

알카리 토속 산화물이 플라이트 자기의 전기적 특성에 미치는 영향

주 기 태 · 장 성 도
한국 과학 기술원 요업재료 연구실
(1981년 7월 24일 접수)

Effect of the Variation in Alkaline-Earth Oxides (RO) Content on Electrical Properties of RO-Al₂O₃-SiO₂ Porcelain System.

Gi-Tae Joo and Sung-Do Jang
KAIST Ceramic Materials Lab.
(Received July 24, 1981)

ABSTRACT

Alkaline-earth porcelains have been prepared from mixture of kaolin, quartz, and synthetic calcines obtained by calcining a mixture of kaolin and more than two different kinds of alkaline-earth carbonates. They were magnesium, calcium and barium carbonates which are inexpensive and readily available.

The vitrification behavior of the batch mixes was investigated in the firing range of 1240° to 1380°C, in relation to the body compositions. It appeared that the density and the firing temperature depended largely on the content of alkaline-earth oxides in the body. These porcelains possess excellent dielectric properties, and are especially valuable as bases for deposited carbon resistors for which they were developed.

An illustrative composition is 50% Dong Hwa kaolin, 22.4% Chang Shin quartz, 27.6% calcine. The composition of the calcine is 70% Dong Hwa kaolin, 10.7% BaCO₃, 13.5% CaCO₃, 5.8% MgCO₃. The specific resistance of this body is 1.2×10^{15} ohm-cm at 50°C, 2.5×10^{14} ohm-cm at 100°C, 2.5×10^{13} ohm-cm at 150°C, 1.8×10^{12} ohm-cm at 200°C.

1. 서 론

탄소피막 저항기용 자기소체로서 초기에는 알카리 금속산화물(Na₂O)의 함량이 1.3~1.6% 되는 old type 자기가 사용되다가 Na₂O의 함량이 0.5% 이하되는 alkali-less 자기를 사용하게 되었지만¹⁾ 저항기 소체로서 현저한 발전은 보지 못하였다. 1947년 M. D. Rigterink와 R. O. Grisdale²⁾은 알카리 산화물을 알카리 토속산화물(BeO, MgO, SrO, BaO)로 치환하여 절연저항이 300°C에서 10⁹Ω-cm 이상이 되는 우수한 자기를 개

발한 것이 알카리 토속 자기의 시초라 할 수 있다.

탄소피막 고정 저항기용 자기소체는 열적, 전기적 특성도 중요하지만 자기소체와 탄소피막과의 접촉상태가 좋아야 한다. 자기소체 표면에 미세한 mullite 결정이 균일하게 발달하여야 탄소피막이 소체 표면에 강한 접착을 할 뿐더러³⁾ 탄소피막을 hellical cutting 했을 때 깨끗한 절삭면을 얻을 수 있다.⁴⁾

카오린이나 또는 flux 특히 MgO, CaO, BaO 등의 알카리 토속 산화물 또는 탄화물의 존재하에서 mullite 결정이 생성되는 것에 관해서는 많은 보고가 있었다.

9~11) Rigtierink에 의해서 개발된 초기의 알카리 토속 자기는 모든 알카리 토속 탄산염 즉 BeCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 를 동량 혼합비로서만 포함되어 있고 가장 우수한 특성을 가지는 자기는 알카리 토속 산화물을 20%정도 포함하는 것으로서 최적 소성온도에서 일부 melt를 형성하여 용착(sticking)이 일어나는 것으로 알려져 왔다.

본 연구에서는 알카리 토속 탄산염중 손쉽고 염가로운 수 있는 Mg, Ca 및 Ba염을 선정하여 이들의 최적 혼합 함량이 알카리 토속 자기의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 원료

본 실험에서 사용한 소지 조합용 카오린은 경남 산청에서 산출한 것으로 선일화학공업주식회사에서 수미

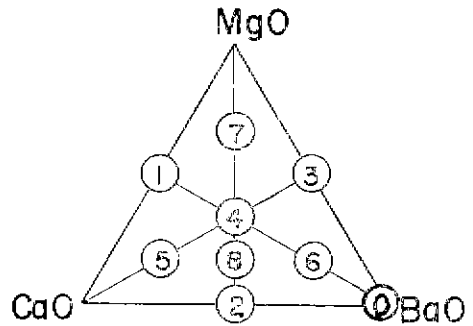


Fig. 1 Diagram of RO Mixing Ratios in Batch Mixes

한 325 mesh 통과분이다. 이 카오린의 X-선 회절 분석결과로는 halloysite 외의 부수 광물상은 나타나지 않았다.

규석은 325 mesh 통과분의 창선화학주식회사의 것을

Table 1. Compositions of Kaolin and Quartz

(wt. %)

Raw mat. \ Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total
Kaolin	44.1	38.5	1.41	0.22	0.32	0.80	0.51	0.58	15.8	99.24
Quartz	95.3	2.10	0.25	0.13	0.11	0.062	0.098	0.60	0.38	99.05

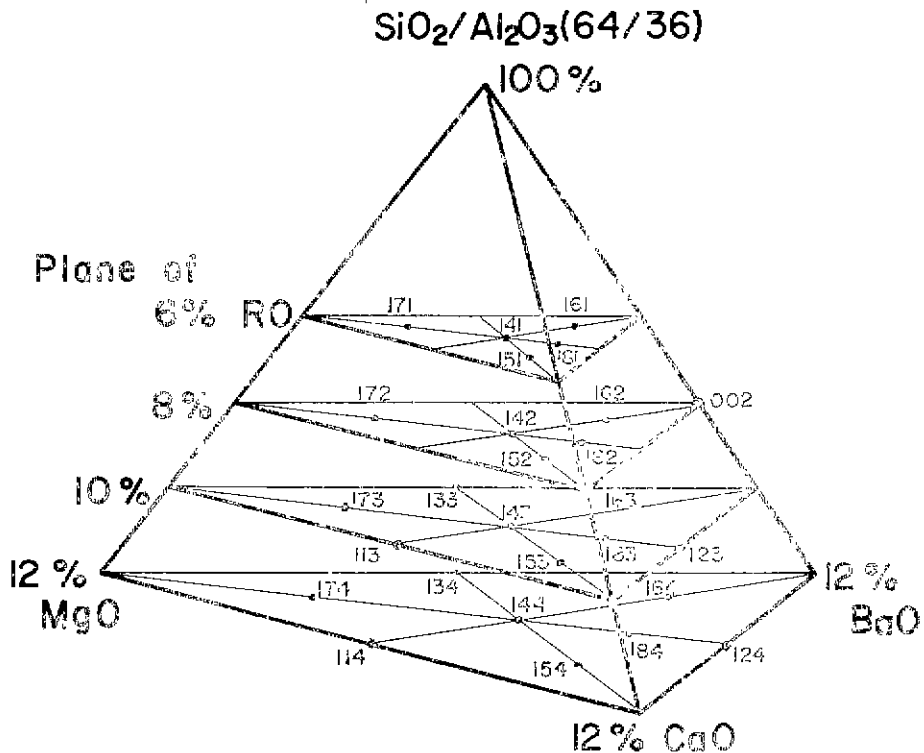


Table 2. Calculated Chemical Compositions of Several Bodies

(wt. %)

