

## 고온용 유리 봉합재의 filler 첨가효과

손용배 · 김상우 · 김민호

한국과학기술연구원, 세라믹공정연구센터

### Study on Filler Effects of High Temperature Glass Sealant

Yong-Bai Son, Sang-Woo Kim, Min-Ho Kim

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(1999년 2월 5일 접수, 1999년 3월 24일 게재승인)

**초 록 :** 지르코니아에 접합과 반응성이 정합되며 고온에서 물리화학적으로 안정성을 갖는 접합재를 제조하기 위하여 silicate계 유리의 조성에 따른 적심특성, 결정화 및 반응성등 제반 특성을 고찰하였다. 지르코니아와의 열팽창계수가 정합될 수 있는 유리계에 대한 조성 실험하였다. Alkaline earth silicate 유리는 적심성이 우수하였으며 적심각이 낮으며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가함으로써 유리의 점도를 조절 및 결정화를 억제할 수가 있었다. 900℃ 이하에서 적심공정에 일어났으며 800℃에서 10시간동안 유지한 후에 결정화와 계면 반응을 조사한 결과 기공이 많이 발생하였으며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 15mol% 첨가한 경우 흐름성이 증가하였으며 기판과의 반응성이 높아졌다. 기공을 없애기 위해서는 공정변수를 조절하여 유리의 소결을 촉진할 필요가 있으며 유리점도와 반응성에 관한 최적화가 요구된다. 본 연구에서는 유리-세라믹필러 복합체의 고온적심성에 대하여 조사하였다. Filler로서 ZrO<sub>2</sub> 분말을 여러 조건으로 열처리하여 분말종류와 첨가량에 따라 기공, ZrO<sub>2</sub> filler의 형상 및 계면반응 등을 고찰하였다.

**Abstract :** The effects of glass composition on the wettability and reactivity with ZrO<sub>2</sub> substrate was evaluated and fabrication variables and glass compositions was investigated. Various glass compositions was investigated. Alkaline earth silicate glass show good wettability and lower viscosity and crystallization of glass could be prevented by B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The sealant glass begin to wet on ZrO<sub>2</sub> substrate below 900℃ and porosity occurred in various glass compositions, the crystallization and porosity in the glass could be prevented by the addition of flux into glass composition. But flowability and reactivity of glass with ZrO<sub>2</sub> substrate was enhanced. Processing variables should be optimized to reduce the porosity by enhancing the sintering of glass powder. Many silicate glasses were investigated for the applications of high temperature sealants. Wetting and bonding of glass was good enough to seal together between ZrO<sub>2</sub> and other ceramic components of SOFC. But porosity and reaction layer were occurred in the sealant glass. It will be possible to produce glass sealant without porosity and reaction layer at the interface by optimization of processing variable and modify the glass compositions. In present study, wettability of glass-filler composite was investigated. The porosity, shape of filler and interfacial reactions of sealant glass with fillers were examined.

#### 1. 서 론

산화물 고체전해질, hot gas filter등 고온에서 안정하고 유연성을 갖는 고온접합재 소재를 요구하게 된다. 특히 접합재가 800-1000℃에서 상용시 계면반응이 없고 유연성을 갖는 조건을 보유하는 것이 중요하다. 지르코니아와 같이 열팽창계수가 큰 소재와 접합할 경우 열팽창계수가 큰 유리는 주로 많은 알칼리이온을 함유하게되어 주로 결정화유리를 사용하게 된다. 그러나 결정화 유리는 강도가

높으나 유연성이 낮고 열처리가 길고 복잡하고 결정화를 정확히 조절해야 하는 단점이 있다. 이러한 것을 해결하기 위하여 유리에 filler를 첨가하여 강도를 높이고 유연성을 확보할 수 있다. 유리접합재는 고온강도가 낮고 결정화유리는 시간이 갈수록 결정의 성장과 정확한 결정화 조절이 어렵다. 따라서 유리/세라믹 복합재료는 유리의 정밀한 조절이 필요없고 적절한 filler를 선정함에 따라 많은 특성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

결정화 유리는 강도를 높여주고 생성된 결정상

에 따라서 열팽창계수를 조절할 수 있는 장점이 있으나 공정시간이 오래 걸리고 부분 결정화를 이루는데 정밀한 공정의 조절이 필요하여 새로운 소재의 출현이 요구되고 있다. 유리/세라믹 복합재료는 반도체 패키징 재료에서 많이 연구되어 있었으나 본 재료와 다른 점은 분말 함량이 많고 저점도 유리에 의한 액상소결을 일으키나, 흐름성 문제 때문에 고점도 유리를 사용하게 되어 filler가 20% 이상이 첨가되면 기공을 남길 수 있다.

