

高周波用 絶縁材料로서의 Forsterite 磁器에 관한 研究 (I)

(Forsterite의 結晶質과 유리相)

李 應 相, 黃 聖 淵

한양대학 무기재료 공학과

(1981년 1월 8일 접수)

A Study on the Forsterite Porcelain as a High Frequency Insulator (I)

(Crystalline and Glassy Phases of Forsterite)

Eung-Sang Lee, Sung-Yeon Whang

Department of Ceramic Eng., Hanyang Univ.

(Received Jan. 8. 1981)

ABSTRACT

This study is to investigate the effective mineralizer in the manufacture of forsterite porcelain as a high frequency insulator. A mixture of $Mg(OH)_2$ and SiO_2 (α -Quartz) corresponding to the molar ratio of 2.0 MgO : 1.0 SiO_2 was prepared from the materials of high purity. It was heated to $1400^\circ C$ at the rate of $200^\circ C/hr$, which was kept constantly for 1 hour, and one has made chamotte after cooling.

Six kinds of glasses were prepared by an 0.1 atomic equivalent of K ions substitution-Ba, Bi, Zn, Cd, Zr-to the basic K-glass ($0.333 K_2O \cdot 1.14 SiO_2$) and were melted approximately at $1500^\circ C$.

The forsterite bodies were provided by adding each glass (10, 15, 20, 25, 30%) to the forsterite chamotte, which was fired at 1320, 1360, 1400, $1440^\circ C$. (1 hr).

One has examined the physical and dielectric properties for the specimens.

The results of the experiments are as follows;

1. As for water absorption: Bodies were better vitrified with an addition and temperature change of Ba, Bi, Zn-glasses. The specimen containing Cd-glass showed deviation of slow decreasing, where as K-glass was completely not vitrified.
2. Bodies containing Ba, Zn, Bi-glasses appeared comparatively high Modulus of Rupture at $1360^\circ C$, while containing Zr-glass had the highest Modulus of Rupture as the addition changes remarkably at $1400^\circ C$.
3. It was estimated that 20-25% glass present in a forsterite bodies were in good conditions as for the physical properties.
4. Specimens of Ba, Bi, Zr-glasses were superior as for dielectric properties, where among Ba-glass was most excellent.
5. Dielectric constant commonly increases in a slight gradient as firing temperature rises.
6. The petrographic examination showed that the bodies containing Ba, Bi-glasses had fine crystals, and were observed distinctly large mosaic crystals in the Zn-glass.

1. 緒 言

Forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$, 苦土橄欖石)¹⁾는 19世紀初 페스피야火山熔岩中에서 發見되어 Forster에 의해 처음으로 命名되었으며 이것이 새로운 絶緣磁器로서 紹介된 것은 1947年²⁾ American Lava Corp. 의 Alsimag 243이다.

이 Forsterite 磁器의 특성은 高周波 혹은 마이크로波 領域에서 誘電體損失이 작고 또 高溫度에 있어서 絶緣抵抗도 크고 기계적강도가 크며 반복가열에도 그의 電氣的 特性이 安定하고 특히 열팽창계수 ($8 \sim 12 \times 10^{-6}$ ($^{\circ}C$))가 커 熱衝擊抵抗性은 좋지 않으나 室溫부터 1000 $^{\circ}C$ 까지 直線으로 나타내어 오히려 Fe-Ni 合金, 티탄늄金屬의 열팽창율과 거의 같은 값이 되어 왜곡이 없는 眞空 또는 高溫에 견디는 金屬-Ceramics 封止에 좋은 경우가 되어 電子管外圍器等 管內絶緣物로서 오늘날 광범위하게 使用되어지고 있다.

Forsterite 磁器의 研究는 1954年 Navias³⁾가 始作하여 石井, 杉浦, 佐野, 平井⁴⁾(1957~1963)이 海水마그네시아와 滑石 또는 石英과 海水마그네시아를 使用하여 各種 添加劑를 加하여 中점적으로 연구하였다.

Bunag와 Koenig^{5,6)}에 의하면 低損失素地를 얻기 위해서는 結晶相과 glass 結合材로부터 成立되지 않으면 안되며 各相은 필수 있는 한 誘電損失이 작고 더욱이 중요한 것은 兩者의 값이 거의 같게 되어야 한다는 것이다.

本研究에서는 forsterite 磁器製造에 있어서 效果의인 광화제의 作用을 究明하기 위하여 基本 glass 質로서 K-glass ($0.333K_2O \cdot 1.14SiO_2$)를 선택하고 이의 K 원자의 일부를 전기적 성질이 우수하다고 보는 Ba, Bi, Zn, Cd, Zr로 0.1 원자당량씩 치환하여 유리질로 만든 다음 基本 forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$) chamotte에 첨가하여 各溫度에 따른 forsterite 素地の 諸 物理的, 誘電的 性質을 比較 調査하였다.

2. 實驗 方法

2-1 試料의 製作

A) Forsterite chamotte

MgO 原으로는 日製 香蘭一級의 $Mg(OH)_2$ 를 사용하였다. SiO_2 의 出發原料는 金鐵규석을 Ball mill에서 100時間 微粉碎하고 鐵分含量을 줄이기 위해 $2N \cdot HCl$ 속에서 1晝夜 放置後 증류수로 充分히 세척乾燥하여 사용하였으며 이 珪石粉粒度 범위는 $44 \sim 40\mu$ 10.5%, $40 \sim 20\mu$ 10.6%, 20μ 이하 78.9% 이고 化學分析值는

Table 1과 같다.

