

세라믹 기판에 대한 저온 용융프리트의 침윤 거동

노태준 · 오근호 · 이종근 · 김대웅*

한양대학교 무기재료공학과

*(주) 금강중앙연구소

(1983년 5월 26일 접수)

Wetting Behavior of Low Temperature Molten Frits on Various Ceramic Substrates

T. J. Nho, K. K. Orr, J. K. Lee and D. W. Kim*

Inorganic Materials Eng. Dept., Hanyang Univ.

*Keum Kang and Korea Chemicals Limited Central Research Institute.

(Received May 26, 1983)

ABSTRACT

An attempt was made to study wetting behavior of various low temperature molten frits on ceramic substrates including high alumina, silicon carbide and porous fired clay plates by Sessile-drop method.

The cosine values of contact angles between substrates and molten frits were linear as a function of temperature unless chemical reactions between substrate and molten frit occurred.

Addition of BaO to frit composition indicated that cosine of values of contact angles were gradually increased with increasing temperature, but in the frits contained Li₂O cosine values were abruptly increased with increasing temperature after reached a certain temperature.

The contact angle increased with increasing roughness of the substrate surface in case of alumina substrate plate.

I. 서 론

평평한 고체 표면에 놓여 있는 액체 방울의 평형배치는 액체-기체간 계면에너지 γ_{LV} , 고체-기체간 계면에너지 γ_{SV} , 그리고 액체-고체간 계면에너지 γ_{LS} 에 의해 결정된다. (Fig. 1)

이러한 에너지항과 접촉각 θ 사이의 관계는 Young의 식으로 표현할 수 있다¹⁾.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

여기서 γ_{LV} 와 $\cos \theta$ 의 양은 Sessile-drop의 방법으로 쉽게 결정될 수 있지만 γ_{SV} 와 γ_{LS} 는 그렇지 못하다²⁾. 그러므로 이러한 계의 침윤 현상을 정확히 예상할 수가 없기 때문에 에너지항과 $\cos \theta$ 의 추가적인 관계를 찾는 것이 필요하다.

Zisman은 접촉각의 cosine은 상온에서 액체의 표면

에너지(γ_{LV}) 감소에 따라 선형적으로 증가한다고 밝혔다³⁾. 이는 폴리머의 표면에 대한 유기질 액체의 침윤 현상을 나타내기 위하여 사용되었는데 본 연구의 용융 프리트와 세라믹 기판과의 침윤 거동 관찰에 적용하고자 하였다.

$$\cos \theta = a - b\gamma_{LV} = 1 + b(\gamma_C - \gamma_{LV}) \quad (2)$$

여기서 γ_C 는 접촉각 θ 가 영으로 접근할 때 γ_{LV} 의 값이다. γ_{LV} 를 변화시키는 여러 인자들중 계의 온도를 변화시키므로써 γ_{LV} 의 변화를 얻을 수 있다. 다른 액체와 같이 용융 프리트의 표면에너지가 온도 상승에 따라 선형적으로 감소한다고 가정하면 $\cos \theta$ 는 용융 프리트/세라믹계에서 온도 상승에 따라 선형적으로 감소할 것이다. 이와 같은 가정하에 용융 프리트/세라믹계에서 $\cos \theta$ 와 온도와의 관계를 규명하고 이러한 관계에 영향을 미치는 여러 인자들을 고찰하려는 것이 본

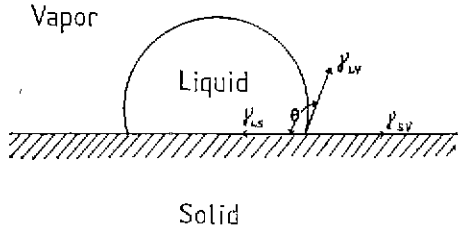


Fig. 1 Sessile drop on solid surface

실험의 목적이다.