본 실험에서 사용한 Alkaline earth silicate 유리는  $B_2O_3$ 와 filler를 첨가하여 접합온도를 낮출 수 있으며 결정화 유리대신 강도와 유연성을 확보할 수 있도록 함으로써 접합유리의 저온화와 공정시간의 단축을 얻고자 하였다. 다공질의 음극재료에 유리의 침투를 방지하고 저온화를 위하여  $B_2O_3$ 를 첨가하였으며 그에 따른 고온강도의 저하에 의한 저점도화를 방지하고 nonwetting 특성을 얻기 위하여 filler의 첨가실험을 하여 고온강도를 향상시키고 nonwetting 범위를 넓히고자 하였다.

본 연구에서는 alkaline earth silicate glass 소재를 결정화 유리가 갖는 고온강도와 함께 고온유연성을 동시에 확보할 수 있는 유리-세라믹필러 복합체의 고온적심성에 대하여 조사하였다. Ceramic filler로서  $ZrO_2$  분말을 여러 조건으로 열처리하여 분말종류와 첨가량에 따라서 기공, 계면반응,  $ZrO_2$  filler의 형상 및 계면반응 등을 조사하였으며 고온 현미경을 이용한 온도에 따라 적심현상과 잔류기공, 미세구조 및 기관과의 반응성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 다음과 같이 진행하였다. 유리의 조성은 alkaline earth silicate 유리에  $B_2O_3$ 을 5-25% 첨가하여 적심성과 계면반응성 및 저온 접합성을 조사하였다.  $B_2O_3$ 의 역할은 유리의 점도를 낮춰서 저온에서 SOFC의 성분과 접합이 이루어질 수 있도록 하였다. SOFC를 원하는 전류밀도를 얻기 위하여는 많은 단위셀을 X-Y-Z 방향으로 stack할 수 있어야하므로 결과적으로 sealant에 고온강도를 요구하게 된다. 실험방법은 다음과 같이 진행하였

다. 지르코니아와 정합이 가장 양호한 유리조성에  $B_2O_3$ 을 첨가하여 사용온도를 낮추었으며 이에 따른 적심현상을 온도를 상승시키면서 고온 현미경으로 관찰하여 온도에 따른 적심각의 변화를 조사하였다. Filler로서 기관과의 열팽창계수를 정합할 수 있도록 지르코니아를 사용하였으며 filler의 열처리 조건에 따라서 분말의 크기와 비표면적을 변화시켜 첨가함으로써 계면반응성, 적심성 및 기공생성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 기공과 filler의 크기는 소결된 시편에 대하여 SEM을 촬영한 후 image analyser를 사용하여 분포를 조사하였다. 계면반응성은 EPMA를 이용하여 계면의 각 성분들의 확산정도를 조사하였다.

Alkaline earth silicate 유리는 안정한 실리카계 유리를 기본으로 알칼리토 금속 산화물을 첨가함으로써 열팽창과 유리의 점도특성을 조절할 수 있으며 고온반응성도 정밀하게 조절할 수가 있다. 또한 용제를 첨가하여 사용함으로써 유리의 고온점도와 유리분말의 소결온도를 조절할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 알칼리토 금속산화물을 35mol% 첨가한 alkaline earth silicate 유리를 가지고 밀봉 공정과 800℃에서 10시간 유지한 후 적심현상에 따른 계면 반응성과 적심성 등을 조사하였다. Table 1과 같은 조성으로 소수 3째 자리까지 정확히 평량한 다음 250cc 볼밀에서 IPA (Isopropanol)를 용매로 첨가하여 12시간 동안 혼련한 다음 Pt 도가니에 넣어 1600℃ 3시간 동안 용융하여 물에 급랭함으로써 유리 프리트를 제조하였다. 적심실험은 용융된 유리를 분쇄하여 분말로 제조한 후 유리의 고온 적심특성을 알아보기 위하여 고온 현미경을 이용하여 한변이 3mm의 정육면체의 성형체로 온도를 분당 10℃로 상승시키면서 장착된 CCD 카메라로 촬영하여 온도에 따라 적심각의 변화와 SEM과 EPMA를 사용하여 내부기공의 분포 및 계면 반응층에 대한 관찰을 하였다. 용착개시 온도는 적심각의 변화를 시작하는 온도를 측정하였으며, 이는 자기 형상이 유지되지 못하는 유리의 전이점 온도라고 판단하였다. 지르코니아 filler는 다음과 같이 제조하였다. TZ-8Y를 영국 Unitec Ceramics사 제품(평균 2.5 $\mu$ m)과 일본의 Tosho사의 TZ-8Y(평균 0.3 $\mu$ m)를 가압 성형하여 열처리한 것과 분말상태를 그대로 1200-1400℃사이로 열처리한 분말을 사용

