

Diopside-Anorthite 系의 誘電體 및 絶緣體에 關한 研究

安永弼, 鄭霞煥, 金一冀, 李 洸*

漢陽大學校 工大 無機材料工學科

*慶南大 化工科

(1979년 2월 25일 접수)

Study on Dielectrics and Insulator of Diopside-Anorthite System

Young-Pil Ahn, Bok-Hwan Chung, Il-Ki Kim, Kwang Lee*

Dept. of Inorganic Material Science Hanyang Univ.

*Dept. of Chemical Engin. Kyung-Nam. Univ.

(Received Feb. 25, 1979)

ABSTRACT

Diopside-Anorthite body was easily synthesized at relatively low temperature 1225°C, compared with the synthesizing temperature 1425°C of Anorthite.

Of Diopside-Anorthite body, the synthesizing temperature was considered to be higher than 1225°C because Gehlenite, probably formed at 1220°C, was detected by X-ray diffraction.

This body has excellent physical and electrical properties, i. e. electric resistivity ($1.2 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$), low dielectric constant (6.26) and low thermal expansion coefficient ($61.9 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$). It's hardness was good enough for electrical subsidiary. In addition, this body, Diopside-Anorthite, has excellent properties for heat resisting wares.

1. 緒 論

電子의 흐름을 차단하는 材料인 insulator 와 電子를 一定한 量으로 흐르게 하는 材料인 resistor 와 電子를 움직이게 하기보다는 電氣의인 에너지를 저장하는 材料인 dielector 등 세가지로 나누고 있다.

絶緣體에 關한 研究가 현재 활발히 進行되고 있는데 우리나라는 비교적 다양한 窯業原料를 갖고 있으면서도 좋은 絶緣體를 만들지 못하고 있는 國內실정으로 미루어 보아 우선 獨特한 物理的 特性을 지닌 窯業 原料를 合成하여 그 特性에 적합한 製品을 生産하고자 한다. anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)는 熱膨脹係數가 $\alpha = 48.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이고 diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)^{2,3,4,7)}는 熱膨脹係數가 $\alpha = 75 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ²⁾ 이므로 thermal shock 에 상당히 강하고, dielectric constant, dissipation factor, volume resistivity 등 電氣的 性質이 우수하여 diopside 와 anorthite 의 적용용점을 利用하면 合成이 용

이하므로 合成한 diopside 에 石灰石, 工業用 alumina, 珪石을 添加하여 diopside 에 anorthite 가 生成케하여 物理的 性質 및 電氣的 性質이 우수한 絶緣體⁶⁾를 만들수 있다는 근거하에 실험을 행하였다.

本 研究에서는 理論組成을 가진 Diopside 를 백운석 (dolomite)과 珪石을 利用하여 合成하였다. 백운석은 CaO 와 MgO 가 理論值에 거의 비슷한 堯월산을 使用하였고, 珪石은 純度가 높은 金川 규석을 使用하였으며 anorthite 는 純粹하지 못하여 原料의 精製없이 는 아직 窯業 原料로 使用이 불가능⁵⁾ 하므로 堯월 石灰石, 金川 珪石, 工業用 alumina 를 使用하여 anorthite 를 生成시켜 絶緣體로서의 物理的 性質, 電氣的 性質을 검토 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 原料의 調整

本 實驗에서는 各 試料의 粉度를 모두 63μ 以下로

固定시켰다. 규석과 백운석, 석회석은 각 각 實驗室用 Jaw Crusher에서 粗碎하여 15 mesh 체를 全通시킨 후 탈철기를 利用하여 탈철을 한 다음, 알루미나製 pot mill에서 습식으로 24시간 미분하여 250 mesh 체 통과분을 사용하였다. diopside 合成은 백운석 1 mole 과 규석 2 mole 로 調合하여 습식으로 알루미나製 pot mill에서 24시간 mixing 한 후 유리용 용 pot에 넣어 silicone 電氣爐를 使用하여 1400°C에서 용융한후 water quenching시켜 알루미나 유발에서 粉碎하여 250 mesh에 통과분을 사용하였다.

