Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 19, No. 3, 1982
Printed in Republic of Korea

# 高周波用 絕緣材料로서의 Forsterite 磁器에 關한 硏究(II)

## (Forsterite 磁器 性質에 미치는 過剩 MgO 成分과 $BaCO_3$의 影響)

李 應 相, 黃 聖 淵
한양대학교 무기재료 공학과
(1982年 7月 8日 接受)

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

## (Influence of $BaCO_3$, excess MgO on the Properties of Forsterite Porcelain)

Eung-Sang Lee and Sung-Yeon Whang
Department of Ceramic Eng., Hanyang Univ.
(Received July 8, 1982)

**ABSTRACT**

The method of lowering the sintering temperature and enlarging the range of sintering temperature in the manufacture of forsterite porcelain as a high frequency insulator was investigated.

The four kinds of forsterite chamotte were calcinated at 1400°C. The forsterite bodies produced by adding $BaCO_3$ as a flux and 5%Kaolin as a bonding agent were heated in the range of sintering temperature.

Sintering temperature tended to increase almost straightly as MgO exceded without $BaCO_3$. The range of sintering tem was at least 140°C.

Specimens of MF-2-0, MF-2-A had superior mechanical strength and dielectric properties.

The growing of the forsterite crystal was restricted and thus their grain size became fine and also the amount of crystal formation tended to decrease rapidly as $BaCO_3$ increased excessively.

## 1. 緖 言

Forsterite 磁器를 一般 絕緣體로서가 아니라 특히 电子管外圍器로 使用할 경우에는 金屬粉末을 Forsterite 素地 表面에 强固히 被膜시켜야 하는 metallize工程을 거쳐야 하는데 이를 위해서는 高溫(Mo, Mn 粉末인 경우는 約 1300°C로 還元燒成)에서 반복가열하여야 하므로 磁器의 充分한 耐火度와 넓은 燒結溫度範圍가 필요하게 된다.

이와같은 가열반복에 의해 종종 殘存膨脹과 軟化가 일어나기 쉽고 또 磁器中의 未分解物이 分解發泡해서 變形되기가 쉬우며 더욱이 遊離석영이 존재하면 Cristobalite가 生成되어 比重과 體積變化가 일어나기 쉽다.

軟化現象은 반드시 燒固溫度와 비례하지는 않지만 대체로 生成된 glass質의 量과 점도의 영향이 크게 된다.

Forsterite는 平衡狀態圖[1]에 의하면 MgO 57.3%, $SiO_2$ 42.7%의 組成으로 1890°C의 높은 融點을 가지나 이 組成에서 $SiO_2$가 增加함에 따라 融點은 급격히 低下해서 $SiO_2$가 約 60%에 달하면 1557°C의 낮은 分解熔融點을 가지는 meta-珪酸鹽($MgO \cdot SiO_2$)이 된다.

물론 이 領域사이에서 鑛物組成은 주로 Forsterite 外에 Clinoenstatite, Cristobalite가 生成된다.

그러므로 종래의 연구[5,11]들은 燒結溫度를 낮추기 위하여 융제를 첨가하는 외에 過剩 $SiO_2$를 포함한 Forsterite를 合成하고자 하였다. 그러나 實際로 Forsterite를 合成함에 있어 MgO와 $SiO_2$를 正確하게 2:1의 mole比로 하여도 粉碎混合工程 또는 粘結劑의 첨가로 硅酸分이 과잉으로 포함될 가능성은 커지게 된다. 이들과 같이 과잉 규산분의 Forsterite는 소결온도를 低下시키는 傾向이 있으나 광물의 轉移로 諸 物理的, 誘電的 性質이 좋지않게 된다.

本硏究에서는 燒結溫度를 낮추고 燒結範圍를 넓히고 metallize에 적합하도록 하기 위하여 Forsterite 조성에서 MgO가 2~6% 과잉인 Forsterite chamotte를 만들고 이에 第1報[12]의 實驗結果에서 가장 좋은 鑛化劑 역할을 한 $BaCO_3$를 선정하여 5~15% 첨가하여 各 溫度에 따른 Forsterite 素地의 諸 物理的 誘電的 性質을 比較 檢討하였다.

## 2. 實驗方法

2-1 試料의 製作

MgO 原料로는 日製香蘭一級의 $Mg(OH)_2$를 사용하였으며 $SiO_2$의 出發原料는 김천규석을 Ball mill에서 100時間 微粉碎하고 微分含量을 줄이기 위해 2N·HCl 속에서 1晝夜放置後 증류수로 充分히 세척乾燥하여 사용하였으며 이때의 硅石粉粒度 範圍는 44-40$\mu$ 10.5%, 40~20$\mu$ 10.6%, 20$\mu$ 이하 78.9%이고 化學分析値는 表1과 같다.