하였다. 열처리한 분말의 특성을 입자크기, 분포 및 밀도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유리조성에 따른 wetting 특성

Table 1에 본 실험에 사용한 유리의 조성을 나타내었다. 예비실험 결과 이들 유리 중 S7-S11은 저온에서 접합특성이 양호하였다. 사용된 성형된 유리분말을 지르코니아 기판 상에 올려놓고 시간 당 300℃로 승온하여 900-1000℃ 에서 20분 동안 유지하여 접합유리를 지르코니아 기판상에 wetting 시켰다.

Table 1. Compositions of Glass Sealants(mol%)

| Specimens | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO | CaO | SrO |
|-----------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|
| S1        | 50               | 15                            | -                              |     | 10  | 25  |
| S2        | 50               | 10                            | 5                              |     | 5   | 30  |
| S3        | 50               | 10                            | 5                              |     | -   | 35  |
| S4        | 50               | 10                            | 5                              | 10  | 25  |     |
| S5        | 50               | 10                            | 5                              | 15  | 20  |     |
| S6        | 50               | 10                            | 5                              | 20  | 15  |     |
| S7        | 55               | 5                             | 5                              |     | 10  | 25  |
| S8        | 50               | 10                            | 5                              |     | 10  | 25  |
| S9        | 45               | 15                            | 5                              |     | 10  | 25  |
| S10       | 40               | 20                            | 5                              |     | 10  | 25  |
| S11       | 35               | 25                            | 5                              |     | 10  | 25  |

본 조성은 실리카계의 유리를 중심으로 양극재료로 사용되고 있는 LSM의 성분인 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 소량을 첨가하였다. 총 35mol%의 알칼리토 금속산화물을 첨가하였다. 알칼리토 금속은 망목구조 내에서 알칼리 이온보다 망목구조 내에서 결합력이 크므로 열팽창율의 증가효과는 그리 크지 않으나, 고온에서 안정성이 높으므로 다량 첨가하였다. MgO는 nonwetting을 위하여 표면장력을 가장 증가시켜줄 수 있으나 조성에 따라서 열팽창을 감소시킬 수 있는 문제점을 갖고 있다.<sup>5)</sup> 유리의 소결성을 향상시키기 위하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 5-25% 첨가하였다. 이러한 특성들은 주로 고온점도에 영향을 주며 SiO<sub>2</sub>보

다 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 온도에 따라서 점도 저하효과가 크다. 점도의 저하효과는 알칼리 이온이 가장 크나 고온반응성이 높아 조성에서 배제하였다. 지르코니아 filler를 첨가한 결과 첨가량이 증가할수록 접촉각은 증가하였다. 이러한 경우 일정한 온도에서 유지한 다음 온도를 저하한 후 접촉각을 측정하였으나 접촉각은 온도의 함수이므로 더 정확한 실시간의 접촉각을 얻기위하여 고온 현미경을 이용하여 실제의 고온에서의 접촉각을 실시간으로 측정하였다.

#### 3.2. Filler 용 지르코니아 분말의 준비

Filler는 크기와 분포 및 비표면적에 따라서 유리-filler 복합체의 소결거동과 특성에 많은 영향을 미치게 된다. 일반적으로 filler의 비표면적이 클수록

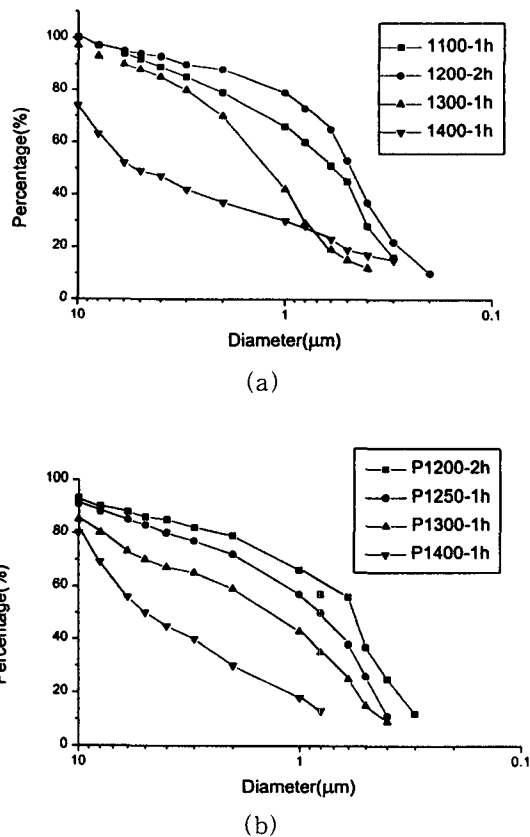


Fig. 1. Particle size distribution of TZ-8Y zirconia powder as a filler material heat treated from (a) Unpressed powder (b) Pressed powder (300kg/cm<sup>2</sup>)

