

탄소피막 저항기용 자기소체 제조에 있어 Barite 활용에 관한 연구

박정현 · 전병세 · 배원태
연세대학교 요업공학과
(1981년 11월 12일 접수)

Study on the Utilization of Barite in Making Carbon Film Ceramic Resistor.

Jeong-Hyun Park, Byung-Sei Jun and Won-Tae Bae.

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received Nov. 12, 1981)

ABSTRACT

Instead of barium carbonate, domestic barite was used as the flux in manufacturing the insulating porcelain.

To avoid the problems arising from the decomposition of barite in the body during firing, $BaO \cdot Al_2O_3$ was synthesized at $1300^\circ C$ for 5 hours. Synthetic $BaO \cdot Al_2O_3$ was mixed with other materials such as kaoline, alumina, clay, dolomite.

The RO content (CaO, MgO, BaO) of the batches was varied from range of 4 to 14wt. % at 2wt. %-intervals, and firing temperature was varied from 1280 to $1400^\circ C$ at $40^\circ C$ intervals. The properties such as water absorption, bulk density, mechanical strength, specific resistance, and linear shrinkage were measured.

The body containing 12 wt. % of RO content showed the satisfactory for the application in the Fixed Carbon Film Resistor.

1. 서 론

Barite는 Barium sulfate 광물로서 유리 공업에 주로 사용되어 오고 있으며 유리공업외에 요업체에 이용되는 것은 제한적 이긴하나 (a) silica brick의 bond (b) 열기성 물질을 소성하는 특별 내화용기의 주 조성으로 (c) glaze나 engobe의 flux로서 (d) jasper ware의 주 조성으로 이용된다고 보고¹⁾된 바 있다.

본 실험에서는 $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 자기체에 있어 기계적 강도, 물리적 성질이 우수한 자기들이 개발^{2,3)}되어 온바 이러한 조성을 중심으로 탄소피막 고정저항기 자기소체를 제조시 용제로 사용되는 $BaCO_3$ ⁴⁻⁷⁾ 대신 Barite를 사용하고자 한다.

Barite는 고온에서 안정하여 분해하기 어려우므로 Barite를 중심으로한 2 성분단계를 연구⁸⁾하여 Barite를 Alumina와 합성하여 BaO를 공급하고 그 공급량과 소성 온도를 변화시켜 탄소피막 고정저항기 자기소체

물성에 적합한가 여부를 규명하고자 함에 그 연구 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 원료 특성 조사

2.1.1. Barite의 열적특성

Barite는 상온에서 부터 $1300^\circ C$ 까지 안정한 물질로서 분해하기 어렵다. 그래서 Ralston Russel⁹⁾은 White Ware 소지에 20%~60wt. %를 첨가하여 물리적 성질이나 기계적 성질이 양호한 자기를 개발한바 있으며 Barite의 열적특성을 조사한바 Table. 1, Table. 2, 및 Fig. 1,에 그 결과가 표시되었으며 이러한 결과는 본 실험에서 사용할 Barite의 화학조성 뿐만 아니라 열적인 특성이 일치하여 인용 보고하고자 한다.

2.1.2. 조합에 사용된 원료의 화학분석

조합에 사용된 각 원료의 화학 분석치는 Tabel. 3과 같다.

Table 1. Effect of Firing Temperature on Barite**

Firing Temp. (c)	Weight loss (%)	True Sp. gr	Coeff. of linear thermal expansion. x. 10 ⁻⁶
500	0.000	4.4307	19.95
975	0.000		
1000	0.032	4.4251	
1025	0.060		
1050	0.084		
1100	0.041		20.15
1150	0.197	4.4294	
1200	0.264	4.4223	19.72
1250	0.462	4.4218	20.05
1300	0.503	4.4225	19.90

**Ralston Russel JR., Camilo Valencia, and HW. Emrich.

Table 2. Effect of Soaking Period and Refiring on Weight Loss of Barite.**

Firing Temp. (°C)	(Soaking Time(hr)	Weight Loss (%)
1250	1	0.462
1250	1.5	0.645
1250	2.5	0.720
1250	3.5	0.814
1200	1	0.264
1200*	1	0.032

* Sample prepared at 1250°C for 3.5 hours.

**Ralston Russel, JR., Camilo Valencia, and HW. Emrich.

Table 3. Chemical Composition of Raw Materials.