Bodies*	Comp	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total RO
141		58.5	32.9	1.3	0.2	2.0	2.0	2.0	0.5	0.6	6.0
142		57.0	32.0	1.2	0.2	2.7	2.7	2.7	0.4	0.6	8.1
143		55.6	31.3	1.2	0.2	3.3	3.3	3.3	0.4	0.6	9.9
151		57.9	32.5	1.2	0.2	1.5	3.1	1.5	0.5	0.6	6.1
152		56.7	31.9	1.2	0.2	2.0	4.0	2.0	0.4	0.6	8.0
153		55.6	31.3	1.2	0.2	2.5	4.9	2.5	0.4	0.6	9.9
154		54.5	30.6	1.2	0.2	3.0	5.9	3.0	0.4	0.6	11.9
161		57.9	32.5	1.2	0.2	1.5	1.5	3.1	0.5	0.6	6.1
162		56.7	31.9	1.2	0.2	2.0	2.0	4.0	0.4	0.6	8.0
163		55.6	31.3	1.2	0.2	2.5	2.5	4.9	0.4	0.6	9.9
164		54.5	30.6	1.2	0.2	3.0	3.0	5.9	0.4	0.6	11.9
171		57.9	32.5	1.2	0.2	3.1	1.5	1.5	0.5	0.6	6.1
172		56.7	31.9	1.2	0.2	4.0	2.0	2.0	0.4	0.6	8.0
173		55.6	31.3	1.2	0.2	4.9	2.5	2.5	0.4	0.6	9.9
174		54.5	30.6	1.2	0.2	5.9	3.0	3.0	0.4	0.6	11.9
181		57.9	32.5	1.2	0.2	1.2	2.4	2.4	0.5	0.6	6.0
182		56.7	31.9	1.2	0.2	1.6	3.2	3.2	0.4	0.6	8.0
183		55.5	31.3	1.2	0.2	2.0	4.0	4.0	0.4	0.6	10.0
184		54.5	30.6	1.2	0.2	2.4	4.7	4.7	0.4	0.6	11.8
282		59.8	28.9	1.1	0.2	1.6	3.2	3.2	0.4	0.6	8.0
282 ⁺		57.7	30.1	1.2	0.2	1.8	3.6	3.6	0.4	0.6	9.0
382		53.6	34.9	1.3	0.2	1.6	3.2	3.2	0.5	0.6	8.0
382 ⁺		54.6	33.0	1.3	0.2	1.8	3.6	3.6	0.5	0.6	9.0

* 1st number : 1: SiO₂/Al₂O₃=64/362: SiO₂/Al₂O₃=65.5~67.5/32.5~34.53: SiO₂/Al₂O₃=60.5~62.5/37.5~39.5

2nd number: No. of RO mixing ratios of Fig. 1

3rd number: Total RO, 1:6%, 2:8%, 2⁺:9% 3: 10%, 4:12%

사용하였으니 X-선 회절 분석결과 α-quartz 외에 소량의 muscovite (KAl₂Si₃O₁₀(OH)₂)를 포함하고 있었다. 이들 카오린과 규석의 화학분석 결과는 Table 1과 같다.

알카리 토속 산화물(이후 RO로 표시)은 시약급 탄산염을 사용하였으며 칼슘염과 마그네슘은 일본 Wako사의 것을, 마그네슘염은 일본 Kisida 사의 것을 사용하였다.

2. 2 소지의 조합비 결정

분원²⁾강에 나타난 탄소피막 저항기용 자기조성과 예비실험을 통하여 소결체내의 SiO₂와 Al₂O₃의 성분을 중량비로서 64:36으로 고정하였다. 여기에 RO를 6%부터 20%범위 안에서 매 2%의 차이를 두었으며 RO 즉

MgO, CaO, BaO의 혼합비를 Fig. 1과 같이 정하였다. 이들 조성을 정사면체에 투사한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

그다음 MgO: CaO: BaO의 혼합비를 1:2:2로 고정하고 (Fig. 1의 ㉠), SiO₂와 Al₂O₃의 혼합비를 변화시켜 조합물을 만들었으며 조합물의 화학조성은 Table 2와 같다.

2. 3 하소(Calcination)

소성 수축율의 감소 및 소결체 표면구조(microstructure)의 결함을 방지²⁾할 목적으로 조합원료의 일부를 1100°~1200°C에서 하소하여 하소물(calcine)은 일고 규석분말과 하소물을 혼합한 것에 카오린을 중량비로 50% 첨가하였다. 따라서 하소물의 조합원료는 모든 알