복합체의 비적심성을 높여주게 되나 유리의 소결을 방해하게 됨으로써 접합 후 유리내부에 많은 기공을 남기게 된다. 반면에 filler의 비표면적이 작으면 적심성을 방해하지 못하게 되며 비적심성을 향상시킬 수 없게 되며 소결성도 높아지게 된다. 이러한 관점에서 여러 크기와 여러 가지 열처리 이력을 갖는 지르코니아 분말을 제조하여 filler로서 사용하였다. Tosho 사의 TZ-8Y 분말을 filler로서 적합한 분말크기로 갖도록하기 위하여 열처리 실험을 행하였다. 1200°C / 2h-1400°C / 1h 사이에서 열처리한 결과 Fig. 1(a)와 같은 입도분포를 얻을 수 있었다. 온도가 높아질수록 분말의 크기가 커지며 50% 값을 볼 때 1300°C / 1h 유지할 때 약 1.5 $\mu$ m로 측정되었으며, 1350°C, 1400°C에서 열처리할 경우 각각 2, 4 $\mu$ m의 크기로 성장하였다. Fig. 1(b)은 성형하지 않고 비가압상태의 분말을 열처리한 후 입도분포를 나타내었다. 가압 성형한 경우에 비하여 분말의 입도와 분포가 다르다는 것을 알 수 있었다. 즉 press한 시료를 열처리한 경우 1100°C-1350°C에서는 다소 입도가 커지는 경향을 보이는데 이는 분말의 충전도에 따라 접촉면이 많아져 입도가 성장되

는 속도가 빨라진 결과로 판단된다.

### 3.3. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 wetting 특성과 기판의 영향

SOFC는 사용하는 방법에 따라서 여러 가지로 설계할 수 있다. 유리와 접촉되는 부분을 지르코니아 전해질, 다공성 음극, 인터코넥터 및 스페이서 (LiAlO<sub>4</sub>) 등 많은 상황을 고려할 수 있다. 다공성 음극지지형의 경우는 음극이 가스(연료 및 산화제)가 통하는 다공질 형태를 갖고 있으므로 유리접합재의 기공으로의 침투가 되는 것을 방지해야 한다. 또한 유리점도, 기판의 적심각 및 반응성이 함께 고려되어야 한다. 이를 위하여 S7, S8, S9 유리에 각각 filler를 15, 20, 25vol%를 첨가한 접합재를 다른 조건의 기판에 열처리한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 사용된 기판은 전해질(TZ-8Y), 다공성 음극재료 및 전해질 코팅된 음극재료 기판 등을 사용하였다.

Sealing은 5°C / min으로 승온하였으며 900°C에서 20분동안 유지한 후 3°C / min로 온도를 내려 800°C에서 10시간동안 유지하였다. Fig. 2의 사진

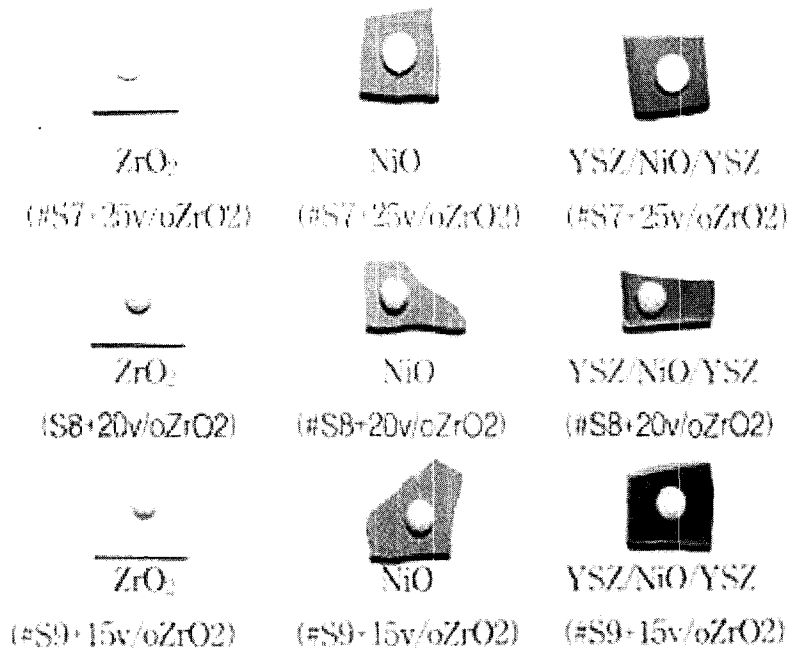


Fig. 2. Wetting behavior of glass sealants on the various substrates such as ZrO<sub>2</sub> electrolyte, anode and ZrO<sub>2</sub> coated anode.

