

Aluminoborate계 유리질을 사용한 $ZrO_2/Na \beta''$ -알루미나 복합재와 α -알루미나간의 접합

박상면 · 최기용 · 박정용 · 김경흠

한국항공대학교 항공재료공학과

Joining of $ZrO_2/Na \beta''$ -Alumina to α -Alumina using Aluminoborate Glass Sealant

Sang Myun Park, Ki-Yong Choi, Jeong-Yong Park, and Kyung Heum Kim

Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Kyonggido 412-791

(1998년 7월 22일 받음, 1998년 11월 16일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 유리체를 사용하여 ZrO_2 로 고인성화한 $Na \beta''$ -알루미나 복합재 전해질을 α -알루미나에 접합할 때 접합공정에 따른 접합강도의 변화 및 접합강도와 계면 미세화학과의 상호관계를 규명하였다. 접합체의 강도는 계면 결합력보다 접합유리층의 강도에 크게 좌우되는 것으로 나타났다. 한편 이 유리층의 강도는 계면 반응의 결과 새롭게 형성된 유리의 화학조성과 밀접한 관계가 있음이 관찰되었다. 본 실험에서는 $950^\circ C$ 에서 15분 접합시 가장 높은 66MPa의 평균 접합강도를 얻을 수 있었다. 접합계면 반응은 β'' -알루미나 복합재와 α -알루미나가 서로 다른 양상을 보였다. $950^\circ C$ 에서 15분 접합시 β'' -알루미나 복합재내에는 이온교환반응과 활발한 입계확산으로 인해 Ca와 Si이 대략 $15\mu m$ 까지 침투해 들어간 반면 α -알루미나 내에는 주로 입계확산을 통해 그 깊이가 $1\mu m$ 내에 불과하였다. 접합반응후 유리질층의 열팽창계수는 오히려 더 모재와 근접하였으며 접합계면부위의 유리질내에는 작은 압축응력이 걸리는 것으로 추정된다.

Abstract In this study we investigated the effects of process variables on the bond strength, and its dependency upon the interfacial chemistry when we joined ZrO_2 toughened $Na \beta''$ -alumina to α -alumina using $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-CaO$ glass sealant. We observed that bond strength is mainly determined by the strength of the glass, which, in turn, depends on the glass composition established after joining reaction. Joining at $950^\circ C$ for 15min yielded the highest average bond strength of 66MPa. Different types of interfacial reaction seem to occur at each interface. After joining at $950^\circ C$ for 15min we found that Ca and Si diffuse much deeper ($\sim 15\mu m$) into the β'' -alumina composite than into the α -alumina ($< 1\mu m$) as a result of ion exchange reaction and more effective grain boundary diffusion. Thermal expansion coefficient of the glass was found to have changed more closely to those of the β'' -alumina composite and α -alumina, which put the glass under a slight compressive stress.

1. 서 론

Na-S 축전지의 개념은 1967년 미국 Ford사에서 창안되었으며 전기자동차나 야간 전기저장용 축전지로서 많이 연구되어 왔다. 이 축전지는 $300\sim 350^\circ C$ 구간에서 작동하며 납축전지와 달리 액상의 전극들과 고체 이온전도체로 구성된다. 그림 1에서 보는 바와 같이 축전지의 음극과 양극실은 각각 용융상태의 Na와 S로 채워져있으며 이들은 $Na \beta''$ -알루미나 고체전해질 튜브에 의해 서로 분리된다. 그리고 이 β'' -알루미나 튜브는 음극과 양극실을 분리시키는 절연물질인 α -알루미나에 접합되어 있다. 따라서 축전지내에는 $Na \beta''$ -알루미나와 α -알루미나, 그리고 금속용기와 α -알루미나간의 접합부가 존재함을 알 수 있다. 요소 설계상 β'' -알루미나와 α -알루미나간의 접합에 사용되는 접합재의 요구조건은 다음과 같다. 첫째로 모재인 $Na \beta''$ -알루미나나 α -알루미나와 열팽창계수가 유사하고 모재에 대한 젖음성이 좋아야 하며, 둘째로 고온에서 Na에 대한 내식성

이 커야하며, 셋째로 축전지 작동온도에서 화학적으로 안정하고, 넷째로 전기적으로 절연체이어야 한다. 일반적으로 유리는 세라믹표면의 젖음성, 화학적 안정성 및 절연성이 우수하므로 유리질을 접합재로 사용하는 많은 연구가 진행되어 왔다. 한편 모재와의 열팽창계수차이는 고온에서는 큰 문제가 되지 않으나 유리의 setting point 이하에서는 유리질의 점도가 급격히 증가하기 때문에 열팽창계수의 차이는 내부응력을 발생시키게 된다. 일반적으로 유리재의 조성을 적절히 조절하여 상온에서부터 접합체의 작동 온도구간에 걸쳐 유리질내에 약간의 압축응력을 발생시키는 것이 효과적이다. 용융 Na에 대한 화학적 저항성은 aluminoborate계 유리중 특히 알카리토금속을 함유한 유리가 우수한 것으로 보고되었다.²⁾ 그러나 이들 유리는 비선형적인 열팽창을 하며 전지의 작동온도에서 커다란 인장응력이 생겨서 열주기(thermal cycling)에 의해 쉽게 파괴된다. 또한 유리천이점 이하에서 밀도화에 따른 높은 수축률도 접합부의 파괴를 일으키는 요인이 된다. 이러한 한계를 극복하기 위하여