2-2. 原料의 特性 調査

KSL-3120의 方法에 準하여 행한 各 原料의 化學分析結果는 Table 1과 같고 鐵物狀을 조사하기 爲하여 粉末法에 의한 X-ray 回折 分析(Cu-K α , 30Kv, 15mA)을 하고 D. T. A. 및 T. G. A.의 열분석을 5°C/min가 열속도로 行하였다.

2-3. 原料의 調合

原料의 調合은 1400°C에서 water quenching한 후 250mesh 以下로 粉碎한 diopside에 규석, 석회석, 알루미나를 첨가하여 Table-2와 같이 diopside 量을 70%, 58%, 30%의 3가지로 하였다.

Table 1. Chemical Composition of the Raw Materials.

Row Materials Chemical Compositim (%)	Dolomite	Quartz	Calcite	Alumina
SiO ₂	1.22	99.06	1.68	0.02
Al ₂ O ₃	1.03	0.04	0.21	99.40
Fe ₂ O ₃	0.19	0.19	0.19	0.12
CaO	30.09	0.36	54.04	0.01
MgO	21.83	0.55	0.72	—
Na ₂ O K ₂ O	0.40	—	0.08	0.23
lg. loss	45.27	0.05	43.16	0.11

Table 2. Batch Composition.

Raw Materials (%)	Batch	S-1	S-2	S-3
Quartz		11.33	15.69	26.14
Calcite		9.31	13.04	21.74
Al ₂ O ₃		9.46	13.29	22.12
Diopside		70.00	58.00	30.00

2-4. 試片의 成形 및 燒成

各 原料를 Table 2와 같이 調合하여 알루미나製 pot-mill에서 습식으로 12시간 milling한 후 烘燥조에서 量이 될때까지 건조하였다. 各 試料에 10% P. V. A. 수용액을 5 wt. % 첨가하여 自動 agate mortar에서 mixing한 후 試片은 製 mould를 사용하여 500kg/cm의 압력으로 10×1×1(cm)의 試片을 成形하였다. 이 試片을 烘燥조에 넣어 110°C에서 量이 될때까지 燥하여 무게와 길이를 측정하였다. 적정한 燒成溫度를 구하기 爲하여 silicone 電氣爐를 사용하여 各 試料를 1100~1250°C, 25°C 간격을 최고 온도로 하여 200°C/hr로 燒成하였다. 各 溫度에서 2시간 유지시키고 자연 冷却후 bulk density, 길이, 수축율, 무게 量, 흡수율과 X-ray 回折 分析을 검토하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 선수축율 및 흡수율

各 試片의 선수축과 흡수율을 측정한 結果는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같으며 diopside가 제일 많이 들어간 S-1이 낮은 溫度에서 燒成되어 수축율이 제일크고 S-2,

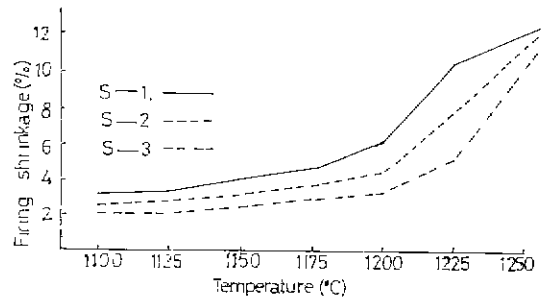


Fig. 1 Linear shrinkage curves of the fired bodies with the elevated temperature.

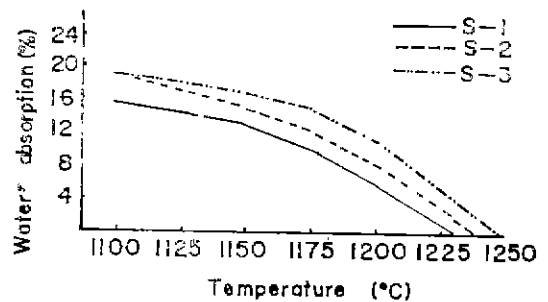


Fig. 2 Water absorption curves of the fired bodies with the elevated temperatures.