**Table 1** Chemical composition of raw material(wt.%)

| Comp. / Raw-Material | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | Ig. Loss |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kimchun Quartz | 97.7 | 1.72 | 0.068 | | | 0.14 | 0.31 | 0.03 | |
| Hadong Kaolin | 46.1 | 37.18 | 0.63 | 0.19 | 0.17 | 0.40 | 0.28 | | 14.76 |

**Table 2** Base composition of Forsterite containing excess MgO (wt. %)

| Body No. / Comp. | MF-1 | MF-2 | MF-3 | MF-4 |
|---|---|---|---|---|
| MgO | 58 | 60 | 62 | 64 |
| $SiO_2$ | 42 | 40 | 38 | 36 |

이들 原料를 使用하여 表2와 같이 4種類의 과잉 MgO Forsterite를 調合한 후 pot-mill에서 30時間 濕式粉碎後乾燥하여 500kg/cm²의 壓力으로 직경 3.8cm의 Disk로 成形하고 1400°C에서 1時間維持 燒燒하여 8mesh篩를 통과할 정도로 마뇌유발에서 粉碎하고 pot-mill에서 20時間 微粉碎하여 Forsterite chamotte로 하였다.

成形과 燒結을 容易하게 하기 위해서 添加物로 表1과 같은 水簸 Kaolin을 사용하였으며 광화제로 $BaCO_3$ 日製 1級 試藥을 사용하였다.

2-2 成形 및 燒成

表3과 같이 4가지의 MgO 과잉 Forsterite chamotte 各各에 對해 $BaCO_3$를 重量比로 0, 5, 10, 15% 加하고 또 粘結劑로서 水簸하동 Kaolin을 일정하게 5% 첨가하여 알콜용액中에서 magnetic stirrer로 1時間 混合하고 充分히 乾燥한후, potmill에서의 불순물의 混入을 방지하기 위해, 다시 agate mortar로 30分間 粉碎한 素地調合物에 成形劑로서 固形파라핀 切削粉을 重量比로 7% 加하여 Sand Bath上에서 加熱하면서 均一혼

**Table 3** Batch composition of Forsterite porcelain.

| Comp. / Body No. | Batch composition(Wt.%) Forsterite Chamotte | $BaCO_3$ | Kaolin | Forsterite chamotte/ $BaCO_3$ (wt.% ratio) |
|---|---|---|---|---|
| MF-( )-O | 95.00 | 0 | 5 | 100/0 |
| MF-( )-A | 90.25 | 4.75 | 5 | 95/5 |
| MF-( )-B | 85.50 | 9.50 | 5 | 90/10 |
| MF-( )-C | 80.75 | 14.25 | 5 | 85/15 |

※ ( )=1,2,3,4

混合한후 物理的 測定에 使用할 試片으로는 10×1×0.8cm의 막대, 誘電的 性質測定에 使用할 試片으로는 직경 2.5cm의 pellet가 되도록 500kg/cm²의 壓力으로 成形하였다.

各 試料에 대해 Siliconit 電氣爐에서 200°C/hr의 上昇速度로 表4와 같은 燒結溫度 범위(대개 3段階)에서 燒成하고 그 各 溫度에서 1hr 保持後 放冷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.

2-3 Forsterite의 特性 測定

A) 物理的 性質

最低燒結溫度는 吸水率이 0.01%이내, 最高燒結溫度는 試片의 變形 또는 敷台에 融着하지 않는 溫度로 잡았다.

比重과 吸水率은 K.S.L. 3114에 의하여 測定하였고 燒成收縮率은 角柱形試片를 燒成한후 그 길이를 測定

하여 乾燥길이에 대한 減少된 길이를 百分率로 換算하였다.

熱衝擊試驗은 各 溫度로 燒成된 試片을 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 試片을 赤色잉크로 잉크 test 하여 균열유무를 관찰하고 균열이 없는 試片은 위의 온도보다 20°C 높은 溫度段階로 균열이 확인될때까지 반복 시행하였다.

꺾임强度는 K.S.L 3503에 따라서 Instron Universal Test Machine으로 測定하였다.