중 중간에 위치한 3가지는 다공성 음극재료에 직접 sealing한 결과로서 25vol% filler를 넣은 것은 무너지지 않았으며 20, 15vol% 첨가한 것은 wetting 현상을 나타내었다. Fig. 2 중 왼쪽 시편들은 지르코니아 전해질 기판을 사용한 경우로서 20vol%첨가한 경우 유리가 변색된 것으로 보아 결정화가 일어난 것으로 추정되며, filler를 15% 첨가한 S9이 가장 양호한 wetting 현상을 보여주었다. 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 15% 첨가되어 위 세가지 유리 중 유리의 점도가 낮고 유리화 범위가 가장 확대된데 기인한다고 판단된다. 오른쪽 시편은 다공질 음극에서 유리접합재의 침투가 일어나므로, 이를 방지하기 위하여 음극에 5-7 $\mu$ m의 지르코니아를 코팅하여 음극에 유리의 침투를 방지하고자 하였다. 적심 양상은 지르코니아상의 경우와 유사하며 더 이상의 침투는 일어나지 않았다. 접합유리의 침투를 방지하기 위하여 음극재료 위에 지르코니아를 코팅한 기판으로서 filler의 함량이 5, 20vol%의 경우 양호한 양상을 나타내었다. 전반적으로 15, 20vol%는 매우 양호한 접합과 nonwetting 양상을 보이고 있다.

지르코니아와 유리의 계면반응을 조사하기 위하여 EPMA 분석을 행하였다. Fig. 3는 filler를 15% 첨가한 #S9 시편을 여러 기판에 코팅한 후 900 $^{\circ}$ C에서 20분 동안 유지한 후 3 $^{\circ}$ C/min로 온도를 내려 800 $^{\circ}$ C에서 10시간동안 유지한 시편의 계면을 유리의 Si성분과 음극의 Ni성분에 대하여 분석한 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)는 다공성 음극기판상에 유리 접합재를 sealing한 결과 다공성 음극기판 안으로 유리의 침투가 16 $\mu$ m정도 이루어졌으며, 이는 유리점도가 낮고 유리의 적심각이 낮을 때 잘 일어날 수 있으므로 nonwetting유리로서 적합하지는 못하였다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 다공성 음극위에 지르코니아를 코팅한 후 유리를 sealing 한 후 EPMA 분석결과 유리의 침투현상을 막을 수가 있었다. 지르코니아 전해질 상에 유리를 접합한 후 800 $^{\circ}$ C에서 10시간동안 열처리한 경우에도 계면반응이 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비적심성이나 음극재료에 침투하는 조성이나 지르코니아와의 반응이 없으므로 음극 지지형에서는 지르코니아를 얇게 코팅하게 되면 본 유리접합재와 관계없이 nonwetting 접합이 이루어지게 된

