

Technique of Direct Copper to Glass Seal in an Evacuated Tube Solar Collector

Cheol Young Kim,[†] Hyong Bong Lim, Nam Kwon Cho, and Hee Youl Kwak*

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of New and Renewable Energy Research, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received June 21, 2006; Accepted August 18, 2006)

진공관형 태양열 집열기의 구리-유리 직접 접합 기술

김철영[†] · 임형봉 · 조남권 · 곽희열*

인하대학교 세라믹공학과

*한국에너지기술연구원

(2006년 6월 21일 접수; 2006년 8월 18일 승인)

ABSTRACT

The sealing technique between a glass tube and a copper heat pipe in an evacuated tube solar collector is studied. In this study two different sealing techniques, such as flame method and furnace firing, are examined. After the sealing of a copper to a glass, the oxidation state of the copper and its bonding morphology were examined by SEM and XRD. Its oxidation was retarded by coating of borate solution on the copper, and Cu_2O (cuprite) turned into CuO (tenorite) with increase in a firing temperature and firing time. Porous structure was found in the oxide layer when CuO formed. The best sealing morphology was observed when the thickness of the oxidation layer was less than $20\ \mu\text{m}$. The sealing technique performed in a furnace was promising and the satisfactory result was obtained when the sample was fired at 950°C for 5 min under N_2 atmosphere. Annealing procedure is recommended to remove the stress left at the bonding zone.

Key words : Copper to glass sealing, Borate coating, Cuprite, Tenorite, Annealing

1. 서 론

태양을 에너지로 이용하는 방법에는 태양광을 이용하여 전기를 발생시키는 태양 전지방식과 태양열을 집열기에서 받아 공기나 액체를 데우고 이를 운송하여 열을 이용하는 집열 방식이 있다.¹⁾ 그리고 집열 방식으로는 크게 평판 형과 진공관 형으로 나눌 수 있다. 평판 형은 일반 창유리를 통하여 들어온 태양에너지로 액체나 공기를 덥게 하는 방식으로 열 손실이 커서 물을 65°C 이상으로 데우기는 힘들다. 그러나 진공관 형의 경우에는 히트파이프를 유리관 속에 넣고 히트파이프와 유리 관사이를 진공으로 만듦으로서 히트파이프의 가열된 열이 열 교환 전에 손실되는 일이 없도록 한다. 이 방법으로는 물을 180°C 정도의 증기로 만들 수도 있다. 이때 히트파이프가 들어있는 유리관 내부가 10^{-6} torr 정도의 진공을 유지하여야 하기 때문에 유리관과 금속 히트 파이프사이의 밀봉이 매우 중요하다.

금속을 유리에 접합하는 방법에는 크게 간접 접합과 직

접 접합으로 나눌 수가 있다.²⁾ 간접 접합 방법은 서로 밀봉하려 하는 유리와 금속 사이에 제3의 유리를 끼워 중간층을 만들어 주어서 붙이는 방법이다.³⁾ 직접 접합 방법으로는 주로 Housekeeper 접합방법을 이용한다.⁴⁾ 이 방법은 연성이 매우 우수한 금속과 접합할 때 사용하며, 대표적인 예로 구리-유리의 접합이 여기에 속한다. 구리와 유리를 고온에서 접합한 후 냉각시키면 일반적으로 구리의 열팽창계수가 유리보다 훨씬 크므로 구리의 수축이 훨씬 크다. 이에 따라 두 재료의 계면에 많은 응력을 발생시킨다. 그러나 이때 구리가 변형 하므로 이러한 응력을 상당 부분 흡수할 수 있다.⁵⁾ 그리고 약간의 응력이 남아 있다고 하여도 취성 재료인 유리 층에 압축 응력으로 존재하게 된다. 이 경우 구리의 안쪽으로 유리가 싸여 있도록 하는 것이 바람직하다.

유리와 금속은 각각 산화물과 금속으로서 서로 성질이 매우 다른 재료이기 때문에 두 재료는 서로 쉽게 화학결합을 하지 않는다. 따라서 유리와 금속이 접합할 때는 일반적으로 금속 표면에 산화물을 미리 생성시키고 그 산화물이 유리와 접합하도록 한다. 이것은 금속의 젖음성을 향상시켜 유리와 접합성을 향상시키고 구리와 유리사이에서 화학결합이 이루어지도록 하기 위한 것이다.⁶⁾ 구리와 유리를 접합할 때는 구리를 산화시켜 표면에 Cu_2O 를

[†]Corresponding author : Cheol Young Kim

E-mail : cheolkim@inha.ac.kr

Tel : +82-32-860-7525 Fax : +82-32-862-0129

만든 후 접합시킨다. 구리를 산화시키면 산소의 공급양에 따라 Cu_2O 와 CuO 두 가지의 산화물이 생성되게 되는데 CuO 가 생겼을 때보다 Cu_2O 가 만들어졌을 때 접합이 양호한 것으로 알려져 있다. 그리고 산화물층이 균일하고 얇을수록 접합이 잘 이루어지는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

본 연구에서는 구리의 산화 상태에 따른 접합상태를 알아보았으며 화염을 쏘아 유리관을 연화시키고 여기에 구리 관을 찢러 넣는 기존의 방법이 아닌 로를 이용하여 대량생산이 가능한 방법을 고안하고 이 새로운 방법의 특성을 알아보려 한다. 그리고 유리와 구리의 접합부위에 생긴 응력을 제거하기 위한 서냉 공정을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편의 준비

본 연구에서 사용한 구리는 99.99%의 고순도 무산소 구리로써 두 가지 형상을 갖는 구리 시편을 준비하였다. 하나는 실제 진공형 집열기에 사용하는 관 형태이고 다른 하나는 구리 표면의 산화 특성을 분석하기 위하여 관 형태로 준비하였다.