Chem. comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaSO ₄	K ₂ O	Na ₂ O
Barite	0.50	0.03	0.01	—	—	99.20	—	—
Alumina	0.01	98.50	0.01	—	—	—	—	0.10
Clay	48.90	37.75	1.75	0.13	0.22	—	0.56	0.13
Dolomite	2.61	0.10	0.09	20.73	19.87	—	—	—
Kaoline	44.80	38.50	1.32	0.20	0.17	—	0.39	0.25

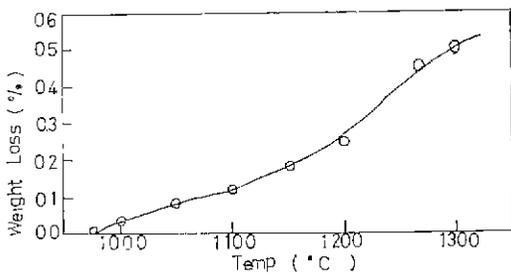


Fig. 1 Weight loss of barite vs. temperature.**
**Ralston Russel, JR., Camilo Valencia and HW. Emrich.

2.2. 원료 조합

2.2.1. BaO · Al₂O₃ 합성

조합원료 중에 BaO 성분을 공급하기 위하여 Barite를 중심으로 2 성분계를 연구한 결과 Alumina 와 Barite를 mole 비 1 : 1로 혼합하여 소성하면 BaO · Al₂O₃를 합성할수 있으며 예비실험 결과 1100°C 이하에서는 합성되지 않으므로 그이상 온도에서 소성했으며 그결과는

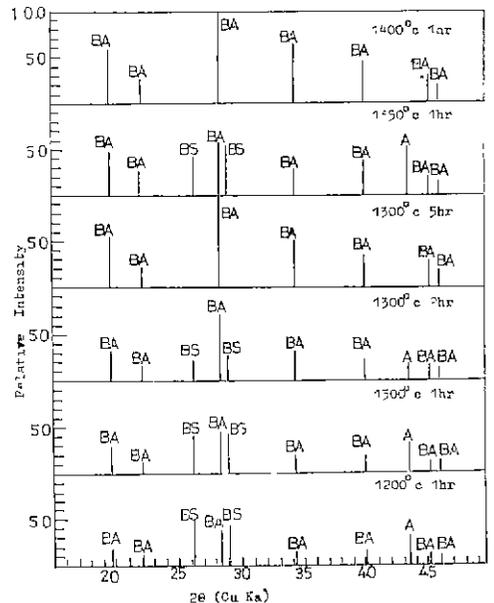


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of BaSO₄-Al₂O₃ (mole ratio=1 : 1) at each temperature.

Fig. 2와 같다.

2.2.2. 조 합

원료 조합은 1300°C에서 5시간 유지시켜 합성한 BaO·Al₂O₃와 Kaoline, Alumina, Clay, Dolomite 등과 함께 Table. 4와 같이 조합 했으며, 각 Batch의 화학 조성은 Table 5와 같다.

Table 4. Batch Composition (wt. %)

Raw mat. Batch No.	Kaoline	Alumina	Clay	Dolomite	BaO·Al ₂ O ₃
RO-4	36.8	38.3	18.5	2.0	4.4
RO-6	35.9	37.5	17.2	2.0	7.4
RO-8	34.6	36.1	16.6	2.0	10.5
RO-10	34.1	34.1	16.3	2.0	13.6
RO-12	32.7	32.8	15.7	1.0	16.8
RO-14	31.5	31.3	15.2	2.0	19.9

Table 5. Chmical Composition of Batches (wt. %)

Chem Raw mat. comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O
RO-4	28.10	66.58	0.89	0.55	0.55	2.91	0.26	0.16
RO-6	26.87	65.91	0.84	0.55	0.55	4.88	0.26	0.14
RO-8	25.89	64.90	0.82	0.55	0.55	6.89	0.24	0.26
RO-10	25.07	63.45	0.80	0.55	0.55	8.90	0.24	0.12
RO-12	24.32	62.52	0.76	0.54	0.53	10.93	0.24	0.14
RO-14	23.42	61.43	0.77	0.53	0.52	12.95	0.23	0.14

Table 6. Modulus of Rupture (Kg/cm²)

Material	RO-12	Body(containing BaCO ₃)
M. O. R.	410	500

2.3. 시편 성형 및 소성

각 원료를 Table. 4와 같은 조성으로 조합후 pot mill에서 33시간 동안 습식 분쇄후 탈철하여 향량이 될때까지 건조하고 분말로 하였다.