II. 실험 방법

1) 시편, 준비 및 접촉각 측정

Table 1과 같은 4가지 조성의 프리트를 제조하여 분쇄한 후 200 메쉬체를 통과한 분말만을 취하여 반경이 약 5mm인 원통형 몰드를 사용하여 500kg/cm²의 성형압으로 높이가 5mm인 시편을 가압 성형하였다. 이렇게 성형된 시편들을 작 세라믹 기판 위에 올려 놓고 전기로에 넣은 다음 계가 평형 상태에 도달하도록 각 측정 온도에서 1시간씩 유지시키면서 온도를 증가시켰다. 이러한 Sessile-drop의 모습은 망원렌즈를 사용하여 운곽 사진을 촬영하였으며 또한 측정오차를 줄이기 위하여 확대된 사진으로 접촉각을 측정하였다. (Fig. 2)

2) 접촉각의 계산

접촉각 θ 는 고체에 대한 액체고각의 상대적인 장도 (W_{LS})와 액체의 결합력(액체 표면 장력의 2배, $2\gamma_{LV}$)

Table 1 Chemical Composition of Frits

	(Mol %)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O	BaO
A-1	42.1	10.5	15.8	5.3	10.5	—	15.8
A-2	36.4	9.1	13.6	4.5	9.1	—	27.3
B-1	40.0	10.0	15.0	5.0	20.0	10.0	—
B-2	36.4	9.1	13.6	4.5	18.2	18.2	—

에 의존한다. 그래서

$$W_{LS} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

의 유도는 쉽게 얻을 수 있다⁴⁾.

만일 접촉각 $\theta=0$ 라면 W_{LS} 는 $2\gamma_{LV}$ 보다 크거나 같고 액체는 스스로에 이끌리는 것보다 더 고체쪽으로 이끌리거나 또는 그만큼 고체쪽으로 이끌려 진다. 접촉각이 90° 라는 것은 액체에 대한 고체의 인력이 액체 자체 인력의 1/2 이라는 것을 나타내고 끝으로 180°의 접촉각은 액체와 고체 사이에 용착이 없다는 것을 나타낸다.

대부분의 고찰에서 접촉각은 각의 직접적인 측정보다 고체 표면에 대한 액체 방울의 높이와 넓이를 측정함으로써 계산된다. 이러한 접촉각의 계산에는 다음의 관계식을 사용한다⁴⁾.

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/x) \quad (4)$$

여기서 h는 방울의 높이, x는 고체 표면과 닿는 방울의 넓이의 1/2 이다. 이에는 방울이 구의 일부뿐이어야 한다는 가정이 필요한데 이러한 조건을 만족시

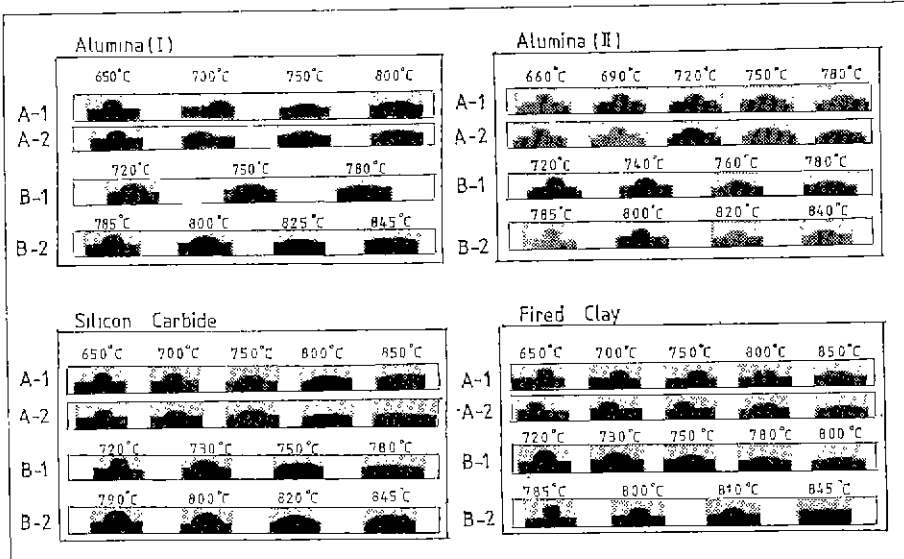


Fig. 2 Evolution of Contact Angles as the Function of Temperature.