구리관은 40 mm 정도로 잘라서 한쪽 끝을 wedge 형태로 얇게 만들었다. 구리관의 두께가 1 mm 정도이었는데 wedge 끝의 두께는 약 0.01 mm 정도 되도록 하였다. 바로 이 부분이 유리와 접하게 되는 부분이다. 이렇게 얇게 만드는 과정에서 구리관의 외경이 13 mm에서 14 mm 정도로 확장된다. 관 유리는 코닝사의 관 유리를 구입하여 50 mm의 길이로 미세 절단기로 잘라서 사용하였다.

관 형태의 경우 구리관을 적당한 크기(50×25 mm)로 자른 후, 평평하게 펴서 구리관을 준비하였다. 이 때 구리관도 구리관과 같이 wedge형을 만들기 위해 끝을 사포로 연마하여 뾰족하게 만들었다. 또한 구리관과 접합하는 관 유리는 시중에 판매되는 3.3 mm 두께의 파이렉스 유리를 구입하여 30×30 mm로 자른 후 사용하였다.

이들 구리 시편은 제조 가공 중 상당히 오염이 되어 있기 때문에 유리와 접합 전에 세척을 해야 한다. 먼저 구리 표면의 기름성분 및 더러운 물질을 제거하기 위해 CCl_4 (Dae Jung, 99%) 용액에 담그고 20분간 초음파 세척기로 세척하였다. 1차 세척이 끝나면 표면에 남아 있는 오염 물질을 끓인 물을 이용하여 씻은 후, 15% 질산(Duksan Chemical, 64~66%) 용액에 15분, 50% 질산 용액에 20초간 각각 처리하여 표면을 거칠게 만들어 봉산염 처리 시 용액의 흡착성을 좋게 하였다. 표면의 산 성분은 증류수를 이용하여 20분간 초음파 세척으로 완전히 제거하여 더 이상의 부식을 방지하였다. 그런 다음 지금까지 세척과정 중 발생한 Cu_2O 산화 막을 암모늄(Samchun Pure Chemical, 20.0%) 용액으로 제거 한 후, 증류수를 이용하여 최종 세척하였다. 이렇게 세척된 구리관 표면의 수분

은 질소가스를 불어서 제거하였고 사용할 때까지 진공 데시케이터에 보관하였다. 파이렉스 유리관이나 관유리는 절단 후 초음파 세척기로 세척 후 건조하여 보관하였다.

2.2. 구리 시편의 봉산염 처리

본 연구에서는 밀봉 전 구리 관에 미리 봉산염을 코팅하여 구리 표면의 산화 정도를 조절하였다. 이때 봉산염 용액은 다음 방법으로 준비하였다.

즉, 100 g의 붕사($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 90 ml의 물에 녹이고 여기에 결합제로 10 g의 polyvinyl alcohol, 가소제로 10 ml의 debutyl phthalate 그리고 분산제로 2 ml의 sodium polyacrylate를 섞어서 40시간 정도 볼밀로 혼합하여 봉산염 용액을 만들었다. 이렇게 얻어진 봉산염 용액에 유리와 봉착하려는 구리의 끝을 담구었다 꺼내어 공기 중에서 건조시킨 후 보관하였다. 이렇게 얻은 봉산염 층은 구리의 과산화를 방지하고 유리와의 밀봉을 도와준다.

2.3. 구리의 산화층 형성

구리는 유리에 접합하기 전, 열처리를 하여 구리 표면에 구리 산화 막을 형성 시켰다. 봉산염 처리를 한 구리관과 구리관은 SiC를 발열체로 하는 전기로에서 열처리 온도와 시간 그리고 분위기를 제어하며 산화층을 형성시켰고, 봉산염을 처리하지 않은 구리도 같은 방법으로 열처리하여 구리의 봉산염 처리 유무에 대한 실험도 수행하였다. 열처리는 관상의 전기로 안에서 내화물 벽돌 위에 시편을 세워놓고 진행하였다.

2.4. 구리와 유리의 접합

먼저 자동제어가 가능한 접합 기계를 이용하여 유리관과 구리관을 접합한 경우이다. 이 접합 기계에는 특수하게 제작한 버너가 있고, 유리관 및 구리관의 좌우 움직임과 회전 속도 등이 프로그램에 의하여 조절되도록 고안되었다. 먼저 유리관의 끝에 화염을 서서히 가하면서 유리를 연화시킨다. 그 후 구리관을 서서히 유리관에 접근시켜 구리관도 약간 가열 되도록 한다. 그리고 구리관의 wedge 끝을 연화된 유리 속으로 밀어 넣는다. 이때 연화된 유리가 동그란 형태로 밀려나게 되므로 구리관을 살짝 잡아 당겨 유리관 끝을 편편하게 한다. 접합이 끝난 시편은 화염의 양을 조절하면서 서냉 시킨다. 이때 유리관과 구리관을 같은 속도로 계속 회전시켜 주어야 한다.

다음은 전기로에서 접합하는 경우이다. 로 내에서는 구리관을 유리에 찢러 넣어 접합 할 수 없으므로 유리에 미리 홈을 내어 유리 시편을 준비하였고, wedge형의 구리관을 이곳에 고정하였다. 이것을 전기로 안에서 열처리 시간, 분위기를 변화시키며 접합하였다. 그리고 로 안에서 열처리 후 시편을 꺼낼 때는 열충격을 막기 위해 온도를 내려 충분히 서냉 후 꺼내었다.