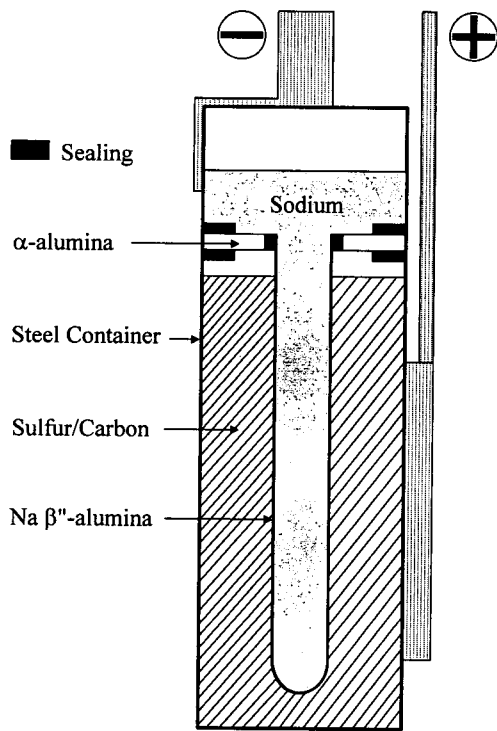


Fig. 1. Schematic of basic construction of the Na-S cell.¹⁾

Barry 등은³⁾은 aluminoborate계에 알칼리토금속 산화물과 SiO₂가 포함된 유리를 개발하였다. 이 경우 SiO₂는 상온에서부터 Na-S전지의 작동온도인 350°C까지의 구간에서 유리질내에 압축응력이 걸리게 하는 역할을 한다. 그 밖의 접합용 유리로는 borosilicate계 유리가 있으나 이 유리는 접합시 베타알루미나와 반응하여 베타알루미나내에 α-알루미나 dendrite 형태의 결정을 성장시키며 이는 열주기 저항성을 낮추는 단점을 가지고 있다.⁴⁾ 이러한 결정성장은 초기 aluminoborate 유리에서도 관찰되었으나 modifier의 농도를 감소시키고 유리의 조성을 조정함으로써 효과적으로 억제되었다.

현재까지 Na-S전지용 접합유리에 관한 연구의 대부분은 Na에 대한 내식성이나 열팽창특성을 개선한 유리재 개발에 치우쳐 왔으며, 일부 이들 유리재를 이용한 베타알루미나와 α-알루미나간의 접합결과가 보고되었을 뿐이다. 그러나 베타알루미나보다 더 높은 Na 이온전도도를 가지며 실제 Na-S 축전지의 전해질로 사용되는 β''-알루미나를 사용한 최적 접합공정이나 제조된 접합체의 접합성능의 평가, 그리고 이들과 접합계면반응과의 상호관계등에 관한 체계적인 연구는 아직 진행된 바가 없다. 본 연구에서는 B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-CaO유리재를 사용하여 ZrO₂로 고인성화한 Na β''-알루미나 복합재 전해질을 α-알루미나에 접합할 때 접합공정에 따른 접합체의 강도변화와, 접합강도와 계면 미세화학과의 상호관계를 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1 유리질의 제조

유리용융시 발생하는 B₂O₃성분의 손실을 보상하기 위하

여 1600°C에서 1시간 가열하였을 때 발생하는 B₂O₃의 무게감소를 측정하였다. 이로부터 35%B₂O₃-15%SiO₂-20%Al₂O₃-30%CaO (mole비)의 유리조성을 얻기 위해 첨가하여야 할 B₂O₃의 량을 결정하였다. 정량된 B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃를 유발 분쇄한 후 알루미늄 불을 사용하여 에탄올내에서 12시간 불밀을 행하였다. 건조된 slurry를 다시 유발분쇄와 가압성형한 후 1600°C의 백금도가내에서 대기 중에서 1시간 용융하였으며 용융체를 구리판 위에 급랭하여 유리질을 제조하였다. 제조된 유리의 화학조성은 유도결합플라즈마 방출분광계(ICP, Optima 3000DV)로 분석하였으며 x-선 회절법(Seifert XRD 3000PTS, Cu Kα)을 이용하여 비정질임을 확인하였다. 유리질의 열분석은 Differential Thermal Analysis (SDT2940, TA Instrument)를 이용하였으며 열팽창계수 측정은 600°C에서 어닐링한 후 상온에서 700°C까지 TMA (TMA 2940, TA Instrument)를 사용하여 측정하였다. 한편 950°C에서 15분 접합반응한 유리질의 열팽창계수는 계면 유리질층의 화학조성을 electron probe microanalyzer (JEOL, JXA-8900R)로 분석한 후 동일한 조성의 유리질을 제조하여 측정하였다. 유리질을 분쇄한 후 sieve를 이용하여 75μm 이하의 분말만을 접합에 사용하였다.