키기 위해서는 증력의 영향을 받지 않을만큼 방울의 크기가 충분히 작아야 한다. 이러한 이유로 인하여 방울의 크기가 작을수록 원하는 형태와 가까워지게 되는데 상대적으로 h와 x의 측정에서 생겨나는 오차는 커지게 된다. 그러므로 본 실험에서는 Sessile-drop의 사진을 촬영한 후 확대하여 식 (4)에 의거 접촉각을 계산하였고 또한 직접적인 각의 측정도 하였는데 이럴 때 계산된 접촉각과 측정된 접촉각 사이에는 좋은 상관관계가 얻어졌다.

3) 기판의 표면 거칠음 측정

본 실험에 사용된 세라믹 기판으로는 알루미늄, 탄화규소 그리고 내화절토질 벽돌이었으며 이 중 알루미늄(I)이라고 칭한 것은 선광 세라믹에서 생산된 제품이고 알루미늄(II)로 칭한 것은 실험실에서 성형 소결시킨 것이다. 이러한 기판들의 표면 거칠음은 Profilometer를 사용하여 측정하였는데 측정 배율은 25배이었으며 실제 측정 길이는 4.8mm이었다. (Fig. 3) 이렇게 측정된 표면거칠음의 정도를 KS에 규정된 Ra로 나타내면 알루미늄(I)은 0.7 μ m, 알루미늄(II)는 1.6 μ m, 탄화규소는 6.2 μ m, 내화절토질 벽돌은 5.3 μ m로 나타났다. 여기서 Ra라는 것은 중심선으로부터 윗쪽 피이크들의 높이와 아래쪽 피이크들의 높이

와의 평균 편차이다⁵⁾.

III. 결과 및 고찰

1) 접촉각의 온도 의존성

cos θ 와 온도 사이의 선형관계는 많은 액체금속-세라믹계에 적용될 수 있는 일반적인 법칙인 것으로 나타났다⁶⁻⁸⁾. 마찬가지로 본 연구에서 사용한 용융 프릿트와 세라믹기판에 대해서도 대체적으로 선형적인 것으로 나타났다. (Fig. 4~7) 이러한 cos θ 와 온도 사이의 선형적인 관계를 식으로 나타내면 다음과 같이 표현될 수 있다⁹⁾.

$$\cos\theta = A + BT \quad (5)$$

$$= 1 + B(T - T_{CS})$$

여기서 A는 상수, B는 적선의 기울기, 그리고 T_{CS}는 퍼짐 현상에 대한 한계온도 즉, θ 가 영으로 접근하는 온도로 정의된다. 다시 말해서 T_{CS}는 γ_{LV} 가 계의 온도 변화에 의해 변할 때 γ_C 에 해당하는 온도이다.

세라믹기판이 다공성이라면 용융 프릿트는 세라믹의 침윤능에 의존하며 기공대로 침투할 수도 그렇지 않을 수도 있다⁹⁾. Manning과 Stoops는 용융금속에 의한 세라믹의 침윤능 정도는 온도 증가에 따라 증가하기 때문에 침투 정도는 온도 증가에 따라 비선형

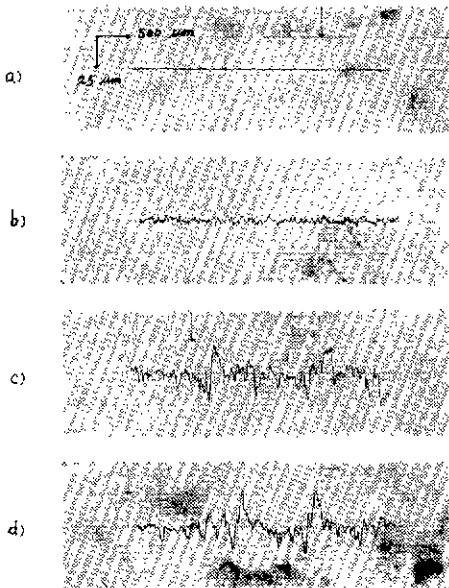


Fig. 3 Surface Roughness of Substrate (x25)
 a) Alumina I b) Alumina II
 c) SiC d) Fired Clay