2.5. 박막 X-선 회절 분석

구리의 열처리 과정에서 생성된 결정상을 관찰하기 위하여 박막 X-선 회절분석을 수행하였다. 이때 사용된 박막 X-선 회절분석기는 Philips사의 PW3719를 사용하였으며 가속전압 40 kV, 입사각(incident beam angle) 1.5°, Cu target, scan speed:0.08 sec, 2θ:20~70의 조건에서 측정하였다.

2.6. 미세구조 및 성분 분석

구리의 열처리 과정에서 생성된 결정상 및 구리-유리 접합부위의 형상은 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 시편의 표면은 Pt로 5분간 코팅하였으며, 형상은 주로 JELO사의 JSM-5500의 주사전자 현미경을 사용하여 15 kV의 가속전압으로 표면을 관찰하였다.

2.7. 응력 측정

응력 검출기(Toshiba glass precision strain meter)를 통해 서냉 전·후의 응력 유무를 관찰하였다. 광원은 백색광원을 사용하였고 접합 부위의 응력정도를 카메라(M/P: SVP-30-II)로 찍어 현상하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구리 산화막 형성에 미치는 붕산염의 영향

구리와 유리의 열팽창 특성 및 산화막 형성 기구에 대해서는 이미 본 연구실에서 발표한 논문에서 잘 언급되어 있다.⁸⁾ 본 실험에서는 이들의 최적 접합 조건을 알아보기 위한 실험을 수행하였다.

붕산염 용액의 코팅에 대한 구리의 산화 정도를 알아보고자 붕산염 용액을 코팅한 구리판과 그렇지 않은 구리판을 열처리 하였다. 열처리 온도와 시간은 예비 실험을 통해 700°C, 900°C에서 2분간 열처리 한 조건을 택하였고, 구리표면에 대한 X-선 회절분석 결과를 Figs. 1과 2에 나타내었다.

Fig. 1은 붕산염 용액 처리를 하지 않고 열처리한 동판의 X-선 회절분석 결과이다. 700°C에서는 Cu₂O와 Cu가 관찰되었다. 육안관찰에서는 표면이 선홍색을 띄었으며, 산화가 덜 된 부분은 관찰할 수 없었다. 따라서 이 XRD의 Cu 피이크는 구리의 산화층이 매우 얇게 형성되어 Cu₂O 층 아래 있는 구리 기판이 X-선에 감지되었기 때문이라 생각한다. 900°C에서 열처리한 경우에는 CuO가 관찰되는 것이 특징이다. Cu₂O와 Cu 또한 관찰되었고 육안 관찰시 구리판의 표면은 검은색을 띄었고 동판과의 부착력이 매우 약하여 일부분 떨어져나갔다. 구리가 산화하면 주로 산소 양에 따라 Cu₂O와 CuO의 산화물이 얻어지는데 산소가 다량 유입되어 CuO로 되었을 때는 구리와 CuO의 결합이 불량하여 산화물 층이 구리로부터 박리되는 경향

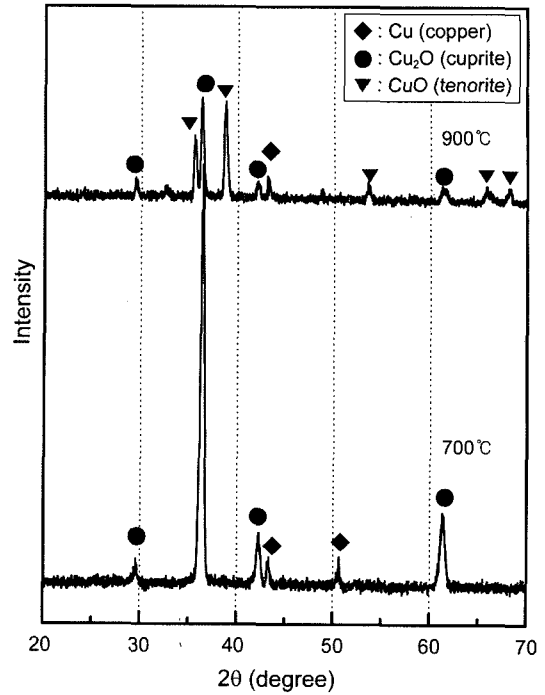


Fig. 1. XRD for copper plate after heat-treatment for 2 min in an air without borate coating.

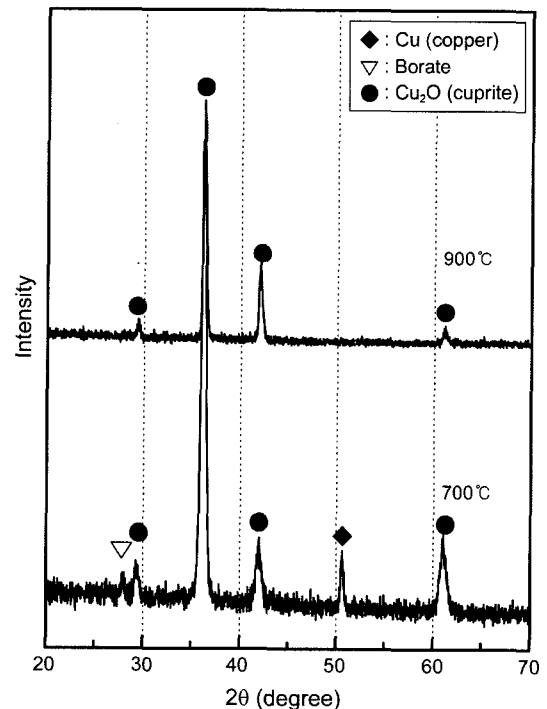


Fig. 2. XRD for copper plate after heat-treatment for 2 min in an air with borate coating.