Table 1. Chemical compositions of the Quartz

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
Content	97.7	1.72	0.068	0.03	0.14	0.31

forsterite 基本組成인 $MgO:SiO_2=2:1$ mole ($MgO:SiO_2=57.3:42.7wt\%$)가 되도록 調合한후 pot-mill에서 30時間 粉碎, 濾過, 乾燥後 $500kg/cm^2$ 의 壓力으로 직경 3.8cm의 Disk로 成形하고 1400 $^{\circ}C$ 에서 1時間 維持 煨燒하여 8 mesh篩를 통과할 정도로 마쳐유말에서 粉碎하고 pot-mil에서 20時間 微粉碎하여 forsterite chamotte로 하였다. 이때의 粒度範圍는 30μ 이상 13.16%, $30 \sim 20\mu$ 8.22%, $20 \sim 10\mu$ 26.32%, $10 \sim 5\mu$ 31.25%, 5μ 이하 21.05% 있다. 杉浦正敏⁷⁾의 研究에 의하면 forsterite는 1400 $^{\circ}C$ 부터 거의 完滿한 生成量을 보이기 始作하므로 本研究에서는 1400 $^{\circ}C$ 를 煨燒溫度로 잡았다.

B) Base glass

基本 glass 質로 1500 $^{\circ}C$ 부근에서 용융하고 失透하지 않는 2成分系 K-glass ($0.333K_2O \cdot 1.14SiO_2$)를 선정하고 低損失 glass 相을 素地內에 發達시키기 위해 珪酸鹽의 網目構造內에 있는 陽이온의 도피 가능성을 고려하여 陽이온으로 高原子價이며 高分極性的의 것⁸⁾ 卽 Ba, Bi, Zn, Cd, Zr을 선정하여, glass 첨가時 같은 수의 陽이온을 유지하기 위하여 Table 2와 같이 K 원자의

Table 2. Empirical Formulas of Glasses

No	Glasses	Oxide Equivalent basis	Atomic Equivalent basis
1	K	$0.333K_2O \cdot 1.14SiO_2$	$0.666K \cdot 1.14Si$
2	Ba	$0.283K_2O \cdot 0.100BaO \cdot 1.14SiO_2$	$0.566K \cdot 0.100Ba \cdot 1.14Si$
3	Bi	$0.283K_2O \cdot 0.050Bi_2O_3 \cdot 1.14SiO_2$	$0.566K \cdot 0.100Bi \cdot 1.14Si$
4	Zn	$0.283K_2O \cdot 0.100ZnO \cdot 1.14SiO_2$	$0.566K \cdot 0.100Zn \cdot 1.14Si$
5	Cd	$0.283K_2O \cdot 0.100CdO \cdot 1.14SiO_2$	$0.566K \cdot 0.100Cd \cdot 1.14Si$
6	Zr	$0.283K_2O \cdot 0.100ZrO_2 \cdot 1.14SiO_2$	$0.566K \cdot 0.100Zr \cdot 1.14Si$

일부를 0.1 원자당량씩 치환하여 산화물당량으로 다시 환산하였다.

이들 Batch를 각각 400g씩 調合하고 fire clay crucible을 사용하여 1500 $^{\circ}C$ 부근에서 용융시켜 깨끗한 steel plate에다 quenching (K-glass는 물을 흡수하여

분쇄하브로) 하고 이렇게 얻어진 유리質物을 마녀유반에서 8mesh篩를 통과할 정도로 粉碎하고 다시 Alumina 磁製 pot-mill에서 30時間 알콜을 사용하여 습식 분쇄하여 充分히 건조시켜 添加유리질로 하였다. (Zr-유리질의 粒度範圍: 44 μ 이상 5.78%, 44~30 μ 17.34%, 30~20 μ 19.65%, 20~10 μ 32.37%, 10 μ 이하 24.86%)

이때 K₂O, BaO는 1級試藥 K₂CO₃, BaCO₃로, Bi₂O₃, ZnO, CdO, ZrO₂는 1級試藥의 各 산화물을 그대로 사용하였다.

2-2 成形 및 燒成

Table 3과 같이 forsterite chamotte에 各 유리질을 重量比로 10~30% 添加하여 알콜-용액중에서 magnetic stirrer로 1時間 混合하고 充分히 乾燥한 素地調合物에 固形과라핀 切削粉을 成形劑로서 重量比로 5% 加하여 Sand Bath上에서 加熱하면서 均一히 混合한후 物理的測定에 使用할 試片으로는 10×1×0.8cm의 Bar, 誘電的 性質 測定에 使用할 試片으로 直徑 2.5cm의 pellet가 되도록 500kg/cm² 壓力으로 成形하였다. 各 試料에 대해 Siliconit 電氣爐에서 200°C/hr의 上昇 速度로 4段階(1320, 1360, 1400, 1440°C)의 溫度로 燒成하여 各 燒成溫度에 따른 各種 物理的, 誘電的 性質의 關連性을 追求했다.

Table 3. Batch Composition of Forsterite (wt%)

Comp. Body No.	Forsterite Chamotte	Glass
F-()-10	90	10
F-()-15	85	15
F-()-20	80	20
F-()-25	75	25
F-()-30	70	30
(Glass)	K. Ba. Bi. Zn. Cd. Zr	

2-3 Forsterite의 特性 測定

A) 物理的 性質

比重과 吸水率은 KSL 3114에 의하여 測定하였고 燒成收縮率은 角柱形試片을 燒成한 後 그 길이를 測定하여 乾燥길이에 對한 減少된 길이를 百分率로 算換하였다.

熱衝擊試驗은 各溫度로 燒成된 試料를 미리 100°C로 保持된 Siliconit 爐에 넣어 30分間 經過된 後 이들을 0°C의 水中에 投入하고 5分後 꺼내 各試料를 赤色 印크로 印크 test하여 均열 유무를 관찰하고 均열이 없는 試料는 乾燥後 위의 溫度보다 20°C 높은 溫度

段階로 均열이 확인될 때까지 반복 시행하였다.

취입強度는 Instron Universal Test Machine으로 抗折荷重을 測定하여 다음과 같은 式에 의하여 抗折強度를 計算하였다.

$$M = \frac{3Pl}{2bd^2} \begin{cases} M = \text{抗折強度 (kg/cm}^2\text{)} \\ P = \text{抗折荷重 (kg)} \\ l = \text{Knife 間거리 (cm)} \\ b = \text{試片의 幅 (cm)} \\ d = \text{試片의 두께 (cm)} \end{cases}$$

B) 誘電的 性質

燒成品の 誘電的 性質을 測定하기 위하여서는 pellet 試片의 兩面을 平滑하게 연마하여 건조시킨 다음 直徑과 두께를 마이크로-meter로 測定하고 兩面에 導電塗料(Silver paste, 田中マツセイ株式會社, ロット No. 0131)를 가장 얇게 均일하게 붓으로 塗付하여 岡崎清¹³⁾의 燒成 schedule과 같이 800°C로 加熱硬化시켜 固定 端子 사이에 끼워 測定에 임했다. 試片의 空氣中의 水分吸濕을 고려하여 110°C에서 2時間 乾燥시키고 Desiccator에 보관 誘電的 性質을 測定하였다.