2.2. ZrO₂/Na β''-알루미나의 제조

Na β''-알루미나의 공칭조성은 Na_{1.67}Mg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇이며 ZrO₂가 첨가된 복합재는 Na₂CO₃, MgO, α-알루미나 (Sumitomo AES-11C), ZrO₂ (Tosoh TZ-2.5Y) 분말들을 불밀-하소 (1150°C, 5시간)-2차불밀-성형-소결 (1620°C, 1시간)하여 제조하였다. 자세한 제조방법은 문헌에 보고된 바와 같다.⁵⁾ 접합에 사용된 α-알루미나 시편 (998 McDaniel)은 순도 99.8%으로 구입하였다. 복합재 및 α-알루미나의 열팽창계수는 상온에서 950°C까지 TMA를 이용하여 측정하였다.

2.3. 접합공정

접합면은 4×6mm²로 유리층 두께의 변화를 줄이기 위하여 접합면적당 유리분말의 무게비를 0.4g/cm²으로 고정하였다. 접합할 세라믹의 표면을 1μm의 diamond paste를 사용하여 미세연마한 후 아세톤과 isopropyl 알코올을 이용하여 초음파세척을 하였다. 접합체를 α-알루미나, 유리분말층, β''-알루미나 복합재 순서로 적층하였으며 그 위와 아래에 α-알루미나 spacer를 놓고 Ni-Cr 선으로 고정시켰다. 접합반응은 850°C에서 1150°C까지의 여러 온도에서 15분에서 60분까지 대기 중에서 행하였다. 접합시 승온속도는 20°C/min이었으며, 접합후 접합체는 750°C까지는 40°C/min, 상온까지는 10°C/min의 속도로 냉각되었다.

2.4 접합체의 성능평가

접합강도의 측정은 전단강도시험법을 이용하여 그림 2와 같은 치구내에서 α-알루미나 시편 위에 500kg의 하중을 0.5mm/min로 가하여 측정하였으며 접합강도는 시편의 최대 파괴하중을 접합단면으로 나눈 평균값으로 산출하였다. 일반적으로 접합강도 측정시에는 가하는 하중에 의해 시편에 회전 moment가 걸리며 이는 시편이나 접합부위의 소성

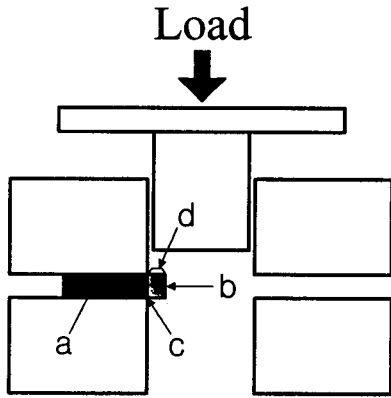


Fig. 2. Schematic of the testing jig used for measuring shear strength. (a) β"-alumina composite, (b) α-alumina, (c) glass, (d) Cu tab.

변형을 일으켜서 정확한 전단강도값의 측정을 어렵게 한다. 따라서 본 실험에서는 접합계면과 수직 방향의 α-알루미나 시편의 길이를 3mm 정도로 제한하여 접합체에 걸리는 회전 moment를 되도록 작게하였고 세라믹 시편들과 접합계면 유리질의 소성변형은 무시하였다. α-알루미나 부위의 국부적인 응력집중을 막기 위해 구리 tab을 부착하였으며 이와 같은 방법으로 α-알루미나끼리와, Na β"-알루미나 복합재끼리의 접합강도도 측정하였다.

2.5 접합계면의 관찰

접합계면 및 시편의 파단면은 주사전자현미경 (Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였으며, 계면의 화학분석은 electron probe microanalyzer를 사용하였다. 또한 계면반응상들을 규명하기 위하여 α-알루미나와 β"-알루미나 복합재위에 유리질을 각각 덮은 후 950℃에서 15분 가열하고 나서 접합계면 쪽으로 연마함에 따른 연마면의 x-선 회절분석을 실시하였다. 또 Vickers 경도계를 사용하여 접합계면 부위의 미세경도를 측정하였으며, 이때 사용한 하중과 시간은 각각 5g과 10초간이었다.