이 있다. 이러한 현상이 900°C로 열처리하였을 때 발생하였다고 생각한다.

다음은 구리판에 붕산염 코팅 처리를 한 후 열처리한

경우이다. 그 표면에 대한 X-선 회절 분석결과는 Fig. 2와 같다. 700°C에서 열처리 한 후에도 $2\theta=28^\circ$ 에서 붕산염 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 피크가 관찰되는 것으로 보아 붕산염 층은 열처리 과정을 거치면서도 장시간에 걸쳐 동관 표면에 남아있을 것으로 예상된다. 그리고 Cu_2O 와 함께 Cu가 관찰된 것은 앞서 붕산염 용액 처리를 하지 않은 시편과 같은 이유로 Cu_2O 가 얇게 형성되어 그 하부에 있는 구리 기판이 함께 관찰된다. 한편, 붕산염 용액 처리를 한 후 900°C에서 열처리한 시편의 분석에서는 CuO가 관찰되지 않았다. 이것은 붕산염 코팅을 하지 않고 900°C에서 열처리한 경우(Fig. 1) CuO가 나타난 것과 대조적인 것으로 붕산염 층이 공기로부터 산소 확산을 차단하여 Cu_2O 가 CuO로 산화되는 것을 지연시켰기 때문이라 생각한다.⁹⁾

이들의 결과로부터 구리의 붕산염 코팅 효과는 산소에 의한 구리의 산화를 저지시켜 Cu에 비하여 산소의 함량이 적은 Cu_2O 산화막을 형성하는 것임을 알 수 있었다. 이러한 구리의 산화 억제를 위한 붕산염 처리는 본 실험의 접합 공정에 매우 유용하게 쓰인다. 왜냐하면 접합 기계로 접합 시 화염으로 유리를 녹이고 구리를 찢어 넣게 되는데 이 과정에서 유리로부터 튀겨져 나간 2차 불꽃이 구리 관에 가해져 구리가 산화되기 때문에 화염의 세기를 조절하기가 쉽지 않기 때문이다. 또한 붕산염 처리는 유리와의 접합에서 유리의 용제로 작용하여 동관이 유리관과 접합할 때 유리의 연화를 도와 좀더 쉽게 찢어 넣어질 수 있도록 하는 것으로 생각된다. 그리고 이러한 붕산염은 접합에 사용되는 유리의 주성분이기 때문에 쉽게 유리와 반응하여 계면 부근에서 유리의 조직을 변화시킨 다던가 유리와 동관의 접합 상태를 개선시키는 작용을 할 수도 있다.¹⁰⁾

3.2. 구리의 산화층이 구리-유리 접합에 미치는 영향

본 실험에서는 구리관과 구리관에 대한 실험을 수행하였다. 먼저 끝을 얇게 만든 구리관을 붕산염 용액에 처리한 후, 이것을 분위기 제어가 가능한 전기로에서 열처리하였다. 온도, 시간 등을 변화시키며 열처리하고 산화층에 대한 X-선 회절분석을 수행하였다. 또한 같은 방법으로 준비한 구리관을 접합기를 사용하여 유리관에 접합시켰다. 이 때의 접합상태를 주사전자현미경으로 관찰하여 열처리 조건에 따른 접합 상태를 비교하였다.

예비 실험을 통해 CuO의 생성 없이 Cu_2O 가 생성되는 안정적인 열처리 온도를 650°C로 택하였고, 열처리 시간을 1~15분 변화시키며 열처리 한 후 구리 표면에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 3분 열처리 시편에서부터 구리의 산화물인 Cu_2O (cuprite)가 관찰되었고, 이 때의 표면색은 연한 선홍색을 띄었다. 그리고 5분 열처리하였을 때는 이보다 약간 진한 선홍색이 관

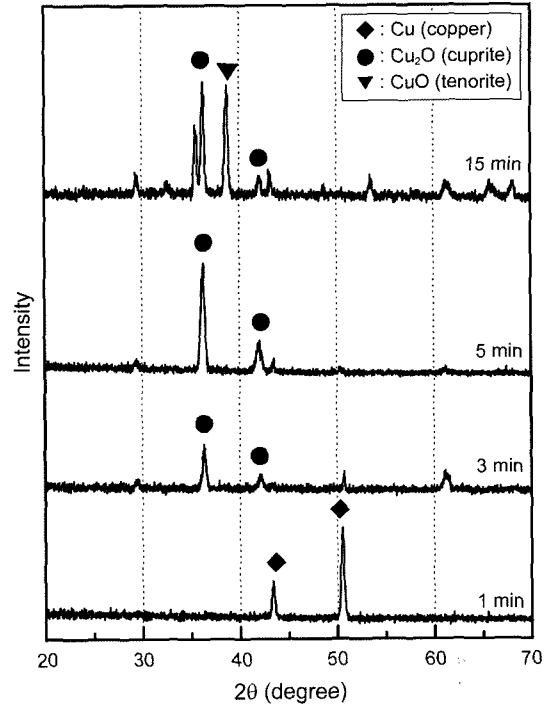


Fig. 3. XRD for copper heat-treated at 650°C in an air with different heat-treatment times.

찰되었다. 15분간 열처리한 시편에서는 X-선 회절분석실험에서 CuO(tenorite)가 관찰되기 시작하였으며 이때의 색은 검은 계통의 선홍색을 나타내었다. 이 시편의 경우 일부 층에서 박리 현상이 관찰되었다.