S-3 순으로 적어지며 S-1은 1200°C 부근 부터 급격한 수축이 일어나며 1250°C에서는 약 12%였다. S-2는 S-1과 같이 1200°C 부근 부터 급격한 수축이 일어났다. 1250°C에서는 11.5%로 나타나고 S-3는 1225°C 부근 부터 급격한 수축이 일어나 1250°C에서 11%의 수축이 일어났는데. 이것은 素地의 磁化로 因한 것으로 보여진다. Fig. 2에 나타난 흡수율은 S-1이 1225°C에서 1%以下이며 Anorthite의 量이 增加됨에 따라 흡수율이 커졌으나 1250°C에서 모두 0%였다.

3-2. DTA 測定

DTA 結果인 Fig. 3을 보면 各 試料는 950°C 근처에서 發熱反應 peak(1)만이 나타나는데 이것은 diopside를 frit化 하였으므로 diopside 結晶化에 因한 것으로 사료되며 1250°C의 發熱 peak(2)는 diopside 중에 anorthite가 生成됨으로서 나타난다고 사료된다.

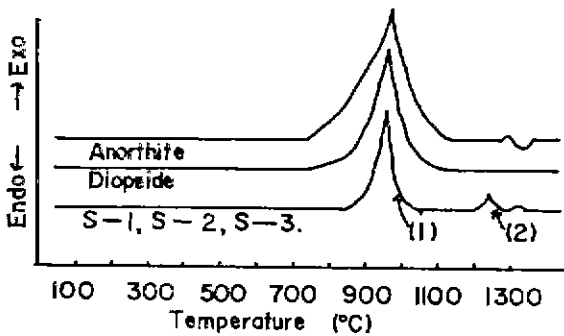


Fig. 3 D. T. A. curves of diopside, S-1, S-2, S-3.

3-3. X-線 回折 分析

1400°C에서 용융된 diopside를 water quenching시켜 1225°C에서 再燒結시킨 다음 X-線 回折 分析을 行한 結果는 Fig. 4와 같다. 그리고 S-1, S-2, S-3의 X-線 回折 分析 結果는 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다. diopside 70%인 S-1의 X-線 回折 分析 結果인 Fig. 5를 보면 1150°C에서 主鑛物狀은 diopside이고 부수鑛物로 Anorthite가 보였으며 기타 부수鑛物은 나타나고 있지 않았다. diopside가 50%인 S-2의 X-線 回折 分析 結果 Fig. 6을 보면 S-1과 같이 1150°C에서 diopside가 主鑛物로, anorthite와 gehlenite가 부수鑛物로 나타났는데 1200°C부터는 gehlenite가 X-線 回折 分析에 보이지 않는 것은 gehlenite가 anorthite로 轉移되었다고 사료되며 1225°C에서 1250°C로 溫度가 上昇함에 따라 전체적인 peak가 成長하고 있다. 이것은 anorthite 結晶成長을 나타내고 있다고 사료된다. diopside가 30

%인 가장 낮은 S-3의 X-線 回折 分析 結果인 Fig. 7을 보면 1150°C에서는 anorthite와 diopside가 主鑛物로 나타나고 부수鑛物로 gehlenite가 나타나는데 溫度가 上昇됨에 따라 gehlenite의 peak는 점차 줄어들어

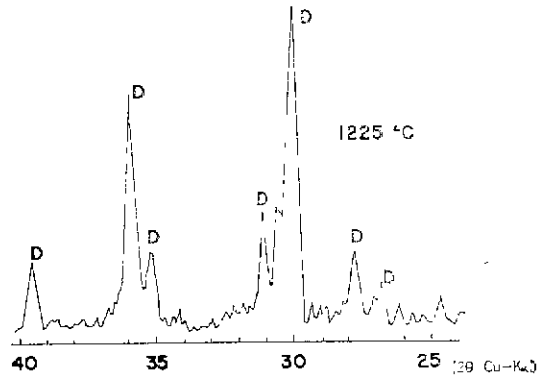


Fig. 4 X-Ray diffraction patterns for diopside 2 hrs soaking.