B) 誘電的 性質

pellet 燒成試片의 兩面을 평활하게 연마하여 건조시킨 다음 直徑과 두께를 마이크로 메터로 測定하고 兩面에 導電塗料(Silver paste, 田中マッセイ株式會社 ロット No. 0131)를 얇게 균일하게 붓으로 塗付하여 岡崎淸[2]의 燒成 schedule과 같이 750°C로 加熱硬化시켜 固定端子를 붙여 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, Boonton Radio, Corp., U. S. A)를 使用하여 各 Capacitance와 Q 값을 測定하여 第1報와 같은 方法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.

C) 鑛物 組成

Forsterite 鑛物의 生成與否를 檢討하기 위하여 粉末法에 의한 X-線回折分析과 破斷面을 電子顯微鏡으로 觀察하였다.

## 3. 結果 및 考察

3-1 燒結溫度

圖1과 같이 最低燒結溫度變化는 $BaCO_3$를 첨가하지 않고 粘結劑 Kaolin만을 첨가한 경우에 있어서 MgO의 增加에 따라 燒結溫度가 거의 直線的으로 上昇하는 傾向을 나타내고 있는데 이것은 Chamotte 속의 과잉 MgO와 Kaolin이 만드는 유리相이 극히 적고 느리게 生成되기 때문이라고 생각된다.

$MgO-SiO_2$의 2成分系[1]에 있어 $SiO_2$가 42.7% ($2MgO\cdot SiO$)에서는 1890°C라는 높은 融點을 나타내고 그보다 $SiO_2$가 훨씬 많은 約 60% ($MgO\cdot SiO_2$)에서는 1557°C, 또 約 65%에서는 1543°C라는 낮은 共融點을 나타내어 $SiO_2$가 과잉으로 增加하면 燒結溫度가 어느 정도 $SiO_2$의 量에 비례해서 낮아진다고 볼수 있으며 동시에 Forsterite 結晶外에 Cristobalite, Clinoenstite를 포함하여 多結晶化하므로 수축팽창과 좁은 燒結溫度 범위를

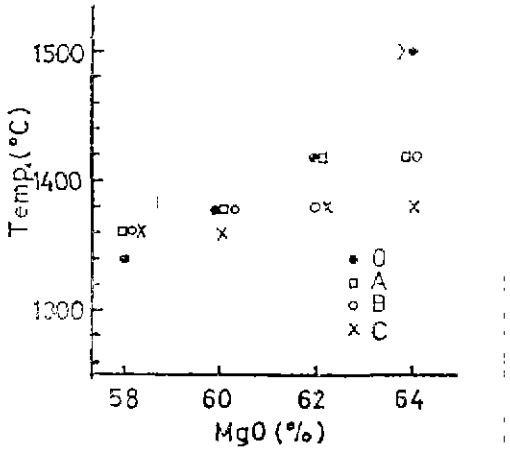



Fig. 1 Sintering temperature (low) V. S MgO content of forsterite porcelain with $BaCO_3$

가지게 된다.

MgO가 58% ($2MgO\cdot SiO_2$)에서 $BaCO_3$ 無添加보다 5, 10, 15%로 增加첨가하여도 燒結溫度가 低下되지 않음은 5% Kaolin의 경우 $BaCO_3$만으로는 쉽게 glass 質을 만들수 없음을 알수 있다. 따라서 MgO量이 過量일수록 그리고 $BaCO_3$量이 增加할수록 燒結溫度가 낮아지고 있음은 그만큼 Forsterite 結晶間을 유리質이 充塡하고 있다고 생각되며 또 同時에 最高燒結溫度도 表4와 같이 MF-1 series에서는 1500°C인데 비해 MF-2~4 series에서는 1500°C 이상을 나타내고 있어 燒結溫度範圍가 최소 140°C 이상의 넓은 범위를 나타내고 있다. 이와같이 燒結溫度範圍가 넓다고 하는 것은 glass 質의 生成이 比較的 낮은 온도에서 始作되지만 Forsterite와 같은 높은 融點의 結晶을 主體로 하기 때문에 높은 溫度 까지도 變形이나 融着하지 않는다고 말할수 있다. 따라서 $MgO\cdot SiO_2$의 낮은 融點의 結晶을 主體로 한 Steatite에 比해 工業的으로 製造할때 利點을 가지게 된다.

이것은 Forsterite 磁器가 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$系[3]의 相平衡圖에서 圖2와 같은 이론적인 용융곡선에서도 잘 알수 있다.

