Ag-sheathed Bi2223 tape의 교류손실 저감을 위한 oxide barrier의 형성에 관한 연구

이세종, 이득용*, 배성규, 예경환**, 송요승**
경성대학교 재료공학과, *대림대학 재료정보과, **한국항공대학교 항공재료공학과

Preparation of oxide barrier on Ag-sheathed Bi2223 tape for the reduction of AC loss

Se-Jong Lee, Deuk Yong Lee*, Seong-Kyu Bae, Kyung-Hwan Ye**, and Yo-Seung Song**
Department of Materials Engineering, Kyungsung University, Pusan 608-736, Korea
*Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea
**Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea

E-mail: lsjong@ks.ac.kr

Abstract - SrZrO3 resistive oxide barriers on Ag sheathed Bi2223 tapes prepared by the sol-gel and dip coating method were evaluated with an aid of Taguchi method and orthogonal arrays to elucidate the effects of experimental parameters, such as ratio of starting solution, amount of additives, and heat treatment temperature and time on the properties of the thin films. Six experimental parameters were selected and then L18(21x37) orthogonal arrays were constructed. Finally, SEM and XRD results were related to signal to noise (S/N) ratio to evaluate the optimized experimental condition.

1. 서 론

초전도체는 교류 자기장 하 (AC magnetic field)에서 사용되기 때문에 교류 손실 (AC loss)이 발생하는 문제점이 있다 [1-5]. 일반적으로 교류손실은 두가지 형태로 초전도체의 이력 자화 (hysteretic magnetization)와 matrix 자체의 ohmic 전류 유도에 의한 것으로 알려져있다 [1,2]. 이력자화에 의한 손실은 초전도체를 다수의 필라멘트로 제작하면 감소시킬 수는 있지만 [2,3], 상용되는
Ag-sheathed Bi2223 tape의 경우에는 Ag의 우수한 전도성 (conductivity)에 의하여 상쇄되는 문제점을 갖고 있다 [1]. 교류 손실현상을 억제하기 위하여 Ag-sheathed tape 표면에 수 ㎛ 두께의 절연층을 코팅하는 연구가 현재 개발 중에 있다 [1-5].
본 연구에서는 초전도체인 Bi2223과 반응이 없어 전기적 특성을 저해하지 않으면서 가격이 저렴한 [1] SrZrO3를 Ag-sheathed Bi2223 tape 표면에 절연층으로 졸-겔법을 이용하여 dip coating하여 제조하였다. 실험변수로는 출발원료의 비 (strontium acetate hemihydrate/ zirconium(IV) propoxide), 건조시간 및 온도, 열처리 온도 및 시간을 변화시키면서 오차범위 내에서 각 변수들을 조정 설계하는 Taguchi 방법의 허용차 설계와 직교배열표 (L18(21x37))를 이용하여 실험의 결과치를 Taguchi 방법의 S/N비로 변환하였다 [6]. 변환시킨 S/N 비를 통한 망소특성 (small-is-better performance)에 따라 분산분석 (analysis of variance, AOB)하여 공정변수들의 최적 조건과 제어변수가 교류손실에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

2.1.1 sol-gel precursor 제조

[7]Strontium acetate hemihydrate 와 glacial acetic acid를 혼합 교반 후 80℃로 유지하고 Zirconium(Ⅳ) propoxide를 위와 같이 glacial acetic acid와 혼합한 후 acetylacetone 을 첨가하였다. 그리고 마지막으로 두 용액을 80℃에서 2시간 가량 교반 한 후 0.5mol 되게 H2O로 dilute 하였다. 마지막으로 위 결과 용액에 ethyl cellulose와 a - terpineol를 60℃에서 혼합하여 첨가하였다.