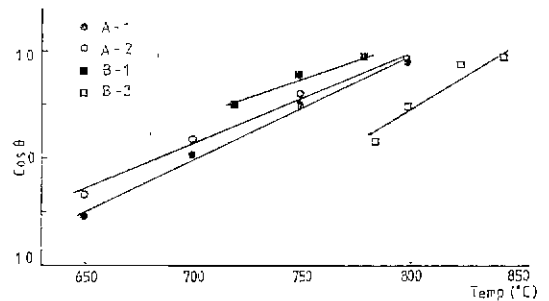


Fig. 4 Influence of Temperature on Contact Angle with Alumina (I) substrate.

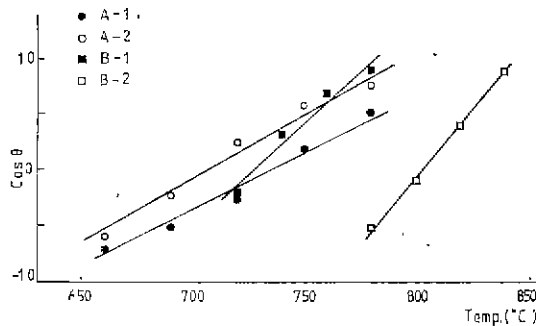


Fig. 5 Influence of Temperature on Contact Angle with Alumina (II) substrate.

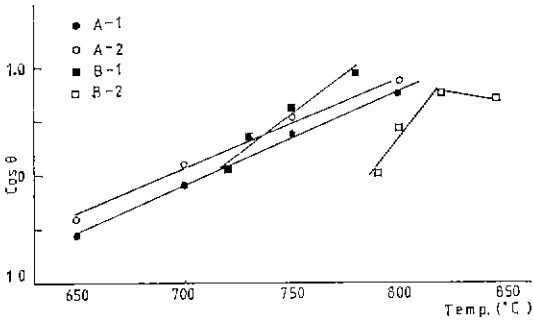


Fig. 6 Influence of Temperature on Contact Angle with Silicon Carbide substrate.

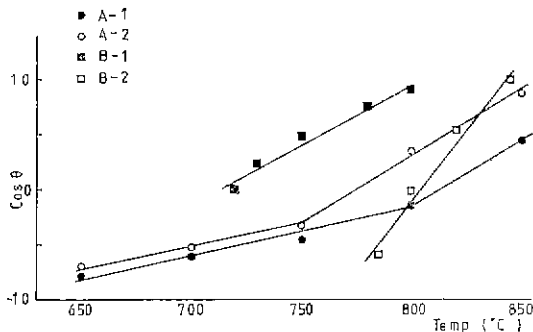


Fig. 7 Influence of Temperature on Contact Angle with Fired Clay substrate.

적으로 증가한다고 밝혔다⁹⁾. 이와 유사한 효과는 액체-고체 계면에서 화학반응이 일어난다면 기대되어질 것이다. 결과적으로 $\cos\theta$ 와 온도 사이의 관계는 평형이 확립되는 온도 범위내에서만 선형적일 수도 있고 비선형적일 수도 있다고 Nelson 과 Rasmussen 은 주장했다¹⁰⁾. 이와 같은 온도 변화에 따른 $\cos\theta$ 의 변화가 선형적인 경우만을 식 (5)로 표현하여 Table 2에 나타내었다.

2) 기관에 따른 접촉각의 변화
 각 기관별 용융 프릿트의 접촉각 변화는 Fig. 4~7

에 온도 변화에 따른 $\cos\theta$ 의 변화로 나타내었다.