한 예를 들면 조성 A인 Steatite(90%滑石, 10%粘土)는 1345°C에서 갑자기 約 30%程度의 유리가 생성되며 또 溫度가 上昇함에 따라 유리의 量은 급격히 增加하기 때문에 소성온도 조절이 어렵게 된다. 따라서 이 조성은 1350~1370°C에서 소성해야할 것이다. 그러나 Forsterite 磁器는 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三成分系 素地中 그 어느것보다 온도상승에 따라 유리량이 완만하게 增

**Table 4** Ceramic properties of Forsterite porcelain containing excess MgO according to temperature and addition.

| Body No. | Sintering temperature range(°C) | | Thermal Shock(°C) | K | Power Factor(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| MF-1-0 | 1340 - 1500 | 1340<br>1440<br>1500 | 130<br>160<br>160 | 7.06<br>8.05<br>7.44 | 0.150<br>0.178<br>0.330 |
| MF-1-A | 1360 - 1500 | 1360<br>1440<br>1500 | 160<br>180<br>180 | 6.69<br>7.16<br>1.80 | 0.230<br>0.254<br>0.254 |
| MF-1-B | 1360 - 1500 | 1360<br>1440<br>1500 | 200<br>180<br>180 | 8.02<br>7.99<br>7.82 | 0.080<br>0.080<br>0.094 |
| MF-1-C | 1360 - 1500 | 1360<br>1440<br>1500 | 160<br>160<br>130 | 8.36<br>8.00<br>8.39 | 0.060<br>0.103<br>0.120 |
| MF-2-0 | 1380->1500 | 1380<br>1440<br>1500 | 180<br>180<br>180 | 7.80<br>8.02<br>8.09 | 0.071<br>0.054<br>0.070 |
| MF-2-A | 1380->1500 | 1380<br>1440<br>1500 | 200<br>160<br>160 | 7.90<br>7.98<br>7.97 | 0.035<br>0.034<br>0.068 |
| MF-2-B | 1380->1500 | 1380<br>1440<br>1500 | 180<br>160<br>160 | 7.69<br>8.26<br>8.32 | 0.240<br>0.145<br>0.180 |
| MF-2-C | 1360->1500 | 1360<br>1440<br>1500 | 160<br>130<br>160 | 7.71<br>7.90<br>7.65 | 0.164<br>0.183<br>0.300 |
| MF-3-0 | 1420->1500 | 1420<br>1500 | 230<br>180 | 6.80<br>7.96 | 0.210<br>0.254 |
| MF-3-A | 1420->1500 | 1420<br>1500 | 160<br>160 | 7.27<br>7.72 | 0.183<br>0.158 |
| MF-3-B | 1380->1500 | 1380<br>1440<br>1500 | 180<br>160<br>180 | 8.19<br>7.64<br>7.65 | 0.147<br>0.292<br>0.392 |
| MF-3-C | 1380->1500 | 1380<br>1440<br>1500 | 180<br>160<br>130 | 7.87<br>7.99<br>7.99 | 0.143<br>0.328<br>0.373 |
| MF-4-0 | >1500 | 1500 | 280 | 6.05 | 0.405 |
| MF-4-A | 1420->1500 | 1420<br>1500 | 160<br>160 | 7.55<br>7.80 | 0.169<br>0.154 |
| MF-4-B | 1400->1500 | 1400<br>1440<br>1500 | 180<br>180<br>180 | 7.25<br>7.68<br>7.35 | 0.064<br>0.250<br>0.290 |
| MF-4-C | 1380->1500 | 1380<br>1440<br>1500 | 180<br>160<br>160 | 7.77<br>8.13<br>8.48 | 0.064<br>0.305<br>0.340 |

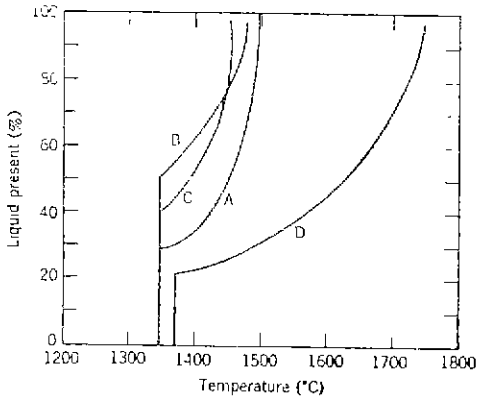
加되고 있다.

이 이론곡선은 曲强度와 微構造의 變化와도 一致하는 현상으로 추론할수 있다.

3-2 겉보기비중 및 線收縮率

이들 실험결과는 圖3.4와 같다.

