

접합유리와 쾌삭강간의 Wetting 현상

김 흥·김 종 희
한국 과학기술원 재료공학과
(1981년 8월 28일 접수)

Wetting Phenomena between Sealing Glass and Free Cutting Steel

Heung Kim and Chong-Hee Kim
Department of Materials Science, KAIST
(Received August 28, 1981)

ABSTRACT

The effect of the several variables on wetting of AISI B1113 steel by molten glass was studied by sessile-drop method. Experimental variables were temperature, firing atmospheres, Fe_2O_3 addition to the sealing glass and steel surface conditions.

The degree of wetting in terms of contact angles between molten glass and metal tested at different test conditions was analyzed by using Young's equation.

The results showed that contact angles in H_2 atmosphere in the glass metal systems were high but in N_2 atmosphere were small for studied glass metal systems.

Especially, when the glass drop was in contact with oxidized steel in N_2 atmosphere, The best adherence with contact angle of approximately 9° was obtained.

In the case of Fe_2O_3 addition in glass contact angles substantially increased due to the increase of surface tension of glass.

Wetting phenomena were also discussed under the basis of these experimental results.

I. 서 론

과학기술이 발전함에 따라 유리와 금속의 접합은 특히 전자산업분야 및 금속의 고온에서 산화방지를 요하는 분야에 그 필요성이 크게 증가하고 있다.

즉 이러한 유리와 금속 간의 접합은 전자회로에 쓰는 진공관이나 transistor, 또는 헤더에서 사용되는 금속재료의 부식방지, 범람공입에서는 고온에서 기지금속의 산화방지를 위해 필요하며, 최근에 와서는 Mo나 W 같은 고온재료의 보호피막으로서 뿐만 아니라 금속 소지니에 분산된 ceramic 섬유 또는 입자와의 접

합등 복합재료의 발전과 더불어 중요한 문제로 대두되었다^{1,2)}.

유리와 금속간의 접합은 화학결합을 이룩함으로써 강한 결합을 만들게 되며³⁾ 화학결합은 유리와 금속간의 interface energy를 낮춤으로써 얻을 수 있으므로 여러조건하에서 유리가 금속에 wetting 되는 정도를 관찰 또는 측정함으로써 interfacial energy를 비교할 수 있다^{1,2)}.

따라서 본 연구에서는 AISI B1113의 작은 칩판 위에 corning No. 9013 유리의 작은 조각을 올려놓고 온도를 높이면서 관찰하여 처리분위기 및 온도 그리고

유리의 조성과 금속면의 산화막등이 wetting 에 주는 영향 및 여러 현상들을 검토하였으며 화학결합을 이루는 조건도⁴⁾ 아울러 논하였다.

II. 시편준비 및 실험방법

1. 시편준비

1.1. 금속시편의 준비

본 실험에서 사용한 금속은 AISI B1113 레삭강이며, 이의 화학성분은 Table 1.과 같다.

이 레삭강을 가로 및 세로가 10mm, 두께가 2mm의 판으로 잘라 표면을 흠이 없는 일정한 평면상태로 만들기 위해 아래와 같은 처리를 하였다^{5,6)}.

먼저 emery paper 에 잘 연마한 후 Linde A alumina 분말로 다시 미세연마를 하고 불순물을 제거하기 위해 70°C의 증류수로 씻은 다음 acetone 으로 초음파세척을 하여 유기물 및 지방분을 제거하였으며 다시 70°C의 증류수에 씻은 시편을 alcohol 로 씻은 후 건조시킴으로써 수분을 제거시켰다.

Table 1. Chemical composition of AISI B1113 Steel* (Unit: : wt.%)

C	Mn	P	S
<0.13	0.70—1.00	0.07—0.12	0.24—0.33

*한국종합특수강제조공

연마 및 세척이 끝난 시편중의 몇개에는 표면에 산화막을 만들기 위해 700°C의 로에 장입하여 10분간 공기중에서 유지시킨 다음 꺼냈다. 또 산화막이 없는 시편과 있는 시편의 일부를 Ni 도금을 하였다.

Nickel bath 로는 Watt's bath 를 사용하였으며⁹⁾ 전류밀도는 0.21 amp/cm., 전압은 1.5 volts 의 조건에서 약 10분간 전류를 통해주었다.

Watt's bath 는

Nickel Sulfate (NiSO ₄ · 7H ₂ O)	300g
Nickel Chloride (NiCl ₂ · 6H ₂ O)	60g
Boric acid	38g

에 증류수를 부어 1l 가 되게 하여 만들어 사용하였다.

1-2. 유리시편의 준비

본 실험에서 사용한 Sealing glass 는 Corning No. 9013 으로서 화학성분은 Table 2.에 나타내었고 Corning 회사에서 제공한 유리의 물리적 특성을 Table 3.에 수록하였다.

Corning No. 9013 유리는 분말상태이므로 이 분말을 백금 도가니에 넣고 전기로를 사용하여 1300°C 에

서 10시간 동안 용융후 철판 위에 용융유리를 부어 지름이 약 1mm 정도의 봉으로 만들었다.

상온으로 냉각된 유리봉을 유리칼로 길이 2mm 씩 잘라 유리 chip 들을 만든 후 이들을 dessicator 에 보관하였다.

이렇게 유리조각(chip)의 크기를 작게 함으로써 wetting 실험할 때 유리자체의 증력으로 인한 모양변화를 최소한으로 줄이도록 노력하였다.

또 Corning No. 9013 유리분말에 무게중량비로 10%의 Fe₂O₃ 분말을 첨가한 후 유리조각을 같은 방법으로 만들어 dessicator 에 보관하였다.

Table 2. Chemical composition of Corning No. 9013

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃
63.2	5.17	0.49	7.73	5.36	0.02	18.0

Table 3. Physical properties of Corning No. 9013

Strain Pt.	Annealing Pt.	Softening Pt.	CTE × 10 ⁻⁷ /°C (25—300°C)
423°C	462°C	652°	89

2. 실험방법

본 실험에서는 작은 강판 위에 유리조각을 올려놓고 로에 장입하여 처리분위기중에서 온도를 올리면서 유리조각의 wetting 되는 과정과 정도를 관찰 측정하는 Sessile-drop 실험을 하였다.