알루미나를 기관으로 사용하였을 경우 Fig. 4, 5에서 볼 수 있듯이 온도 상승에 따라 $\cos\theta$ 의 변화는 직선적이며, 탄화규소 기관의 경우, A 조성과는 알루미나와 마찬가지로의 관계를 보여주었지만 B 조성과는 용융 프릿트와 기관 사이에 화학반응이 일어났다. (Fig. 6) 이는 그림에서 확인될 수 있는 것처럼 온도 상승에 따라 용융 프릿트가 부풀게 되어 B-2 조성은 특히 Fig. 6에 나타난 바와 같이 820°C를 지나면서 오히려 접촉각이 증가했다는 것으로 부터 알 수가 있다. 그리고 다공질인 네화점토질 벽돌을 기관으로 사용했을 때는 전혀 다른 양상을 띠었다. (Fig. 7) 먼저 A 조성의 경우는 온도 상승에 따라 접촉각은 직선적으로 감소하지만 비침윤 상태에서 침윤 상태로 변하면서 직선의 기울기가 커졌다. 그리고 B 조성중 B-2는 기관 내부로 용융 프릿트의 침투 현상이 일어나 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 845°C에서는 거의 완전히 침투되어 방울의 형태를 찾아보기가 힘들 정도이었지만 이러한 상태를 접촉각 $\theta=0$ 이라고 가정하면 온도상승에 따른 $\cos\theta$ 의 변화는 선형적이었다. 또한 모든 조성의 프릿트에서 기관이 알루미나(I)에서 알루미나(II)로 바뀌면 이에 따른 직선의 기울기는 증가하는 추세로 나타났다. (Table 2)

3) 프릿트의 조성변화가 $\cos\theta$ 에 미치는 영향

Table 1의 조성표에 나타낸 바와 같이 A 조성은 BaO의 양을 B 조성은 Li₂O의 양만을 증가시키며 첨가하였다¹¹⁾.

이러한 조성 변화에 따른 접촉각의 변화를 그래프상에서 살펴보면 먼저 알루미나(I)에 대해서는 A 조성이 B 조성보다 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 $\cos\theta$ 가 직선적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 이는 온도 변화에 대하여 Li₂O를 첨가한 조성이 BaO를 첨가한 조성보다 용융 프릿트의 표면에너지의 변화 속도가 더 빠르다는 것을 나타낸다.

Table 2 Relations between Cos θ and Temperature.

	Alumina (I)		Alumina (II)		Silicon Carbide		Fired Clay	
	A	B×10 ²	A	B×10 ²	A	B×10 ²	A	B×10 ²
A-1	-6.79	0.97	-7.35	1.00	-6.27	0.88	—	—
A-2	-5.52	0.81	-8.02	1.13	-5.71	0.83	—	—
B-1	-4.36	0.68	-9.31	1.31	-8.34	1.12	-7.70	1.08
B-2	-9.42	1.23	-19.43	2.42	—	—	-20.84	2.59

$$\cos\theta = A + BT$$

또한 A 조성의 경우 BaO 첨가량의 증가할수록 같은 온도에서의 접촉각이 작게 나타났고 B 조성에서는 Li₂O의 첨가량이 많을수록 더 높은 온도에서 침윤 상태를 나타내었는데 이것으로 프리트 조성에서 BaO의 첨가량 증가로 용융 프리트의 표면에너지가 감소하고 Li₂O 양의 증가로 인해 표면에너지는 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 알루미늄(II), 탄화규소, 내화점토질 벽돌의 경우에 대해서도 역시 마찬가지로의 결과를 나타냈다.

특히 B 조성의 경우는 탄화규소 기판과 화학반응을 일으켜 용융 프리트의 부풀림 현상을 초래하였고, 내화점토질과 별도로 반응하여 기판내부로 용융 프리트의 침투현상이 일어났다. 이는 Li₂O가 첨가된 B 조성의 프리트가 A 조성보다 화학반응성이 큰 때문인 것으로 생각된다.