Table 3. Physical Properties of Several Bodies

Pro. Temp.(°C) Bodies	Shrinkage (%)							Bulk Specific Gravity							Water Absorption (%)						
	1260	1280	1300	1320	1340	1360	1380	1260	1280	1300	1320	1340	1360	1380	1260	1280	1300	1320	1340	1360	1380
141	—	11.2	12.3	13.1	13.3	13.3	12.5	—	2.43	2.51	2.55	2.57	2.57	2.56	—	2.60	0.14	0.15	0.16	0.16	0.16
142	10.4	12.2	12.5	12.3	12.1	10.3	—	2.43	2.58	2.59	2.58	2.57	2.44	—	1.92	0.09	0.08	0.12	0.15	0.15	—
143	11.1	10.8	9.89	*	—	—	—	2.52	2.49	2.44	—	—	—	—	0.06	0.05	0.10	—	—	—	—
151	—	12.0	12.2	12.8	13.2	12.7	11.0	—	2.51	2.52	2.57	2.58	2.56	2.45	—	0.55	0.11	0.06	0.13	0.22	0.11
152	11.2	12.5	12.5	12.0	10.6	*	—	2.51	2.60	2.60	2.56	2.46	—	—	3.30	0.19	0.10	0.05	0.23	—	—
153	10.3	11.6	10.8	—	—	—	—	2.53	2.58	2.58	—	—	—	—	3.15	0.08	0.10	—	—	—	—
154	10.3	10.3	10.4	*	—	—	—	2.50	2.50	2.49	—	—	—	—	0.20	0.08	0.13	—	—	—	—
161	—	11.4	12.5	12.8	12.9	12.8	12.3	—	2.51	2.53	2.57	2.58	2.59	2.56	—	0.71	0.16	0.13	0.12	0.10	0.12
162	11.1	12.8	13.0	13.0	13.0	11.8	*	2.47	2.59	2.59	2.59	2.59	2.49	—	1.60	0.14	0.13	0.13	0.21	0.20	—
163	10.6	11.9	12.0	11.8	11.2	5.90	*	2.50	2.60	2.58	2.56	2.50	2.27	—	0.21	0.13	0.13	0.11	0.20	0.20	—
164	8.60	10.5	10.7	9.38	7.39	*	—	2.42	2.56	2.54	2.48	2.41	—	—	2.24	0.06	0.11	0.11	0.12	—	—
171	—	—	9.87	11.8	12.7	13.0	13.0	—	—	—	2.49	2.56	2.58	2.58	—	—	—	0.24	0.14	0.14	0.12
172	8.63	11.7	12.0	12.2	12.0	12.0	9.18	—	2.55	2.55	2.56	2.55	2.54	2.38	—	0.07	0.07	0.05	0.05	0.06	0.11
173	10.0	11.1	11.0	10.6	*	—	—	2.44	2.52	2.51	2.49	2.44	—	—	0.25	0.04	0.09	0.09	0.08	—	—
174	8.10	9.43	9.29	*	—	—	—	2.32	2.37	2.37	2.36	—	—	—	0.20	0.06	0.07	0.08	—	—	—
181	10.5	11.7	11.9	12.4	12.6	12.5	11.6	—	2.56	2.56	2.58	2.59	2.59	2.53	—	0.09	0.07	0.07	0.06	0.06	0.10
182	12.1	12.1	12.2	12.2	11.0	7.60	*	2.59	2.61	2.61	2.59	2.50	2.31	—	0.10	0.10	0.07	0.08	0.12	0.12	—
183	11.5	10.2	10.2	7.88	*	—	—	2.61	2.53	2.53	2.38	—	—	—	0.10	0.09	0.09	0.09	—	—	—
184	9.47	9.52	8.20	*	—	—	—	2.44	2.44	2.42	—	—	—	—	0.12	0.05	0.10	—	—	—	—
282	11.5	12.0	11.6	11.0	*	—	—	2.54	2.56	2.56	2.54	—	—	—	0.07	0.07	0.10	0.10	—	—	—
282 ⁺	11.5	11.3	11.3	10.5	*	—	—	2.58	2.58	2.57	2.50	—	—	—	0.09	0.10	0.13	0.13	—	—	—
382	11.9	12.5	12.5	12.4	11.8	9.52	8.21	2.61	2.63	2.63	2.61	2.53	2.46	2.37	0.06	0.05	0.05	0.08	0.08	0.12	0.15
382 ⁺	11.9	11.9	11.7	10.4	*	—	—	2.63	2.62	2.60	2.52	—	—	—	0.12	0.05	0.08	0.08	—	—	—

*: Bloating, melting
—: 측정생략

커리 토속 탄산염 결량과 카오린 일부를 포함한다.

2. 4 성형 및 소성

하소물, 유석 및 카오린을 혼합조성에 맞추어서 pot mill에서 24시간 습식 분쇄하여 9 μ 이하의 입자의 분포가 90%이상되게 하였으며 105 $^{\circ}$ ~110 $^{\circ}$ C로 고정된 건조기에서 건조후 자기질 mortar에서 2mm이하의 크기로 분쇄한 것을 풍서체로 사용하였다. 시험편은 binder를 첨가하지 않고 3,000kg/cm 2 의 성형압에서 직경 20mm, 두께 2mm의 원형판(disc) 형태로 제조하였다. 시험편을 전기저항로에서 일정한 가열속도(160 $^{\circ}$ ~180 $^{\circ}$ C/hr)로 승온하여 최고온도에서 4시간 유지시킨후 자연냉각시키었다. 소성온도는 1240 $^{\circ}$ ~1380 $^{\circ}$ C였으며 측정온도의 오차는 $\pm 5^{\circ}$ C 내였다.

2. 5 특성조사

소성시험편의 미세조직은 etching 하지 않은 상태에서 소성표면의 2단 replica를 따서 전자현미경으로 관찰하였다.

절연저항은 disc형태의 소성시험편 양면에 Electro-Science Lab., Inc.의 5694 silver paste를 면적 2.54cm 2 되게 붓으로 칠한 후 160 $^{\circ}$ ~180 $^{\circ}$ C/hr의 가열속도로 승온하여 650 $^{\circ}$ C에서 10분간 소성하여 절극을 형성시킨 다음 여기에 도선을 납으로 맨질한 것을 항온기에 넣어 측정하였는데 측정기는 Electrometer(Keithly 610 C)이며 실온 또는 50 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C 및 200 $^{\circ}$ C의 측정온도에서 인가전압 500V, 전압인가시간 1분의 조건하에서 전류를 측정하여 저항값을 계산하고, 체적고유저항값을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 물리적 특성

소지조합물중 RO의 함량이 많은 경우에는 최적 소성온도 범위가 비교적 낮은 온도에서 자기화(vitrification)가 되나 bloating, 변형등의 결함을 가져왔고, RO의 함량이 적은 소지는 소성온도가 1380°C보다 높은 온도를 요하며 이 온도 이상에서 소성한 시험편은 흡수율이나 기공율이 큰 값을 나타내어 목적하는 자기를 얻을 수 없음을 알았다. 이와같이 소성특성이 좋지 않은 소지들은 110번, 120번, 130번 계열에 속하였다. 소지조합물의 소성시험편의 물리적 특성결과는 Table 3에 나타내었다.

3. 1. 1 소지 140계열

MgO : CaO : BaO의 혼합비율이 1 : 1 : 1인 140계열에서 RO함량이 12%를 초과하는 144번 이후의 소지는 소성온도 1240°C에서 밀켜 용융하여 bloating, 변형등이 나타났다. RO를 6% 포함하는 소지 141번의 최적 소성온도는 1350°C인데 비하여 RO 10%를 함유하는 소지 143번의 경우는 최적 소성온도가 80~100°C 정도 떨어지고 있다. RO의 함량이 적을수록 최적 소성온도의 넓은 폭을 가지고 있는 반면 RO의 함량이 증가할수록 최적 소성온도폭이 좁아지고 있다. 각 소지의 흡수율 측정결과에서 최적 소성온도 이하에서는 흡수율이 수 퍼센트에 달하여 전혀 자기화가 이루어지지 않았음을 보여주고 있다.

3. 1. 2 소지 150계열

RO함량이 12%인 소지 154번은 1300°C에서 현저한 bloating이 일어났다. RO를 6%포함하는 소지 151번의 최적 소성온도는 1340°C인데 비하여 RO 8%인 소지의 최적 소성온도는 1300°C로 약 40°C의 차가 있으나, RO 8%인 소지와 RO 10%인 소지와는 약 20°C의 차를 보이고 있다.