이실험을 위해 평행광선과 망원경 및 사진기등을 이용한 실험장치를 만들었으며 이의 대략적인 그림을 Fig. 1에 도시하였다. 처리분위기로서는 수소가스와 질소가스를 사용하였으며 모든 실험에서 전기로의 온도를 올리기 시작하여 3시간 30분 만에 810°C에 도달하도록 하였고 이때부터 5분 간격으로 유리 조각의 사진을 찍었으며, 5분마다 25°C 씩 온도를 증가시켜 온도를 올린지 4시간만에 960°C 에 도달하도록 하여 이후 부터는 960°C 에 계속 유지시키면서 관찰 및 사진촬영을 하였다.

960°C 는 유리의 working temperature 로서 sealing 하는 온도에 해당된다.

그리고 실험상의 편의를 위하여 분위기 및 유리 시편강의 code 를 다음과 같이 정하여 시편의 조합상태를 나타내었다.

즉 첫번째 code 는 분위기의 종류로서 수소는 H₂, 질소는 N₂로 나타냈으며, 두번째 code 는 sealing glass

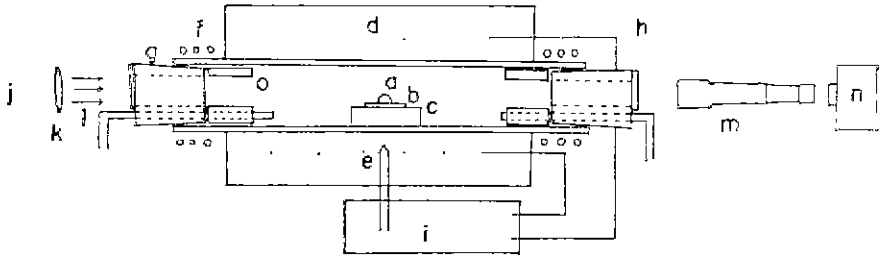


Fig. 1. Schematic outline of contact-angle apparatus.

- | | | |
|----------------------|------------------|----------------------|
| a; Glass drop. | b; Steel plate. | c; Boat. |
| d; Heating elements. | e; Thermocouple. | f; Cooling jacket. |
| g; Stopper rubber. | h; Glass window. | i; Controller. |
| j; Light source. | k; Lens system. | l; Columnated light. |
| m; Telescope. | n; Camera. | o; Insulating brick. |

의 조성을 나타내는 것으로 Fe_2O_3 가 첨가안된 유리조각은 X로 첨가된 유리조각은 Fe_2O_3 로 나타냈다. 세 번째 code는 강의 표면상태로서 산화막이 있는 강은 Oxide Film의 약자인 OF로 산화막이 없는 원래의 강판은 X로 표시하였다.

그리고 OF 시편 위에 Ni plating을 하였을 때는 이 시편을 Ni Plating의 약자인 NP를 써서 NPOF로, X 시편 위에 Ni 도금을 하였을 때는 NPX로 나타내었다.

위에서 정한 code로 시편조합을 나타내면 다음과 같으며, 16가지 경우에 대한 실험을 하였다.

- | | | |
|----|-----|-------------------------|
| 시편 | 1 | H_2 -X-OF |
| " | 2: | H_2 -X-X |
| " | 3: | N_2 -X-OF |
| " | 4: | N_2 -X-X |
| " | 5: | H_2 - Fe_2O_3 -OF |
| " | 6: | H_2 - Fe_2O_3 -X |
| " | 7: | N_2 - Fe_2O_3 -OF |
| " | 8: | N_2 - Fe_2O_3 -X |
| " | 9: | H_2 -X-NPOF |
| " | 10: | H_2 -X-NPX |
| " | 11: | H_2 - Fe_2O_3 -NPOF |
| " | 12: | H_2 - Fe_2O_3 -NPX |
| " | 13: | N_2 -X-NPOF |
| " | 14: | N_2 -X-NPX |
| " | 15: | N_2 - Fe_2O_3 -NPOF |
| " | 16: | N_2 - Fe_2O_3 -NPX |

III. 결 과

1. 유리조각의 모양변화

사진촬영결과 중에서 금속 기저시편에 산화막이 있는 시편과 없는 시편을 각각 수소와 질소 분위기 중에서 가열시켰을 때의 유리조각의 모양변화를 Fig. 2에 수록하였으며 Ni 도금한 시편에 대해서는 Fe_2O_3 가 첨가된 유리와 안된 유리에 대해 질소분위기중에서 유리조각의 모양변화를 Fig. 3에 수록하였다.

2. 접촉각의 측정방법

접촉각의 측정은 용융유리 drop의 모양을 구의 일부로 보고 drop의 밀반과 높이를 측정함으로써 세상의 접촉점(three phase contact point)에서 접선의 기울기를 작으로 환산하여 얻었다.

즉 drop의 높이 h와 drop이 금속과 접하고 있는 밀반의 길이의 1/2인 X_1 을 측정하여 그 비를 아래식의 K에 대입하면 접촉각 θ 를 구할 수 있다.

$$\theta = \arctan \frac{2hX_1}{X_1^2 - h^2} = \arctan \frac{2\left(\frac{h}{X_1}\right)}{1 - \left(\frac{h}{X_1}\right)^2}$$

와 같은 관계가 있으므로

여기서 $h/X_1 = K$ 로 놓으면

$$\theta = \arctan \left(\frac{2K}{1 - K^2} \right)$$

을 얻을 수 있다.

위와 같은 방법을 사용한 것은 작도기로 측정하였을 때 생기는 부정확한 측정을 없애기 위함이었다.

