

태양열 집열기에 사용되는 구리 - 유리관 접합기구

김철영[†] · 남명식* · 곽희열*

인하대학교 세라믹공학과

*한국에너지기술연구소

(2001년 8월 30일 접수; 2001년 11월 1일 승인)

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

Cheol Young Kim[†], Myeong-Sik Nam* and Hee-Youl Kwak*

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

*Department of New & Renewable Energy Research, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-600, Korea

(Received August 30, 2001; Accepted November 1, 2001)

초 록

진공관형 태양열 집열기에서는 열관(heat pipe)과 봉규산염 유리관의 안정된 접합이 이를 장시간 사용하는데 매우 중요하다. 구리와 유리는 그 물리·화학적 성질에 큰 차이가 있어 접합하기가 어려우므로 구리관 표면에 유리화학적 결합이 용이한 산화막을 생성시켜 접합하도록 하였으며 구리의 산화상태, 접합계면 및 접합강도를 XRD, SEM, EDS 및 인성시험기로 측정하였다. 순수 구리는 600°C 이하로 열처리하였을 때 Cu₂O 산화막을 생성하였으나 그 이상의 온도에서는 CuO 산화막을 형성하였으며 후자의 산화막은 구리와 접착력이 매우 불량하였다. 그러나 붕사르 표면 처리를 하였을 경우에는 800°C에서도 Cu₂O 산화막 만이 발견되었다. Cu₂O 산화막을 생성시킨 구리관과 봉규산염 유리관을 Housekeeper법으로 접합하였을 경우 354.4 N의 접합강도를 얻을 수 있었으며 열충격 저항성도 매우 뛰어났다.

ABSTRACT

In an evacuated tube solar collector, the stable sealing of the heat pipe to the glass tube is important for the collector to use for a long period of time. The sealing of copper tube to the glass is quite difficult because of the large differences in the physical and chemical properties of the two materials. In this study, therefore, a proper copper oxide layer was induced to improve the chemical bonding of the two materials, and the oxidation state of copper and the interface between copper and glass were examined by XRD, SEM and EDS. Its bonding strength was also measured. Cu₂O was formed when the bare copper was heat-treated under 600°C, while CuO oxide layer was formed above that temperature. The bonding state of CuO to the copper was very poor. The borate treatment of the copper, however, extend the stable forming of Cu₂O layer to 800°C. Borosilicate glass tube was sealed to a copper tube by Housekeeper method only when the sealing part was covered with Cu₂O layer. The bonding strength at the interface was measured 354.4 N, its thermal shock resistance was acceptable.

Key words : Sealing, Borosilicate glass, Copper, Oxide layer, Housekeeper

1. 서 론

진공관형 태양열 집열기는 유리관 내부에 금속 집열관이 있고 집열관 내부의 더워진 유체가 구리 관내를 통하여 필요한 곳으로 이동하여 열교환이 일어난다. 이때 유리관 내부는 단열성을 높여 열손실을 막기 위하여 진공 상태를 유지하고 있어야 하고 이러한 안정된 진공 상태를 유지하려면 열관(heat pipe)과 유리관 사이가 잘 밀봉되어 있어야 한다.

금속을 유리에 접합하는 방법에는 크게 간접 접합과 직접

접합으로 나눌 수가 있다.^{1,2)} 간접 접합 방법은 서로 밀봉하려 하는 유리와 금속 사이에 제 2의 유리를 끼워 중간층을 만들어 주어서 붙이는 방법이다.³⁾ 이를 밀봉 유리 접합(solder glass seal) 또는 구배 접합(graded seal)이라고도 한다. 이때 사용하는 중간층 유리는 물리적, 화학적 특성이 접합하려는 유리와 금속과 잘 합치되어야 한다. 특히, 열 팽창 계수가 두 재료의 중간되는 밀봉 유리를 찾아야 하는데 접합하려는 유리와 금속의 열팽창 계수 차이가 클 경우 적당한 밀봉 유리를 찾기가 힘들다.⁴⁾ 이때는 열팽창 계수가 서로 조금씩 다른 밀봉유리를 얻어 몇 층으로 중간층을 만듦으로써 열팽창 차이를 극복하기도 한다.

[†]Corresponding author : cheolkim@inha.ac.kr

직접 접합 방법으로는 주로 Housekeeper 밀봉방법을 사용한다.⁵⁾ 이 방법은 연성이 특히 우수한 금속과 접합할 때 사용한다. 구리-유리의 접합이 여기에 속한다. 구리와 유리를 고온에서 접합한 후 냉각시키면 일반적으로 구리의 열팽창계수가 유리보다 훨씬 크므로 구리의 수축이 훨씬 크다. 이에 따라 두 재료에 많은 응력을 발생시킬 수 있다. 그러나 이때 구리가 연성이 좋아 변형이 일어남으로서 이러한 응력을 상당부분 흡수할 수 있다. 그리고 약간의 응력이 남아 있다고 하여도 취성 재료인 유리 층에 압축 응력으로 존재하게 된다.⁶⁾ Housekeeper 방법에서는 구리의 안쪽으로 유리가 짜여 있도록 하는 것이 바람직하다.