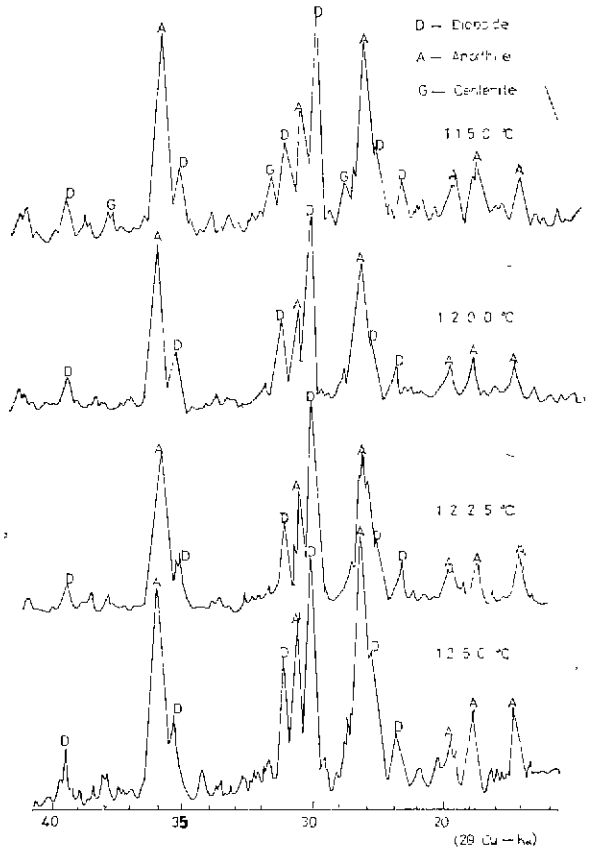


Fig. 5 X-Ray diffraction patterns for S-1 2hrs soaking.

흔적만 보이더니 1225°C에서는 gehlenite는 전혀 나타나지 않고 있으며 1250°C에서는 anorthite가 主鑛物狀으로 이루어져 있음을 나타내주고 있다. 이와같이 낮은 溫度에서 anorthite가 생성되는 것은 diopside가 용해역할을 하기 때문이며 diopside를 점차 줄이면서 anorthite의 생성과 동시에 중간 생성물인 gehlenite도 함께 생성되어 점차 anorthite로 전이됨을 보여주고 있다. diopside와 anorthite가 X-線 回折 分析에서 분리되어 나타난 것은 diopside는 단사정계(mono clinic)이고 anorthite는 육방정계(hexagonal)이어서 두 物質이 固溶體가 되지 않고 두 物質로 나타나는 것으로 사료된다.

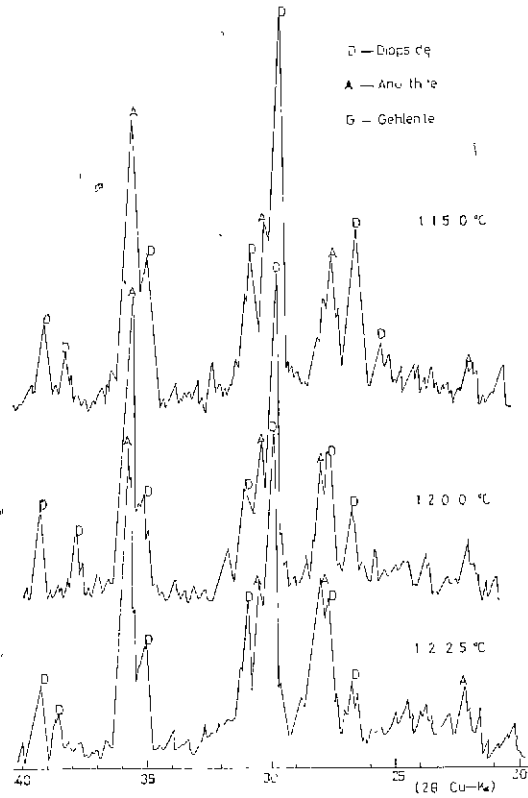


Fig. 6 X-Ray diffraction patterns for S-2 2 hrs soaking.

3-4. 熱膨脹 測定

熱膨脹 係數는 1225°C에서 燒成한 試片에 대하여 25~800°C까지 150°C/hr의 上昇速度로 測定하여 Fig. 8에 나타내었다. S-1, S-2, S-3의 測定 結果를 보면 S-1이 제일 큰 것으로 나타났는데 알루미늄의 열팽창계수 $\alpha = 7.24 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 와 비교하여 보면 S-1, S-

2, S-3는 팽창계수가 적을 뿐만 아니라 이상팽창이나 수축이 없었고 열간민화에 安定하였다.