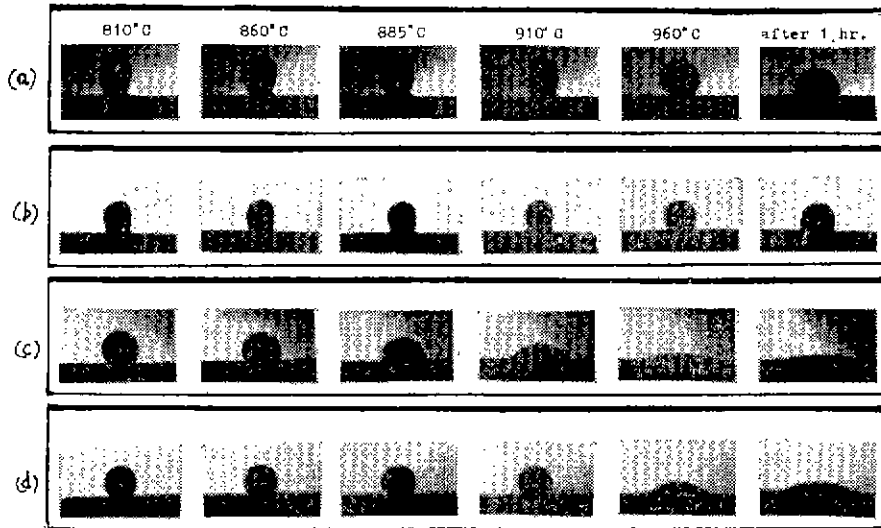


Fig. 2. Evolution of contact angles as the function of temperature.
 (a) H_2-X-OF (b) H_2-X-X (c) N_2-X-OF (d) N_2-X-X

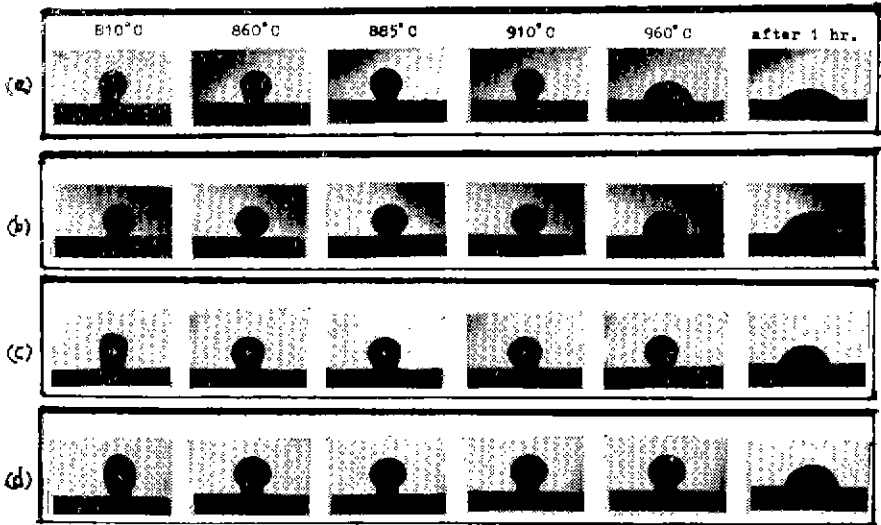


Fig. 3. Evolution of contact angles as the function of temperature.
 (a) $N_2-Fe_2O_3-NPOF$ (b) $N_2-Fe_2O_3-NPX$ (c) $N_2-X-NPOF$ (d) $N_2-X-NPX$

실제로 이방법은 질들이 맞았으며 이렇게 해서 계산된 접촉각을 각 경우에 대해 Fig. 4-7에 나타내었다.

3. 접합의 정도와 종류

Pask와 Fularth¹⁾ 등에 의해 사용된 방법에 의해 각 시편들의 접합경도와 결합의 종류를 실험하여 Table 4에 수록하였으며 접촉각의 크기와 접합경도와의 관련

성을 쉽게 알아볼 수 있도록 시편을 보냈지킨 다음 상온에서 꺼냈을 때 유리 drop이 갖는 접촉각의 크기도 함께 수록했다.

결합력을 간단히 실험하는 방법을 소개하면 다음과 같다¹⁾.

우선 손톱을 이용하여 유리 drop을 제거시키기 위

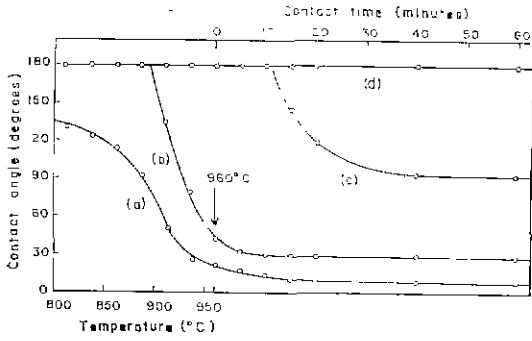


Fig. 4. Contact angles vs. temperature and time.
 (a) N_2 -X-OF (b) N_2 -X-X
 (c) H_2 -X-OF (d) H_2 -X-X

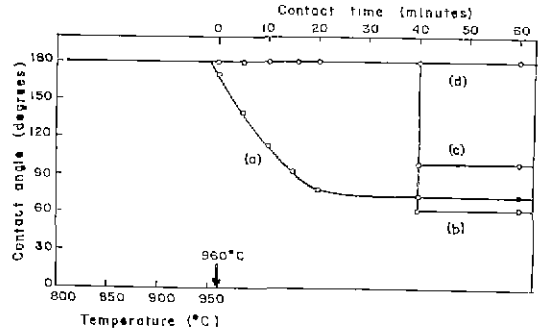


Fig. 6. Contact angles vs. temperature and time.
 (a) H_2 -X-NPX (b) H_2 - Fe_2O_3 -NPX
 (c) H_2 - Fe_2O_3 -NPOF (d) H_2 -X-NPOF

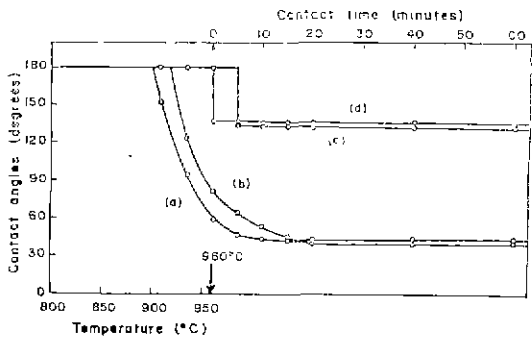


Fig. 5. Contact angles vs. temperature and time.
 (a) N_2 - Fe_2O_3 -X (b) N_2 - Fe_2O_3 -OF
 (c) H_2 - Fe_2O_3 -X (d) H_2 - Fe_2O_3 -OF

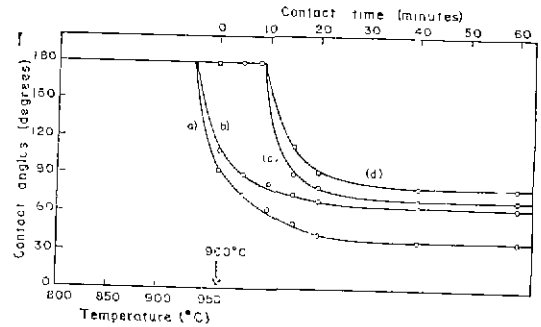


Fig. 7. Contact angles vs. temperature and time
 (a) N_2 - Fe_2O_3 -NPOF (b) N_2 - Fe_2O_3 -NPX
 (c) N_2 -X-NPOF (d) N_2 -X-NPX