유리와 금속은 각각 산화물과 금속으로서 매우 성질이 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. 이렇게 금속표면에 산화물이 생성되면 이 산화물이 금속과 화학 결합을 형성하고 접합하려는 유리는 이 산화물층과 화학 결합을 하여 금속과 유리 사이에 단단한 접합이 이루어진다. TV 브라운관에서 Fe-Ni-Cr 금속으로 되어 있는 양극 단추(anode button)를 브라운관의 뒷 유리(funnel)에 붙일 때에도 이 금속 표면에 Cr_2O_3 산화물 층을 미리 만들고 이를 유리와 함께 열처리하여 이 산화물 층이 브라운관과 접합하게 된다.⁷⁾

구리와 유리를 접합시킬 때에도 구리표면에 미리 산화물을 형성시키고 유리와 접합을 시키게 된다. 유리 표면에는 CuO 와 Cu_2O 의 두 종류 산화물이 안정되게 생성되는데 CuO 가 생겼을 때 보다 Cu_2O 가 입혀져 있을 때 접합이 양호하게 이루어지는 것으로 알려져 있다. 이렇게 우리가 원하는 적당한 산화물을 금속 표면에 형성시키기 위하여는 열처리과정에서 온도, 산소의 양 등 산화물 형성에 영향을 미치는 인자가 많고 특히 화염을 이용하여 열처리 할 때는 분위기 조절이 더욱 힘들다.

그러나 이에 대한 체계적 연구 결과는 거의 보고되고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 구리의 전처리 과정이 유리-구리의 접합에 미치는 영향에 대하여 설명하려고 한다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 준비

본 연구에서는 두 가지 구리시편을 준비하였다. 하나는 관 형태로 열처리에 따른 산화물층 변화를 연구하기 위하여 준비하였고 또 하나는 관 형태로 실제로 유리관과 화염을 이용하여 접합하는 실험을 하기 위하여 준비하였다. 이때 사용한 유리와 동관의 특성을 Table 1에 나타내었으며 구리관을 유리관과 접합하였을 때는 Fig. 1의 모양을 갖게 된다.

이때 구리는 99.99%의 고순도 구리를 사용하였으며 관 형태의 경우 구리관을 적당한 크기로 잘라서 평평하게 편 다

Table 1. Specification of Glass and Copper Tube for the Present Study (mm)

Item Specification	Borosilicate glass tube	Copper tube
Length	50	40
Outer diameter	15	wedge part : 14.3 other part : 12.7
Thickness	1.2	wedge : 0.01-0.07 other part : 0.95

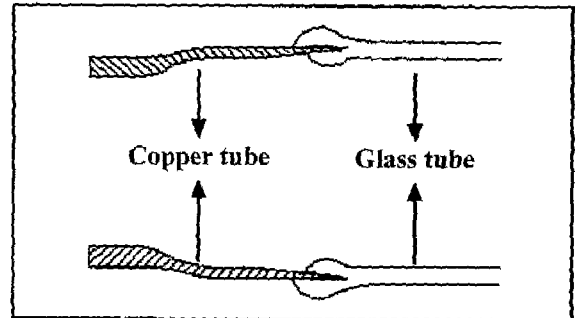


Fig. 1. Schematic diagram of seal of copper tube to glass tube.

음 CCl_4 용액에 담그고 15분간 초음파 세척기로 세척한다. 1차 세척이 끝나면 끓은 물을 이용하여 CCl_4 용액을 씻은 후 15% 질산용액에 15분, 50% 질산 용액에 20초간 각각 처리한 후 증류수를 이용하여 20분간 초음파 세척기에서 세척한다. 이렇게 세척된 구리관은 표면의 수분은 질소가스를 이용하여 제거한다.⁸⁾ 이러한 세척과정을 거치지 않으면 세척이 되지 않은 부분에서 원하지 않는 산화막이 생길 가능성이 있다. 그리고 구리관은 길이를 40 mm 정도로 잘라서 한쪽 끝을 드로잉(drawing : 구리 관 끝의 직경을 약간 확대시키면서 두께를 얇게 만드는 기계적 가공법)하여 칼날모양으로 만들었다. 구리의 두께가 0.95 mm 정도이었는데 드로잉 후 칼날 끝의 두께는 약 0.01 mm 정도 되도록 하였다. 바로 이 부분이 유리와 접하게 되는 부분이다. 이렇게 드로잉 하는 과정에서 구리관의 외경이 12.7 mm에서 14.3 mm 정도로 확장된다. 드로잉이 끝난 구리관은 구리관에서와 같은 방법으로 세척한 후 건조, 보관한다. 이 구리관의 끝은 매우 얇아서 약한 힘을 주어도 찌그러질 수 있으므로 주의하여야 한다. 유리관은 시중에서 외경이 15 mm, 유리관의 두께가 1.2 mm 정도 되는 파이렉스 계 유리관을 구입하여 50 mm의 길이로 잘라서 초음파 세척기로 세척한 후 건조시켰다.

2.2. 구리 시편의 불산염 처리

순수 구리는 열을 가하면 매우 쉽게 산화하는 성질을 갖고 있다. 구리가 산화하면 주로 Cu_2O 와 CuO 의 산화물이 얻어지는데 산소가 다량 유입되어 CuO 로 되었을 때는 구

리와 CuO의 결합이 불량하여 효과적인 밀봉효과를 내지 못한다.⁹⁾ 따라서 구리 표면에 적당한 산화물 층을 얻는 것이 중요하다. 본 연구에서는 밀봉 전 구리관에 미리 붕산염을 코팅하여 구리 표면의 산화 정도를 조절하였다. 이때 붕산염 용액은 다음 방법으로 제조하였다.