3. 1. 3 소지 160계열

MgO : CaO : BaO의 혼합비율이 1 : 1 : 2인 160계열은 소지 140 또는 150 계열과는 달리 최적 소성온도 범위가 크게 확대되었으며 특히 RO의 함량이 높은 소지 163번에서도 넓은 소성온도폭을 나타내고 있다. 최적 소성온도는 150계열보다 같은 RO함량인 경우 약 10°C 높은 온도쪽으로 이동하고 있다. 또 140계열과는 달리 RO함량이 6%에서 10%로 증가하더라도 비중의 변화는 차가 없을 뿐더러 오히려 10%의 RO를 포함하는 소지 163번은 그 최적 소성온도에서 최고의 비중치를 나타내고 있는데, 그 원인은 세가지 알카리 토

속 산화물중 분자량이 가장 큰 BaO가 다른 산화물에 비하여 2배로 첨가한 까닭이라고 생각된다.

3. 1. 4 소지 170계열

RO 6%인 소지 171번은 최적 소성온도가 1360°C로 서 헨제까지의 모든 계열의 소지보다 높은 온도를 나타내고 있고, RO를 8% 포함하는 소지 172번의 비중은 소지 171번에 비하여 현저히 떨어지거나 최적 소성온도 범위는 대단히 넓어서 약 1280°C에서 1350°C 정도까지의 범위를 나타내어 같은 RO의 함량을 가지는 다른 계열의 소지와 큰 차를 나타내고 있다.

3. 1. 5 소지 180계열

예비실험을 통하여 RO중 MgO가 다른 RO보다 2배 많이 들어간 시편의 절연저항 값이, MgO가 다른 RO보다 적게 들어간 시편에 비하여 현저히 떨어지고, 또한 MgO의 함량이 증가할수록 저항기 소재의 소성특성을 저하시킨다는 실험결과와 보고⁴⁾로부터 Fig. 1의 MgO : CaO : BaO의 혼합비율을 1 : 2 : 2인 ⑧번의 조성의 비로 택하였다.

RO함량이 12%인 소지 184번은 1320°C에서 용융하여 bloating과 변형이 일어났으며 RO함량이 10%인 소지 183번에서는 최적 소성온도가 1260°C 진후가 되는 것으로 추정하였다.

3. 1. 6 소지 200 및 300계열

소지 282번, 282⁺번, 382⁺번은 1340°C 이상에서는 melting, bloating, 변형등이 일어났다. 그러나 소지 382번은 1380°C까지 bloating이나 melting은 일어나지 않았다. 또한 부피비중도 최적 소성온도인 1300°C에서, 2.63으로 다른 소지보다 큰 값을 나타내었다. 이러한 사실은 소지내의 Al₂O₃의 함량이 많아짐에 따라 소지의 내화도가 높아지는 것에 기인하는 것으로 생각되었다.

소지 182번과 소지 382번의 특성을 비교하여 보면, Al₂O₃의 함량이 더 많은 소지 382번의 최적 소성온도 범위가 소지 182번보다 확대된 것을 알 수 있다.

이상의 실험결과를 종합하면 RO의 함량은 일반적으로 6~8%가 최적선이었으며 이보다 많은 함량은 소성시 변형이나 bloating을 수반하고 최적 소성온도 범위가 극히 좁아져서 실제 온도 조절폭이 넓은 공업요소에서 소성이 어렵다는 결론을 얻었다.

자기내의 flux로서 3가지 산화물중 분자량이 가장 적은 MgO를 다른 산화물보다 과량 첨가하였을 때는 부피비중이 감소하고 총 RO함량이 적을수록 높은 흡수율을 나타내어 실용성이 없는 것으로 판정하였다. 이와 반대로 분자량이 큰 CaO나 BaO를 다른 산화물보

다 파랑 첨가하였을 때는 모든 소성특성과 소성조건이 향상되어 180번 계열의 소지에서는 특성이 가장 우수한 것을 얻을 수 있었다. 또 SiO₂와 Al₂O₃의 비에서 Al₂O₃의 함량을 증가시킨 소지에서는 소성범위를 확대시켜 자기로서 필요한 모든 물리적 특성을 만족시켰다

3.2 X-선 회절 분석

예비실험을 통하여 BaO 단독으로 2.0% 첨가한 소지 002번을 1300°C에서 4시간 소성한 시편의 X-선 회절 분석을 한 결과는 mullite상만이 확인되었다. Table 4는 몇가지 특성이 좋은 시료들을 거쳐 소성온도에서 4시간 소성한 후 X-선 회절분석결과를 나타낸 것으로 각 시편의 광물상은 mullite와 cristobalite상이 공통적으로 확인되었다. 그러나 MgO : CaO : BaO의 혼합 비율이 2 : 1 : 1 이고 RO의 함량이 8%인 172번 시편은 mullite, cristobalite외에 cordierite (Mg₂Al₂Si₂O₁₀)상이 있음이 확인되었다. 이것은 MgO가 다른 알칼리 토속 산화물보다 2배르 많이 있기 때문으로 생각되며 또 이 소지 조합물의 평형상태도상의 위치로부터 mullite, cristobalite 및 cordierite상이 존재할 것을 예측할 수 있었다.

그리고 RO의 혼합비율이 MgO : CaO : BaO=1 : 2 : 2인 소지 182번의 1300°C에서 소성한 시편은 mullite 상외에 cristobalite상이 있었으나 이보다 높은 온도에서 소성한 시편에서는 cristobalite상의 peak강도가 감소하였고 1340°C에서는 cristobalite상이 완전히 없어졌다. 또 소지 382번의 시편도 마찬가지로 1280°C에서 소성한 것은 mullite상외에 cristobalite상이 검출되었으나 이보다 높은 온도에서 소성한 시료에서는 없었다. 이러한 결과는 cristobalite 결정이 높은 온도에서 알칼리 토속 산화물 또는 이들을 포함하는 광물상과 반응하여 유리질(glass phase)을 형성하는 것으로 생각되었다.

3.3 미세구조

Fig. 3은 RO로서 8.0% BaO만을 포함하는 소지 002번의 소성 시편을 1300°C에서 각각 20°C의 온도차르 1360°C까지 4시간 소성한 시편들의 표면 미세구조를 나타내고 있다. 또 Fig. 4는 이 소지를 1340°C에서 소성 유지시간을 2시간부터 8시간까지 변화시킬 때의 결정 성장 과정을 도시할 것이다. 그림에서 보듯이 mullite의 침상 결정의 orientation은 그 표면의 평행한 방향이나 아니면 수직 방향으로 성장되어 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 mullite 결정의 orientation에 관해서는 Joseph J. Comer²⁰⁾에 의해서도 같은 보고가 있었다.