Table 4. Contact Angles, Adherence and Bonding Type of Several Specimens Tested under the Different Conditions

Specimen code	Contact angle (deg)	Adherence	Bonding type
H_2 -X-OF	93°	good	van der Waals
H_2 -X-X	not determined	poor	No Bonding
N_2 -X-OF	9°	excellent	Chemical Bonding
N_2 -X-X	28°	good	van der Waals
H_2 - Fe_2O_3 -OF	136°	poor	No Bonding
H_2 - Fe_2O_3 -X	135°	poor	No Bonding
N_2 - Fe_2O_3 -OF	40°	good	van der Waals
N_2 - Fe_2O_3 -X	42°	poor	No Bonding
H_2 -X-NPOF	not determined	poor	No Bonding
H_2 -X-NPX	72°	poor	No Bonding
H_2 - Fe_2O_3 -NPOF	99°	poor	No Bonding
H_2 - Fe_2O_3 -NPX	62°	poor	No Bonding
N_2 -X-NPOX	70°	poor	No Bonding
N_2 -X-NPX	79°	poor	No Bonding
N_2 - Fe_2O_3 -NPOF	38°	poor	No Bonding
N_2 - Fe_2O_3 -NPX	64°	poor	No Bonding

해 힘을 가하였을 때 쉽게 떨어져 나가면 mechanical bonding으로 간주하여 쉽게 떨어져 나가지 않을 때는 blunt한 물체로 충격을 가해서 유리 drop을 금속시편으로부터 깨끗이 제거할 수 있으면 van der Waals type의 결합으로 보고 유리 drop에 큰 충격을 가해 파괴 시켰어도 작은 유리조각들이 금속 표면 위에 여전히 붙어 있으면 화학결합을 이룬 경우로 평가 하였다.

IV. 고찰

1. Wetting 및 접합에 미치는 분위기의 영향

일반적으로 수소분위기 중에서는 non-wetting ($\theta > 90^\circ$)이 되었으며 질소분위기 중에서는 wetting ($\theta < 90^\circ$)의 경향을 보였다. 그리고 강의 표면에 산화막이 있을 경우에는 접촉각이 감소하였으며 이런 결과들은 drop의 wetting 과정을 나타낸 Fig. 2와 온도에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 Fig. 4에서 잘 관찰할 수 있다. 특히 질소분위기 중에서 강의 표면 위에 산화막이 있을 경우에는 Fig. 2(c), 4(a)의 N_2 -X-OF 시편을 보면 알 수 있듯이 가장 낮은 접촉각을 보였으며 강한 화학결합을 이루고 있음을 알 수 있었다. 그러나 전혀 wetting이 되지 않은 H_2 -X-X 시편의 경우는 접합도 역시 이루어지지 않았다.

그밖에 N_2 -X-X 시편은 28° 라는 비교적 낮은 접촉각을 보였으며 접합정도도 강한 van der Waals 결합을 이루었으며 H_2 -X-OF 시편은 산화막으로 인해 접촉각의 감소는 있었으나 약한 van der Waals 결합에 불과하였다. 즉, wettability가 좋을수록 강한 결합을 얻을 수 있었으며 wettability는 분위기에 특히 민감함을 알 수 있었다.

한 예로서, Fig. 2(b) 4(d)를 보면 H_2 -X-X 시편은 구의 모양도 되지 않았고 wetting도 전혀 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이런 현상에 대해서는 다음과 같이 생각되어진다.

유리의 경우는 표면의 불활성한 성질 때문에 금속의 경우보다는 분위기에 민감(sensitive)하지 않으며^{1,3} polar molecules로 이루어진 가스는 유리의 표면장력을 감소시키지만 질소나 수소같은 nonpolar molecules로 이루어진 가스는 그다지 큰 영향을 미치지 않으나 수소가스가 질소 가스보다는 유리의 표면장력을 더 낮추는 경향이 있으며¹⁰ 이러한 이유는 다음과 같이 생각되어진다.

유리와 가스와의 반응은 유리내로의 가스의 확산이 매우 낮기 때문에 주로 표면에서만 반응이 일어나는 것으로 알려졌으며³ 특히 수소 가스는 유리표면에 있

는 산소원자와 결합을 이룸으로서 에너지 상태를 낮추어 소위 Silanol groups라고 하는 Hydroxyl groups를 형성하게 된다⁹.

이러한 상태는 높은 strain energy 상태가 되며 유리의 표면장력은 낮아지고¹⁰ 수소가스의 압력이 유리 내부의 Si-O network의 결합을 파괴할 만큼 되지 않는 한에서 유리 표면에서의 원자들의 이동도가 감소하므로 점도는 증가할 것이 예상된다¹⁰. 따라서 H_2 -X-X 시편은 구의 형태를 이루려는 경향이 감소된다. 더구나 금속의 polarizing power는 강의 표면에 Fig. 8에 도시한 것처럼 수소가스의 흡착을 일으켜^{11,12} 유리와 금속사이의 직접 접촉을 방해할 것으로 예상된다¹⁰. 따라서 일반적으로 wetting시 생각할 수 있는 유리와 금속간의 계면이 형성되지 않을 것이므로 접촉각의 측정은 이경우 의미가 없다고도 볼 수 있다.

이와는 대조적으로 N_2 -X-X 시편은 똑같은 조건에서 분위기가 질소가스가 됨에 따라 Fig. 2(d), 4(b)에서 알 수 있듯이 28° 라는 낮은 접촉각을 보이고 있다.

이러한 사실은 금속 표면에 흡착하는 가스는 금속의 표면에너지를 낮추어 접촉각을 증가시키지만 흡수된 가스는 금속에 확산해 들어감으로서 유리와 금속간의 계면에너지를 낮추어주는^{10,11} 사실에 입각해서 생각해 보면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

즉 Fig. 8에 묘사한 바와 같이 수소가스 분위기에서는 수소가 강의 표면에 응축하여 금속시편의 표면에너지를 감소시키는 등시에 유리표면에 있는 산소원자층과 결합하여 Silanol group을 형성하므로 이러한 형태의 금속시편과 유리는 직접 접촉이 어렵게 됨을 알 수 있다.