즉, 100 g의 붕사($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Duksan Pharmaceutical Co. 99.8%)를 90 ml의 물에 녹이고 여기에 결합제 10 g의 polyvinyl alcohol, 가소제로 10 ml의 dibutyl phthalate 그리고 분산제로 2 ml의 sodium polyacrylate를 섞어서 40시간 정도 불 밑에 혼합하여 붕산염 용액을 만들었다. 이렇게 얻은 슬러리에 유리와 봉착하려는 구리의 끝을 담근 후 꺼내어 상온에서 건조시켰다. 금속관의 경우 다양한 온도에서 열처리하였으며, 유리관과 접합을 위한 구리관은 유도 가열로(인성, 1 S 500 F 5 W, 5 KW) 중앙에 놓고 열처리하였다. 이렇게 얻은 붕산염 층이 구리의 과산화를 방지하고 유리와의 밀봉을 도와준다.

2.3. 구리관과 유리관의 밀봉조작

유리관과 구리관의 밀봉은 유리 및 동관의 좌우 움직임과 회전 속도 등이 프로그램에 의하여 작동되도록 자체 제작한 기계로 이루어졌다.

먼저 유리관의 끝에 화염을 서서히 가하면서 유리를 연화시킨다. 그리고 구리관을 서서히 유리관에 접근시켜 구리관도 약간 가열 되도록 한다. 그리고 구리관의 칼날 부분 끝을 연화된 유리 속으로 밀어 넣는다. 이때 연화된 유리가 동그란 형태로 밀려나게 되므로 일정시간 후 구리관을 약간 잡아 당겨 유리를 평평하게 한다. 밀봉이 끝난 시편은 화염의 양을 조절하면서 서냉시킨다. 이때 유리관과 구리관을 같은 속도로 계속 회전시켜 주어야 한다.

2.4. 측정

구리와 유리에 대한 열팽창을 측정하였다. 이때 사용한 기기는 석영관 압봉식 열팽창 측정기(수명 사이언스)를 이용하였으며 이때의 승온 속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다. 구리 시편은 같은 재질의 구리 덩어리로부터 $5 \times 5 \times 50 \text{ mm}$ 크기로 잘라내어 준비하였다. 유리 시편은 일단 파이렉스 유리관을 분쇄하여 백금 도가니에 재 용융하였다. 이때 용융 온도는 1600°C 에서 5시간 용융시켜 기포가 없는 유리를 얻었으며 이를 흑연틀에 부어 $5 \times 5 \times 50 \text{ mm}$ 크기의 유리봉을 얻었다. 이렇게 얻은 유리 시편을 550°C 에서 서냉하였다.

구리와 유리의 계면은 X선 회절기(Philips, PW 3711)와 주사전자현미경(Philips, XL-300S, 20 KV)으로 분석하였으며 계면에서의 조성변화는 SEM에 있는 EDS를 이용하였다.

유리와 구리의 계면의 인장강도는 만능시험기(Iustron 4206)로 측정하였으며 이때 헤드 속도는 $0.1 \text{ mm}/\text{sec}$ 이었다. 한편 공기 층격을 이용한 열충격 시험은 열충격기(Tabai Espec TSA-70L)를 사용하여 -40°C 와 155°C 사이에서 20회 왕복

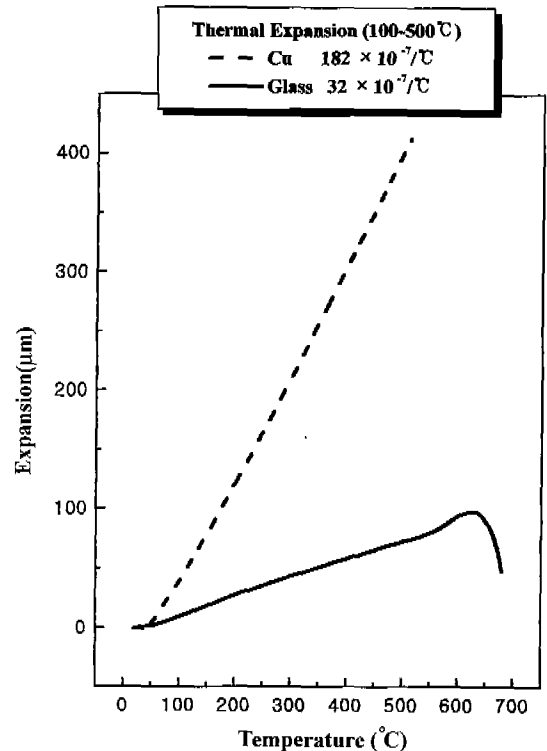


Fig. 2. Thermal expansion curves of glass and copper for the present study (heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

실험하였다. 즉, 시편을 각각의 온도에서 30분간 유지하여 균일한 온도를 유지하게 한 후 다른 온도의 조건으로 옮겼다. 20회의 왕복 열충격 실험을 한 후 결과는 육안으로 파손여부를 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구리 및 유리의 열팽창 특성

두 재료를 직접 접합시킬 때는 두 재료간의 열팽창 특성 차이가 크지 않아야 한다. 그러나 Housekeeper법을 이용하여 접합시킬 때는 두 재료간의 열팽창 계수 차이가 그리 큰 문제가 되지 않는다. Fig. 2에 본 연구에서 사용한 유리와 구리의 열팽창 특성을 나타내었다.

$25 \sim 500^\circ\text{C}$ 사이에서의 열팽창 계수는 구리가 $182 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 붕규산염 유리가 $32 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 로 나타나 구리가 유리의 열팽창 계수보다 약 6배 큰 것으로 나타났다. 그리고 유리의 열팽창 연화점은 625°C 로 나타났다. 따라서 유리를 625°C 보다 훨씬 높은 온도로 가열하여야 유리를 충분히 연화시킬 수가 있다.