Q-Meter (Type 260-A, Beconton Radio. Corp., U. S. A)를 使用하여 各 Capacitance와 Q값을 測定하여 다음 式에 의해 誘電率 K와 Dielectric Loss Power factor를 求한 後 Loss factor를 計算하였다. 이때의 測定周波數는 1MC/S이다.

$$Q_x = (C_1 - C_2) Q_1 Q_2 / C_1 (Q_1 - Q_2)$$

- C_1 = Capacitance of circuit at resonance (sample not connected)
- Q_1 = Q of circuit at resonance (sample not connected)
- C_2 = Capacitance of circuit (sample connected)
- Q_2 = Q of circuit (sample connected)

$$\text{Power factor (\%)} = 100/Q_x$$

$$K = ct / 0.0885 S$$

- K = dielectric constant
- c = capacitance ($\mu\mu\text{f}$)
- t = average sample thickness (cm)
- S = electrode area (cm^2)

$$\text{DLF} = K (\% \text{PF})$$

C) 鑛物 組成

Forsterite 鑛物의 生成與否를 檢討하기 위하여 X-線 回折分析과 組織面을 偏光顯微鏡으로 觀察하였다.

X-線 條件은 다음과 같다.

Simatzu VD-1

Cu-target, Ni-filter, 30Kv-15mA; G.M., Full scale: 1000 C/S, Scanning speed: 4°/min, Chart speed: 40mm/min

3. 結果 및 考察

3-1 物理的 및 機械的 性質

A) 體積비중, 線收縮率

이들 實驗結果는 Table 4, 5 와 같다. 體積비중이 K-glass 添加의 경우(1320°C~1400°C)에 있어서 특히 15%에서 감소, 20, 25%에서 增加하는 경우는 吸收率과 曲強度의 fig. 에서와 거의 같은 傾向을 보이고 있고 1440°C 가 되어야 유리질 첨가량에 따라 감소하는 傾向을 보이고 있다. 다른 各 glass 質 첨가에서는 一般的으로 첨가량과 溫度에 따라 감소하는 傾向을 보이고 있다.

線收縮率도 1360°C K-glass 를 제외한 各 glass 質 첨가에 있어서 첨가량에 따라 增加하다가 30%에서 다시 감소하는 傾向을 보이고 있는데 이것은 靑島 유리질 첨가때문이라 생각된다. 또한 이들은 Sugiura²⁾의 靑島규산분 forsterite 磁器 경우보다 3~4 정도 작은 값을 나타낸다.

B) 吸水率

흡수율은 靑氣의 性質에 미치는 영향이 크므로 zero

Table 4. Apparent Specific Gravity

Temp. (°C)	Glass Add. (%)	K	Ba	Bi	Zn	Cd	Zr
		10	3.05	2.87	3.09	3.07	3.07
1320	15	2.89	2.90	3.04	3.03	3.00	3.04
	20	2.93	2.83	2.95	2.94	2.95	2.98
	25	2.83	2.70	2.82	2.73	2.79	2.71
	30	2.77	2.62	2.67	2.61	2.58	2.66
	10	2.94	2.96	2.95	2.92	2.99	2.81
1360	15	2.79	2.72	2.77	2.82	2.84	2.77
	20	2.81	2.66	2.74	2.70	2.93	2.75
	25	2.83	2.67	2.79	2.64	2.59	2.63
	30	2.61	2.56	2.70	2.43	2.53	2.57
	10	2.84	2.79	2.81	2.81	3.03	2.90
1400	15	2.46	2.78	2.75	2.73	2.90	2.81
	20	2.60	2.66	2.73	2.69	2.73	2.72
	25	2.62	2.59	2.66	2.62	2.63	2.67
	30	2.78	2.48	2.70	2.37	2.53	2.63
	10	2.72	2.74	2.83	2.81	2.79	2.84
1440	15	2.67	2.66	2.74	2.73	2.70	2.78
	20	2.56	2.52	2.67	2.65	2.63	2.72
	25	2.53	2.33	2.60	2.49	2.55	2.58
	30	2.44	2.25	2.57	2.45	2.40	2.52

Table 5. Bar Linear Shrinkage. (%)

Temp. (°C)	Glass Add. (%)	K	Ba	Bi	Zn	Cd	Zr
		10	7.05	7.47	9.72	9.66	9.40
1320	15	8.75	10.32	12.02	11.18	10.85	9.80
	20	8.85	12.38	13.06	11.99	12.05	13.70
	25	8.70	13.10	13.01	11.45	12.75	13.35
	30	8.00	12.77	13.10	13.57	12.15	10.85
	10	10.60	10.47	7.67	8.04	10.35	10.75
1360	15	10.20	13.05	9.66	10.05	11.90	12.25
	20	9.35	13.32	12.25	12.93	12.85	13.65
	25	8.30	12.88	13.18	13.26	13.25	14.05
	30	8.25	11.13	10.20	9.00	12.20	13.10
	10	11.62	13.92	8.40	9.01	13.85	14.05
1400	15	13.18	14.08	10.48	10.49	13.80	14.75
	20	12.50	13.52	12.63	12.42	13.55	13.55
	25	12.08	13.07	12.87	12.78	12.85	13.55
	30	9.45	11.52	11.20	9.30	12.55	13.40
	10	13.72	13.50	9.92	10.29	14.10	14.15
1440	15	13.57	12.20	12.05	12.55	13.75	14.65
	20	12.60	11.15	12.80	13.44	13.30	13.45
	25	11.58	10.50	12.93	13.02	12.35	13.25
	30	10.95	10.00	9.30	9.05	12.30	14.25

에 가까운 값을 갖지 않으면 안된다.