몇가지 소성온도에 대한 mullite 결정의 크기의 변화

Table 4. Major and Minor Crystalline Phases of Several Fired Bodies

Bodies	Temp. (C)	Major Phases	Minor Phases
002	1340	M	
142	1320	M	C**
142	1300	M	C
162	1300	M	C
172	1300	M, C	cordierite
182	1300	M, C	
	1320	M	C
	1340	M	
	1360	M	
282	1280	M	C
382	1280	M	C
	1300	M	
	1320	M	

* M: mullite
** C: cristobalite

를 나타낸 Fig. 5에서 보는 바와 같이 결정의 크기는 소성온도가 높을수록 증가하고 있다. 또 이 소지를 1340°C에서 유지시간을 변화시켰을 때 결정의 성장과정을 나타낸 Fig. 6과 같이 소성시간이 연장될수록 결정의 크기는 증가하고 있어 결정 성장의 의존도는 온도의 변화와 소성유지시간의 변화가 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

Parmelee와 Rodriguez²¹⁾는 kaolinite에 여러 금속 산화물을 첨가하던 mullite의 생성율이 소성온도가 높아짐에 따라 대략 직선적으로 증가함을 지적하였다. Mackenzie²²⁾는 homoionic clay를 소성하여 mullite화시킬 때 소성유지시간이 증가함에 따라 mullite의 성장이 증가함을 관찰하였다. 또 Swift²³⁾는 유리로부터 mullite 결정이 성장할 때는 소성온도가 높아짐에 따라 또 소성온도 유지시간이 증가될수록 증가한다는 사실을 보고하였다. 따라서 Fig. 5 및 Fig. 6에서 mullite의 결정 성장이 소성온도의 변화나 소성유지시간의 변화와 어떠한 함수관계를 가지는 것인지에 관해서는 규명하지는 못하였으나 위의 사람들의 결과와 일치하는 것으로 생각하였다.

RO함량이 8%인 소지 142번, 152번, 162번 및 172

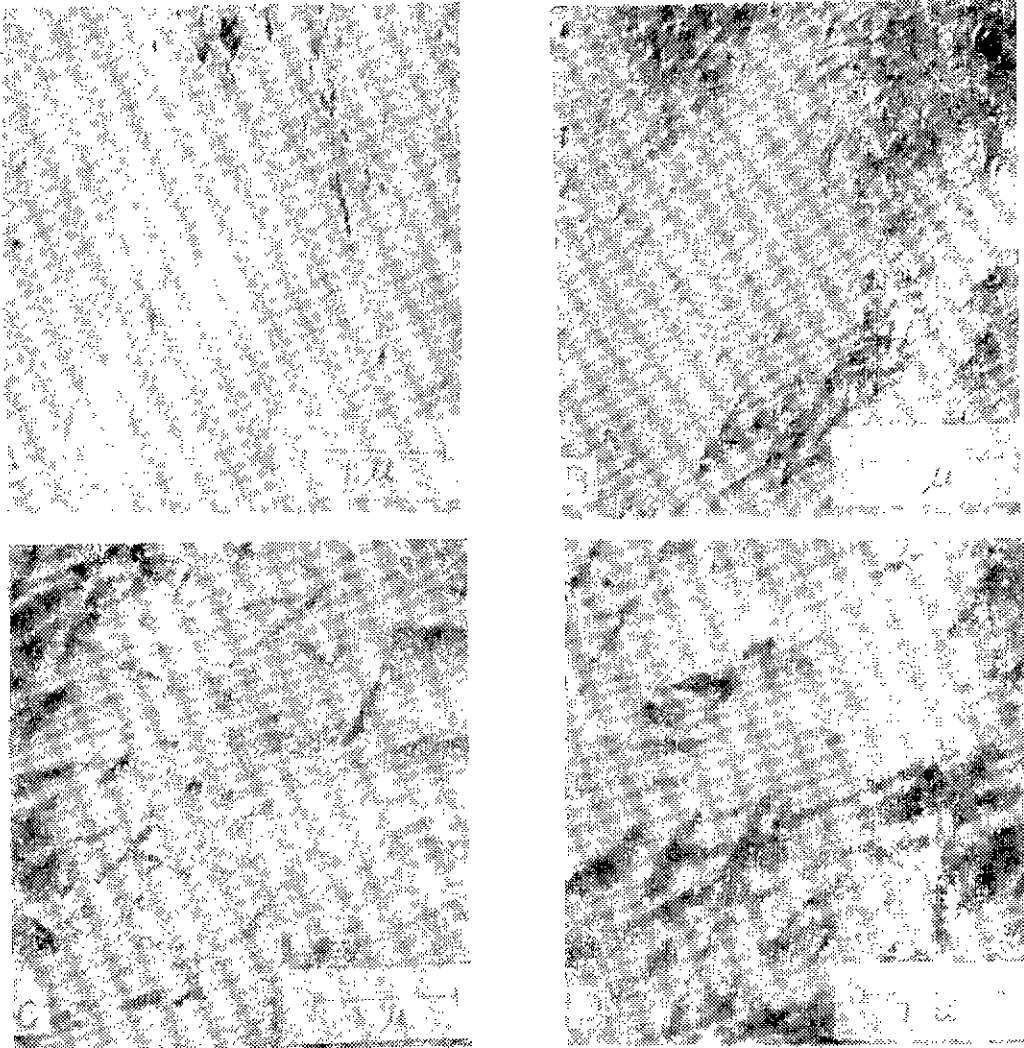


Fig. 3 Effect of Firing Temperatures on Mullite Crystal Growth in Body 002 fired at (A) 1300°C (B) 1320°C (C) 1340°C and (D) 1360°C

변을 각각 그 최적 소성온도 범위인 1320°C, 1280°C, 1280°C 및 1320°C에서 소성한 시편표면의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. 즉 MgO: CaO: BaO의 혼합비율이 1: 1: 1인 소지 142번의 결정의 크기는 이들 산화물중 일종을 2배로 첨가한 소지 152번, 162번, 172번의 결정의 크기보다 크게 성장하였을 뿐만 아니라 BaO를 다른 산화물보다 2배로 첨가한 소지 162번은 우수한 표면 미세구조의 발달과 미세한 mullite 결정의 균일한 분포를 보여주고 있다. Fig. 7의 (A)와 (C)에 나타난 결정의 평균 크기의 비교는 (A)측이 약 2~3배 정도 큰 것을 보여주고 있다. BaO 단독으로 첨가한