다음은 접합 실험을 위해 구리관 위에 산화층을 형성시킨 것과 동일한 열처리 조건으로 구리관을 전기로에서 열처리하여 산화층을 형성시킨 뒤 유리관에 접합하였다. 그리고 그 접합면의 전단면을 주사전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다.

1분 열처리하였을 때는 미 반응 붕산염이 남아 있으리라 예상되며 이 때는 5 μm 두께의 산화층이 관찰되었고, 유리쪽에서 침상형의 결정상이 관찰되었다(Fig. 4(a)). 이는 산화물 층이 떨어져 나가서 유리로 들어가 녹지 못하고 남아 있는 것으로 생각된다. 3분간 열처리한 시편(Fig. 4(b))의 경우 이러한 결정상은 관찰되지 않았고, 5 μm 정도의 반응 층이 관찰되었다. 3분 열처리한 시편에서는 이 층이 구리에 비교적 단단히 접해 있어서 유리와 접합할 때 유리내로 분리되어 들어오지 않기 때문이라 생각한다. 한편 5분 열처리 시편(Fig. 4(c))에서는 산화층에 기포가 관찰되기 시작하였다. 이는 산화물 층에 많이 있던 붕산염이 끓어오르기 때문이라 생각한다.

따라서 구리 관을 1분과 3분으로 열처리한 경우 구리관-유리접합에서 가장 양호한 접합상태를 보임을 알 수 있다.

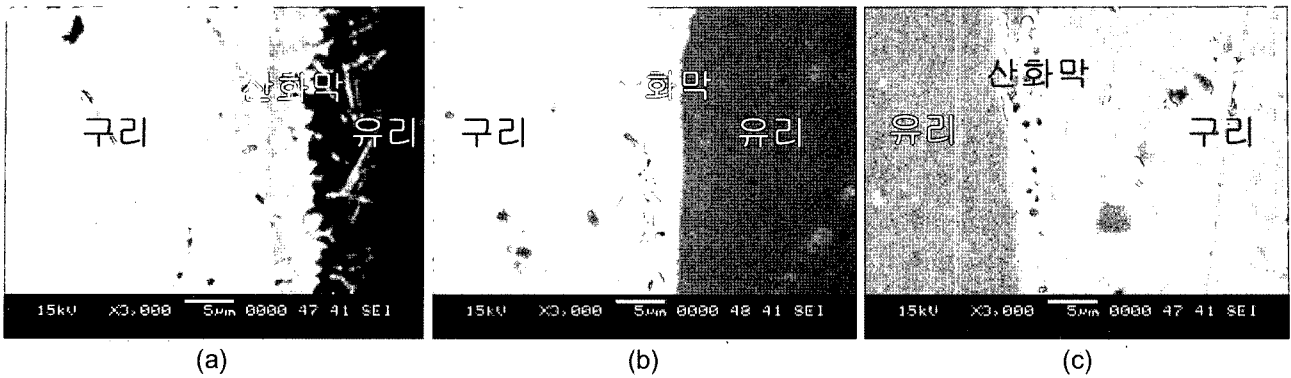


Fig. 4. SEM morphology at the interface between copper and glass after heat-treatment at 650°C for (a) 1 min, (b) 3 min, and (c) 5 min.

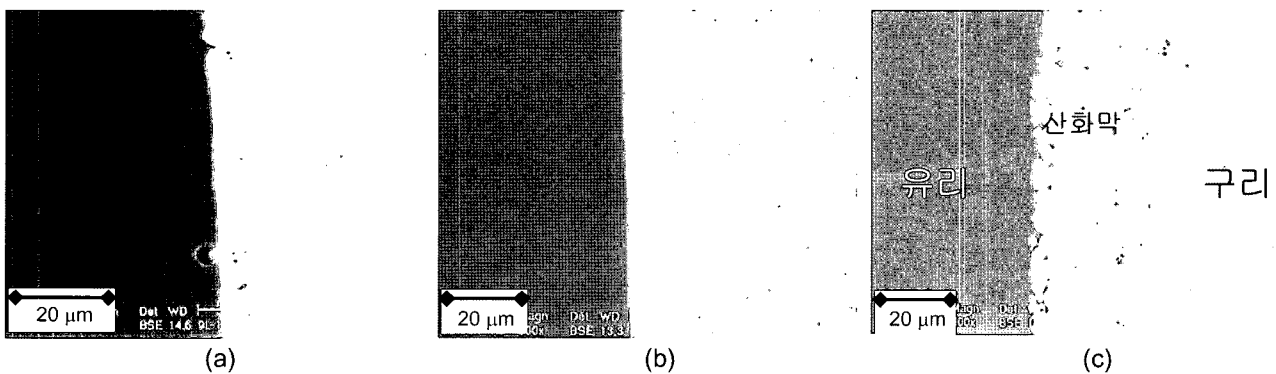


Fig. 5. Bonding morphology between copper and oxide layer with different oxide layer thickness: (a) less than 10 µm, (b) 10~20 µm, and (c) over 20 µm.

3.3. 최적의 접합을 위한 접합면의 산화막 두께 및 색의 결정

접합 시 화염을 내는 시간을 달리하면서 육안으로 접합면을 관찰하여 세 가지 서로 다른 색을 나타내는 시편을 준비하였다. 그리고 이들 시편에 대한 접합 전단면을 주사전자현미경으로 관찰하여, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이러한 실험은 별다른 분석 장비 없이 현장에서 쉽게 최적의 접합 상태를 구분하는데 도움이 되리라 여겨진다.