3. 결과 및 고찰

제조된 유리의 실제조성은 35.9%B₂O₃-13.7%SiO₂-19.7%Al₂O₃-30.7%CaO (mole비)로 XRD분석 결과 완전 비정질임이 확인되었다. DTA 분석에 의하면 유리질의 용융온도는 대략 1060℃이며 유리전이점은 651℃ 부근인 것으로 나타났다. 제조된 유리질은 유동성과 젖음성이 좋고 850℃에서도 우수한 접합성을 보였다. 15분 접합시 접합체의 유리층 두께는 대부분 10-20μm이었으나 850℃에서 15분 접합한 경우는 두께가 60-100μm이었으며 유리내에 많은 pore가 발견되었다. 그림 3은 15분간 접합하였을 경우 접합온도에 따른 접합강도의 변화를 나타낸다. 접합강도는 950℃에서 최고값을 보인 후 1000℃를 초과함에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 그림 4는 950℃에서 15분, 30분, 60분 접합하였을 때 시간에 따른 접합강도의 변화를 나타낸다. 접합시간이 길어질 경우 15분에 비해 강도값이 감소함을 알 수 있다. 접합강도 측정시 시편의 파괴는

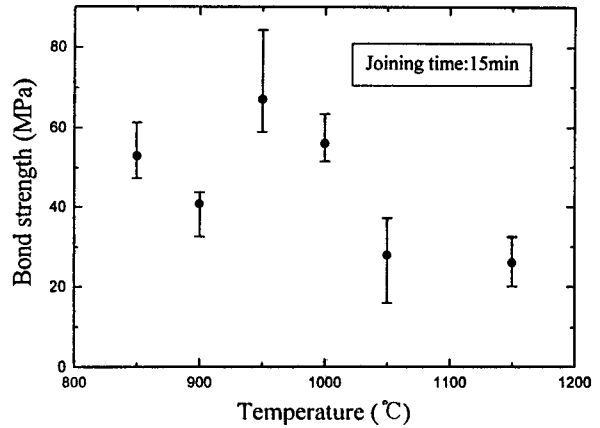


Fig. 3. Bond strength (shear) as a function of joining temperature.

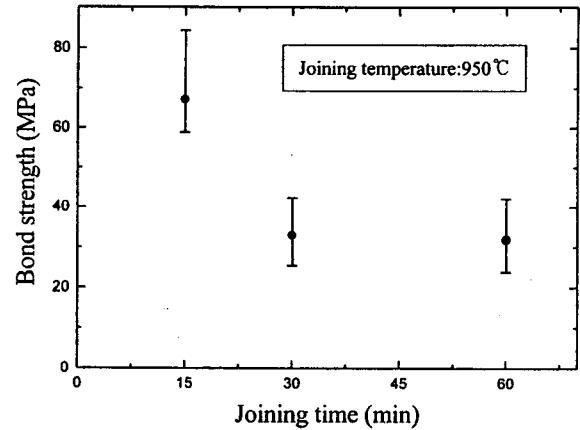


Fig. 4. Effect of joining time on bond strength (shear).

거의 유리질에서 시작되어 진행되었으며 나중에 β"-알루미나 복합재를 일부 뜯고 나가는 양상을 보였다. 극히 일부의 시편에서는 균열이 유리질을 통하여 끝까지 진행됨이 관찰되었다.

접합강도를 결정하는 요소로 접합계면의 강도와 유리질의 강도를 고려해 볼 수 있다. 그러나 접합체의 파괴가 항상 유리질을 통하여 일어난 것을 볼 때, 특히 850℃에서 접합한 시편의 파괴도 유리질에서 진행되었고 또한 접합강도도 평균 53MPa에 이르는 것을 볼 때, 접합계면의 결합력은 크고 또한 신속히 형성됨을 알 수 있다. 따라서 접합강도는 유리의 강도에 의해 주로 결정된다고 생각된다. 1000℃를 초과할 시 접합강도의 감소는 유리질 강도의 저하에 따른 결과이며 이는 접합온도가 높을수록 유리질의 조성이 보다 활발한 계면반응에 의해 크게 변하기 때문이다. 이러한 경향은 그림 4에서와 같이 일정한 온도에서 접합시간이 증가하였을때에도 같이 적용될 수 있다. 그러나 900℃ 이하에서 접합한 시편의 접합강도가 950℃에서보다 작은 것은 비록 유리질 조성의 변화는 작지만 불충분한 밀도화에 따라 유리질 내부에 많은 pore가 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 그림 5에 나타난 950℃에서 15분 접합한 시편의 접합계면부위의 미세화학분석 결과를 보면 접합반응시 가장 많이 이동하는 성분은 Na로 오히려 유리질내의 Na농