반면에 질소가스 분위기에서는 질소가 금속내에 확산해 들어감으로서 위에 언급한 바와 같이 유리와 금속간의 계면에너지를 낮추어 줄 것이 예상되며¹¹ 또한 유리표면에 있는 산소원자와 작용을 일으킬만큼 반응력이 있는 것이 아니므로 수소분위기에서와 같이 금속시편과 유리사이의 Silanol group을 형성하여 계면

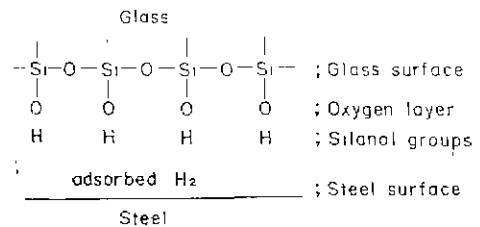


Fig. 8. Schematic representation of Hydrogen gas accumulation phenomenon between glass and steel surface.

형성을 방해하는 현상은 없을 것으로 생각된다. 실험을 통해보면 질소분위기 하에서 가열된 금속시편의 표면은 변색되어 있음을 관찰할 수 있었으며 이러한 변색은 질소가스가 금속표면에 흡수되어 생긴 것으로 믿어진다.

그러나 산화막을 이룬 H_2-X-OF 시편은 같은 수소분위기에서 H_2-X-X 시편에 비해 93°라는 접촉각을 나타낸 것으로보아 강의 표면 위의 산화막을 형성하는 산화물이 가열도중 환원되기 전에 어느정도가 유리 내로 용해되어 들어가 접촉각이 낮아진 것으로 믿어지며 산화막 표면 위에는 산화막이 없는 시편에서와 같은 수소가스의 응축이 심하게 일어나지 않았으리라 생각된다.

특히 유리가 산화막을 용해시키는 구동력^{1,13)}은 H_2-X-OF 시편의 경우 금속과 유리간의 계면에너지를 감소시켰고, 따라서 Fig. 2(a), 4에서 볼 수 있는 바와같이 접촉각의 감소가 일어났다고 볼 수 있다.

이 시편을 로스팅한 후 로에서 꺼냈을 때 금속표면은 완전히 환원이 되었고 유리는 금속과 약하게 결합되어 있음을 관찰할 수 있었다.

2. 산화막의 양과 접합강도와의 관계

N_2-X-OF 시편의 경우는 먼저 언급한 바와 같이 강한 화학결합을 이룬 경우로서 산화막의 양에 따른 접합정도를 알기 위해 다음과 같은 보조실험을 하였다.

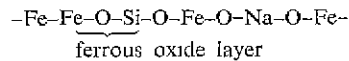
700°C에서 10분 대신 2분 정도의 짧은 시간동안 공기중에서 산화막을 형성시킨 금속시편과 결합된 유리 drop을 bonding test 한 결과를 보면^{1,13,14)} 금속과 유리시편 사이에는 강한 화학결합을 이루지 않고 단지 van der Waals 에 의한 약한 결합을 이룸으로써 유리조각이 금속으로부터 깨끗이 떨어져 나감을 알 수 있었다.

이러한 결과는 산화물의 양이 sealing glass 내에 포화될만큼 충분하지 못하므로 유리가 강의 표면에 있는 산화막을 완전히 용해한 후에는 강의 표면과 직접 접하게 되므로 계면에서 결합에너지의 균형을 완전히 이루지 못하게 되며 이런 경우 $-M-M-M \{ \} O-Si-O-Na-O$ ¹²⁾와 같은 van der Waals 결합으로 나타내어 질 수 있다.

이와는 반대로 700°C에서 30분 동안 공기중에서 형성시킨 너무 두꺼운 산화막의 경우에는 sealing glass가 산화막을 포화시킨 후에 더 이상의 조성변화가 없이 산화막과 접하게 되므로 유리가 쉽게 떨어짐을 볼 수 있었다. 이런 경우는 pask가 언급한 바와같이^{1,15)} $-M-M-M-O-M-O-M-O-M-O-Si-O-Si-O-Na-O-Fe$ transition layer (Ferrous oxide)

으로 나타낼 수 있으며 scaling glass가 포화할 수 있는 양이상의 산화막은 남아서 강과 유리 사이에 transition layer를 형성하므로 이 산화막 자체의 강도가 금속과 유리사이의 결합강도에 해당한다. 따라서 남은 산화막의 강도가 약하므로 매우 낮은 접촉각을 이룸에도 불구하고 좋은 결합을 이루지 못했다.

이와 같은 실험결과들을 종합해 보면 가장 좋은 결합은 우선 산화막이 금속표면에 치밀하게 결합되어야 하고, 이러한 산화막이 sealing glass에 의해 포화되고 남은 산화막이 충분한 강도를 가지고



와 같은^{1,15)} 연속적인 전자구조를 가질 때 가장 강한 결합을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

N_2-X-OF 시편의 경우 drop의 wetting 과정을 나타낸 Fig. 2(c)와 Fig. 4(a)의 온도에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 곡선의 변화는 다른 시편들과는 매우 다른 경향을 800-900°C 사이에서 나타내고 있다. 즉, N_2-X-OF 시편은 800°C 이전에서 벌써 wetting이 시작되고 있으나 N_2-X-X 시편 및 그의 시편들은 900°C 까지도 전혀 wetting이 안되고 있으며, N_2-X-OF 시편만 900°C에서 급격히 wetting이 되고 있다. 그러나 이 온도에서 N_2-X-OF 시편은 70°라는 낮은 접촉각을 보여주고 있다.

이러한 사실로 미루어 보아 유리에 산화막의 용해는 800°C 이전에서 이미 일어나며 특히 시편 N_2-X-OF 를 로에서 꺼냈을 때 원래 무색이던 유리의 색이 녹색을 띄고 있었으며, 아무런 색깔변화가 없었던 다른 시편들과 비교할 때 유리내로 산화막의 용해가 일어났음을 알 수 있었다^{5,6,15)}.