먼저 접합면의 색이 선홍색을 띠는 경우이며 Fig. 5(a)에 나타내었다. 10 µm 이하 두께로 산화층이 깨끗이 형성되어 있고, 산화층과 유리사이의 접합도 잘 이루어져 있었다. 다음은 접합면의 색이 적 선홍을 띠는 경우이며 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 약 16 µm의 두께로 산화층이 균일하게 형성되어 있고 유리와의 접합도 양호하였다. 마지막으로 접합면의 색이 검게 나타나는 후 선홍색인 경우를 Fig. 5(c)에 나타내었다. 약 23 µm 두께의 산화층이 관찰되었고 다공성임을 알 수 있었다. 유리와의 접합도 다소 거칠어 보여, 지속적으로 힘이 가해진다면 이곳이 파괴원으로 작용할 가능성이 높다고 생각한다.

이상의 접합면의 색과 산화막의 두께에 따른 주사전

자 현미경 관찰 결과, 접합면의 색이 연한 선홍색에서 진한 선홍색으로 갈수록 산화막은 두꺼워짐을 알 수 있었다. 이렇게 색이 진해지는 것은 Cu_2O 가 산화하여 CuO 가 생성되기 때문이고 상대적으로 다공성인 CuO 가 생성될 경우 파괴가 올 가능성이 높은 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 결론적으로 접합면의 색이 적 선홍을 띠며, 산화막의 두께는 10~20 µm인 경우가 접합 상태가 가장 좋았다.

3.4. 전기로를 이용한 유리-구리 접합

3.4.1. 열처리 시간에 따른 접합

예비실험을 통해 전기로를 이용한 직접 접합에서는 유리가 연화되면서 구리가 과산화 되는 온도 이전에 접합이 이뤄지기 때문에 화염에 의한 접합보다 구리의 산화가 덜하여 봉산염 코팅 없이 세척과정만 실시하고 접합 실험을 수행하였다.

먼저 열처리 시간을 950°C로 고정하고 열처리 시간에 따른 접합 상태를 알아보았다. 봉산염이 코팅된 구리판을 미리 만든 유리의 홈에 끼워 넣고 5분, 7분, 15분간 열처리 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 열처리는 공기 중에서 실시하였다.

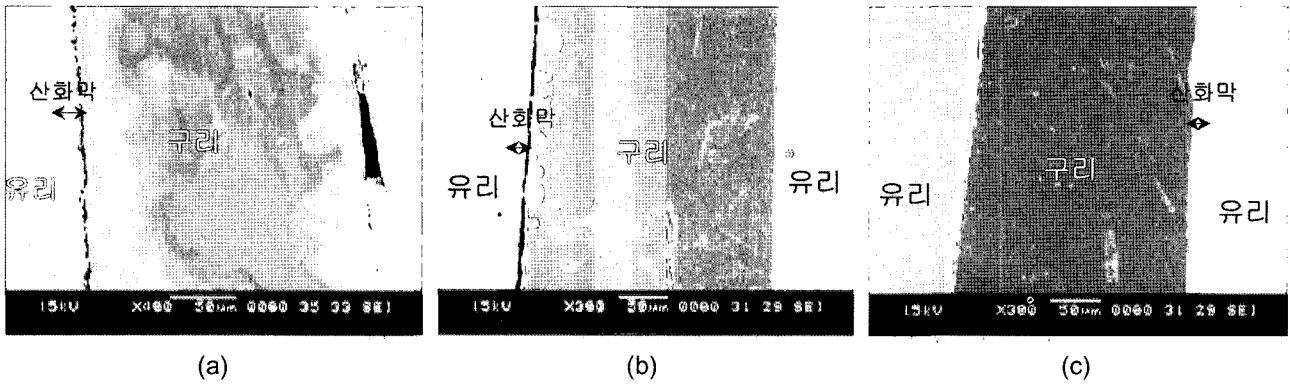


Fig. 6. SEM morphology at the interface between copper and glass after heat-treatment at 950°C for (a) 5 min, (b) 7 min, and (c) 15 min.

950°C에서 5분 열처리한 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 구리 양쪽으로 산화막이 약 20 μm 의 두께로 형성되어 있으며 유리와의 접합은 구리의 산화막이 떨어져 나가면서 일부만 접합을 이루고 있었다. 이것은 열처리 유지 시간이 짧기 때문에 접합이 진행 중이었던 것으로 생각되며 육안관찰 시 구리의 이탈은 없었다.

시간을 증가시켜 950°C에서 7분 열처리한 결과는 Fig. 6(b)와 같다. 구리의 좌측은 접합이 안된 상태로 우측은 접합이 양호하게 관찰되었다. 접합이 떨어진 곳의 산화막은 약 20 μm 이고 접합이 양호한 곳은 약 10 μm 의 산화막 두께를 보이며, 구리의 산화물 중 산소가 많을 때 생기는 CuO가 형성되었을 경우 20 μm 의 두께로 산화막이 성장된다고 생각한다. 시간이 5분에서 7분으로 증가하면서 우측 접합부위는 양호하게 붙어 있고 산화막의 두께는 더 얇아졌음을 알 수 있다. 이것은 구리 산화층이 모재인 구리와 피접합물인 유리 사이에서 공융액상(eutectic bonding)으로 존재하면서 접합 온도의 증가로 녹아 났을 가능성이 높다.¹²⁾ 따라서 구리의 산화막과 유리의 접합이 진행되면서 구리의 산화막 두께는 어느 정도 감소 될 것으로

보인다.