출발원료	Strontium acetate hemihydrate	Zirconium(Ⅳ) propoxide ~70% in propanol
용 매	glacial acetic acid	
chelating agent	acetylacetone	
첨가제	ethyl cellulose	
용매	a - terpineol	

2.2 다구치 실험계획법(Taguchi Method)

2.2.1 다구치 실험계획법(Taguchi Method)의 정의

다구치 실험계획법은 1984년 Dr. 다구치에 의해 정의된 실험계획법(DOE, Desing Of Experiment)중의 하나로써 직교배열표(Orthogonal array table)라는 실험계획을 이용하여 실험을 수행하고, 여기서 얻은 특성치를 통해 얻은 결과를 2차 손실함수 또는 품질특성함수인 S/N Ratio로 고려하여 분산분석(Analysis of Variance, ANOVA) 함으로써 제품이나 공정의 최적 조건을 결정하는 방법이다. 직교배열표는 Dr. 다구치가 정의한 것으로 실험계획법을 실시하기 위한 제어인자(변수)를 할당하기 위한 표를 말하며, 다인자(多因子)실험을 필요최소한의 실험수로 실시할 수 있도록 각 제어인자의 수준을 실험마다 설정하는데 사용한다. 취해야 할 제어인자의 수 및 수준수에 의해 사용해야 할 직교표가 저절로 정해지며, 실험수도 결정된다. 직교표로 수준(level) 할당은 패턴이 정해져 있으므로 그 중에서 선택하여 적용하면 실험계획법으로 실험을 할 수 있다.

직교표란 의미는 할당되어진 어느 제어인자의 특정수준에 착상한 경우 다른 모든 제어인자의 수준이 균등하게 조합되도록 작성된 표이다. Taguchi Method에서는 제어인자를 수준을 변화시켜 직교표의 실험번호에 따라서 실험을 행한다. 각각의 실험번호마다 얻은 특성치를 SN비로 환산하여 SN비가 높은 조건을 골라서 최적조건을 구한다. 최적조건은 각각의 제어인자가 다른 인자의 영향을 받지 않고 단독으로 안정성을 높일 수 있는 것과 같은 인자 수준의 조합을 나타낸다.

최적 조건에 의한 개선 정도는 계산에 의한 추정뿐 아니라 확인실험이라 부르는 최적조건을 이용한 실제의 실험에 의해 검증한다. 개선 정도가 확인실험으로 실현되면 각 제어인자의 조합에 의한 영향(교호작업)이 적게 하류에 대한 재현이 높은 것이 증명된다. 실험에서는 시장이나 대규모 생산 등 조건이 바뀌어도 재현하는 최적조건을 구하는 것이 중요하다. 직교표를 사용함으로써 그 재현성을 확인할 수 있다.

S/N Ratio는 Taguchi Method에서 가장 중요한 개념의 하나로써 통신 등의 분야에서 성능비교에 사용되는 신호대 노이즈비의 유사개념으로 사용된다.

Taguchi Method의 경우 신호(S)는 출력 혹은 특성치에 대응하고 노이즈(N)는 그들 특성치의 목표치로부터 벗어난 양을 취한다. 특성치가 목표치에 가까우면 당연 S/N비는 커진다. 즉 품질이 안정되어지게 된다. 많은 평가결과가 있을 경우에는 특성치의 산포가 작을 뿐만 아니라 그 특성치가 목표치에 가까운지의 여부도 S/N비에 관계되므로 목표특성을 올바르게 정의할 필요가 있다. 또한 S/N비를 이용함으로써 품질개선 효과를 정량적으로 평가할 수 있게 된다. 또한 특성치는 양의 연속적인 수치라고 할 때 다음의 3종류로 구분할 수 있다.

1) 작을 수록 좋은 경우 (smaller better : 망소특성)
2) 클수록 좋은 경우 (large better : 망대특성)
3) 특정한 목표치가 주어진 경우 (noninal the best : 망목특성)

망소특성(望小特性,Smaller-is-better Performance)은 "값이 작으면 작을수록 좋다"고 정의되는 특성으로 소음, 진동, 마모량, 구부러짐 등이 이에 속한다. 망목특성(望目特性)은 목표치가 주어져 있어서 그것보다도 크든 작든 나쁜 특성치를 말하는데 예를 들면 길이, 전압을 들 수 있으며, 망대특성(望大特性)은 부하 값은 없으나 큰 편이 좋은 특성치. 예를 들면 증폭량, 강도, 수량 등을 나타낼 수 있다.