Fig. 1과 같이 K-glass 15% 첨가만이 두드러지게 낮은 peak 를 보이다가 20, 25% 첨가에서 급격히 커지고 1400°C 에서는 첨가량에 따라 더욱더 커지는 glass 가 forsterite 結晶內에서 Sponge 現象을 일으키고 靑島으로 인하여 흡수율을 測定時 測하는 過程에서 K 이온이 일부 녹아 나오는 現象 때문이라고 생각된다. 이것은 1440°C 燒成에서도 아직도 zero 에 가깝지 않음에서도 알수 있다.

K-glass 를 제외한 各 glass 質 添加에 있어서 첨가량과 溫度上昇에 따라 흡수율은 일정하게 감소하나 그 中에서도 Ba, Bi, Zn, Zr glass 質 첨가는 1360°C 20% 에서부터 거의 磁化가 되어감을 보인다. 그러나 Cd-glass 質 만큼은 溫度上昇에 따라서도 多少의 deviation 을 보이고 있다. 그러므로 forsterite 合成時 燒結溫度를 낮추는 데는 Ba, Bi, Zn, Zr 이온이 格好하리라 생각된다.

C) 熱衝擊性

Table 6 과 같이 열충격 저항성은 全體的으로 유리질 量이 增加함에 따라 감소하며, 磁化溫度의 것들은 대개 비슷한 최저 180이상의 좋은 값을 보여주고 있다.

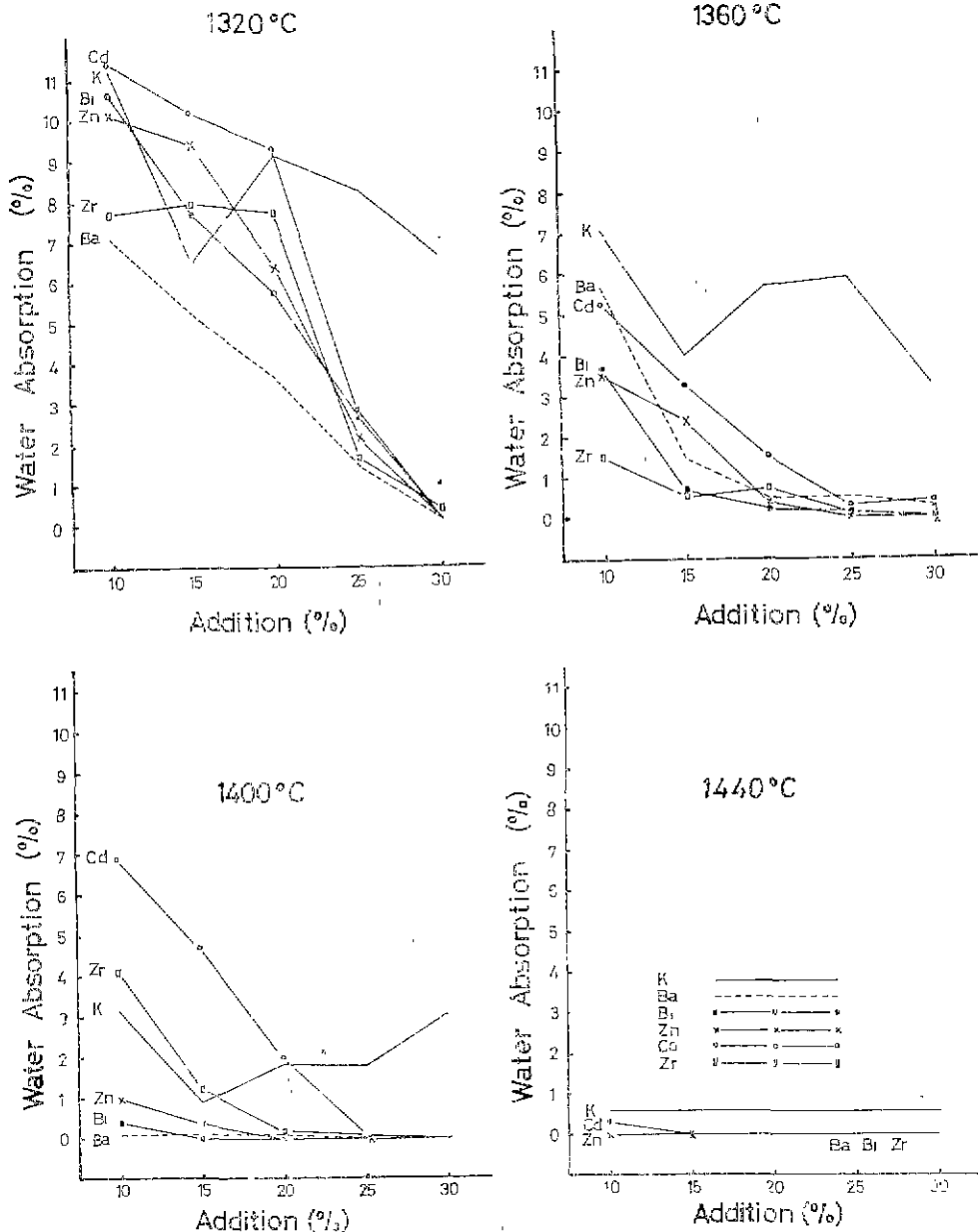


Fig.1 Water Absorption of Forsterite according to Glass Addition at each Temp.

K-glass 가 두드러지게 온 溫度에서 높은 값을 나타낸 은 아직 또 磁化가 되지 않았음을 말해 준다. Silicon 爐에서의 測定으로 因하여 다소의 爐內 溫度 분위기의 差가 생겼다고 보아 값의 오차가 있다고 思料된다.

D) 曲强度

曲强度는 Fig. 2 와 같이 1360°C, 1400°C, 1440°C 에

서 20%인 경우를 것점으로 대체적으로 가장 높은 값을 가지고 있는데 이것은 흡수율과 비교할때 forsterite 素地에는 glass 質이 20~25%가 가장 적정值임을 알수 있다. 이것은 또한 Ueltz²⁾의 steatite의 研究에서 glass 質이 23% 程度에 있다고 하는 것과 일치한다고 할수 있다.