계속하여 열처리 시간을 15분으로 증가시킨 결과를 Fig. 6(c)에 나타내었다. 이 때 접합상태는 매우 우수하게 나타났다. 구리의 산화막의 두께는 약 10~13 μm 이고 이것은 접합이 되었을 경우 산화막의 두께가 20 μm 이하로 관찰된 이제까지의 결과들과 동일한 양상을 보인다.

이상의 열처리 시간의 변화에 따른 관찰에서 시간이 증가 할수록 접합은 양호하게 관찰되었고 산화막의 두께가 20 μm 이하일 경우 접합이 잘 되었다. 지금까지의 열처리 공정은 공기 중에서 이루어졌고 열처리 되어진 비접합 구리 표면 부분은 대부분 검게 산화가 되어 있었다. 따라서 이들의 산화를 방지하기 위하여 질소분위기에서 다음 실험을 수행하였다.

3.4.2. 질소 분위기에서의 접합

구리의 산화를 방지하기 위해 환원분위기에서 열처리하고자 질소 가스를 사용하였다. 질소의 공급량은 각각 1 l/min와 3 l/min로 하였다. 또한 열처리 시간이 길면 길수록 구리의 산화는 지속되기 때문에 앞의 실험을 토대로 950°C에서 7분간 열처리 하여 접합하였다.

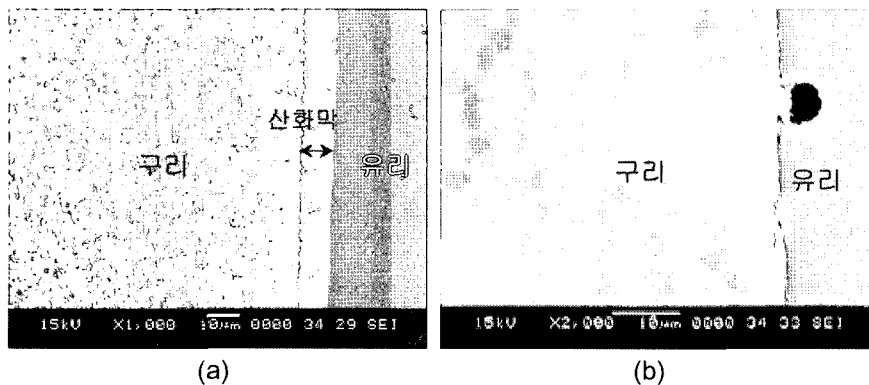


Fig. 7. SEM morphology at the interface between copper and glass after heat-treatment at 950°C for 7 min under different N₂ flow rate: (a) 1 l/min and (b) 3 l/min.

질소의 공급량이 1 l/min일 때 열처리 하여 Fig. 7(a)와 같은 결과를 얻었다. 구리의 산화막은 약 10 μm 의 두께로 안정적으로 형성되었고 유리와 접합이 잘 되어 있었다. 공기 중에서도 이와 동일한 온도와 시간으로 열처리 하였을 경우 산화막이 10~20 μm 의 두께로 형성되었고, 접합면이 일부 파괴가 관찰되었다. 그러나 이처럼 질소를 사용할 경우 산화막이 보다 안정적으로 형성되고, 막의 두께도 얇아져서 접합상태가 좋아짐을 알 수 있었다.

다음은 질소의 공급량을 분당 3 l로 늘려서 열처리하여 Fig. 7(b)와 같은 결과를 얻었다. 구리와 유리의 접합 상태는 양호하였고, 구리 양쪽으로 산화막이 매우 얇게 형성되어 있었다. 이것은 질소의 양을 늘리면서 구리의 산화가 억제되었기 때문이다. 그러나 접합 상태는 질소를 분당 1 l로 공급하였을 때 보다 떨어지는 것으로 생각된다. 따라서 질소의 양을 많이 늘릴 경우 구리 표면의 색은 연한 선홍색을 띠며 산화물 생성은 적었지만, 접합 부위의 산화막 두께가 너무 얇기 때문에 접합 상태는 나빠질 가능성이 높다고 생각한다.

현재까지 사용되고 있는 동관-유리관 접합방법은 유리관에 화염을 쏘여 주면서 구리관을 찢러 넣는 방법(House-keeper)이다. 이 경우 한 개 한 개 작업을 하기 때문에 생산성이 떨어지고 불량률도 높다. 본 연구에서 제안한 접합 방식과 같이 전기로 안에서 유리가 녹게끔 하여 자발적으로 구리와 접합할 때에는 여러 개를 한번에 내화물에 올려놓고 접합할 수 있어 대량생산이 가능하며 제품의 품질이 균일한 이점이 있다. 또한 접합 시 로내의 분위기 조절이 가능하여 구리의 산화를 적당히 조절할 수 있다. 그리고 별개의 서냉 장치를 두지 않고도 한 공정에서 서냉이 가능하다. 즉 접합과 서냉이 모두 하나의 전기로에서 가능하여 경제적으로도 합리적인 접합 방식이라 할 수 있으며, Housekeeper법에 의한 접합 시에는 다음 3.5절과 같이 서냉 공정이 따로 추가된다.

3.5. 서냉 공정

구리와 유리의 열전도도는 각각 0.94 cal/cm/sec $^{\circ}\text{C}$ 와 0.003 cal/cm/sec $^{\circ}\text{C}$ 로서 구리의 열전도도가 유리에 비해 훨씬 높기 때문에 두 재료의 냉각 속도에 많은 차이가 있다.¹³⁾ 따라서 구리의 연성을 높이기 위한 드로잉 공정을 거쳤다고 하여도 냉각과정에서 유리 층에 상당량의 응력이 남아있을 수 있다. 따라서 구리-유리의 효과적 접합을 위해서는 서냉 과정을 거쳐야 한다.