소성온도와 RO. Group의 변화에 따른 물리적 특성과 소결상태를 조사하기 위한 시편, X-ray 회절분석용 시편등은 직경 1/2 inch disc 형으로 20,000 PSI 압력에서 성형하였고 곡강도 측정용 시편은 폭 1cm×길이 10cm×높이 0.5cm 띄게 금속 Mould에서 20,000 PSI 압력으로 성형했다. 이때 사용된 유압 press는 Marsh의 Carver Press이고 소성은 Super Kanthal을 말열체

로 한 muffle furnace에서 250°C/hr의 속도로 승온했으며 최고 온도에서 4시간 유지후 자연 냉각시켰다.

온도 측정은 pt/pt-Rh 13% thermocouple을 사용했다.

2.4. 자기의 특성 측정

2.4.1. 물리적, 기계적 성질 측정

비중, 흡수율, 기공율은 KSL 3114에 의거 측정하였고, 항절강도는 ASTM. C. 133-55 규정에 의거 Instron Universal Test Machine으로서 측정했으며, 소성 수축은 KSL 4004에 의거 측정하였다.

2.4.2. 절연 저항

절연저항은 disc상의 소성시편된 양면에 면적 1.12 cm² 띄게 붓으로서 silver paste를 도포한후 410°C에서 10분간 유지시키고, 520°C까지 소성하여 전극을 형성시킨다음 도선을 부착하여 항온기에 넣고 실온 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C에서 electrometer로서 전기저항을 측정하여, Resistivity($\rho = R \cdot \frac{S}{D}$)를 구하였다.

2.4.3. 광물조성

자기소체에 존재하는 광물을 확인하기 위하여 X-ray 회절 분석을 행했으며 장치는 미국 Philips Electronic Co. 제이마 실험조건은 다음과 같다.

Target : Cu Filter : Ni Voltage : 30KV
Current : 10mA.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 성질과 기계적 성질

(4) 흡수율

흡수율에 대한 결과는 Fig. 3과 같으며 RO 함량이 증가하고 소성 온도가 증가할수록 점접 감소하는 경향을 보이고 있다.

RO 함량이 14%의 경우 1400°C에서 표면에 생긴 bloating이 파열되어 흡수율이 증가하고 소도온도 범위가 1350~1370°C로서 소성온도 범위가 좁아 실용성이 없을 것으로 사료되며, RO 함량이 12%인 경우 1350°C~1400°C의 소성온도 범위에서 0.04로서 실용성이 있을 것으로 보이며 비교적 소성온도 범위가 넓은 편이다. RO 함량이 10% 이내의 경우 1400°C까지도 흡수율이 탄스피막 고정저항기 자기소체 요구 물성인 0.1이내로 감소하지 않으므로 실용성이 없어 보인다.

(B) 부피비중, 기공율, 선수축

부피비중에 대한 결과는 Fig. 4에 나타난 바와 같다. 그중 흡수율이 자기소체 요구 물성에 만족하는 RO-12 소지는 1280°C~1400°C 범위에서 2.61~2.95까지 빈

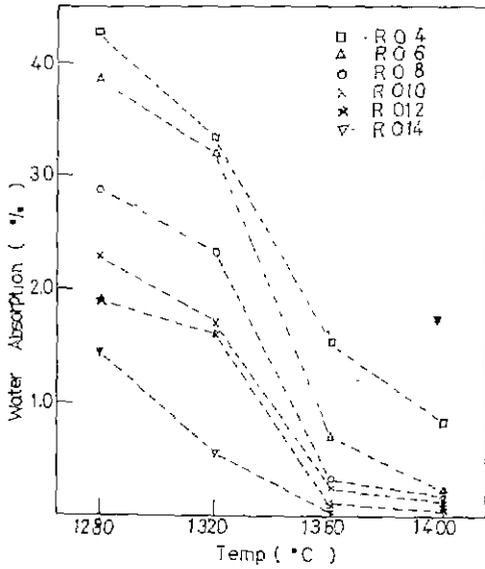


Fig. 3 Water absorption of batches fired at each temperature.

화를 나타내고 있으며 소성온도가 1350~1400°C 범위에서 평균 부피비중이 2.94를 나타내고 있다. 이는 자기소체 물성에 충분히 만족하는 값이다.