Table 6. Thermal Shock Resistance. (°C)

Temp. (°C)	Glass Add. (%)	K	Ba	Bi	Zn	Cd	Zr
	15	300	320	300	300	260	260
	20	260	320	300	300	260	220
	25	220	350	300	300	180	220
	30	220	350	200	250	220	260
1360	10	320	380	260	300	260	300
	15	320	350	300	300	260	260
	20	260	200	250	250	220	180
	25	260	200	250	200	220	180
	30	260	200	200	200	180	220
1400	10	320	230	300	300	180	180
	15	320	200	300	300	180	180
	20	320	200	250	250	180	180
	25	320	180	200	250	180	180
	30	300	180	180	250	180	180
1440	10	350	180	300	300	220	180
	15	350	180	250	300	180	180
	20	380	180	200	200	180	180
	25	350	180	200	200	180	180
	30	370	180	180	180	180	180

Table 7. Power Factor (%)

Temp. (°C)	Glass Add. (%)	K	Ba	Bi	Zn	Cd	Zr
	15	1.19	0.192	0.16	0.250	0.25	0.39
	20	1.46	0.234	0.35	0.278	0.34	0.33
	25	0.81	0.131	0.27	0.358	0.35	0.31
	30	0.87	0.273	0.23	0.311	0.34	0.24
1360	10	0.70	0.716	0.28	0.398	0.37	0.24
	15	0.64	0.144	0.16	0.380	0.44	0.25
	20	0.57	0.140	0.24	0.276	0.29	0.22
	25	0.48	0.206	0.17	0.380	0.26	0.26
	30	0.44	0.209			0.28	0.25
1400	10	0.62	0.136	0.20	0.249	0.33	0.21
	15	0.41	0.221	0.21	0.300	0.29	0.27
	20	0.28	0.128	0.23	0.195	0.27	0.21
	25	0.22	0.134	0.22		0.28	0.25
	30	0.44	0.147			0.38	0.24
1440	10	0.28		0.19	0.227	0.20	0.15
	15	0.16		0.18	0.236	0.26	0.19
	20	0.27		0.35	0.181	0.32	0.22
	25	0.29				0.37	0.25
	30	0.15				0.27	0.32

Ba-glass 質은 1320°C 25%, 1360°C 20% 때 가장 높은 曲强度를 보이거나 1400°C 에서부터 급격히 떨어지고 1440°C 에서는 全 試片이 變形되는 것으로 보아 燒結 溫度범위가 좁음을 알 수 있다. 또한 Bi, Zn glass 에서도 1360°C, 1400°C 30%에서부터 變形이 생기기 始作 하므로 역시 glass 30%는 과량임을 알 수 있다. 1400°C 에서 Zr-glass 質이 첨가량에 따라 급격히 높은 曲强度를 보이고 있다. 이것은 Shiro Sano¹⁰⁾의 研究에 의하면 forsterite 煨燒物에 Zircon 을 5% 간격으로 50%까지 첨가할 경우 첨가량이 많아짐에 따라 熱膨脹係數는 거의 直線의 으로 감소하고 機械的 强度는 1500kg/cm²까지 上昇함을 보여주고 있다. 또 Zircon 添加量이 增加하면 forsterite 結晶의 成長을 抑制시키고 있는 것이 檢鏡에서 관찰되었다. 이 現象은 結晶粒子가 微細하면 機械的 强度가 크게 된다고 하는 一般 通念과 일치하고 있다.

3-2 誘電的 性質

1MC/S에서의 여러 陽이온의 치환에 따른 glass 質 添加의 forsterite 磁器의 誘電的 性質의 結果는 Table

7, 8, 9 와 같으며 圖는 試片의 變形을 나타낸다.

A) 1320°C

1320°C 에서 K-glass 를 제외한 나머지 各 glass 添加 素地에서는 첨가량에 따라 不規則하긴 하나 유사한 값을, 그 中에서도 Ba 25%, Bi 15%의 것이 가장 낮은 Power factor 를 나타내고 있다. 알칼리物質인 K-glass 의 素地는 弱한 結合力과 낮은 activation energy 에 의하여 예상했던 만큼 가장 나쁜 값을 보여주고 있다. 이것은 유전상수 K 값과 全損失인 Loss factor 에서도 같은 傾向을 알 수 있다. 磁化가 어느정도 이루어진 30%의 것에서는 (K-glass 제외) 모든 誘電的 값들이 비슷한 變化를 나타내고 있다.

B) 1360°C

Power factor 는 Zn-glass 를 제외하고 各 glass 가 1320°C 때보다 다소 작아지고 있으며 Ba-glass 20%에서는 Power factor 나 Loss factor 값이 가장 적은 값을 나타내고 있다. 반면에 誘電常數는 오히려 全體적으로 커지고 있는 傾向이다. Loss factor 의 값이 Zn, Cd glass 는 1320°C 때보다 커지고 있다.