3. sealing glass 내에 Fe_2O_3 첨가가 wettability에 미치는 영향

Fig. 5에서 관찰할 수 있는 바와 같이 sealing glass에 Fe_2O_3 를 첨가한 $N_2-Fe_2O_3-X$ 시편은 N_2-X-X 시편에 비해 14° 정도 접촉각이 증가했으며 $N_2-Fe_2O_3-OF$ 시편은 N_2-X-OF 시편에 비해 30°나 접촉각이 증가했다.

Fe_2O_3 는 유리내에서 modifier로서 작용하며¹⁷⁾ 산소이온에 대한 cations의 수는 유리내다른 network-modifying cations의 수에 비해 적은 수 이지단($Na^+ : O = 2, Fe^{2+} : O = 1, Fe^{3+} : O = 0.67$) 대신 Oxide의 단위당량에 대해서는 유리의 구조에 더해지는 산소이온의 양은 훨씬 많으므로 Si^{4+} 이온에 의해 공유되는 O^{2-} 이온수의 감소로 인해 O/Si의 비를 증가시켜 Fe_2O_3 첨가는 유리의 내부에너지를 낮추는데 기여할 수 있다고

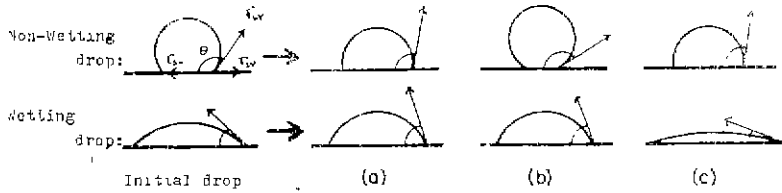


Fig. 9. Effect of separately changing the various interface energies on Non-Wetting and Wetting drop.

- (a) Increasing γ_{LV} : Non-Wetting drop; $\theta \rightarrow$ Decrease.
Wetting drop ; $\theta \rightarrow$ Increase.
 - (b) Decreasing γ_{SV} : Non-Wetting drop; $\theta \rightarrow$ Increase.
Wetting drop : $\theta \rightarrow$ Increase.
 - (c) Decreasing γ_{SL} : Non-Wetting drop; $\theta \rightarrow$ Decrease.
Wetting drop ; $\theta \rightarrow$ Decrease.
- γ_{SV} = Solid-Vapor Interface Energy.
 γ_{LV} = Liquid-Vapor Interface Energy.
 γ_{SL} = Solid-Liquid Interface Energy.

볼 수 있다.^{1,7,13)}

따라서 Fe_2O_3 첨가는 유리와 금속 간의 계면에너지를 낮추고 접촉각을 감소시켜 더 좋은 결합을 이룬다는 것이 널리 알려져 있으나^{14,15)}, 본 실험의 경우는 접촉각이 증가하였으며 이러한 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다.

Young's equation 에서

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > 0$ 인 wetting drop ($\theta < 90^\circ$)의 경우 γ_{SV} 가 일정할 때 γ_{SL} 가 감소하면 접촉각이 감소하지만 그 감소율보다 γ_{SV} 의 증가로 인한 접촉각 증가가 크다면 전체적으로 접촉각은 증가할 것이다. 이에 대한 도식을 Fig. 9 (a), (c)에 나타내 보았다⁶⁾.

즉, Fe_2O_3 가 첨가된 유리와 금속간의 계면에너지의 감소보다 유리의 표면장력의 증가로 인한 접촉각 변화가 더 크다면 접촉각은 증가하게 되며, 다음과 같은 고찰에 의해 sealing glass에 Fe_2O_3 첨가로 인한 표면장력의 증가를 예상할 수 있다.

유리 내에 modifying cations의 수가 증가함에 따라 많은 수의 양이온들이 표면에 나타나게 되고 이러한 양이온들은 silicon 보다 차폐가(screening) 쉽게 되지 않으므로 더 높은 표면에너지를 갖게 된다는 사실에서 보면¹⁾ Fe_2O_3 첨가는 유리의 표면장력을 증가 시킴으로써 Fig. 9(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 wetting drop의 경우에 유리와 금속간의 계면에너지가 낮아졌음에

쓰 불구하고 접촉각을 증가시켰다고 생각되어진다.

이 고찰은 수소분위기 중에서 실험한 결과에 관한 다음의 논의에서 더욱 확신할 수 있다.

즉, $H_2-Fe_2O_3-OF$ 와 $H_2-Fe_2O_3-X$ 시편은 $890^\circ C$ 부근에서부터 $960^\circ C$ 까지 심한 bubbling 현상을 일으키므로 bubbling이 완전히 끝난후 접촉각을 측정할 결과에서 보면 H_2-X-X 에 비해 $H_2-Fe_2O_3-X$ 가 45° 이상이나 낮추어짐을 알 수 있었다.

이 결과는 Fe_2O_3 첨가로 인한 접촉각 증가를 보인 질소가스 중에서는 반대의 결과로 보이지만 사실은 이 결과에 중요한 의미가 있다. 즉 H_2-X-X 시편은 non-wetting 상태이므로 ($\theta > 90^\circ$) $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < 0$ 이 되어 $\cos \theta < 0$ 이다.

따라서 Young's equation에서 보던 γ_{SV} 가 일정할 때 γ_{SL} 는 감소하고 γ_{LV} 가 증가하게 됨에 따라 $\cos \theta$ 가 minus zero에 접근하므로 Fig. 9(a)처럼 접촉각은 180° 에서 90° 쪽으로 감소하게 된다. 더구나 이 시편의 경우는 유리와 금속간의 계면에너지 감소로 인한 접촉각 감소가 유리의 표면장력 증가로 인해 상쇄되는 $N_2-Fe_2O_3-X$ 시편의 경우와는 달리 두 가지 요인 모두 접촉각 감소에 기여하므로 질소분위기에서는 접촉각에 10° 의 변화를 보였으나 수소분위기에서는 이보다 큰 값인 45° 의 차이가 생김을 알 수 있다.