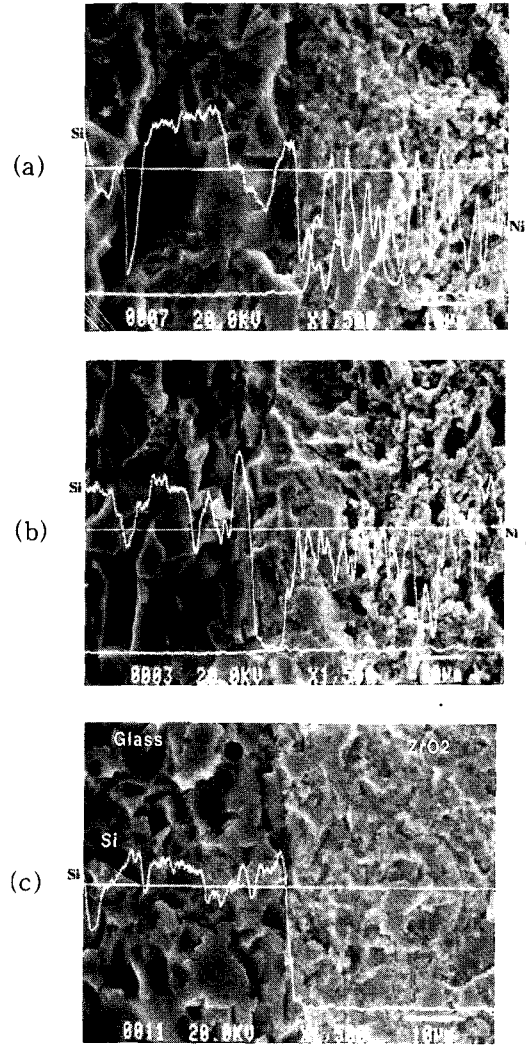


Fig. 3. Interface reactions between S9 glass and various substrates (800 $^{\circ}$ C/10hr) (a) Porous anode (b) ZrO<sub>2</sub> coated anode (c) ZrO<sub>2</sub> electrolyte

다는 것을 알 수 있으며 반응도 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5-15 vol% 첨가한 S7-S11의 조성을 가지고 고온현미경으로 분당 10 $^{\circ}$ C로 승온하면서 관찰하여 적심각의 변화를 측정하였다. (Fig. 4) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 5% 첨가한 경우는 적심현상이 950 $^{\circ}$ C부터 발생되나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10% 첨가한 경우는 870 $^{\circ}$ C로 낮아졌다. 또한 970 $^{\circ}$ C에서 적심현상이 시작되어 nonwetting 범위가 약 100 $^{\circ}$ C로 매우 넓다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 15% 첨가된 유리는 용착온도가 830 $^{\circ}$ C로 낮아졌으

며 nonwetting 범위가 70℃로 좁아졌다. Nonwetting 온도범위가 늘어나면 다음과 같은 장점이 있게 된다. 즉 900-1000℃사이에서 봉착과 함께 음극재료의 NiO를 Ni로 환원처리를 행하게 되는데 비교적 높은 온도 범위에서도 nonwetting을 유지할 수 있다. 또한 온도가 전지 작동온도인 800℃로 낮아져도 적심각의 변화가 없어 이러한 공정변화에 적응하기에 유리한 장점이 있다.

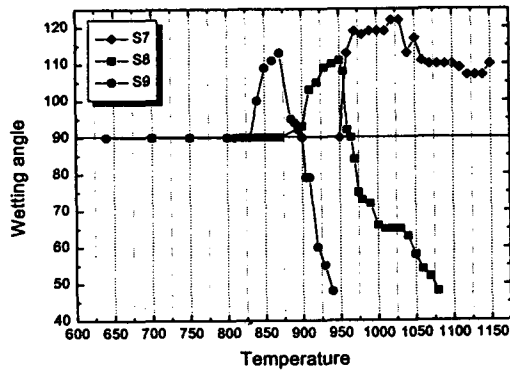


Fig. 4. Variation of wetting angle of glass sealant with different amount of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5-15wt%).

3.4. Filler첨가에 따른 wetting 특성의 변화

계면반응이 적은 S9의 조성에 filler로서 TZ-8Y를 열처리 조건에 따라 2.5μm과 5μm의 분말을 각각 10, 15vol% 첨가한 후 고온현미경으로 관찰하여 적심각의 온도에 따른 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 유리접합재의 용착시작 온도의 변화를 보면 S9

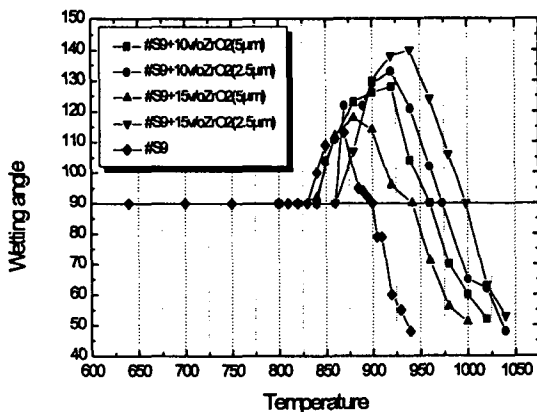


Fig. 5. Variation of wetting angle of glass sealant with different amount of filler and filler size.

은 830℃에서 용착이 시작되지만 5μm의 filler 분말을 첨가한 경우는 용착시작 온도와 거의 변화가 없었다. 다만 nonwetting 온도범위가 940-970℃로 높아져서 40-70℃ 확장된 것을 알 수 있다. 이는 유리의 점도가 낮아질 때 filler에 의하여 형상을 유지하게되어 비교적 높은 온도까지 nonwetting 현상이 유지되는데 기인한다고 판단된다.