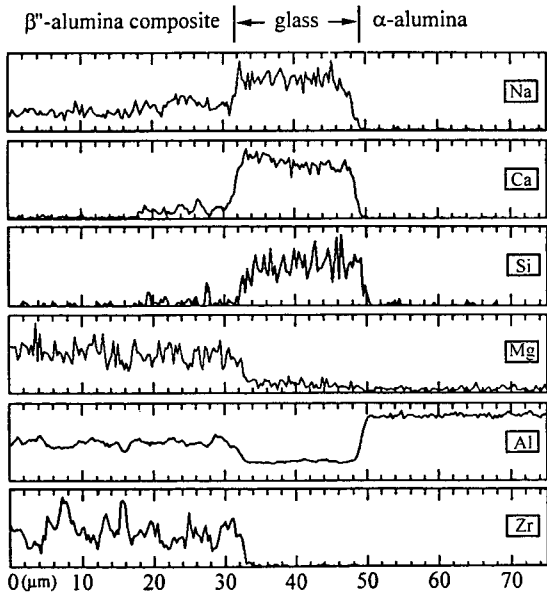


Fig. 5. EPMA line analyses of the various elements in β -alumina composite/glass/ α -alumina joint (915°C, 15min).

도가 β -알루미나에서보다 더 높아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 접합온도가 높을수록 더 뚜렷하게 나타났다. 850°C에서도 비록 Na이 유리질내에 완전히 균질하게 확산되지는 못하였으나 유리/ β -알루미나 복합재 계면에서는 Na농도가 950°C의 경우와 같이 높게 나타났다. 이 사실은 낮은 온도에서도 계면결합력은 신속히 형성된다는 사실을 뒷받침 해 준다. 또한 β -알루미나 결정구조를 안정화시키는 원소인 Mg도 유리질내로 어느 정도 확산하여 들어감을 알 수 있다. 반면에 유리질내에서는 Ca과 Si이 주로 β -알루미나 복합재로 확산되어 들어가는 것으로 나타났다. 이러한 상호확산은 aluminoborate계 유리를 사용하여 α -알루미나와 베타알루미나를 접합하였을 때 유리와 베타알루미나간의 접합계면에서도 관찰된 바 있다.⁴⁾ β -알루미나 복합재에서 Ca과 Si이 주로 확산되어 나간 거리는 접합반응층에 해당하며 이는 950°C에서 15분 접합한 시편에서 15 μ m정도에 이르며(그림 5), 1150°C에서 15분 접합하였을 경우 30 μ m이상 되는 것으로 관찰되었다. 이와 대조적으로 α -알루미나와 유리계면에서는 약간의 Si과 Ca이 α -알루미나로 확산하였음을 보여준다. 이와 같이 Ca과 Si이 α -알루미나보다 β -알루미나 복합재로 훨씬 더 깊숙이 확산하여 들어갈 수 있었던 것은 다음과 같이 설명되어질 수 있다. 첫째로 Ca는 β -알루미나 복합재내에서 Na과 이온 교환반응하여 치환되어 들어가기 때문이다. 일반적으로 Na이 2가 양이온과 이온교환되는 속도는 빠르며 치환된 Ca은 β -알루미나 입자내의 전도면을 통해 내부로 확산되어 들어간다.^{6~8)} 그러나 Na이온이 Si과 같은 4가 이온과의 교환반응은 거의 불가능한 것으로 알려져 있다. 따라서 Si은 주로 입계를 통하여 β -알루미나내로 확산되어 들어갈라 예상된다. 두번째 가능한 이유는 β -알루미나의 입계밀도가 α -알루미나 보다 훨씬 더 크기 때문이다. 본 실

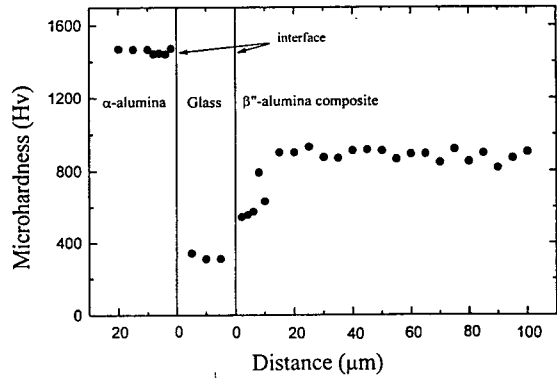


Fig. 6. Trend in the microhardness of the joint with distance from the glass interface.

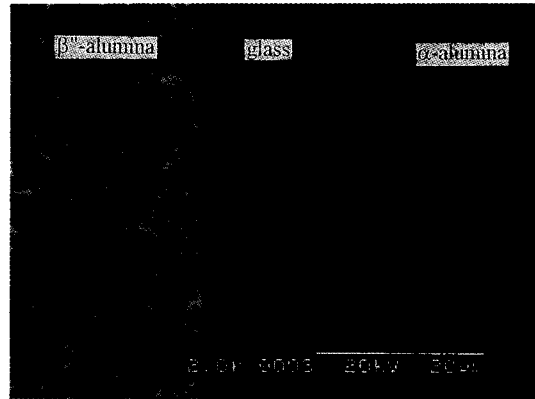


Fig. 7. SEM micrograph of the β -alumina composite/glass/ α -alumina joint.