기공률도 흡수율과 같은 경향을 나타내며 RO-12 소지는 1350~1400°C까지 1.0% 이하를 나타내고 있다. 대개 흡수율이 1.0% 이내인 (1360°C의 소성온도에서

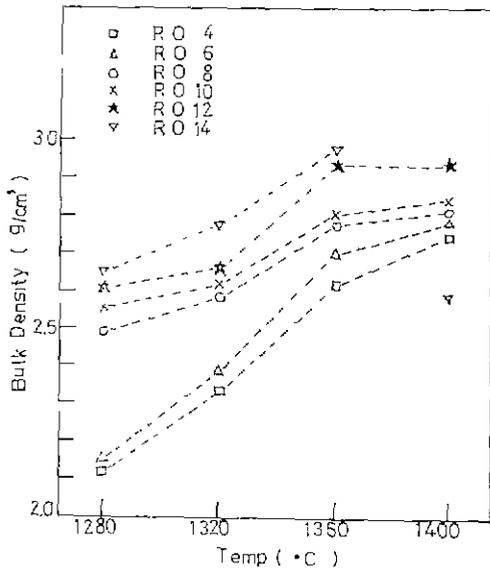


Fig. 4 Bulk density of batches fired at each temperature.

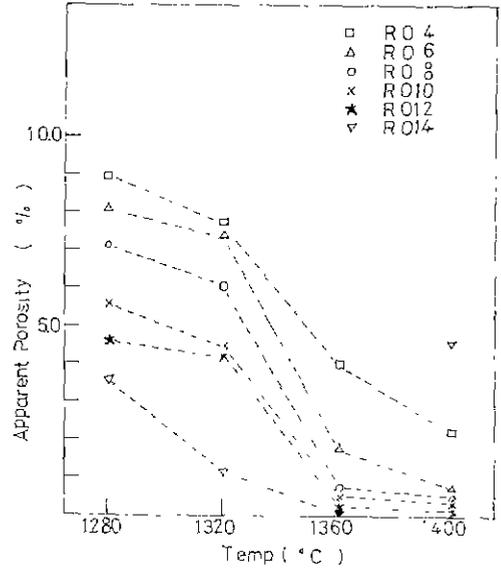


Fig. 5 Porosity of batches fired at each temperature.

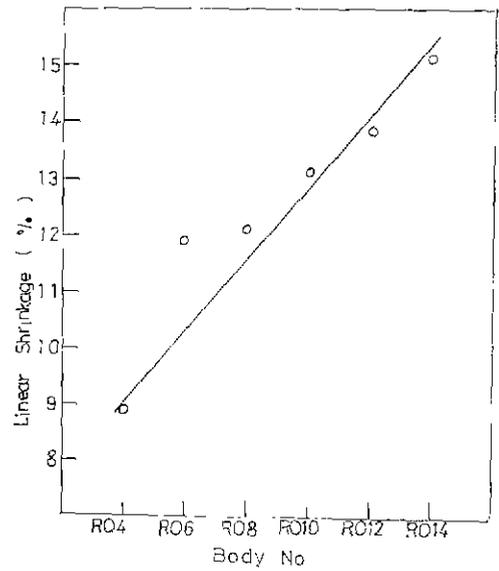


Fig. 6 Linear shrinkage of each body fired at 1360°C

소성 수축을 측정된 결과 Fig. 6과 같으며 흡수율이나 비중이 규격에 적합한 RO-12 소지가 14%를 나타내고 있다.

(C) 기계적 강도

기계적 강도는 흡수율 비중이 자기 소체 규격에 적합한 RO-12 소지에 대해 측정하였으며, 결과 410kg/cm²로서 자기소체로서 상당히 좋은 값이다. 이는 일반 자기보다 Al₂O₃ 함량이 많고 입자가 미세함으로서 강

도가 커진다는 보고^{2,3)}와 일치하는것 같다.

3.2. 절연저항

흡수율, 비중, 기공율 등이 자기소체 규격에 적합하고 폭강도가 뛰어난 RO-12 소자에 대해 탄소피막 고정저항기 자기소체 규격(200°C에서 비저항이 5×10^{11} ohm-cm 이상)에 적합한가 하는 실용성을 검토하기 위하여 비저항을 측정하였으며 결과는 Fig. 7 과 같다.