구리-유리의 접합 과정에서 유리를 먼저 연화하고 구리관을 찢어 넣게 되는데 이 조작을 마친 후 냉각할 때 구리의 열팽창계수가 유리보다 훨씬 크기 때문에 구리의 수축이 유리보다 훨씬 커서 두 재료가 다시 분리될 가능성이 있다.

그러나 구리의 연성이 매우 좋아 외부에서 가해주는 스트레인을 구리가 상당량 완화시킬 수 있다. 특히 본 연구에서는 두 재료간의 열 수축 차이를 극복하기 위하여 구리 관을 드로잉하여 관 두께를 처음의 0.97 mm로 부터 0.01 mm까지 얇게 만들었다. 한편 구리와 유리의 열 전도도는 각각 0.94 와 0.003 cal/cm/sec/°C⁵⁾로써 구리의 열전도도가 유리에 비해 훨씬 높기 때문에 두 재료의 냉각 속도도 많은 차이가 있다. 따라서 구리의 연성을 높이기 위한 드로잉 공정을 거쳤다고 하여도 구리-유리의 효과적 접합을 위해서는 서냉 과정을 거쳐야 한다.

본 실험에서는 밀봉을 끝낸 후 버너의 불꽃을 조절하여 점점 약한 불꽃을 분사하며 약 2분에 걸쳐 접합관을 계속 회전시키면서 20-30초 동안 서냉하였다. 구리관이 너무 빨리 냉각되었을 때에는 접합이 잘 되었다가도 시간이 지나면서 다시 분리되는 것을 발견하였다.

3.2. 구리의 열처리 및 산화

세척을 끝낸 구리관을 공기 중에서 열처리하였다. 이때 온도는 400°C에서 900°C까지 변화시켰으며 각 온도에서 4분간 열처리한 후 그 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 열처리 시간은 예비 실험을 통하여 선홍색의 Cu₂O 생성을 쉽게 구분할 수 있는 시간으로 부터 얻었다. 400°C 이하에서는 구리의 산화가 거의 보이지 않다가 500°C부터 산

화가 시작되어 Cu₂O(cuprite)¹⁰⁾ 산화물이 생성되기 시작한다. 이 산화물은 열처리 온도가 증가하면서 그 피크가 커짐을 볼 수 있다. 800°C에서 열처리할 경우 2θ=38° 근처에서 피크가 나타나기 시작하는데 이것이 CuO(tenorite)이다.¹¹⁾ 온도를 900°C까지 증가시키면 Cu₂O 결정과 함께 CuO 결정이 함께 다량 생겼다. 그리고 이 산화물 층은 구리와외 부착력이 매우 약하여 열처리 과정을 거친 후 거의 모든 부분이 떨어져 나갔다. 이렇게 부착력이 약한 산화막은 유리-구리관 접합 시 결함으로 작용하게 되며 작은 면적의 CuO 산화막 부분에서 유리와의 접합이 좋지 못하여 유리관의 진공이 깨질 수 있다.

열처리한 시편의 표면을 육안으로 관찰하면 500°C까지는 선홍색을 띄고 있으나 600°C에서 열처리한 시편부터 검은색이 보이기 시작하고 그 이후 검은색의 농도가 진해졌다. Cu₂O 결정은 선홍색을 띄고 있으며 CuO 결정은 검은색을 나타낸다. 구리가 산화할 때는 이와 같이 구리 표면에 Cu₂O가 먼저 형성되고 시간이 지나거나 온도가 상승하면서 그 위에 CuO가 형성하게 된다. 시편의 색으로 관찰할 때는 600°C 시편부터 CuO가 형성되는 것으로 생각할 수 있으나 XRD 결과는 800°C 이상에서 CuO가 형성되는 것으로 보인다. 이는 Cu₂O 위에 형성된 CuO의 두께가 너무 얇아 XRD에는 나타나지 않았기 때문이라 생각된다.

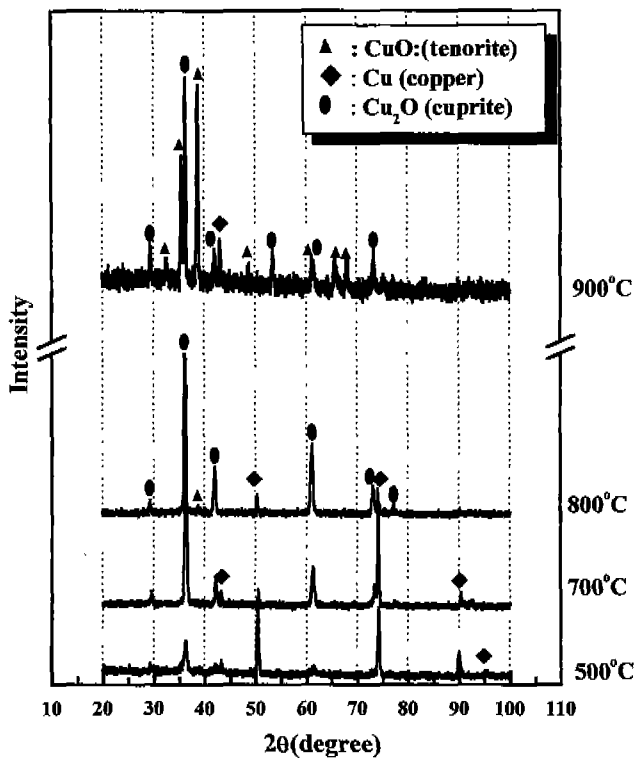


Fig. 3. XRD patterns of the surface of copper. Copper was heated at various temperature in air.