반면에 filler의 크기가 2.5μm인 경우 용착온도가 약 30℃ 높아졌으며 적심온도도 975℃, 1000℃로 높아졌다. 이는 filler의 크기가 작게됨에 따라 비표면적이 커지게 되어 더 낮은 점도에서 용착이 일어나기 때문에 높은 온도에서 용착과 적심이 일어나게 되는 것을 나타내고 있다. 따라서 filler의 첨가는 유리의 고온강도를 향상시킴으로써 고온에서 접합재로서 유연성과 함께 접합강도를 유지시킬 수 있으며 nonwetting 온도범위를 넓혀서 sealing 공정의 범위를 넓힐수 있는 장점을 갖게 된다.

Fig. 6는 S8, S9 유리에 2.5, 5μm의 크기의 filler를 10vol% 첨가하였을 때 870℃에서 20min 봉착한 후의 계면을 나타내었다. Fig. 6(a)는 S8에 30%의 filler를 첨가한 결과 filler의 성장은 뚜렷이 이루어지지 않았으며 많은 기공이 남아있었다. 반면에 Fig. 6(c)는 5μm 크기의 filler를 첨가하였을 때 filler의 크기가 20-50μm로 매우 크게 성장하였으며 동시에 기공도 매우 작게 조절되었다. 이는 filler의 크기가 자라면서 비표면적이 낮아짐에 따라 유리의 점도를 상승시키는 효과가 낮아지는 것에 기인한다고 판단된다. 왜냐하면 분말의 비표면적에 따라서 유리의 소결성은 낮아지고 복합체의 점도는 상승하기 때문이다. 반면에 2.5μm 크기의 filler를 첨가한 경우 Fig. 6(b)는 계면부근에서 유리의 큰 크랙이 발생하였으며 기공은 거의 없었으나 filler의 성장은 거의 일어나지 않은 상태인 것을 알 수 있었다. 이는 filler의 성장이 일어나지 않을 경우 filler의 비표면적이 커지게 되어 유리의 소결에 영향을 주게 되며 열팽창계수의 부정합이 커지게 되어 계면의 인장응력으로 인한 유리의 크랙이 발생되었다고 판단된다. 이와같이 filler의 크기와 열처리 이력에 따라서 filler의 성장과 열팽창계수 및 크랙의 존재여부까지 영향을 줄 수 있으며 이러한 현상에 대하여는 추가의 연구가 필요하다고 판단된다.

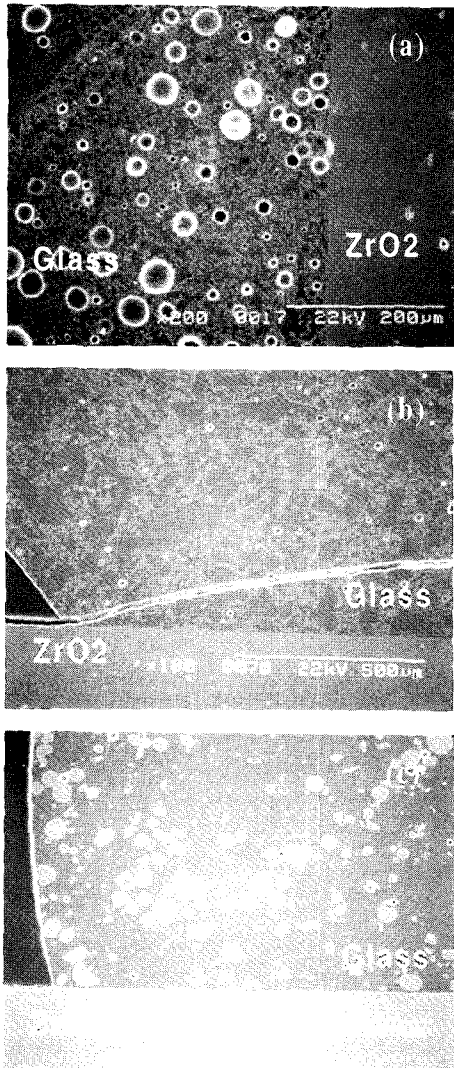


Fig. 6. SEM micrographs of various glass sealants with zirconia filler. (a) S8, 30vol% TZ-CO(2.5µm) (b) S9, 15vol% TZ-CO (c) S9, 15vol% TZ-PO(5µm)