Fig. 3의 결과와 Fig. 7의 (C)로부터 소지내 BaO의 함량이 많을수록 결정성장을 억제하는 것으로 생각하였다. Fig. 7의 (B)와 같이 CaO를 다른 산화물의 함량보다 2배로 첨가한 소지 152번의 경우에 있어서는 결정과 matrix 부근이 뚜렷하지 않고 미세구조의 균일성이 여타의 소지에 비하여 결여되어 있음을 알 수 있다

3. 4 절연저항

제가지 RO를 같은 증량비로 함유하고 있는 소지 140 계열에서 총 CaO 함량의 변화가 절연저항 특성에 미치는 영향을 실은, 100°C, 150°C 및 200°C에서 측정된 결과를 Fig. 8에 표시하였다. 이들 측정에 사용된 시료

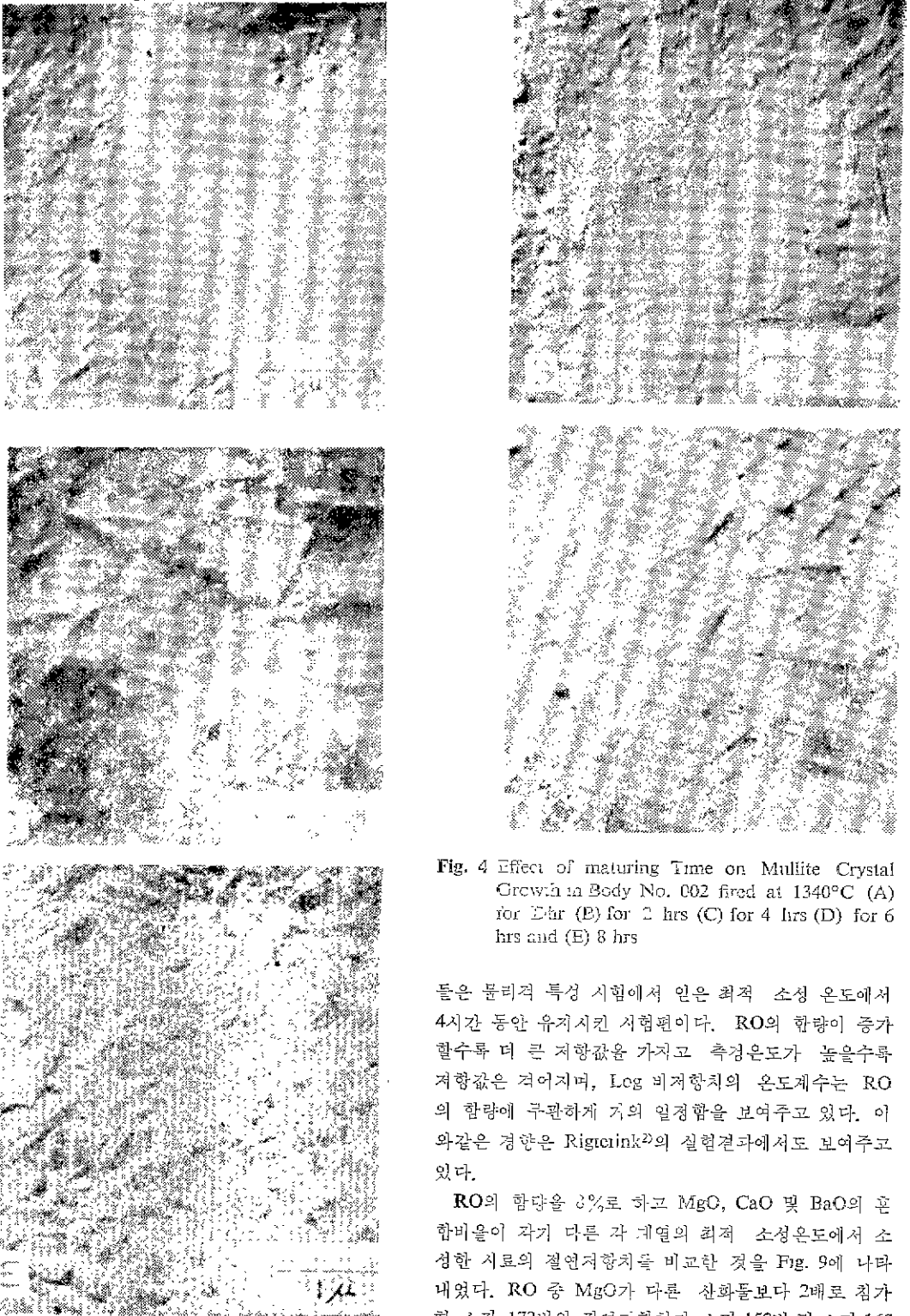


Fig. 4 Effect of maturing Time on Mullite Crystal Growth in Body No. 002 fired at 1340°C (A) for 1 hr (B) for 2 hrs (C) for 4 hrs (D) for 6 hrs and (E) 8 hrs

들은 물리적 특성 시험에서 인은 최적 소성 온도에서 4시간 동안 유지시킨 시험편이다. RO의 함량이 증가할수록 더 큰 저항값을 가지고 측정온도가 높을수록 저항값은 커지며, Log 비저항치의 온도계수는 RO의 함량에 무관하게 거의 일정함을 보여주고 있다. 이와같은 경향은 Rigidink²의 실험결과에서도 보여주고 있다.

RO의 함량을 3%로 하고 MgO, CaO 및 BaO의 혼합비율이 자기 다른 각 계열의 최적 소성온도에서 소성한 시료의 절연저항치를 비교한 것을 Fig. 9에 나타내었다. RO 중 MgO가 다른 산화물보다 2배로 첨가한 소지 172번의 절연저항치가 소지 152번 및 소지 162

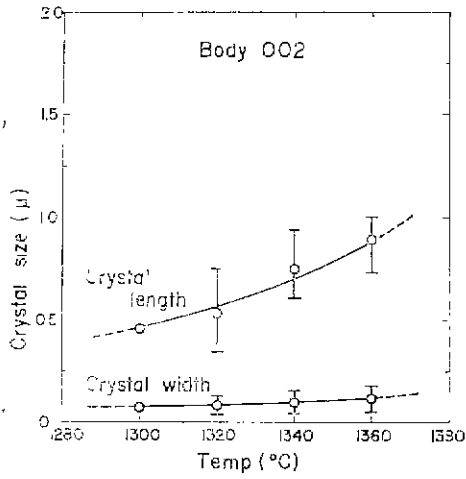


Fig. 5 Mullite crystal growth as a function of firing temp for 4hrs.