또 $H_2-Fe_2O_3-OF$ 시편과 $H_2-Fe_2O_3-X$ 시편은 각각 136° 와 135° 라는 거의 같은 접촉각 값을 보인 것으로 보아 금속 표면 위의 산화막이 Fe_2O_3 가 첨가된 유리의

경우에는 접촉각 변화에 아무런 역할을 하지 않았다고 볼 수 있으며 이러한 사실은 Fe_2O_3 첨가로 말미암아 sealing glass 내의 O/Si 비가 증가하므로 그만큼 산화막에 대한 응해 구동력이 낮아지므로 $H_2-Fe_2O_3-OF$ 시편의 경우 산화막이 유리내로 녹아들어가지 않으리라 예상되며 더구나 표면의 산화막은 수소가스에 의해 환원되므로 결국 이 시편과 $H_2-Fe_2O_3-X$ 시편과 차이가 없어지므로 당연히 같은 접촉각을 보였다고 생각된다. 즉 두시편의 γ_{sv} , γ_{lv} , γ_{sl} 의 값이 결국 같아지며 Fig. 5의 (c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 두시편의 경우에 온도에 따른 접촉각 변화는 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. Wettability 에 미치는 Ni 도금의 영향

강의 표면을 Ni 도금시킴으로 말미암아 수소 가스중에는 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 sealing glass에 Fe_2O_3 가 첨가되지 않은 경우에는 도금된 시편 $H_2-X-NPX$ 가 도금하지 않은 시편 H_2-X-X 보다 108° 나 접촉각이 낮아졌음을 알 수 있으며 산화막 위에 도금시킨 시편 $H_2-X-NPOF$ 는 도금하지 않은 시편 H_2-X-OF 보다 87° 나 증가시켰고 $H_2-X-NPOF$ 시편은 H_2-X-X 시편처럼 rounding 상태가 계속되어 전혀 wetting 현상을 관찰할 수 없었다.

또 sealing glass 에 Fe_2O_3 를 첨가한 경우도 Ni 도금한 시편인 $H_2-Fe_2O_3-NPOF$, $H_2-Fe_2O_3-NPX$ 가 도금하지 않은 $H_2-Fe_2O_3-OF$, $H_2-Fe_2O_3-X$ 보다 더 낮은 값을 가졌고 $H_2-Fe_2O_3-NPX$ 시편의 경우는 $H_2-Fe_2O_3-NPOF$ 에 비해 접촉 각이 37° 가량 감소하였고 이경우도 bubbling 현상이 관찰 되었다. 이런 결과들을 토대로 고찰해 보면 수소 가스 중에서는 sealing glass 내 에 Fe_2O_3 유무에 관계없이 Ni 도금이 접촉각을 낮추는 역할을 하고 있으나 산화막이 있는 시편 위에 Ni 도금시킨 시편은 오히려 접촉각을 증가시키고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 질소분위기중에서는 Ni 도금은 접촉각을 증가시켰으며 sealing glass 내 에 Fe_2O_3 가 첨가했을 때는 안된 경우보다 더 낮은 접촉각을 보였고 Ni 도금하기 전에 산화막을 형성시켜 주었던 시편들이 더 낮은 접촉각을 보였다. 따라서 Ni 도금이 system 에 미치는 영향은 다음과 같이 고찰할 수 있었다.

Young's equation 에서 볼 때 γ_{lv} 는 일정하나 γ_{sv} 가 감소하므로 접촉각 증가가 예상되지만 수소가스중에서는 접촉각이 감소 하였으므로 유리와 Ni 도금층과의 γ_{sl} 은 유리와 강표면의 그것보다 낮다는 것을 알 수 있다.

또 Ni 도금시키지 않은 시편 H_2-X-X (Fig. 4(d))는

완전히 non-wetting 상태였으나 Ni 도금으로 말미암아 $H_2-X-NPX$ 시편 (Fig. 6(a))은 접촉각이 108° 나 감소하여 72° 가 된 것으로 보아 Ni 도금이 된 시편의 표면에는 수소 가스의 심한 응축현상이 제거되므로 wetting 을 할 수 있게 되었다고 생각할 수 있다. 또한 이러한 사실을 Young's equation 에 의해 분석해보면 수소분위기 중에서는 Ni 도금으로 말미암아 $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$ 상태를 $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$ 상태로 바꾸었다는 것을 알 수 있으며 특히 유리의 표면 장력 증가 또는 감소는 wetting 이나 non-wetting 상태의 결정에는 아무런 영향을 주지 않으므로 Fe_2O_3 가 첨가된 유리시편의 경우에도 똑같은 결과가 일어나야 하며 실제로 Fig. 5(c)의 $H_2-Fe_2O_3-X$ 시편 ($\theta=135^\circ$)과 Fig. 6(a)의 $H_2-Fe_2O_3-NPX$ 시편 ($\theta=62^\circ$)을 보면 이런 결과가 나타나 있다.

또 Ni 도금하기 전에 산화막을 형성시켜준 시편은 다시 $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$ 상태를 $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$ 상태가 되게 하였고 ($H_2-X-NPX$ 시편과 $H_2-X-NPOF$ 시편) Fe_2O_3 가 첨가된 시편의 경우에도 역시 위와 마찬가지로 이런현상이 일어났다 ($H_2-Fe_2O_3-NPX$ 시편과 $H_2-Fe_2O_3-NPOF$ 시편).

그 밖에 본 실험으로부터 몇가지 흥미로운 결과들을 얻을 수가 있다. 즉 앞서 Ni 도금하지 않은 시편의 경우에 Fe_2O_3 첨가는 유리와 금속간의 계면에너지를 감소시켜 접촉각을 감소시키지만 대신 유리의 표면장력의 증가로 인한 접촉각 증가가 훨씬 크다면 전체적으로는 wetting drop 의 경우 접촉각을 증가시킨다고 하였는데 Ni 도금을 한 실험에서도 비슷한 현상을 볼 수 있다(Fig. 6), 즉 non-wetting drop 인 $H_2-X-NPOF$ 시편은 Fe_2O_3 첨가로 80° 나 접촉각이 감소하여 99° 가 됐음을 알 수 있고 이것은 유리와 금속간의 계면에너지의 감소와 유리의 표면장력 증가로 인한 접촉각 감소현상의 결과로 믿어진다. 그러나 wetting drop 인 $H_2-X-NPX$ 시편과 $H_2-Fe_2O_3-NPX$ 시편을 비교해보면 단지 10° 밖에 안되는 접촉각의 감소가 일어났다는 사실로 보아 접촉각을 증가시키려는 유리의 표면장력 증가효과와 접촉각을 감소시키는 유리 금속간의 계면에너지의 감소현상 효과가 서로 상쇄됨으로서 Fe_2O_3 첨가는 접촉각 감소에 크게 기여되지 않았다고 볼 수 있다.