겉보기비중이 Kaolin 첨가만의 경우(O 인경우)에 있




A: Steatites
B: Low-loss steatites
C: Cordierite ceramics
D: Forsterite ceramics

**Fig. 2** Amount of liquid present at different temperatures for common compositions in the ternary system $MgO$–$Al_2O_3$–$SiO_2$.

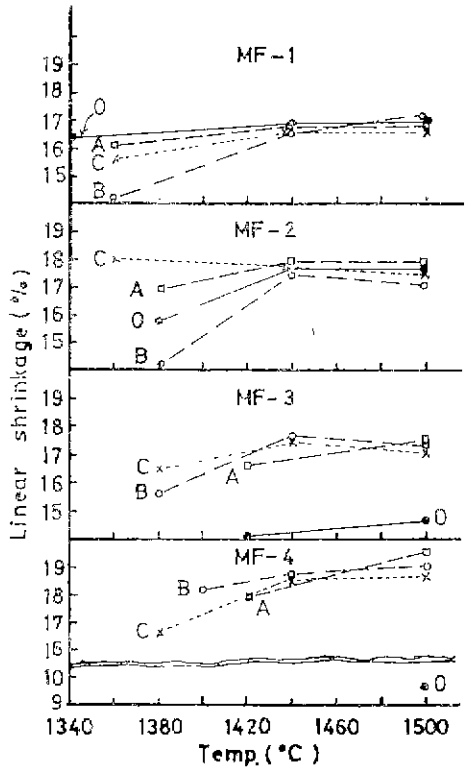



**Fig. 3** Relation between in the shrinkage of body and its firing temperature.

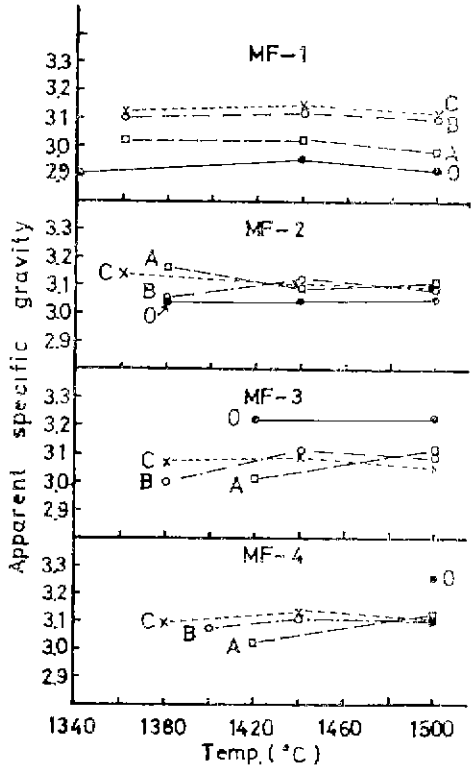



**Fig. 4** Relation between apparent specific gravity of body and its firing temperature.

여서 MgO가 과량일수록 增加하고 또 소성 온도가 상승하여도 별 變化가 없는 것은 수축율의 경우에도 일치하는 비슷한 傾向을 보여서 MgO가 增加할수록 수축은 크게 감소되고 온도가 上昇하여도 역시 약간 더 수축할뿐 큰 變化를 보이고 있지 않다. 이것은 曲强度에서도 같은 傾向을 보이고 있다. 이 현상은 Forsterite 素地內의 Forsterite 主結晶外에 여분의 MgO가 높은 耐火性과 높은 比重(진비중 約 3.5)을 갖고 있으며 結結劑인 Kaolin과 쉽게 glass質을 만들수 없기 때문이라고 생각된다.

그러나 비중이 MF-1~4 各 series의 最低燒結溫度에서 $BaCO_3$量이 增加할수록 커지고 있다. 또 MgO가 과잉인 各 series 마다의 차이는 별로 없으나 온도가 상승함에 따라 약간씩 커지고 있다.

수축율이 MF-1 series에서 全般的으로 $BaCO_3$ 첨가가 無添加보다 작고 FM-2에서 MF-4 series로 갈수록 커지고 있다. 또 最低燒結溫度에서는 MgO와 $BaCO_3$가 增加할수록 수축율이 크게 增加한데 비해 高溫으로 갈수록 약간 커지는 경향은 있으나 各添加量과의 차이는 점점 줄어들고 있다.

이러한 현상들은 素地에 $BaCO_3$가 들어감으로서 여분의 MgO와 Kaolin이 쉽게 Matrix를 만들수 있으나 MgO가 너무 과잉이거나 $BaCO_3$가 너무 과잉인 경우에는 오히려 역효과가 나타남을 曲强度와 Loss factor와 비교하므로서 充分히 알수 있으며 현미경 사진에서 재차 確認할수 있다.