험에서 β -알루미나의 입자크기는 $\sim 0.7\mu$ m로서 α -알루미나의 $\sim 10\mu$ m에 비해 상당히 작으므로 큰 β -알루미나의 입계밀도는 더 많은 량의 Ca과 Si을 더 깊이 내부로 이동시킬 수 있다.

이러한 접합 반응층의 두께는 접합면을 가로질러 측정된 Vickers 경도 결과로부터도 추정해 볼 수 있다. 그림 6은 950°C에서 15분 접합한 시편에서 접합계면으로부터 거리에 따른 경도값의 변화를 나타낸다. 이를 보면 경도값은 β -알루미나 복합재에서 유리질 쪽으로 가까이 오에 따라 급격히 감소함을 알 수 있다. 이 구간은 대략 15 μ m정도로 계면반응에 의해 Ca과 Si이 확산해 나간 거리와 비슷함을 알 수 있다. 그러나 α -알루미나/유리 계면부위에서는 거리에 따른 경도값의 급격한 감소는 관찰되지 않았다. 그러나 만약 계면 바로 인접부위를 더 미세구간별로 측정하는 것이 가능하였다면 계면에 아주 근접한 반응층을 관찰할 수 있었을 것이다. 예상과 같이 접합유리질의 경도는 모재들에 비해 훨씬 작은 값을 보이고 있다. 그림 7은 모재와 유리질층을 나타내는 조직사진이다. 이 사진을 보면 세라믹과 금속간의 접합에서 흔히 관찰되는 뚜렷한 계면반응상들이 본 계면에서는 보이지 않는다. 그러나 β -알루미나 복합재와 유리질을 반응시킨 후 유리질을 연마하여 감에 따라 x-선 회절분석한 결과 계면부위에 새로운 상들이 형성됨을 발견

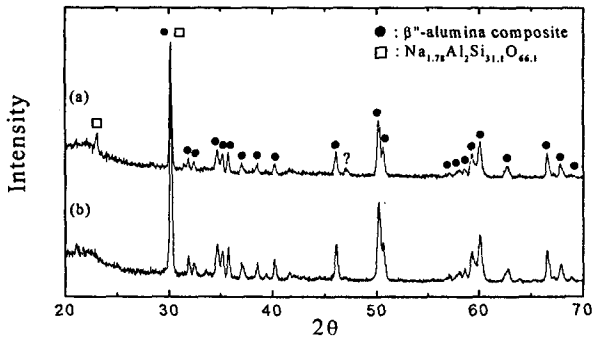


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the β''-alumina composite surface reacted with glass at 950°C for 15min ((a)near interface, (b)in β''-alumina composite ; ~50µm beneath (a)).



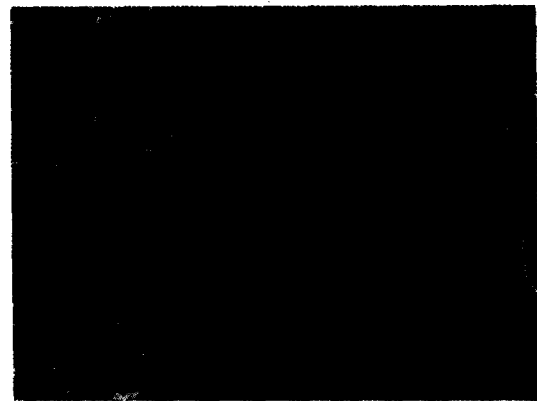
Fig. 9. SEM micrograph of the nearly β''-alumina composite/glass interfacial region found in the fracture surface.

하였다(그림 8). 이 상들의 peak가 대부분 기존의 β''-알루미나 복합재 peak들과 겹치는 관계로 정확한 분석은 어려우나 Na_{1.78}Al₂Si_{31.1}O_{66.1} 등과 같은 중간상들로 추정된다. 이는 borosilicate유리를 사용하여 α-와 베타알루미나를 접합하였을 경우에 베타알루미나 계면에서 dendrite 형태의 α-알루미나가 관찰된 것과는 구별된다.^{4,9)}

접합반응중 계면부위의 β''-알루미나는 그 결정구조를 안정화시키는 Mg의 이탈로 말미암아 α-알루미나로 변화하게 되며 이는 대부분 유리질에 용해되어 유리성분(Si, Ca, Al, B)들로 치환되어진다고 생각된다. 이러한 β''-알루미나 결정구조의 붕괴는 전도면내의 양이온들이 빠져나가거나 안정한 중간상등이 존재하는 경우에 잘 발생하며 이 과정에서 α-알루미나가 형성되는 것으로 알려져 있다.^{10,11)} 따라서 접합반응시에는 ZrO₂/Na β''-알루미나 복합재중 주로 계면에 인접한 β''-알루미나에서만 유리질에 선택적으로 용해가 일어나는 것으로 생각된다. 이는 접합계면 부근에서 관찰된 미세구조의 형태가 그 가능성을 시사하고 있다. 즉 그림 7을 보면 β''-알루미나 복합재/유리질의 계면은 α-알루미나/유리에 비해 경계선이 불분명함을 알 수 있다. 일부 ZrO₂입자들이 계면에서 떨어져나가 유리질내에 존재하는 것도 관찰되었다. 또한 그림 9의 파단면내에서 관찰된 β''-알루미나 복합재와 유리질간의 계면 인접부분은