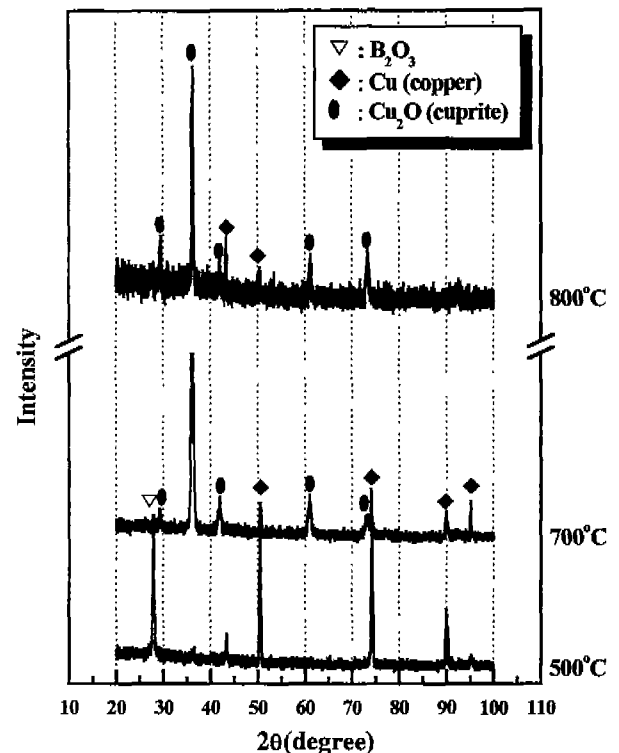


Fig. 4. XRD patterns of the surface of copper. Copper was soaked in borax solution and heated at various temperature in air.

높은 온도에서 이러한 CuO 산화막의 생성을 막기 위하여 사용되는 것이 붕산염 용액 처리이다. 세척과정을 거친 구리판을 붕사가 포함된 용액에 담근 후 일정시간 상온에서 건조하게 되면 표면은 붕사가 다량 함유된 결정들로 코팅하게 되며 이 붕사 층이 구리를 열처리 할 때 산소의 공급을 차단하여 구리의 산화를 최대한 저지시켜 CuO의 형성을 억제한다. 붕산염 처리를 한 시편들을 위에서 언급한 방법대로 400°C-900°C 사이에서 4분간 열처리 한 후 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 500°C로 열처리하였을 때 붕사 층은 그대로 남아있으면서 그 밑으로 Cu₂O가 형성됨을 알 수 있다. 열처리 온도를 700°C로 올렸을 때에는 붕사 층이 거의 날라 가고 Cu₂O만 보였으며 이 때의 시편의 색이 선홍색을 띄고 있는 것으로 보아 700°C까지도 CuO가 형성되지 않고 있음을 보여주고 있다. 시편을 800°C에서 4분간 열처리하였을 때에는 붕사 층은 완전히 사라졌고 Cu₂O 결정상이 XRD에는 나타나고 있지만 시편의 색에 약간 검은색을 띄기 시작하는 것으로 보아 CuO가 형성되기 시작한다고 생각된다. 그러나 900°C로 열처리하였을 때에는 붕산염 처리를 하지 않은 시편과 마찬가지로 표면이 완전히 검게 변하였으며 산화물 층이 완전히 떨어져나가 XRD 측정을 할 수 없었다.

이렇게 붕사 층은 꽤 높은 온도까지 구리 표면에 존재하여 CuO 산화막 형성을 효과적으로 막아 준다고 생각된다. 한편 이 붕사 층은 유리화 쉽게 반응하여 유리의 연화점을 낮추어 줄 수 있기 때문에 구리판을 연화한 유리관으로 잘려 넣을 때 용이하게 도와주는 것으로 생각된다.

3.3. 산화막 형성기구

구리는 낮은 온도에서도 주변의 산소 원자와 쉽게 결합하여 얇은 산화 피막을 형성한다. 이러한 산화 피막은 열처리 온도, 열처리 시간 그리고 산소 분압에 따라 산화막의 종류와 두께가 결정된다. 이번 실험 조건에서는 산소 분압과 열처리 시간이 동일하기 때문에 열처리 온도와 산소의 확산 속도에 의하여 산화막의 종류가 결정된다.¹²⁾

Fig. 5에는 구리가 열처리 시 산화되는 과정을 모식도로 나타내었다. (a)에는 구리가 공기 중에서 산화되는 과정을 (b)에는 구리표면에 붕산염 코팅을 했을 때 산화되는 과정을 앞에서의 실험 결과를 토대로 나타내었다.