2.2.2 다구치 실험계획법(Taguchi Method)의 종류

다구치 실험계획법을 설계하는데 있어서 3가지 종류가 있다.

1) 시스템 설계(system design)
: 개발하려는 제품 분양의 고유 기술, 전문지식, 경험 등을 바탕으로 제품 기획단계에서 결정된 목적 기능을 갖는 제품의 원형을 개발하는 단계

2) 파라미터 설계(parameter design)
: 파라미터는 제품 성능의 특성치에 영향을 주는 제어 가능한 인자를 의미하며, 파라미터 설계는 이들 인자들의 최적 수준을 정하여 주는 것. 즉 제품의 품질 변동이 noise에 둔감하면서 목표 품질을 가질 수 있도록 Low cost material / Low cost condition하에서 설계변수들의 최적 조건을 구하는 것이다.

3) 허용차설계(tolerance design)
: 파라미터 설계에 의하여 최적 조건을 구했으나 품질 특성치의 변동이 만족할만한 상태가 아닌 경우에 행한다. 즉 변동을 줄이기 위해서는 비용이 증가하며, 만족스러운 허용차를 얻는 범위 내에서 최소 비용이 드는 방법이 고려되어야 한다.

2.2.3 허용차 설계를 이용한 Taguchi 실험계획법

[6]제조공정 변수를 Table 1과 같이 L18(21×37) 직교좌표(Orthogonal table)를 선택하였고 제어변 수를 다음과 같이 변화시켰다.

- The factor and levels of SrZrO3 coating process

A : 출발원료비[Strontium acetate hemihydrate / Zirconium(Ⅳ) propoxide]
B : 첨가제양(wt%)[출발원료 : ethyl-cellulose]
C : 건조온도 D : 건조시간
E : 열처리온도 F : 열처리시간

변수	A	B	C	D	E	F
수준	A1 : 1.01g / 0.66ml	B1 : 1wt%	C1 : 100℃	D1 : 5분	E1 : 500℃	F1 : 10분
	A2 : 0.72g / 1.09ml	B2 : 3wt%	C2 : 130℃	D2 : 10분	E2 : 600℃	F2 : 15분
	A3 : 0.43g / 1.52ml	B3 : 5wt%	C3 : 160℃	D3 : 15분	E3 : 700℃	F3 : 20분

- 제어변수 A, B, C, D, E, E, F를 조합하여 3수준으로 정해진 직교 배열표 L18(21×37)의 각 위치에 배열하였고 각 실험번호에 맞추어 피막을 제조하였다. 각 실험 번호에 해당하는 결과 값을 SN비 값으로 변환하고 望小 특성을 적용하여 공정의 최적화 및 제어 변수가 피막에 미치는 영향을 분석하였다.

Table 1. Experimental Layout of $L_{18}(2^1\times3^7)$

실험번호	실 험 변 수							
	e	A	B	C	D	E	F	e
1-1	-	1.01g / 0.66ml	1	100℃	5분	500℃	10분	-
1-2	-	1.01g / 0.66ml	3	130℃	10분	600℃	15분	-
1-3	-	1.01g / 0.66ml	5	160℃	15분	700℃	20분	-
1-4	-	0.72g / 1.09ml	1	100℃	10분	600℃	20분	-
1-5	-	0.72g / 1.09ml	3	130℃	15분	700℃	10분	-
1-6	-	0.72g / 1.09ml	5	160℃	5분	500℃	15분	-
1-7	-	0.43g / 1.52ml	1	130℃	5분	700℃	15분	-
1-8	-	0.43g / 1.52ml	3	160℃	10분	500℃	20분	-
1-9	-	0.43g / 1.52ml	5	100℃	15분	600℃	10분	-
1-10	-	1.01g / 0.66ml	1	160℃	15분	600℃	15분	-
1-11	-	1.01g / 0.66ml	3	100℃	5분	700℃	20분	-
1-12	-	1.01g / 0.66ml	5	130℃	10분	500℃	10분	-
1-13	-	0.72g / 1.09ml	1	130℃	15분	500℃	20분	-
1-14	-	0.72g / 1.09ml	3	160℃	5분	600℃	10분	-
1-15	-	0.72g / 1.09ml	5	100℃	10분	700℃	15분	-
1-16	-	0.43g / 1.52ml	1	160℃	10분	700℃	10분	-
1-17	-	0.43g / 1.52ml	3	100℃	15분	500℃	15분	-
1-18	-	0.43g / 1.52ml	5	130℃	5분	600℃	20분	-