본 연구에서는 불꽃을 이용한 구리-유리 접합공정(housekeeper법)이 끝난 시편을 서냉 로에 넣고 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온 하여 최고온도(600 $^{\circ}\text{C}$)에서 10분간 유지하였다. 냉각은 450 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 그 이하에서는 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 냉각하였다. 이를 응력계로 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 접합 직후의 시편(Fig. 8(a))에서는 구리와

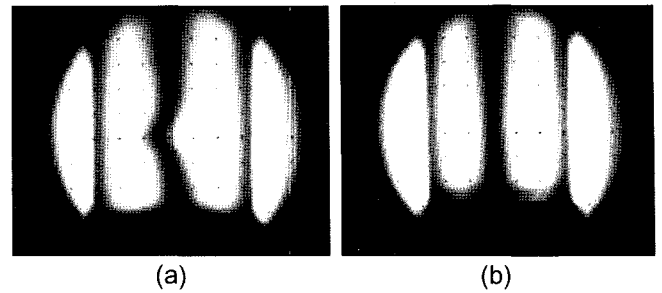


Fig. 8. Strain changes before and after annealing procedure: (a) as-received and (b) annealed at 600 $^{\circ}\text{C}$.

유리의 응력차에 의해 유리쪽에 응력집중이 일어남을 알 수가 있다. 그러나 서냉 후(Fig. 8(b))에는 유리쪽에 형성된 응력이 완전히 제거됨을 확인할 수 있었다. 예비 실험에서 응력풀림 최저 임계온도는 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 관찰되었고, 서냉 후 열충격 실험(시험조건: 300 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 10분간 유지 후 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 수조에 급냉)에서도 유리-구리 접합면 보다 유리의 끝단 쪽에서 파괴가 먼저 발생하였다. 이것은 유리가 파괴 될 정도로 가혹한 조건에서도 유리와 구리관의 접합 부위가 파괴되지 않은 것은 고무적인 실험 결과이다. 따라서 서냉 과정에서 응력만 완전히 제거된다면 접합계면의 안전성은 우수할 것으로 사료된다.

4. 결 론

진공형 태양열 집열기에 사용되는 구리와 유리의 접합에 대한 실험을 수행하고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 구리의 불산염 처리는 산화를 억제하여 구리 표면에 CuO(tenorite) 보다는 Cu₂O(cuprite)를 생성시키고, Cu₂O가 형성되어 있을 때 유리와의 접합이 우수하였으며 반면 CuO가 생성되면 박리 현상이 발견되었다.
2. 구리의 열처리에서는 고온으로 갈수록 Cu₂O 보다는 CuO가 생겼고, 공기 중에서 650 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 3분간 열처리 한 결과 약 5 μm 의 산화물 층이 형성되면서 양호한 접합 상태를 보였다.
3. 전기로를 이용한 구리-유리 접합 방식에서는 질소 분위기(공급량: 분당 1 l)에서 950 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 7분간 열처리 한 결과 약 10 μm 의 산화막이 형성되며 가장 우수한 접합 상태를 보였다.
4. 불꽃을 이용하여 얻어진 구리-유리 접합체를 600 $^{\circ}\text{C}$ (최고온도)에서 서냉 하였을 때 계면에 존재하던 응력이 제거 되었다.

Acknowledgment

본 연구는 에너지 관리공단 대체에너지 사업(2001-N-

S002-9-01-3-010-2002)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. A. Park, "Modern Aspects of Vitreous State"; vol. 3, pp. 128, J. D. Mackenzie, Butterworth, London, 1964.
2. A. Roth, "Vacuum Sealing Techniques"; pp. 169-99, pp. 752-53, American Vacuum Society Classics, USA, 1993.
3. H. J. McCarthy, "Method of Effecting a Glass to Metal Seal," US. Pat. 2717475, 1955.
4. H. J. McCarthy, "Glass to Metal Seals," US Pat. 2422628, 1947.
5. T. Takamori, "Treatise on Materials Science and Technology," pp. 180-89, Vol. 17, Academic Press, New York, 1979.
6. H. Harada, "Sealing of Iron-Chromium Alloy and Glass," US. Pat. 62297246, 1987.
7. G. V. Samsonov, "The Oxide Handbook"; pp. 128-35, IFI/PLENUM Data Company, New York, 1982.
8. C. Y. Kim, M.-S. Nam, and H.-Y. Kwak, "Bonding Mechanism of Direct Copper to Glass Seal in an Evacuated Tube Solar Collector(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 1000-07 (2001).
9. H. Kim and K. K. Lee, "Direct Sealing Glass-Ceramics to Metal(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **18** [2] 99-104 (1981).
10. W.-C. Jeong and C.-H. Kim, "Glass to Metal Bonding by Electric Field(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **20** [1] 70-8 (1983).
11. Zanchetta-A, Lefort-P, and Gabbay-E, "Thermal Expansion and Adhesion of Ceramic to Metal Sealing Case of Porcelain-Kovar Junction," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** [3] 233-38 (1995).
12. M. Wittmer, "Eutectic Bonding of Copper to Ceramic"; pp. 393-98 in *Electronic Packing Materials Science*. Ed. by E. A. Geiss, K. N. Tu, and D. R. Uhlmann, Material Research Society, 1985.
13. W. H. Glime and J. D. Cawley, "Stress Concentration Due to Fiber Matrix Fusion in Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2597-604 (1998).