Fig. 7는 S8 접합재에 2.5, 5µm의 filler를 첨가하여 온도에 따른 적심현상을 조사하였다. Filler를 첨가하지 않은 S8은 870℃에서 융착이 시작되어 970℃까지 nonwetting 범위를 갖고 있었으나 2.5µm의 filler를 10vol% 첨가한 경우는 825-1050℃로 nonwetting 온도범위가 크게 확대된 것을 알 수 있다. 5µm짜리 filler를 첨가한 경우는 910-1075℃로 확대되었다. 이를 종합해 보면 융착 온도는 filler의 첨가에 따라서 다소 높아졌으며, wetting 시작온도는 80-105℃정도 크게 상승된 것

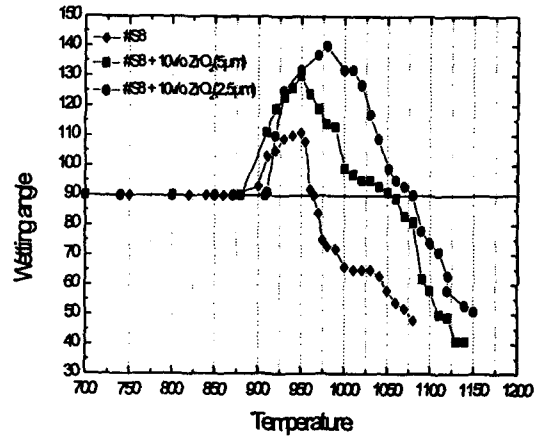


Fig. 7. Wetting behavior of S8 glass with various ZrO<sub>2</sub> Fillers.

을 알 수 있다. 따라서 SOFC의 환원온도인 950℃ 정도에서 안정되게 nonwetting 상태를 유지하기 위하여 filler의 첨가는 적합한 온도범위를 확보하게 해준다.

#### 4. 결 론

(1) Flux를 첨가하여 고온접합유리의 저온화를 성취하였으며 20% 이상 첨가한 경우 접합시작온도가 800℃로 저하되었다. Nonwetting 온도범위가 290-325℃로 매우 넓어진 것을 알 수 있다. 따라서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 wetting이 일어나는 온도가 낮아지며, nonwetting 온도범위가 크게 늘어난 것으로 나타났다.

(2) 고온강도를 높이고 wetting 각을 높여주기 위하여 filler를 첨가하였다. S9 유리에 열처리에 의하여 성장시킨 2.5, 5µm의 크기의 filler를 첨가하였을 때 일반적으로 비적심성 온도구간을 120℃이상으로 넓힐수 있으며, 특히 S9에 15%첨가하였을 경우 nonwetting 온도범위를 840-960℃로 확대할 수 있어 SOFC 고온접합 공정 변수의 선택범위를 넓힐수 있었다. 또한 filler의 성장조건을 맞추게 되면 filler의 크기가 자라면서 지르코니아와의 반응을 감소시키고 기공이나 크랙을 방지하는 효과를 거두게 된다.

(3) 가장 좋은 특성을 나타낸 S9에 15%의

filler(5 $\mu$ m)를 첨가한 경우 800 $^{\circ}$ C에서 10시간 유지한 경우에도 ZrO<sub>2</sub>와의 반응이 없었으며, 다공성 음극재료에는 침투가 일어나 음극지지형의 경우 본 유리를 접합재료로서 사용할 경우 지르코니아를 코팅하여 사용하는 것이 바람직하다.

(4) 본 연구의 목표인 800 $^{\circ}$ C에서 사용이 가능하고 비적침구간(non-wetting range)이 50 $^{\circ}$ C 이상이고 지르코니아와 계면반응이 거의 없는 SOFC 용 접합유리를 제조하였다. 그러나 SOFC 적용하기 위하여는 단위 cell의 디자인에 따라서 유리의 열적, 기계적인 특성을 더 정밀하게 조절할 필요가 있다고 판단된다.

#### 참고문헌

1. N.Q.Minh, Ceramic Fuel Cell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[3] 563-88 (1991)
2. B.C.H.Steele, "State-of Art SOFC Ceramic Materials", *Proceeding of 1st European SOFC Forum*, 375-97 (1994)
3. Detlef Stolten, Damiler Benz /Dornier Research Center, "Soft Glass Ceramic Sealing for Gas Tight SOFC Stacks", *Proceeding of 1st European SOFC Forum*, 517-24(1994)
4. T.Shiomitsu, T.Kadowaki, T.Ogawa, "The Influence of (LaSr)CoO<sub>3</sub> Coating on the Electrical Resistance of Ni-20Cr Alloys in High Temperature Oxidizing Atmosphere", *Proceedings of the 4th Int'l Symposium on SOFC*, edited by M. Dokiya, et. al. pp. 850-57(1995)
5. H.Scholze, *Glass: Nature, Structure, and Properties*, Springer-Verlag, 181-94(1991)