거친 요철모양을 하고 있으며 돌출된 부분의 내부에는 ZrO₂들이 존재하고 있음도 관찰되었다. 접합반응중 α-알루미나의 유리질에 대한 용해는 α-알루미나와 유리질간의 계면에서도 주된 반응기구라 생각된다. 일부 파단면내부의 α-알루미나와 유리간의 계면부분에서도 β''-알루미나에서와 비슷한 요철형태가 관찰되었을 뿐 아니라 그림 7에 나타난 바와같이 유리질과 α-알루미나간의 계면은 일직선이 아니라 모가진 거친 형태를 보이고 있다. 이는 접합반응시 알루미나 표면과 유리질의 반응 속도가 입자에 따라 다르기 때문이라 생각된다.

충분한 밀도화가 일어난 유리질내에서 유리질 조성의 차이가 접합강도에 큰 영향을 미치는 것을 규명하기 위하여 동일한 종류의 모재끼리 950°C에서 15분 접합한 후 접합강도를 측정하였다. 그 결과 α-알루미나끼리 접합하였을 경우 평균접합강도는 170MPa인 반면, β''-알루미나 복합재끼리 접합하였을 경우 평균강도는 18MPa에 불과하였다. 파괴양상은 α-알루미나끼리 접합시 균열은 α-알루미나에서 발생하여 파괴가 진행되었고 β''-알루미나 복합재끼리는 유리질층에서 시작되어 β''-알루미나 복합재쪽으로 진행되어 들어갔다. 이 결과는 유리질의 화학적 조성이 접합강도에 가장 큰 영향을 주는 것을 단적으로 나타낸다. 즉



(a)



(b)

Fig. 10. Fracture surface of the joint bonded at different temperatures((a)950°C, (b)1150°C).

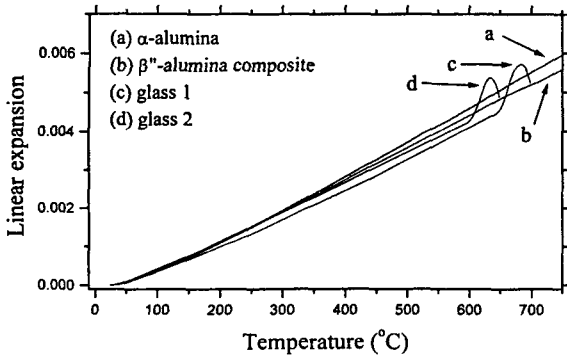


Fig. 11. Thermal expansion characteristics of the α -alumina, β -alumina composite, and glasses (glass 1: before joining, glass 2: after joining).

β -알루미나 복합재끼리의 경우 상당량의 Na과 Mg이 유리질로 들어오고 많은 량의 Ca와 Si이 빠져나갔으므로 유리질의 조성은 물질의 이동이 상대적으로 적은 α -알루미나끼리의 접합과 비교해 크게 달라졌을 것이다. 이러한 유리질의 화학적 조성은 유리질의 강도뿐 아니라 파괴양상에도 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그림 10에 나타난 접합온도에 따른 접합체의 파단면의 형태를 보면 1150°C의 경우 거의 완전한 취성파괴가 유리질내에서 순식간에 발생한 반면, 950°C의 경우 유리질이 균열의 진행에 효과적으로 저항하였음을 알 수 있다. 결국 1150°C에서 접합한 유리질과 950°C의 유리질은 Na, Mg, Ca, Si와 같은 물질 이동량의 차이에 의해 유리질의 조성이 서로 다르게 되며 이는 파괴양상에도 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 접합반응에 따른 유리질 강도의 변화는 미세경도를 측정하여 간접적으로 비교해 볼 수 있다. 그 결과 접합전 유리의 미세경도는 접합후 유리질에 비해 2배 이상 큰 것으로 나타났다.