4) 표면거칠음이 cosθ에 미치는 영향

기판의 표면거칠음에 따른 용융 프리트의 접촉각 변화를 각 조성별로 나타내었다. (Fig. 8~11) 먼저 알루미늄을 기판으로 사용한 경우를 살펴보면 알루미늄(I) 기판에 대해서 보다 표면거칠음이 더 큰 알루미늄(II) 기판에 대한 용융 프리트의 접촉각이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 고체의 표면거칠음이 액체유동에 대한 일종의 에너지장벽으로 작용한다고 설명한 Shuttleworth와 Bailey¹²⁾의 이론과 일치한다. 그러나 이에 필요

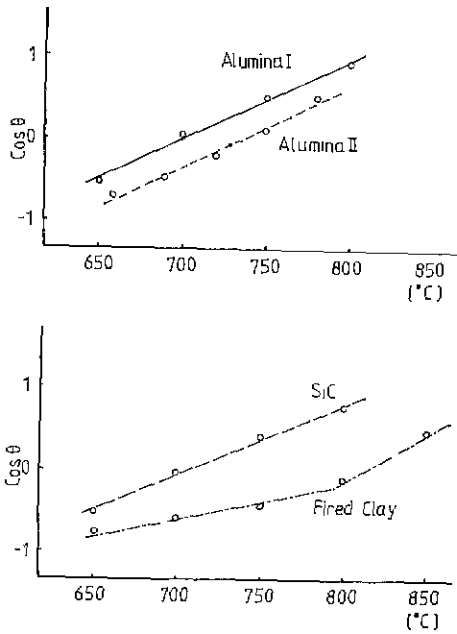


Fig. 8 Influence of Surface Roughness on Contact Angle of A-1 Frit.

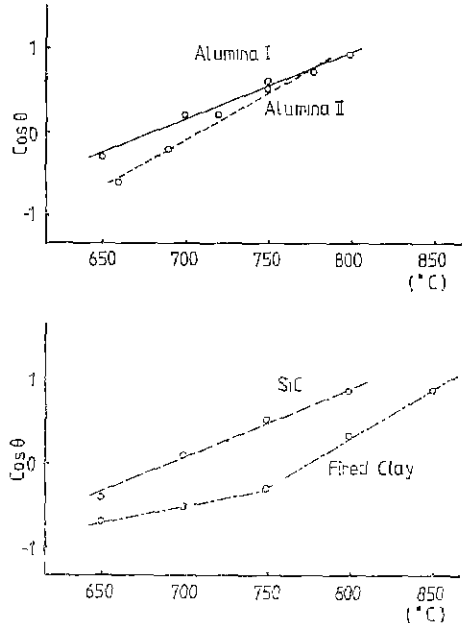


Fig. 9 Influence of Surface Roughness on Contact Angle of A-2 Frit.

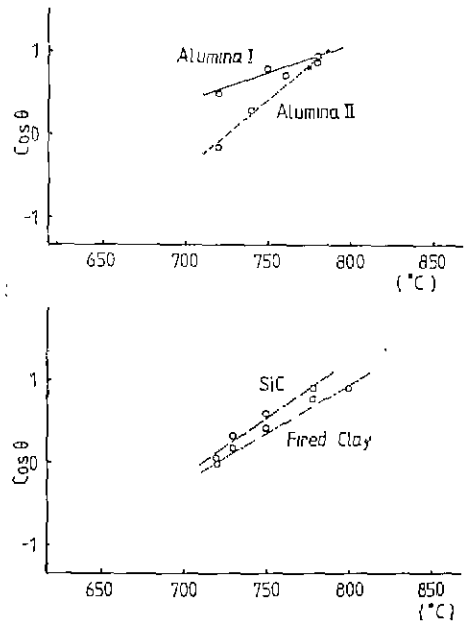


Fig. 10 Influence of Surface Roughness on Contact Angle of B-1 Frit.

한 가정은 액체 방울의 크기와 비교하여 고체기판의 표면상태가 무시할 정도로 작아야 하고 그들의 기하학적 형태가 표면적에 영향을 주는 경우를 제외하고는 중요하지 않다는 것이다.