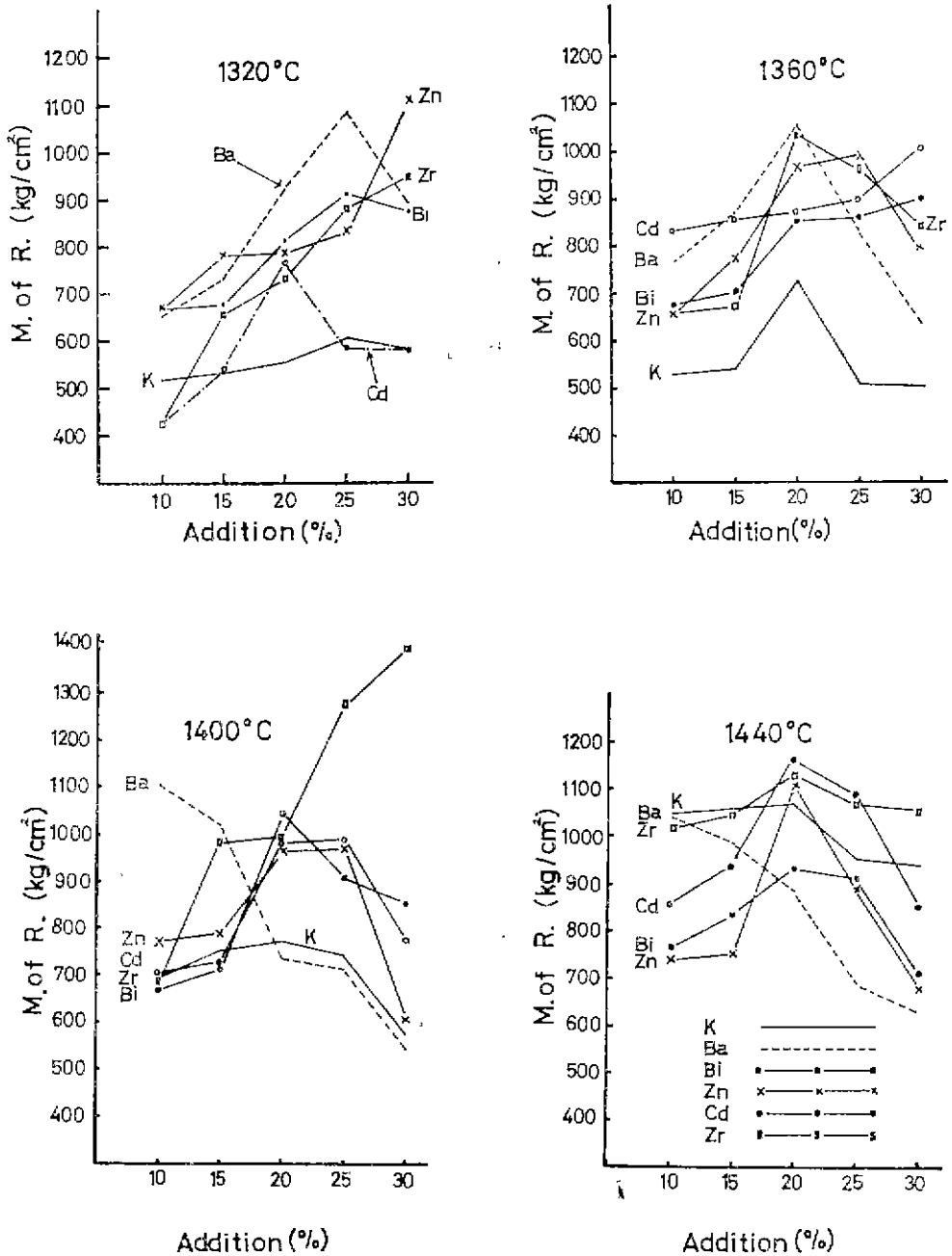


Fig. 2 Modulus of Rupture of Forsterite according to Glass Addition at each Temp.

C) 1400°C

Power factor가 Ba-glass는 1360°C 때보다 더욱더 작아지고 있는데 이것은 結晶의 크기가 작고 球狀으로 크게 分布하여 組織이 아주 치밀하게 되었기 때문이라고 생각되며 檢鏡結果에서 확인되었다. 따라서 Loss factor도 다른 glass質에 비해 가장 적은 값을 보이고

있다. Zr-glass는 glass 첨가량이나 溫度가 上昇함에도 불구하고 Power factor가 커다란 變化가 없고 K-glass는 크게 감소하는 경향이다.

D) 1440°C

Ba-glass는 全 試片이 變形되었으며 Bi, Zn의 glass 含量이 많은 경우도 變形이 심했다. Power factor가

Table 8. Dielectric Constant (K-Value).

Temp (°C)	Glass						
	Add. (%)	K	Ba	Bi	Zn	Cd	Zr
1320	10	6.60	4.56	4.74	4.78	4.00	4.04
	15	7.37	5.54	4.70	4.93	4.93	3.36
	20	7.11	5.76	5.42	5.05	4.96	5.24
	25	6.64	5.82	6.36	4.29	6.17	5.90
	30	6.96	6.00	7.09	6.31	5.51	6.46
1360	10	7.34	5.60	5.94	5.95	5.37	6.11
	15	7.30	5.90	6.27	5.67	5.38	6.22
	20	7.17	5.69	5.59	5.98	5.80	6.36
	25	7.61	6.08	6.04	6.05	6.16	6.07
	30	7.71	5.91			6.44	6.41
1400	10	7.50	6.33	5.63	5.58	5.20	5.53
	15	6.53	6.01	5.91	6.03	5.55	5.51
	20	6.86	6.04	6.16	5.01	5.76	6.34
	25	7.19	6.91	5.18		5.86	6.18
	30	7.13	6.35			6.22	6.60
1440	10	7.16		5.69	6.02	6.07	6.51
	15	7.19		7.30	6.36	5.28	6.52
	20	6.33		5.56	5.01	5.58	6.08
	25	7.10				6.68	6.04
	30	6.75				6.18	6.67

Table 9. Loss Factor

Temp (°C)	Glass						
	Add. (%)	K	Ba	Bi	Zn	Cd	Zr
1320	10	12.14	1.64	1.71	0.78	1.16	1.29
	15	8.77	1.06	0.75	1.23	1.23	1.34
	20	10.38	1.35	1.90	1.40	1.69	1.73
	25	5.38	0.76	1.72	1.54	2.16	1.83
	30	6.06	1.64	1.63	1.96	1.87	1.55
1360	10	5.14	4.01	1.66	2.37	1.99	1.47
	15	4.68	0.85	1.00	2.15	2.37	1.58
	20	4.09	0.80	1.34	1.65	1.68	1.40
	25	5.61	1.25	1.03	2.35	1.60	1.58
	30	3.39	1.24			1.80	1.54
1400	10	4.65	0.87	1.13	1.39	1.72	1.16
	15	2.68	1.33	1.24	1.81	1.61	1.49
	20	1.92	0.77	1.42	0.98	1.56	1.33
	25	1.58	0.93	1.14		1.64	1.55
	30	3.14	0.93			2.36	1.58
1440	10	2.00		1.03	1.37	1.21	0.98
	15	1.15		1.31	1.50	1.37	1.24
	20	1.72		1.95	0.91	1.79	1.34
	25	2.06				2.47	1.51
	30	1.01				1.67	2.13

K-glass 경우는全體으로 크게 減少하고 있는데 이것은 상당히 磁化가 이루어졌기 때문이다. 全體으로 적은 量의 glass 質 첨가에서 Power factor, Loss factor 가 좋은을 나타내고 있다.