먼저 구리에 붕산염 코팅 처리가 되어 있지 않을 때는 열처리 초기에 산소와 구리가 직접 접촉하고 있어 산소가 구리를 통하여 직접 확산하게 된다. 이 시기의 구리를 통한 산소의 확산 계수 D_0 는 $4.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ ¹³⁾로서 산소가 매우 빠른 속도로 구리 속으로 침투하여 얇은 산화막을 형성하게 된다. 일반적으로 낮은 온도에서는 Cu₂O가 CuO 보다 안정한 상이기 때문에 반응 초기의 구리는 얇은 Cu₂O 산화막을 형성하게 된다.¹⁴⁾ 일정시간이 지나 Cu₂O층이 어느 정도 두께로 형성되게 되면 산소는 생성된 산화막 층을 지나서 구리와 접촉하여 산화층을 형성해야 한다.¹⁵⁾ 하지만 산소가 Cu₂O층을 통하여 확산될 때의 확산 계수 D_0 는 $6.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$ ¹³⁾로 초기 반응 때의 확산 계수보다 매우 작아져 확산이 힘들어 지게 되어 Cu₂O의 층 두께는 초기 반응 때처럼 많이 증가하지 않는다. 하지만 Cu₂O 산화막 표면은 내부에 비하여 매우 높은 산소 분압 상태이기 때문에 산화

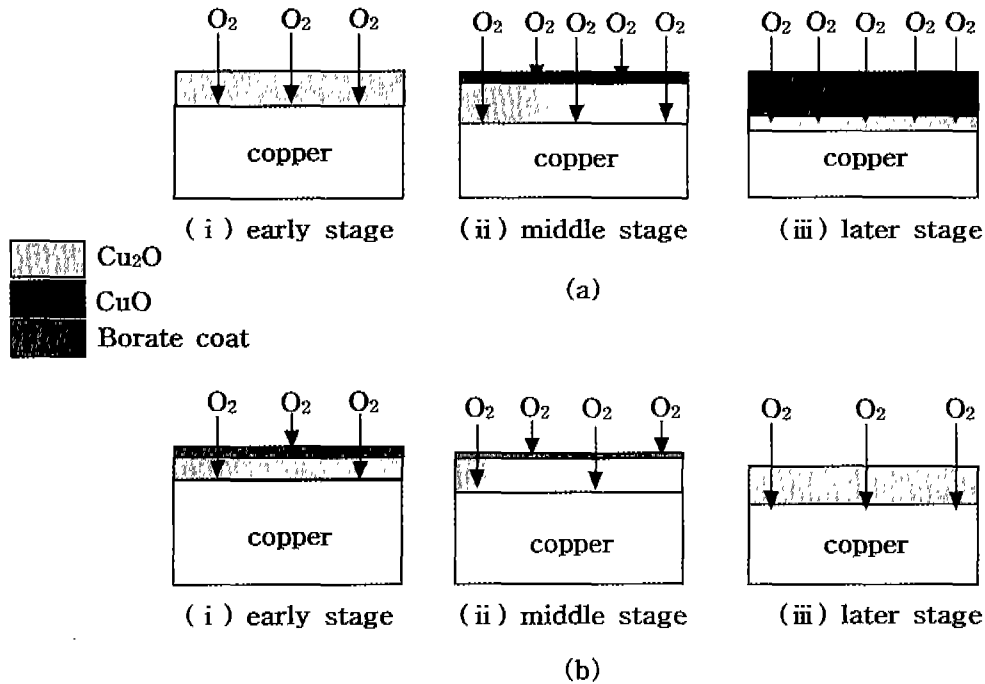


Fig. 5. Schematic diagram of oxidation of copper in (a) without borate treatment and (b) with borate treatment.

반응이 활발해져 Cu_2O 산화막은 CuO 산화막으로 재 산화하게 된다. 이러한 CuO 의 두께는 반응 시간이 증가함에 따라서 점점 증가하여 반응 말기에는 대부분의 산화막층이 CuO 로 변하게 된다. 이러한 산화 반응 속도는 온도가 높아질수록 빨라져서 고온으로 갈수록 그림에서 나타낸 반응 말기상태에 빨리 도달하게 된다. 따라서 열처리 온도가 높아질수록 산화막은 CuO 로 변하게 되며 그 두께도 두껍게 된다.

그러나 열처리하기 전에 구리를 봉산염 처리하게 되면 반응 초기 봉사는 쉽게 녹아서 구리 표면에 얇은 봉사층을 형성하게 된다. 이렇게 되면 산소는 구리 표면의 봉사층을 지나서 구리와 접촉하게 됨으로 구리의 산화 반응 속도를 지연시킬 수 있게 된다. 봉사를 통과하는 산소의 확산계수는 정확히는 알 수 없으나 봉사의 주성분인 B_2O_3 을 통과하는 산소의 확산계수가 $2.49 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}^{13}$ 인 것으로 알려져 있으므로 이 층을 통한 산소의 확산은 Cu_2O 와 비슷할 것으로 짐작되어 이 봉사층이 산화 방지 효과를 나타낼 것으로 생각된다. 따라서 반응 초기 Cu_2O 가 생성되는 것은 봉산염 처리를 하지 않은 시편과 비슷하나 봉사층이 산화 방지막의 역할을 하게 되어 반응 중기에도 Cu_2O 산화막 표면은 산소와의 접촉이 힘들어져 CuO 로의 재산화가 방지되며 이러한 산화 방지 효과는 봉사 성분이 모두 기화하여 없어질 때까지 계속된다. 이 경우에서도 고온으로 갈수록 반응 속도는 빨라지게 된다. 따라서 고온에서 장시간 열처리하게 되면 봉사는 빠른 시간 내에 기화하게 되며 Cu_2O 산화막은 재 산화하여 CuO 산화막으로 전이하게 된다.

구리-유리 접합에서는 구리와 강하게 결합하고 있는 안정한 산화막인 Cu_2O 산화막 상태를 유지시켜주는 것이 유리하므로 인위적으로 구리의 과산화를 방지하는 것이 필요하다.

