚煥)

1976년 10월 4일생, 2002년 항공대 공대 재료공학과 졸업, 현재 동대학원 재료공학과 석사과정



송요승 (宋堯承)

1958년 12월 20일생, 1982년 서울대 공대 금속공학과 졸업, 1984년 동 대학원 금속공학과 졸업(공학석사), 1990년 U. of Wisconsin, Madison 대학원 재료공학과 졸업(공학박사)

저 자 소 개



이세중 (李世鍾)

1957년 1월 3일생, 1982년 연세대 공대 금속공학과 졸업, 1984년 U. of Texas, Austin 대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1988년 동대학원 재료공학과 박사 졸업(공학박사)