Alkali 이온은 磁器內部에서 쉽게 移動하기 때문에 磁器의 電氣의 特性을 劣化시키므로 일반적으로 Na 의 허용한계를 0.4% 이하로 하고 있으며 glass 相의 電氣 傳導性을 작게 하기 위해서 이온반경이 큰것을 사용하면 移動을 어렵게 하므로 이것은 本實驗의 원자량과 이온반경이 가장 큰 Ba, Bi glass 含有素地의 좋은 誘電의 結果와도 같다.

Sano¹⁰⁾에 의하면 Zircon 의 增加는 結晶成長을 抑制하여 forsterite 의 열팽창계수를 감소시켜 기계적 강도와 유전적 성질도 Zircon 40% 이하에서는 一般 Steatite 보다 우수하다 한다.

3-3 X-線 解析 및 顯微鏡 觀察

Forsterite 合成時 glass 質 含量이 가장 適當하다고 생각되는 20% 경우의 1400°C 燒成物에 대하여 各 溫度에 따른 forsterite 의 生成與否를 調査한 X-線回折

分析 結果는 Fig. 3.4 와 같다.

1400°C로 燒成한 forsterite chamotte는 主 結晶인 forsterite 結晶外에 cristobalite 와 enstatite 가 아주 미약하게 나타나고 있다. 이것은 Sugiura⁹⁾의 X-線 結果로부터도 確認될수 있다. 各 glass 質 添加의 경우에서도 forsterite 의 主 peak 단이 뚜렷할 뿐이다.

基本 glass 인 K-glass 20%를 含有한 forsterite 素地는 溫度가 上昇함에도 불구하고 X-ray intensity 의 차이가 있음은 그 結晶 生成量에는 큰 變化가 있음을 말해 준다.

偏光顯微鏡檢鏡에서 Ba, Bi glass 含有 素地는 大部分 微細한 forsterite 의 結晶粒의 集合體와 그 사이에 glass 相 및 斑點이 介在되어 있음이 관찰되고, Zn-glass는 뚜렷한 큰 모자이크형의 成長된 結晶이 관찰되었으며 Cd, Zr glass는 큰 모자이크와 不規則한 微細結晶의 複合을 보여주고 있다. 이것은 박순자¹¹⁾의 forsterite 合成에 ZrO₂, CdO 등 산화물 첨가의 경우와 石井英¹²⁾의 forsterite 素地에 BaCO₃, ZnO 를 첨가한 경우의 檢鏡 結果와도 일치하는 것이다.

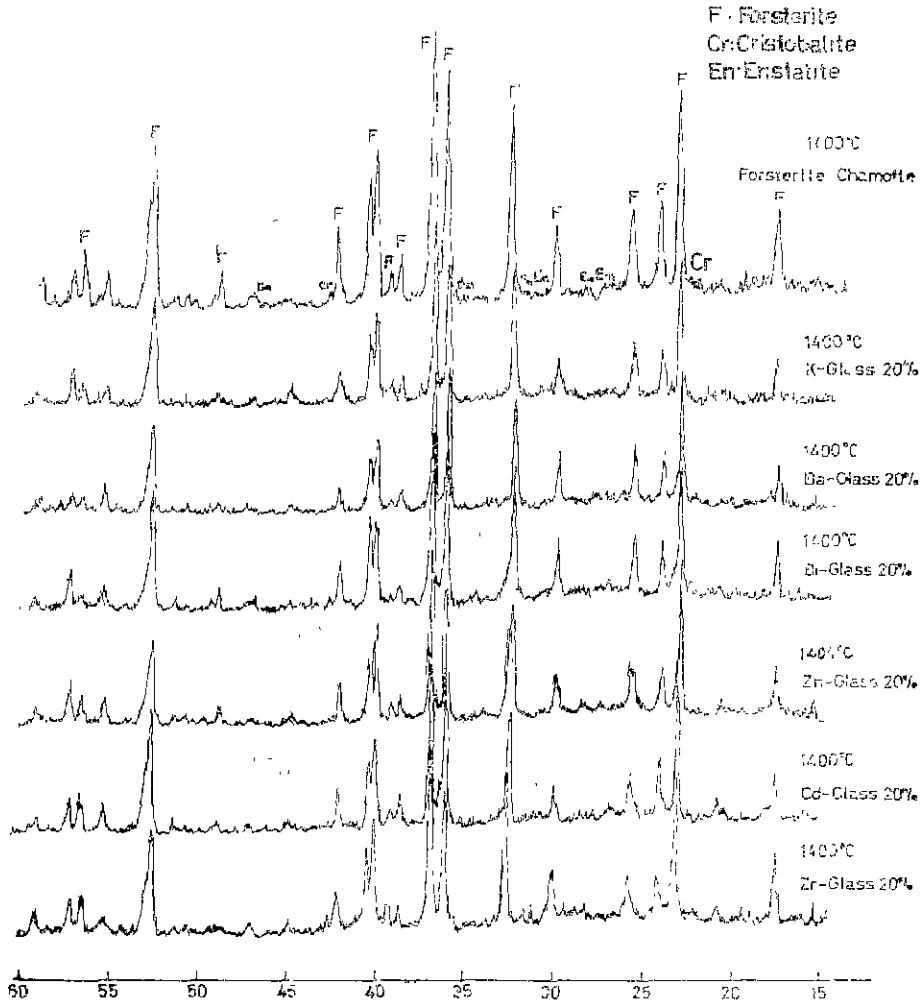


Fig 3. X-Ray Diffraction Patterns of Forsterite containing each Glass at 1400°C.

4. 結 論

결연재료로서의 forsterite 磁器製造에 있어서 效果의 인 鑛化劑의 作用을 究明하기 위하여 forsterite chamotte에 여러 유리질을 添加하고 4 段階의 溫度로 燒成한 forsterite 磁器의 諸 物理的, 誘電的 性質의 1次實驗結果는 다음과 같다.