한편 질소분위기 중에서의 drop의 모양변화를 보여 주는 Fig. 3을 보면 질소 분위기 중에서는 $810^\circ C$ 에서 Sessile drop 실험을 한 경우 Fe_2O_3 가 첨가된 유리 drop인 시편 (a), (b)가 (c), (d)에 보다 빨리 구의모양으로 빈하였고 $960^\circ C$ 에서는 이미 wetting 이 되었으나 시편 (c), (d)의 경우는 여전히 구의 모양을 하고

있으며, 960°C에서 한시간 가량이 지난후에야 비로서 wetting이 되고 있음을 볼 수 있다.

이러한 모양변화로부터 sealing glass에 Fe₂O₃의 첨가는 유리의 표면장력을 증가시키는 동시에 유리와 NP 시편 사이의 계면에너지를 감소시킨다는 사실을 알 수 있다.

그밖에 Fig.2의 (c), (d)와 Fig.3의 (c), (d)를 각각 비교하면 Ni 도금은 질소 분위기중에서는 접촉각을 증가시켰다는 사실을 알 수 있다.

이러한 접촉각의 증가는 Fig. 9(b), (c)에 도식된 바와 같이 금속의 표면에너지의 감소와 유리와 금속간의 계면에너지의 증가에 기인하지만 여기서는 어떤 요인이 더 크게 작용하였는지는 알 수 없다.

V. 결 론

1. 대체로 수소가스 중에서는 Corning 9013 sealing glass와 B1113 광과의 사이에 좋은 결합을 이루지 못했으며, 항상 높은 접촉각을 나타내었다. 반면에 질소 가스 중에서는 낮은 접촉각을 이루고 특히 강의 표면 위에 산화막이 있을 때는 강한 화학결합을 이를 뿐만 아니라 90° 정도의 가장 낮은 접촉각을 보였다.
2. 수소가스는 유리의 표면에 있는 산소원자층과 결합 Silanol groups을 형성하여 유리의 표면장력을 낮추며 유리표면에 있는 원자들의 이동을 방해하여 유리의 점도를 증가시키고, 특히 강의 표면 위에 수소가스가 응축(accumulation) 함으로서 금속과 유리간의 계면형성을 방해하는 것으로 생각되어지며 wetting이 되는 경우에도 높은 접촉각을 갖게 한다고 사르 된다.
3. 강의표면위에 산화막의 형성은 질소 가스 중에서는 wettability를 좋게 하였지만 수소가스 중에서는 산화막이 환원됨으로서 좋은 결합을 이루지 못하였다. 그러나 질소가스 중에서도 너무 얇은 산화막은 약한 van der Waals 결합을 이루었으며 너무 두꺼운 산화막은 유리가 산화막을 포화시키고 더 이상 용해하지 않으므로 낮은 접촉각에도 불구하고 좋은 결합을 이루지 못했다. 따라서 가장 좋은 결합은 산화막이 금속표면에 치밀하게 결합되어야 하고 유리에 용해되고 남은 산화막의 양이 그 강도를 잃지 않을 정도가 되어야 금속과 유리 사이의 연속적인 전자구조를 이루어 강한 결합을 얻을 수 있다고 믿어진다.
4. Sealing glass의 조성에 Fe₂O₃의 첨가는 금속과 유리간의 계면에너지를 감소시키지만 유리의 표면장력을 증가시켜 wetting drop의 경우 ($\theta > 90^\circ$)는 접촉각

을 증가시키고 non-wetting drop ($\theta > 90^\circ$)에 대해서는 접촉각을 감소시켰으며 유리의 산화막에 대한 용해구동력을 감소시켰다.

5. Ni 도금은 수소분위기의 경우 강의 표면 위에 수소가스의 응축현상을 제거함으로써 금속과 유리간의 계면에너지를 감소시켜 접촉각을 크게 감소시켰으며 non-wetting drop을 wetting drop이 되게 하였으나 Ni 도금 하기 전에 강의 표면에 산화막을 형성시켰을 때는 wetting drop을 다시 non-wetting drop이 되게 하였다. 또 Ni 도금을 했을 때는 분위기(수소와 질소) 및 산화막의 유무에 관계없이 sealing glass 내에 Fe₂O₃ 첨가로 접촉각이 감소하였다.

참 고 문 헌

1. J. A. Pask, in Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 3, J. D. Mackenzie, Ed. Butterworth, London, 1-28, (1964)
2. E. B. Shand, Glass Engineering Hand Book, McGraw-Hill Book Company, 119, (1958)
3. Rober H. Doremus, Glass Science, John Wiley & Sons, 229, (1973)
4. Marcus P. Borom, et al, "Role of Adherence Oxides in the Development of Chemical Bonding Glass-Metal Interfaces", *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1), 1 (1966)
5. Richard M. Fulrath, et al, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: III, Temperature and Pressure Dependence of Wettability of Metals by Glass," *J. Am. Ceram. DSoc.*, 40(8), 269 (1957)
6. Robert W. Cline, et al, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding; B. Wettability of Iron by Molten Sodium Disilicate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(9). 423 (1961)
7. B. W. King, et al, "Nature of Adherence of Porcelain Enamels to Metals," *J. Am Ceram. Soc.* 42(11), 504 (1959)
8. N. M. Parikh, "Effect of Atmosphere on Surface Tension of Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(1), 18 (1958)
9. L. D. Pye, Introduction to Glass Science, Plenum press- New York-London 513 (1972)
10. Milton L. Volpe, et al, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: IV, Wettability of Gold and Platinum by Molten Sodium Disilicate," *Jl. Z. Am. Ceram. Soc.*, 42(2), 102 (1959)

11. Victor F. Zackay, et al, "Fundamentals of Glass-Metal Bonding: I, Wettability of Some Group I and Group VIII Metals by Sodium Silicate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(3), 84 (1953)
12. Lucy G., Hagan, et al, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VI, Reaction btw Metallic Iron and Molton Sodium Disilicate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **544**(9), 428 (1961)
13. Frances D. Gaidos, et al, Advances in Glass Technology, Technical Papers of the VI International Congress on Glass: Washington, D. C., U. S. A. July 8-14, 548 (1962)
14. Robert B. Adams, et al, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VII, Wettability of Iron by Molten Sodium Silicate Containing Iron Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(9), 430 (1961)
15. Joseph A. Pask, et al, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VIII, Nature of Wetting and Adherence," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(12), 572 (1962)
16. W. D. Kingery, "Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **35**(3), 108 (1956)