겉보기비중과 유전상수가 대체로 MF-1~4 series에서 온도에 따라서 비슷한 증가 경향을 보이고 있음은 유리相이 증가하면 밀도가 커지고 유전상수가 커진다고 하는 Hopkinson[4]의 실험결과와도 일치한다 할 수 있다.

3-3 熱衝擊抵抗性

열충격저항성은 表4와 같이 各 最低燒結溫度에서 Kaolin만의 첨가에 있어 MgO가 增加할수록 크게 增加하고 있는데 이것은 燒結溫度와도 같은 경향을 보이고 있다.

各 series에서 온도가 상승함에 따라 열충격저항성은 약간 감소하나 MgO가 과잉인 MF-4 series에서도 뚜렷한 감소경향이 보이지 않고 있는데 이것은 동시에 最低燒結溫度가 약간씩 상승하는 要因때문이라고 생각된다.

本實驗은 過剩珪酸分의 Forsterite 磁器의 경우보다 約 30~50°C의 높은 결과를 보이고 있으며 특히 열충격저항성을 높이기 위해 BeO만을 과량 첨가 실험한 결과[5,6]와도 비슷한 좋은 결과를 보이고 있다.

3-4 機械的 性質

圖5의 曲强度에 있어서 $BaCO_3$를 전혀 첨가하지 않은 MF-1-0, MF-2-0에서는 상당히 높은 값을 주나 MF-3-0, MF-4-0 에서는 상당히 적은 값을 보여주고 있다. 그러나 $BaCO_3$ 5%, 10% 첨가인 경우는 全體的으로 MgO가 增加하더라도 또 溫度가 上昇하더라도 커다란 變化는 없으나 MF-2 serics에서 소결온도가 상승함에 따라 강도가 약간 平行하게 增大되고 있다. 그리고 $BaCO_3$가 15%인 경우는 最低燒結溫度에서 MgO가 增加함에 따라 약간씩 감소하고 있으며 燒結溫度가 上昇함에 따라 强度는 크게 감소되고 있다.