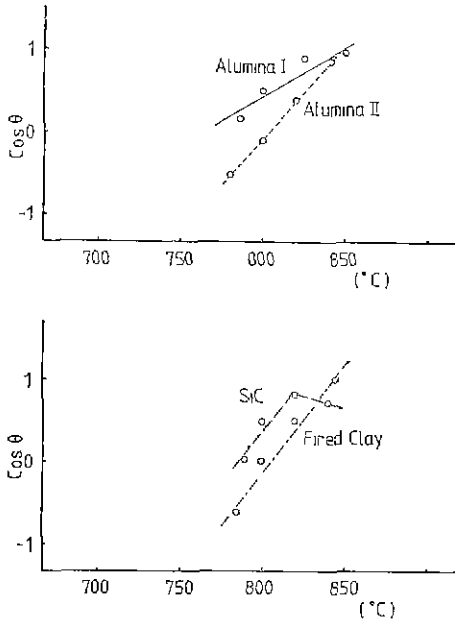


Fig. 11 Influence of Surface Roughness on Contact Angle of B-2 Frit.

또한 표면거칠음이 더 큰 탄화규소 기판에 대한 경우가 내화점토질 기판에 대한 경우보다 오히려 접촉각은 더 작게 나타났다. 그리고 탄화규소 기판보다 표면 거칠음이 훨씬 작은 알루미나(I) 기판에 대한 접촉각과 거의 차이가 없는 경우도 있었다. (Fig. 8, 9) 이러한 사실로 미루어 동일한 기판이 아닌 경우는 표면거칠음의 영향보다는 기판자체의 침윤능이 더 중요한 인자로 작용한다는 것을 알 수가 있다.

IV. 결 론

1) 용융 프릿트/세라믹계에서 온도 변화에 대한 $\cos \theta$ 의 변화는 선형적이지만 사용된 기판이 다공질이거나 용융 프릿트와 기판간에 화학반응이 일어날 경우는 비선형적이었다.

2) B 조성의 프릿트(Table 1 참조)와는 탄화규소의 경우 화학반응으로 인한 프릿트방울의 부풀림현상이 일어났고 내화점토질 벽들의 경우는 기판내부로 용융 프릿트의 침투현상이 일어났다.

3) BaO를 첨가한 프릿트는 온도 증가에 따라 접촉

각은 점진적으로 감소하였으며 Li_2O 가 첨가된 경우에는 특정 온도에 달한 후에 급격한 침윤 현상을 나타냈다.

4) 알루미나를 기판으로 사용할 경우 표면거칠음이 클수록 용융 프릿트의 접촉각은 더 커졌다.

감사의 글

본 연구는 1981년도 화원장학회의 연구비로 이루어진 것으로 이에 깊은 감사를 드리며 또한 기관의 표면 거칠음의 측정에 도움을 준 Asia-Hertel(주)의 전 학순 부경께 감사한다.

참 고 문 헌

- 1) W. D. Kingery, Introduction to ceramics; P 209-212 A Wiley-Interscience Publication, 2nd, (1976)
- 2) B. S. Elletson and N. W. Taylor, "Surface Properties of Fused Salts and Glasses; I" *J. Amer. Ceram. Soc.*, 21(6) 193-213 (1938)
- 3) S. K. Rhee, "Wetting of Ceramics by Liquid Metals" *ibid.*, 54(7) 332-4 (1971)
- 4) J. E. Comerford and R. K. Hursh, "Wetting of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Refractories by Molten Glasses" *ibid.*, 35(6) 130-4 (1952)
- 5) 한국 공업 규격 K3 B 0161 Surface Roughness
- 6) S. K. Rhee, "Wetting of Ceramics by Liquid Aluminium" *ibid.*, 53(7) 386-9 (1970)
- 7) S. K. Rhee, "Wetting of AlN and TiC by Liquid Pb" *ibid.*, P 426 (1970)
- 8) S. K. Rhee, "Wetting of AlN and TiC by Liquid Ag and Liquid Cu" *ibid.*, 53(12) 639-41 (1970)
- 9) C. R. Manning, Jr. and R. F. Stoops, "High Temperature Cermets; II" *ibid.*, 51(8) 415-9 (1968)
- 10) R. P. Nelson and J. J. Rasmussen "Composite Solidification in the System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Re}$ and MgO-W " *ibid.*, 53(9) 527 (1970)
- 11) U. S. Patent 3, 556, 820
- 12) S. J. Hitchcock, N. T. Carroll and M. G. Nicholas, "Some effects of Substrate Roughness on Wettability" *J. Mater. Sci.*, 16, 714-32 (1981)