3.4. 구리관 과 유리관의 접합 및 접합특성

위의 실험에서 봉산염 처리를 하였을 때 구리 표면의 산화물층 조절이 쉬웠기 때문에 유리관과 접합할 모든 구리관을 봉산염 처리하기로 하였다. 드로잉 처리된 구리관을 봉

사가 녹아있는 용액에 30초 정도 담갔다가 꺼내어 공기 중에서 건조하였다. 그리고 이번에는 산소와의 접촉시간을 되도록 짧게 하기 위하여 봉산염 용액처리를 마친 구리관에 고주파 유도 가열로를 이용하여 구리와의 접촉성이 매우 우수하다고 알려진 선홍색의 Cu_2O 산화물 층을 만들었다. 또한 산소의 유입을 되도록 차단하기 위하여 구리관에 유리 덮개를 한 후 가열하였다. 이때 온도는 고온계를 이용하여 측정하였다.

여러 온도에서 열처리 한 후 봉사 층의 구조를 Fig. 6에 나타내었다. 568°C 에 19초 열처리하였을 때는 봉사층이 녹으면서 약간 소결되어 있는 형태를 취한다. 그러나 700°C 이상에서 열처리하였을 때는 봉사는 거의 녹고 치밀한 Cu_2O 층이 형성되었음을 알 수 있다. 이들 시편에 대한 XRD 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 568°C 에서 19초 열처리하였을 때는 봉사 결정과 밑에 있는 구리만이 보이는 것으로 보아 이 열처리 조건에서는 아직 Cu_2O 가 생성되지 않았음을 알 수 있다. 한편 865°C 에서 28초간 열처리하였을 때는 봉사층은 거의 없어지고 Cu_2O 층만이 보였으며 이 결정층이 매우 얇아 그 밑의 금속층도 보인다. 그러나 CuO 층은 XRD 결과에서 보이지 않았으며 색으로 관찰하였을 때에도 이 조건에서는 검은색(CuO)이 전혀 보이지 않았다. 이로서 865°C 에서 28초간 열처리하였을 때에는 Cu_2O 만 생긴 것으로 확인 할 수 있었다.

진공관형 열 교환 창치는 옥외에서 수 십년 동안 사용되어야 하기 때문에 유리-금속 부위의 접합 신뢰성이 매우 중요하다.

먼저 접합 부위의 강도를 측정하기 위하여 인장 응력 시험을 수행하였다. 위에서와 같이 동관을 유리관에 찢어 넣은 후, 유리관의 접합 반대 부위를 화염으로 봉투하게 만들었다. 이 시편을 만능 시험기에 수직으로 매단 후 인장 응력을 가하였다. 그리고 그 실험 결과를 Fig. 8에 나타내었으며 이때 인장 강도는 354.5 N으로 나타났다. 이 실험 중 시편에서는 가소성과 탄성을 전부 보이고 있다. 인장력을 가했을 때 연성이 좋은 얇은 구리 부분이 0.38 mm정도 늘어났

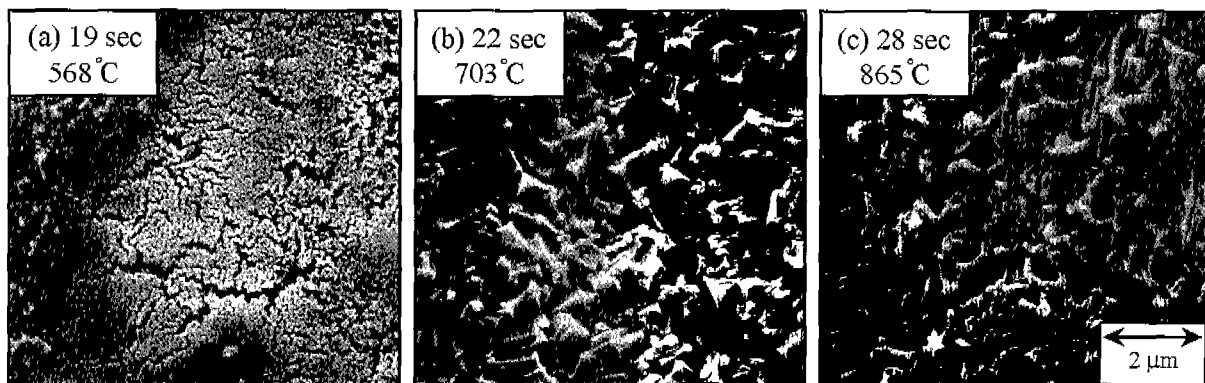


Fig. 6. SEM micrographs of borated copper tube after firing in an induction furnace.

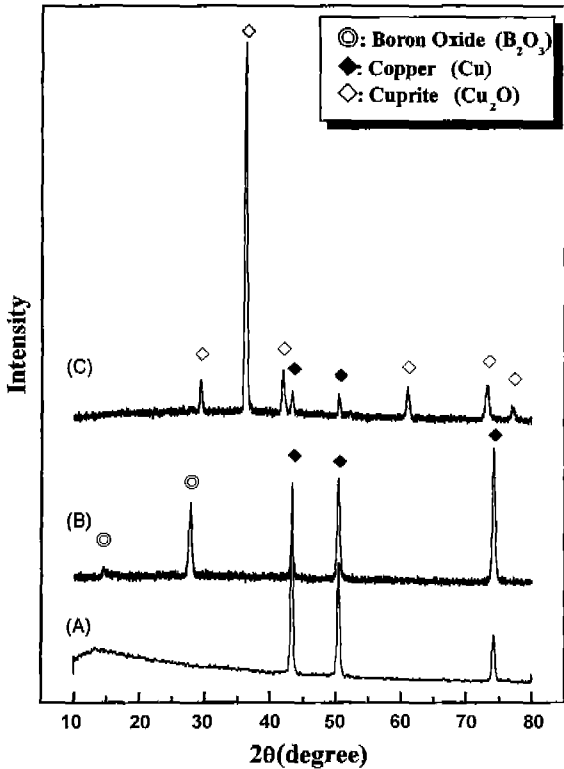


Fig. 7. XRD patterns on borate treated copper tube after firing in an induction furnace. (A) pure copper tube, (B) heat-treated at 568°C for 19 sec and (C) heat-treated at 865°C for 28 sec.