이와같은 현상은 $BaCO_3$의 過量으로 유리質 matrix의 增加는 물론 특히 Forsterite 結晶의 지나친 微細化

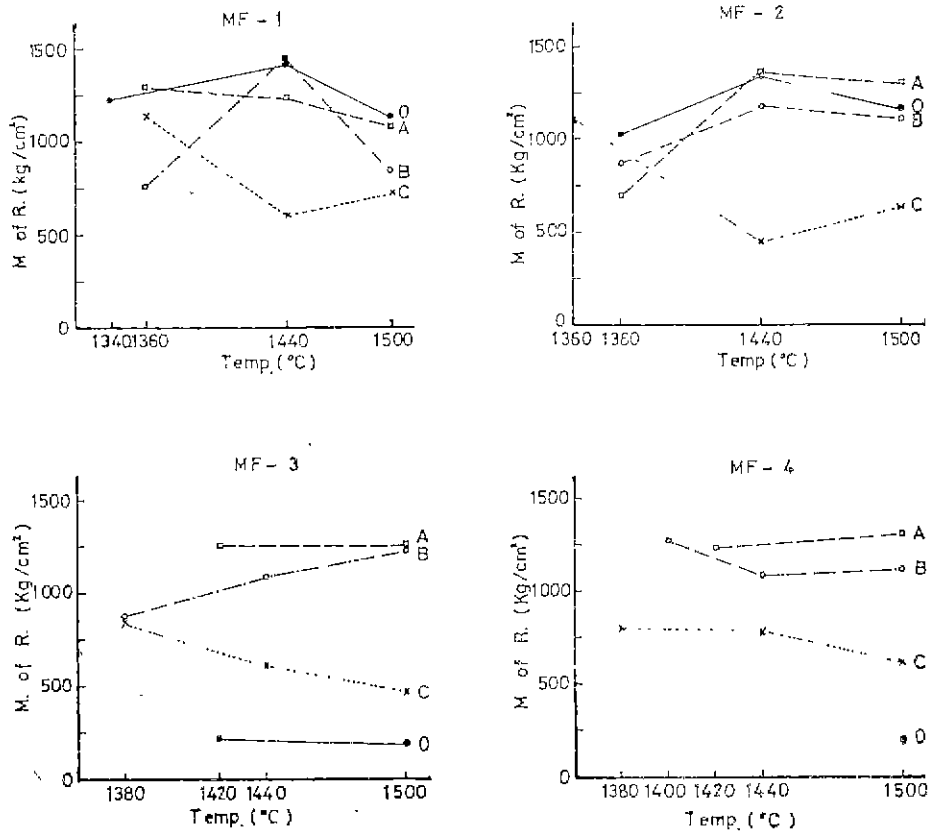



**Fig. 5** Modulus of Rupture of forsterite bodies containing excess MgOaccording to temperature and addition.

傾向에 基因하는 것이 微構造로 알수 있다. 따라서 $BaCO_3$를 融劑로 10%이상 使用하여서는 Forsterite 結晶의 安定化에 헤로움을 주게 된다.

특히 高强度의 경우는 잘 成長된 크고 작은 Forsterite 結晶이 粒界가 明確하게 均質하게 分布하고 있음을 현미경사진에서 볼 수 있다.

磁器素地의 겉보기비중이 增加하면 대체로 曲强度가 增加한다는 李應相[7]의 실험결과와도, $BaCO_3$과량 첨가한 15%의 경우를 제외하고는, 비슷한 경향을 보이고 있다. 이와같이 磁器素地의 機械的 强度[8]는 微構造와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다.

3-5 誘電的 性質

誘電的 性質의 실험결과는 表4와 圖6과 같다.

誘電常數는 MF-1~4 series에서 溫度上昇에 따라 $BaCO_3$ 5, 15%의 경우는 약간씩 增大되고, 10%의 경우는 MF-1, 3, 4 series에서 약간씩 減少되고 MF-2 series에서 약간 增大되고 있다. 無添加의 경우 MgO가 과잉일수록 크게 減少되고 있는 반면에 15%인 경우는 全體的으로 높은 값을 보여 주고 있다.

誘電損失 Power factor는 MF-1-B, MF-1-C, MF-2-0, MF-2-A가 全溫度에서 가장 낮은 값을 보이나 오히려 高溫보다 低溫에서의 값이 약간 적은 좋은 값