2.3 실험결과분석

2.3.1 XRD 분석

그림1에서 보여준 XRD pattern은 앞의 실험계획에서 각 변수들의 기준 값으로 정한 조건에서 1 cylce 행한 시편의 분석값이다.

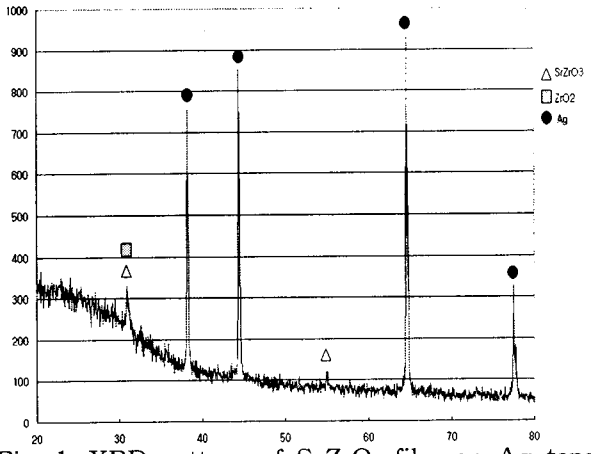

Fig. 1. XRD pattern of $SrZrO_3$ film on Ag tape

2.3.2 SEM 분석

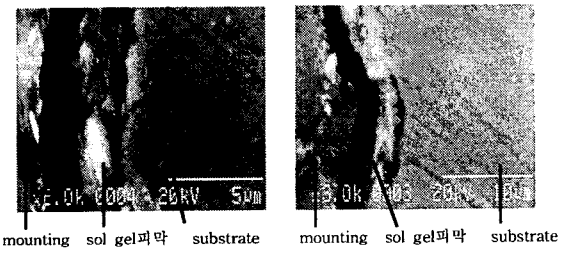

Fig. 2. SEM micrographs of $SrZrO_3$ film on Ag tape

그림2에서 보여준 SEM 사진은 앞의 험계획에서 각 변수들의 기준 값으로 정한 조건에서 1 cylce 행한 시편의 분석사진이다.

3. 결 론

- SrZrO3 sol-gel precursor를 만들어 Ag tape에 생성 시켰다.
- 1회 dipping 후 건조시켜 SEM과 XRD로 피막을 관찰한 결과 막의 두께가 부분적으로 얇고 균일합지 않음을 알 수 있었다. 따라서 dipping cycle를 증가시키고, 유기 화합물을 첨가하여 실험이 진행될 것이다.
- 앞으로 현재 진행중인 SrZrO3 피막 생성 실험을 다구치 계획법에 의해 단계적으로 진행시켜 나갈 것이다. 또한 AC loss barrier로서의 BaZrO3와 BaSrZrO3 피막 증착 실험도 다구치 방법으로 계획하여 진행해 나갈 것이다.
- 코팅된 시편으로 AC loss 값을 측정한 후 다구치 분석 방법에 의해 SN비로 변환하여 우리가정한 각 변수들의 기여도를 분석하고, 최적의 조건을 도출 할 것이다.

본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

[1] G. Wiz, 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.

[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," 310, 122-126, 1998.

[3] K. Kwasnitza, S. Clerc, R. Flukiger, and Y. Huang, "Reduction of alternating mangetic field losses in high-Tc multifilament Bi(2223)/Ag tapes by high resistive barrier," Cryogenics, 39, 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, 310, 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, 9(2), 1173-1176, 1999.

[6] K. Dehand, Quality engineering in production system, McGraw-Hill Book Co., New York, USA, 1985.

[7] J. Eschenbaum, Solid State Ionics 77(1995) 222-225