으며 인장 하중이 250 N 이하에서 탄성을 나타내고 있었다. 그리고 접합된 관의 열적 안정성을 실험하기 위하여 인장 시험 때와 같은 방법으로 얻은 시편에 대하여 열 충격 시험을 수행하였다. 본 연구에 사용한 열 충격 시험은 공기를 불어넣는 방법으로 수행하였다. 공기의 온도를 -40°C와 155°C로 유지하도록 하고 각 온도에서 30분 정도 유지하였다. 20회 이상 서로 다른 온도의 바람을 불어넣어 준 후 균열 여부를 눈과 광학 현미경으로 관찰해 본 결과 균열을 전혀 발견할 수 없었다. 향후 본 실험 방법으로 시편을 제작하여 가스의 누출 실험을 수행할 필요가 있다고 생각한다.

4. 결 론

진공관형 태양에너지 집광기에 들어가는 유리-구리의 접합에 대한 연구를 수행하고 다음과 같은 결론을 얻었다. 1. 구리는 600°C 정도에서 열 처리 하였을 때 구리-유리 접합에 결정적 결함으로 작용하는 CuO가 형성되었으나 불산염 처리를 한 경우, 800°C까지 CuO 형성을 지연시킬 수 있었다. 2. 구리의 열팽창 계수가 유리보다 약 6배 클에도 불구하고 구리의 끝을 얇게 드로잉한 결과 구리와 불규산염 유리

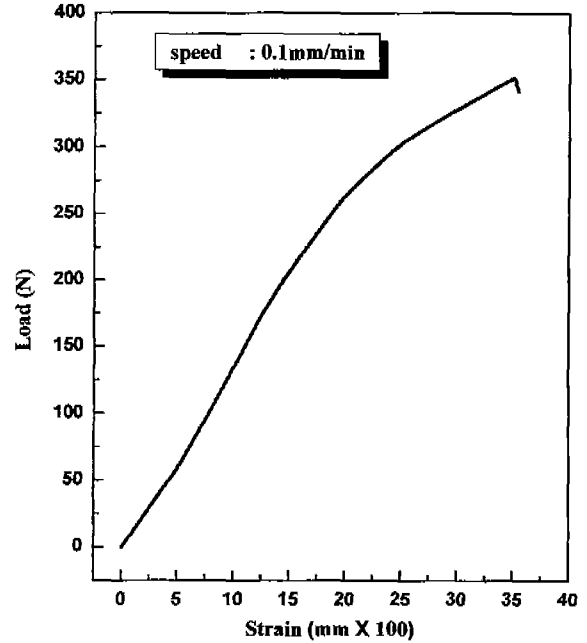


Fig. 8. Tensile strength of glass to metal seal tube.

의 접합이 Housekeeper법으로 훌륭히 이루어졌다.

3. 구리 관의 전처리과정에서 표면에 Cu₂O를 생성시켰을 때 구리와 유리의 접합 강도가 354.4 N이었고 -40°C~155°C 사이의 열 충격에서 잘 견디었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단 대체에너지 사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. A. Pask, Modern Aspects of Vitreous State, vol.3, pp.1-28, Ed. by J. D. Mackenzie, Butterworth, London, 1964.
2. Mahulikar, "Graded Sealing Systems for Semiconductor Package," *US. Pat.* 4704626 (1985).
3. H. Rawson, Properties and Applications of Glass, Glass Science and Technology, pp. 77-106, 283-286, Elsevier, 1991.
4. T. Takamori, Treatise on Materials Science and Technology. Vol. 17, pp. 180-189, Academic Press, 1979.
5. A. Roth, Vacuum Sealing Techniques, pp.169-188, pp. 752-753, American Vacuum Society Classics, USA, 1993.
6. H. Rawson, Glasses and Their Applications, pp. 69-74, Bell & Bain Limited, 1991.
7. H. Harada, "Sealing of Iron-chromium Alloy and Glass," *US. Pat.* 62297246 (1987).
8. H. J. McCarthy, "Glass to Metal Seals," *US. Pat.* 2422628 (1947).
9. H. J. McCarthy, "Method of Effecting a Glass to Metal Seal," *US. Pat.* 2717475 (1955).

10. Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Card No. 5-667, Copyright JCPDS-ICDD (1990).
11. Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Card No. 5-661, Copyright JCPDS-ICDD (1990).
12. P. Shewmon, Diffusion in Solid, pp. 168-173, A Publication of the Mineral, Metal and Material Society, Pennsylvania, 1989.
13. G. V. Samsonov, The Oxide Handbook, pp. 128-135, IFI/PLENUM Data Company, New York, 1982.
14. R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, pp. 114, John Wiley and Son, New York, 1972.
15. C. R. Barrett and W. D. Nix, The Principles of Engineering Materials, pp. 180-182, Prentice Hall, New Jersey, 1973.