3-5. 硬 度

硬도는 Vickers micro-hardness tester를 使用하여

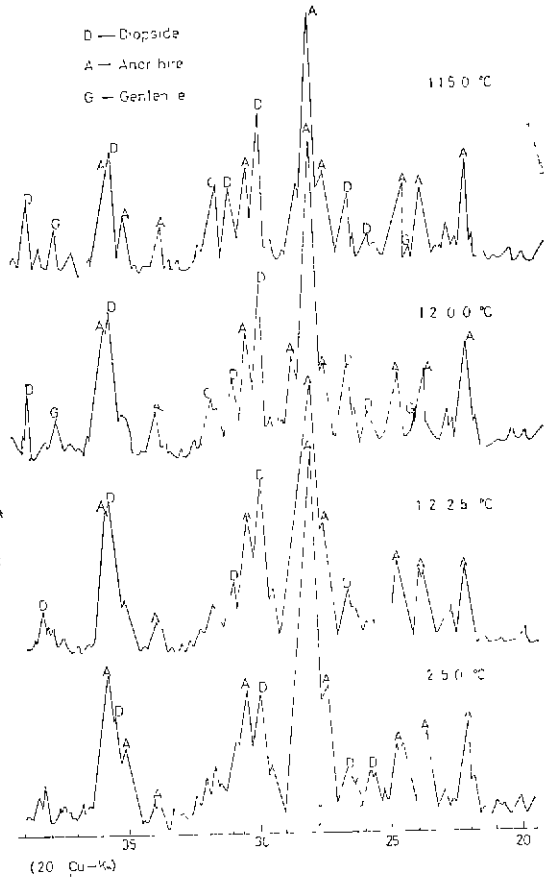


Fig. 7 X-Ray diffraction patterns for S-3 2 hrs soaking.

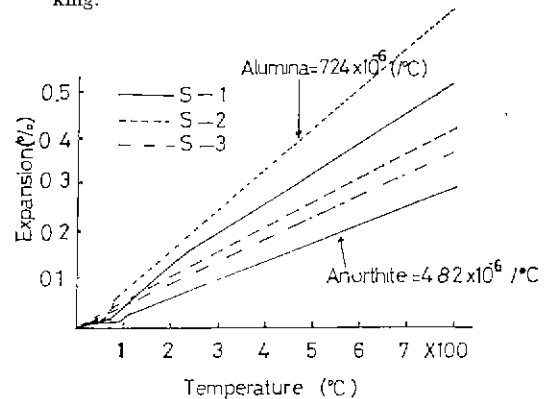


Fig. 8 Thermal expansion S-1, S-2, S-3.

1225°C에서 燒成한 試片에 대하여 各各 測定한 結果 S-1은 1040(kg/mm²), S-2는 970(kg/mm²), S-3는 950(kg/mm²)으로 硬度도 양호한 것으로 나타났다.

3-6. 電氣의 性質 測定

Dielectric constant와 electric resistivity를 測定, 結果는 Table-3와 같다. dielectric constant는 Boonton radio corp type 260-A Q-meter를 使用하여 1MHz 25°C에서 측정한 結果는 S-1(6.10), S-2(6.21), S-3(6.26)으로 알루미나(8.9)보다 현격히 적어 電氣의 性質이 우수한 것으로 나타나고 있다. electric resistivity는 25°C에서 gr-716C bridge와 gr-1690을 使

用하여 測定한 結果 S-1(1.8×10¹⁴Ωcm), S-2(1.5×10¹⁴Ωcm) S-3(1.2×10¹⁴Ωcm)로 크게 나타났다. 結果는 Table-3에 표시 되어 있다. 電氣의 性質 測定에 오차를 줄이기 위하여 試片의 양끝면에 silver paste를 칠하여 700~800°C에서 燒成한 다음 구리선을 납땀하여 아세톤으로 세척한 후 항온조에서 測定한 것을 Fig.9와 Fig.10에 의한 원리로 測定⁹⁾하였다. 위 실험 結果를 Table-3에 나타난 바와 같이 알루미나와 비교하여 보면 電氣의 性質이 우수하여 좋은 절연체가 될 것으로 사료된다.