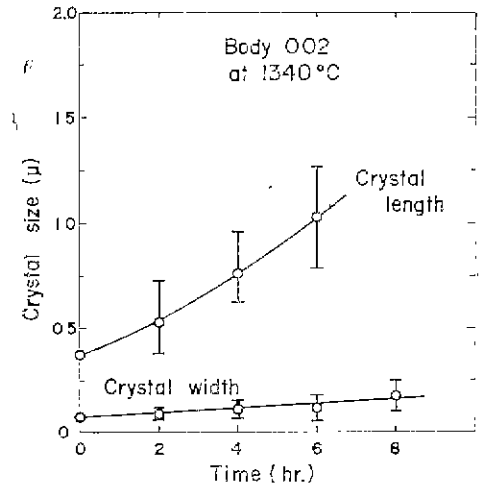


Fig. 6 Mullite crystal growth as a function of soaking time

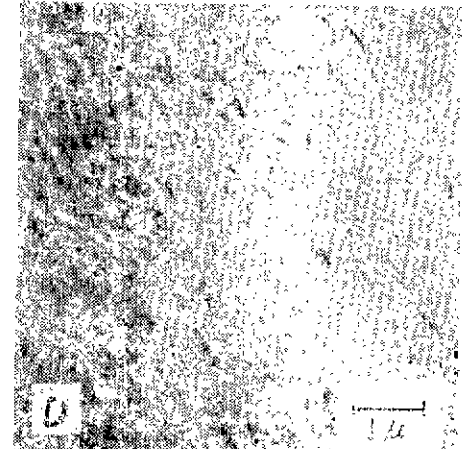
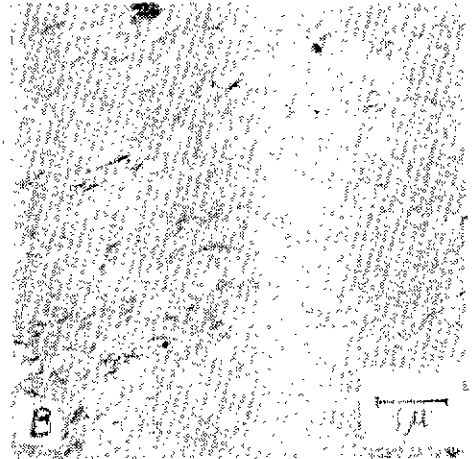
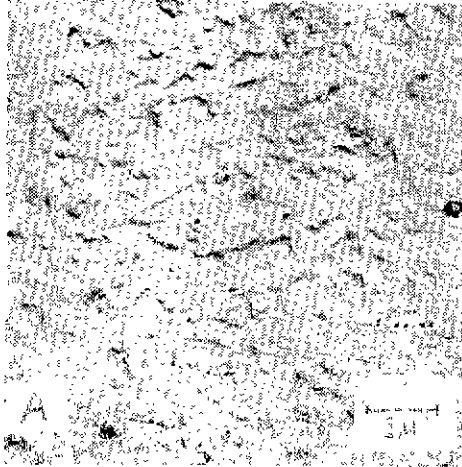


Fig. 7 Microstructure of several bodies (A) Body No. 142 fired at 1320°C (B) Body No. 152 fired at 1280°C (C) Body No. 162 fired at 1280°C (D) Body No. 172 fired at 1300°C

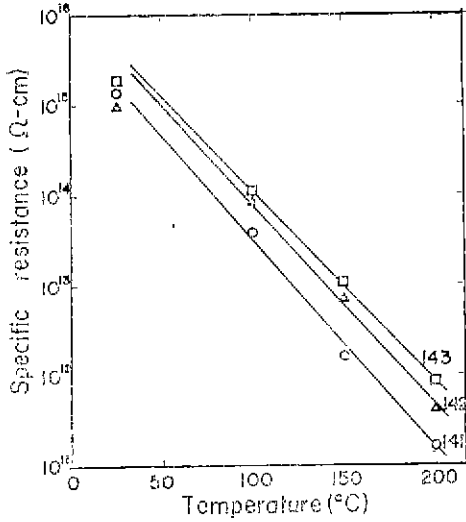


Fig. 8 Specific resistance of body No. 141, 142, and 143 as a function of temperature

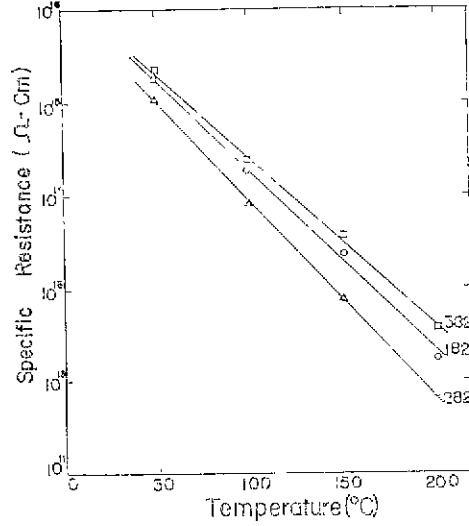


Fig. 10 Specific Resistance of Body 182, 282, 382 as a Function of Temp.

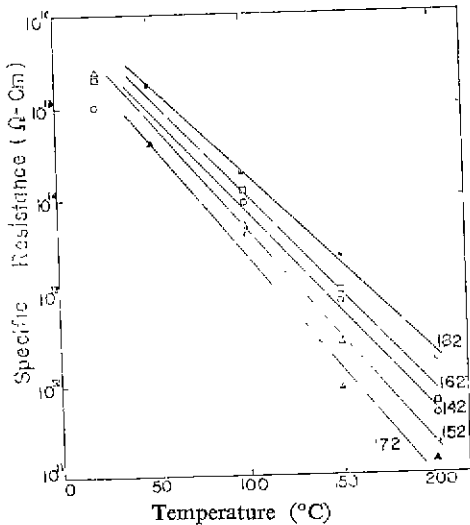


Fig. 9 Specific Resistance of Body 142, 152, 162, 172, 182 as a Function of Temperature

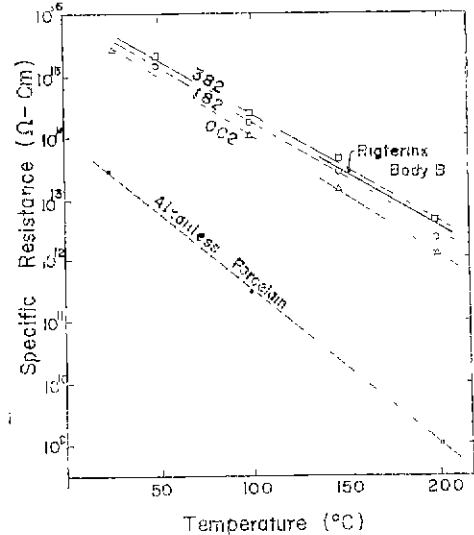


Fig. 11 A Comparison of Specific Resistances for Various Bodies

변보다 낮은 사실로부터 RO중 MgO의 함량을 줄인 즉 MgO: CaO: BaO의 혼합비율을 1: 2: 2로 한 소지 182번 소성시편의 200°C에서 절연저항치는 $1.85 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$ 로서 소지 162번보다도 높은 절연저항치를 보여주고 있다.