한편 유리질 조성의 변화는 접합유리질층에 실제 걸리는 응력의 크기와 형태에도 큰 영향을 미친다. 접합계면에서 냉각중 발생하는 내부응력은 열팽창계수에 의해 주로 지배된다. 모재와 유리질간의 열팽창계수차이가 클 경우 접합계면을 따라 생성된 전단응력에 의해 계면부위의 유리질내에 균열이 발생할 수 있다. 그러나 본 실험에서 950°C에서 15분간 접합반응후 생성된 유리질의 열팽창계수는 오히려 모재와 더욱 유사한 값을 가지는 것으로 관찰되었다. 그림 11을 보면 접합전 유리질의 열팽창계수는 상온에서 600°C까지 $7.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서 같은 온도구간에서 α -알루미나 ($8.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)나 β -알루미나 복합재 ($7.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)에 비해 작으나 950°C에서 15분 접합반응후 유리질은 열팽창계수가 $7.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서 증가함을 알 수 있다. 따라서 setting point에서 상온까지의 구간에서는 유리내부에 약간의 압축응력, 그리고 계면부위의 세라믹모재들에 인장응력이 존재하리라 예상된다. 유리의 압축강도는 인장강도에 비해 10-20배 정도 크기 때문에 상온에서 350°C까지의 Na-S 전지의 작동구간에서는 이처럼 유리질내에 압축응력을 형성시키는 것이 더 효과적이다. 그러나 실제로는 계면반응에 의해 열팽창계수도 접합계면에서 모재 내부로 감에 따라 연

속적으로 변화하므로 계면에서 내부 응력의 급격한 변화는 그다지 크지 않으리라 생각된다. Na-S 전지용 유리재가 지녀야 할 또 다른 성질은 우수한 진공밀폐도이다. 그러나 950°C보다 낮은 온도에서 접합한 시편의 경우 접합체의 진공밀폐도가 상당히 감소함을 관찰하였다.¹²⁾ 진공밀폐도는 주로 pore가 서로 연결되거나 미세 pore들이 많이 존재할 때 크게 감소하는 것을 볼 때 이는 낮은 온도에 의한 느린 밀도화반응에 기인한 것으로 생각된다. 이런 관점에서 850°C와 900°C에서 15분간 접합은 접합체의 낮은 진공밀폐도에 의해 Na-S전지의 접합공정온도로는 부적합함을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 가장 효과적인 접합공정은 950°C에서 15분으로 평균 66MPa의 접합강도를 나타냈다.

2) 접합체의 접합강도는 유리질의 강도에 의해 주로 결정되며 이는 접합반응중 발생하는 유리조성의 변화에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.

3) 유리질과의 접합계면 반응은 α -알루미나와 β -알루미나 복합재가 서로 다른 양상을 보인다. β -알루미나 복합재의 경우는 주된 반응이 β -알루미나 입자를 통한 이온교환반응이며 이를 통해 주로 Ca과 Na이 이동한다. 그리고 α -알루미나에 비해 월등히 큰 β -알루미나의 입체 밀도도 물질의 이동에 상당한 기여를 한다. 그러나 α -알루미나의 경우는 주로 입계를 통한 Ca과 Si의 이동에 국한되고 있다. 950°C에서 15분 접합시 접합반응층의 두께는 β -알루미나와 α -알루미나의 경우 각각 계면으로부터 대략 15 μm 와 1 μm 로 나타났다.

4) 접합반응시 α -알루미나와 β -알루미나 입자는 유리질로의 용해가 발생한다. 이러한 용해로 말미암아 접합계면의 형태가 요철모양으로 변하는 것으로 생각된다.

5) 접합반응후 유리질의 열팽창계수는 모재에 더 가까워지며 그 결과 접합계면부위의 유리질내에는 오히려 더 작은 압축응력이 걸릴 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 첨단공학(신소재분야:94-33-0200) 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 기초연구에 도움을 준 삼미특수강의 김경재씨에게 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K.W. Browall, Industrial Research & Development, General Electric Co., 108 (Dec. 1981)
2. C.A. Elyard and H. Rawson, *Advances in Glass Tech.*, Part 2, pp. 270, Plenum Press, New York, (1962)
3. T.I. Barry, G.S. Schajer, and F.M. Stackpool, Deutscher Verlag fuer Schweisstechnik Conference, Baden-Baden, West Germany, (1980)
4. S.P. Mitoff, EPRI Report EM-683, Project 128-4,

- (1978)
5. S.M. Park, K.J. Kim, and S.M. Heo, Korean J. Mater. Res., 6권, 3호, 297 (1996)
6. G.C. Farrington and B. Dunn, Solid State Ionics 7, 267 (1982)
7. B. Dunn and R.M. Ostrom, Solid State Ionics, 5, 203 (1981)
8. J.B. Barrie, B. Dunn, and O.M. Stafsudd, Solid State Ionics, 18/19, 677 (1986)
9. D. Chatterji, EPRI Report EM-266, Project 128-3, (1976)
10. J.O. Bovin and M. O'Keeffe, Naturwissenschaften 66, 576 (1979)
11. D.L. Yang, B. Dunn, and P.E.D. Morgan, J. Mater. Sci. Lett. 10 (1991) 485
12. S.M. Park and K.J. Kim, (unpublished)