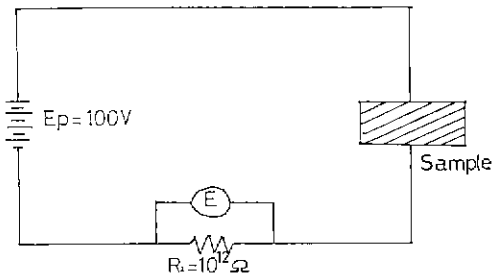


Fig. 9 Circuit for resistivity measurement.

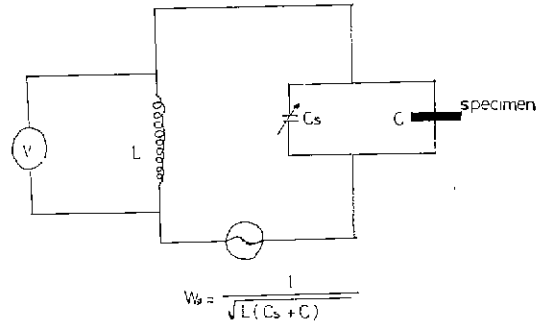


Fig. 10 Circuit for dielectric constant measurement

Table 3. Physical Properties of Samples, Fired at 1225°C.

Physical properties \ Samples	S-1	S-2	S-3	Al ₂ O ₃	Anorthite
Hardness kg/mm ²	1040	970	950	1150	
Thermal Exp. Coefficient cm/cm/°C	6.31×10 ⁻⁶	5.65×10 ⁻⁶	5.63×10 ⁻⁶	7.24×10 ⁻⁶	48.2×10 ⁻⁷
Electric Resistivity 25°C	1.8×10 ¹⁴	1.5×10 ¹⁴	1.2×10 ¹⁴	6.8×10 ¹⁵	1.9×10 ¹⁴
Dielectric Constant	6.10	6.21	6.26	8.9	6.2
Bulk Density g/cm ³	2.63	2.62	2.60	3.62	2.71

5. 結 論

1. dielectric constant, thermal expansion coeff. 등의 制限 性質이 알루미나보다 우수하다.
2. diopside가 용제역활을 하여 저온에서 소지 소성을 할 수 있어 연료비를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 소성범위가 넓다.
3. S-1, S-2, S-3를 보면 制限 性質이 거의 비슷하여 diopside를 30%만 첨가하여도 모든 전기적 성질이 우수하다.
4. 硬度도 우수하다.
5. 본 제품이 적용될 수 있는 범위는 insulator diele-

ctrics, 내열식기 등으로 다양한 용도로 사용가능하다.

REFERENCE

1. Edward. G. Henry, "Electric Ceramic" Doubleday Company 9-106 (1969).
2. H.G. Kurczyk Wulfraath, "Synthetischer Diopside neue Rohstoff furdie Keramic Keramische-Zeitschrift" 27 Jahrgang NR. 5. (1975).
3. Josef Wuhner, U. S. patent (15) 3,652,207. process for the production of synthetic Diopside Mar. 28. (1972).
4. C. Burton, Clark-X-Ray Diffraction data for com-

- pounds in the system CaO-MgO-SiO₂, Forty-Seventh annual program *Am. Ceram. Soc.* **29**(1), (1945).
5. R. A Gdula "Anorthite Ceramic Dielectric" *Ceramic Bull.* **50**(6), 555-557 (1971)
 6. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. Memurdic. *Phase Diagrams for Ceramics* P. 219 Edited by E. F. Osborn
 7. 野元堅一郎 日本特許 昭 46-20718, 透輝石燒結體の製造法, 1971. 6. 10.
 8. 吉木文平 "鑛物工學" p. 69-92. 技報堂 東京(昭和33年)
 9. 박순자, 박광자, 이준, "고주파용 절연자기 제조에 관한 연구" The-Report of N. i. R. I p. 93-93 Vol. 18. 1968.