Fig. 10에서 SiO₂의 함량이 3% 증가된 소지 282번의 소성시편의 절연저항치는 오히려 소지 182번보다 감소한 대신, Al₂O₃의 함량이 3% 증가된 382번의 소성시편에서는 특성이 현저히 향상하였다. 소지 382번의 소성시편과 소지 182번 그리고 카리장석을 첨가한

alkaliess 소지⁴⁾와 BaO 단독으로 첨가한 소지 002번의 소성시편의 절연저항치를 Fig. 11에서 비교하였다. Alkaliess 자기는 실온에서 $10^{13} \Omega\text{-cm}$ 정도의 낮은 저항치를 나타내며 이 값은 본 실험에서 조사한 소지 182번이나 382번과 비교할 때 적어도 $10^8 \Omega\text{-cm}$ 정도 낮은 값을 나타내고 있다. 또 200°C에서는 이들의 절연저항치의 차가 적어도 $10^8 \Omega\text{-cm}$ 이상 될 것을 보여주고 있다.

BaO 단독 첨가한 소지 002번과 3가지 RO를 포함하

는 소지 182번이나 382번과 비교할 때 실온에서는 절연저항치에 큰 차를 볼 수 없으나 높은 온도에서는 소지 182번이나 382번은 현저한 증가가 있음을 보여주고 있다. Rigterink¹⁴⁾ 등의 실험결과에서 지적한 것처럼 RO의 종류가 많을수록 전기적 특성이 향상되었음을 인정하나 특히 3가지 RO 중 CaO와 BaO의 과량 첨가가 BaO만을 과량 첨가한 경우보다 좋은 특성을 나타내는 사실에 관해서는 본 실험에서는 밝히지 못하였다. 또 Fig. 11에서 본 실험의 결과와 Rigterink²⁾가 제시한 가장 우수한 특성을 가지는 body B의 절연저항치를 비교하였는데 Rigterink의 비저항치—온도곡선은 소지 382번과 182번 사이에 위치하여 이들과 유사한 값을 나타내고 있으나 Rigterink의 소지는 약 20%의 RO를 함유하는 점을 고려할 때 조성조건이 까다롭고 stic-king이 일어날 것이라는 추측을 할 수 있다.

4. 결 론

이상의 결과로부터 탄소피막 고정 저항기용 자기소재로서 그 특성이 우수하고 열가의 탄산염을 사용하여 공업적으로 양산이 가능한 알카리 토속 자기를 개발하였는데, 소지 조합들의 소성 특성은 아래와 같다.

1. 최적 소성온도는 소지내의 RO (MgO, CaO, BaO)의 함량과 혼합비에 크게 좌우되며 RO의 함량이 증가할수록 소성온도는 일반적으로 낮아지며 최적 소성온도 범위는 좁아지는 경향을 나타내었다.

2. 6~8%의 RO를 함유하는 소지의 최적 소성온도 범위는 1300°~1340°C이며 이 때 흡수율은 0.1% 이하를 나타내었다. 일반적으로 RO의 함량이 10% 이상일 때는 좁은 소성범위를 가지거나 bloating, softening으로 인한 변형등이 심하게 나타났다. 이와 같은 사실은 RO 20%를 포함하는 Rigterink²⁾의 알카리 토속 자기의 소성시의 문제점을 알 수 있다.

3. 소지내 RO 중 특히 BaO의 첨가는 최적 소성온도 범위를 확대하고 절연저항 특성 향상에 크게 기여할 뿐더러 미세한 mullite 결정이 균일하게 분포되어 좋은 미세구조를 나타내었다.

4. 소지내의 SiO₂: Al₂O₃의 혼합비율을 64: 36에서 Al₂O₃의 함량을 3% 증가시킨 소체는 소성특성 및 전기저항특성이 향상되었다.

5. 스체체의 광물상은 주로 mullite상과 소량의 cristobalite상이 존재하였으나 약 1300°C 이상의 온도에서는 cristobalite상이 유리질을 형성하여 소실하는 것이라 생각하였다.

6. 절연저항은 소체내 RO 함량이 8%이고 MgO: CaO: BaO의 혼합비율이 1: 2: 2일 때 최고치를 나타

내었고 200°C에서도 $1.85 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 나 되는 좋은 특성을 보여주었다.

문 헌

- 1) S. Kondo, "Pyrolytic Carbon Film Resistors on Forsterite Ceramic Substrate", *Review. Ele. Commu. Lab.*, **17**(7) 689 (1969)
- 2) M. D. Rigterink and R. O. Grisdale, "Alkaline-earth Porcelains Possessing Low Dielectric Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**(3) 78(1947).
- 3) W. F. Janssen and M. D. Rigterink, "Microstructure of Ceramics for Communication Equipment," *Ceram. Bull.*, **37**(3) 152 (1958)
- 4) 장성도, 주기태, 박현덕, "알카리 토속 절연자기에 관하여", 대한요업학회 연구발표회, (4) (1975)
- 5) Joseph J. Comer, "Electron Microscope Studies of Mullite Development in Fired Kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(7) 378 (1960)
- 6) W. Parmelee and Antonio R. Rodriguez, "Catalytic Mullitization of Kaolinite by Metallic Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**(1) 1(1942)
- 7) E. R. Segnit and T. Gelb, "Kaolinite-CaCO₃, Kaolinite-MgO, Kaolinite-ZnO Reaction Below 1100 C", *J. Aust. Ceram. Soc.*, (7) 1(1975)
- 8) H. E. Schwiete, W. Kronert, and H. Rennen, Ber, *Deut. Keram Ges* 43, 91 (1966)
- 9) N. Biehl, *Silikattech* 13, 433(1962)
- 10) C. Jelacic and M. Kacian, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, No. 75 (1967). 5
- 11) M. D. Rigterink, "Microscopic and X-ray Investigation of Some Steatite Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**(7) 214(1947)
- 12) K. J. D. Mackenzie, "The Effects of Impurities on the Formation of Mullite from Kaolinite-type Minerals, I", *J. Brit. Ceram. Soc.* **68**(3) 97(1969)
- 13) H. R. Swift, "Growth of Crystals in a Glass of the Composition 17 Na₂O-12CaO-2Al₂O₃-69SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.* **30** 165(1947)
- 14) M. D. Rigterink, R. O. Grisdale, and O. Morgan, "Relation between Chemical Composition and Dielectric Properties of Ceramic Materials with Low Dielectric Losses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**(15), 439 (1942)