1) 吸水率로 보아 Ba, Bi, Zn glass가 첨가량과 溫度에 따라 가장 유리화를 잘 시켰으며 Cd-glass는 둔한 감소의 경향을 보였고 K-glass는 예상했던대로 전혀 磁化되지 않았다.

2) 曲強도는 全體적으로 磁化가 이루어진 glass 20% 含量의 것이 가장 높은 값을 보였고 그 중 1360°C에

서 Ba, Zn, Bi glass의 것이 비교적 높은 값을 나타낸다. 또 1400°C에서 Zr-glass의 素地는 첨가량에 따라 두드러지게 높은 값을 보이며 全溫度에서 크게 減少하고 있지 않다.

Ba-glass는 1400°C 이상에서는 첨가량에 따라 크게 曲強도가 감소하고 變形이 생기는 燒結溫度範圍가 작음을 말해준다.

3) forsterite 素地는 諸 物理的 性質로 보아 glass 相을 20~25%程度 含有하는 것이 適當함을 알수 있다.

4) Ba, Bi, Zr glass의 것이 모든 誘電的 性質이 良好하나 그중에서도 Ba-glass는 더욱더 良好하다.

5) 全體적으로 溫度가 上昇함에 따라 誘電常數는 약 간씩 커지는 경향을 나타낸다.

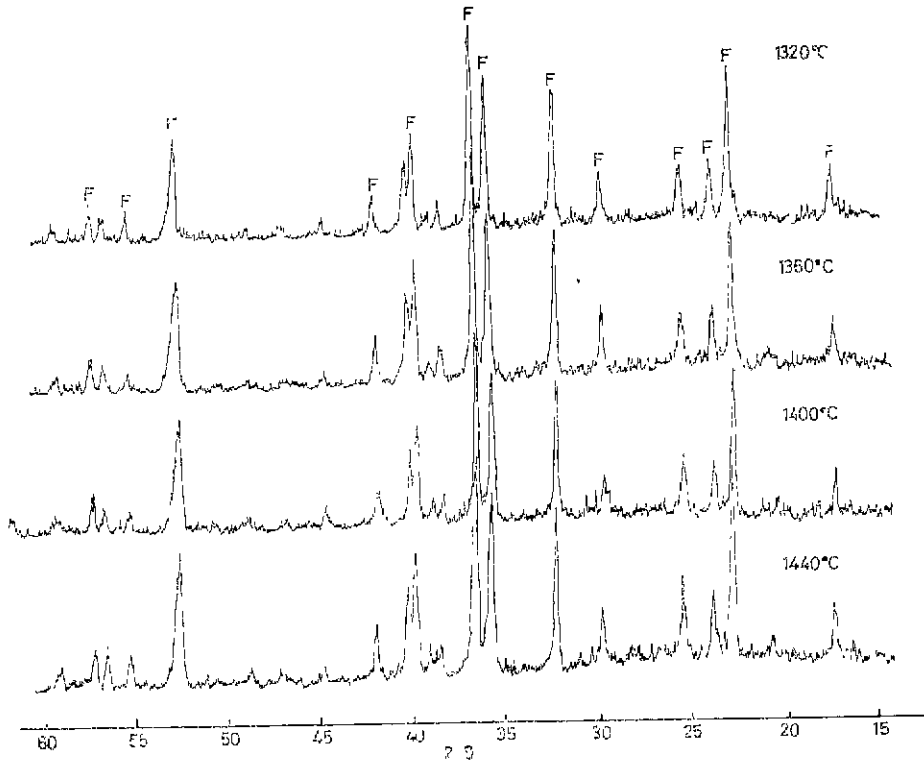


Fig 4. X-Ray Diffraction Patterns of Forsterite Containing K-Glass (20%).

6) 顯微鏡觀察 結果 Ba, Bi glass 는 대체로 微細한 forsterite 結晶이 보이나 Zn-glass 는 두드러지게 밝은 큰 모자이크結晶이 觀察된다.

참 고 문 헌

1. 杉浦正敏, “高周波絶縁材料としてのフォルステライト磁器”, 日窯協, 66(10), 34 (1958)
2. 素木洋一, 「ファインセラミックス」, 技報堂 738-45 (1976)
3. Louis, Navias, “Advances in Ceramics Related to Electronic Tube Developments”, J. Am. Cer. Soc., 37 (8) 329 (1954).
4. 佐野資郎・石井英一・平井道雄・杉浦正敏, “フォルステライト磁器の諸性質に及ぼすカオリンの影響” 日窯協 71, (12), 231 (1963)
5. 素木洋一, “セラミック外論”, 日窯協 (セラミックス) 1 (7) 115 (1966)
6. E. J. Smoke and J. H. Koenig, “Recent development in ceramic dielectrics.” Ceram. Age. 60 (6) 20, December (1952)
7. 杉浦正敏・佐野資郎・石井英一・平井道雄 “Influence of Excess Magnesia on the Properties of Forsterite Porcelain”. 日窯協, 70 (3) 71 (1962)
8. 杉浦正敏・平井道雄・石井英一・佐野資郎, “フォルステライト磁器中の過剰珪酸分の影響”, 日窯協 67 (10) 333 (1959)
9. Herbert. F. G. Ueltz “Crystalline and Glassy Phases of Steatite Dielectrics.” J. Am. Cer. Soc., 27, (2) 339 (1944)
10. 佐野資郎・杉浦正敏・石井英一・平井道雄 “高周波用絶縁材料としてのホルステライト磁器 (ジルコン添加の影響) (日) 名工試報告9 (9) 458 (1960)
11. 朴順子, “Forsterite 에 添加하는 酸化물이 電氣的特性에 미치는 影響” 博士學位論文, 서울대학교 (1971)
12. 杉浦正敏・平井道雄・石井英一・佐野資郎, “高周波用絶縁材料としてのホルステライト磁器”, (日) 名工試報告, 6 (11) 671 (1957)
13. 岡崎清 「セラミック誘電體工學」, p. 292. 學獻社