측정된 시편은 1360°C에서 소성한 시편이며 log 비저항치는 측정 온도가 증가함에 따라 근사하게 직선적

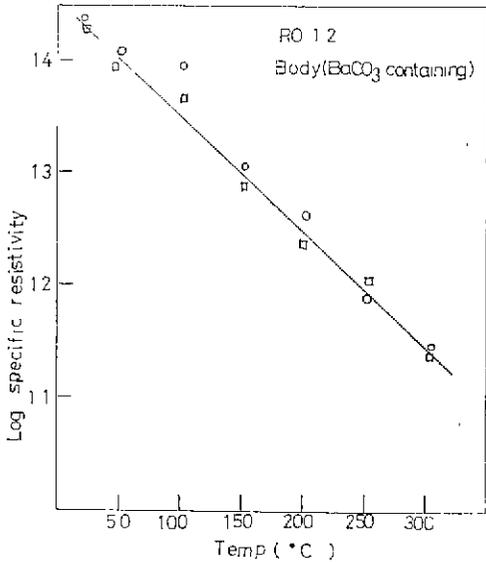


Fig. 7 Electrical resistance of RO-12 body compared with that of body containing BaCO₃

으로 감소하는 경향이 있다. 이는 Rigerink⁴⁾ 또는 다른 보고⁵⁾와 동일한 경향을 나타내고 있다.

3.3. 광물조성

물리적, 기계적, 전기적인 특성이 자기소체 요구 물성을 만족시키고, 양호한 RO-12 소자에 대해 광물 조성을 알고져 X-ray 회절 분석 결과 주요 광물상이 Fig. 8에 나타낸바와 같이 Mullite와 Alumina의 광물임이 확인되었다.

4. 결 론

Barite를 Alumina와 합성하여 절연자기의 용제로 사용되는 BaO를 공급함으로써 탄소피막 고정저항기 자기소체의 물성을 만족하는가 여부를 검토한 결과 RO 함량이 12%인 RO-12 소체가 적합하네 이에대한 소성 온도 범위 폭강도, 비중, 흡수율, 기공율 절연저항 광

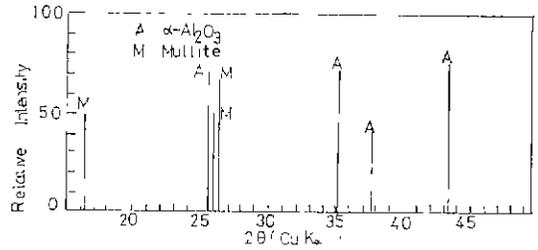


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of RO-12 body fired at 1360°C

물상을 측정 한 결과 다음과 같다.

1. 안정한 소성온도 영역은 1350°C~1400°C이다.
2. 폭강도는 410kg/cm²으로서 탄소피막 고정저항기 자기소체 강도에 적합하다.
3. 흡수율, 비중은 1350~1400°C 온도 범위에서 각각 0.04%, 2.94,이다.
4. 절연저항은 상온에서 300°C까지 측정해본 결과 5×10^{11} ohm-cm 이상으로서 규격에 적합하다.
5. 광물상은 X-ray 회절분석 결과 Mullite와 Alumina이다.

상기와 같은 결과로서 Barite를 사용하여 절연자기 제조에 사용했을때 요구물성을 만족시키고 있어 일반 자기등 기타 자기에 있어 활용이 기대된다.

(감사의 글)

본 연구는 재단법인 산학협동재단의 1981년도 학술연구비에 의해서 수행된 것으로 산학협동재단에 대하여 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. A. B. Searle, "Jasper Ware", An Encyclopedia of the Ceramic Industries, Vol. 2, p. 222, Ernest Benn, Ltd, London, 1929.
2. "Technical Information for Ceramic Industry", Korea Cermaic Industry Association, 3(1), pp. 1-8 (1978)
3. 주기태, 장성도, "알칼리토족 산화물이 물라이트 자기의 전기적 특성에 미치는 영향" 요업학회지 Vol. 18, No. 3(52) pp. 171-181 1981
4. M. D. Rigerink, R. O. Grisdale, "Alkaline Earth Porcelains possessing Low Dielectric Loss", J. Am. Ceram. Soc., 30(3) pp. 78-81 (1947).
5. A. V. Bleining, F. H. Riddle, "Special Spark-Plug Porcelains", J. Am. Ceram. Soc. 2(7) 564

- 75 (1915).
6. L.D. Pye, H.J. Stevens and W.C. Lacourse, "Introduction to Glass Science", pp.594—595, Plenum Press, New York—London (1972).
 7. W.D. Kingery, H.K. Bowen, Dr. Uhlmann, "Introduction to Ceramic", pp.883—884. Wiley-Interscience Publication.
 8. P.P. Bundikov and A.M. Ginstling, "Principles of Solid State Chemistry (Reaction in Solid)", pp. 328—330, MacLaren and Sons, Ltd., London (1969).
 9. Ralston Russel, J.R. Cmilo Valencia and H W. Emrich, "Barite in Ceramic White Ware", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(2), pp.73—84. (1956).