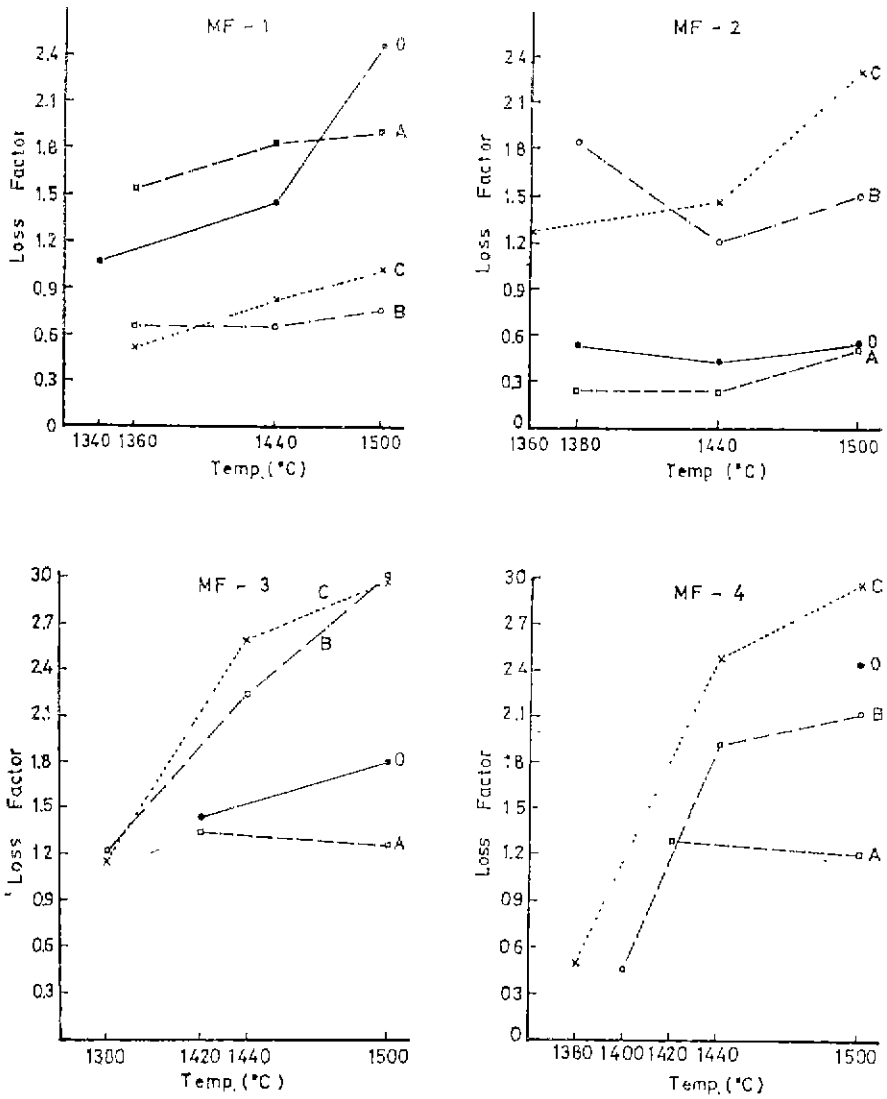



**Fig. 6** Dielectric loss factor of Forsterite bodies containing excess MgO according to temperature and addition.

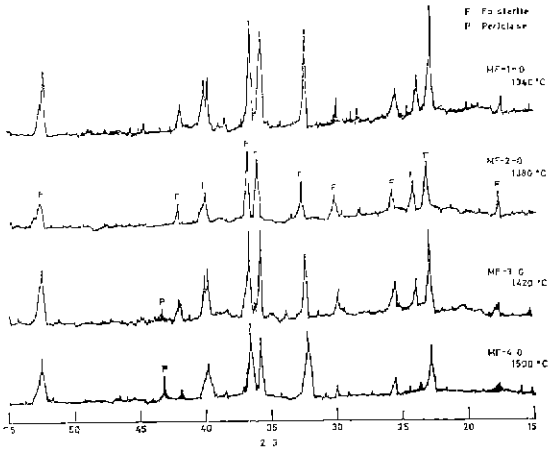


Fig. 7 X-Ray Diffraction Patterns of Forsterite Porcelain without Addition

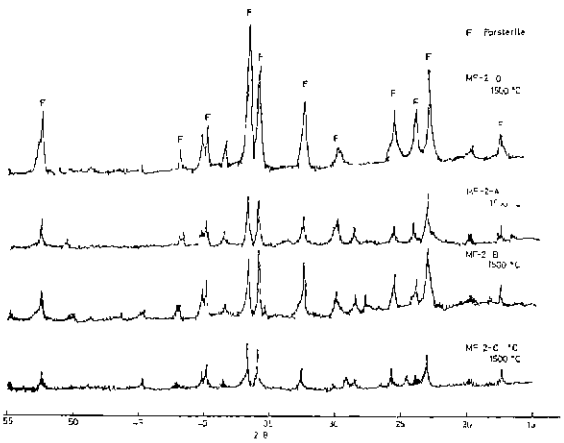
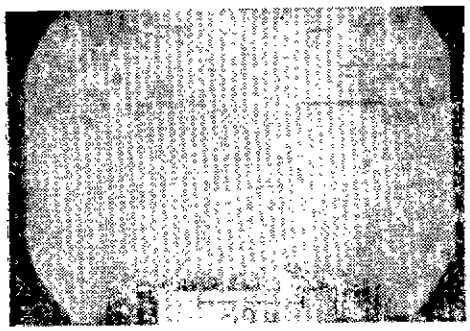


Fig. 8 X-Ray Diffraction Patterns of MF-2 Series Forsterites.

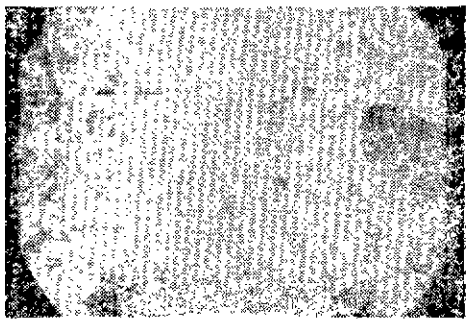
을 나타내고 있다.

또 $BaCO_3$ 15%의 경우는 低溫에서 비교적 나쁘지 않은 값을 보이다가 MgO가 과잉일수록, 온도가 上昇할수록 높은 값을 나타내고 있다.

손損失 Loss factor는 MF-1 series에서 $BaCO_3$가 과량인 10,15%가, MF-2 series에서는 0,5%가 아주 좋은 값을 보여주고 있다. 또 MF-3.4 series는 全體的으로 높은 값을 보여주고 있으며, $BaCO_3$ 10, 15%의 경우는 溫度가 上昇함에 따라 급격히 Loss factor가 커지고 있다. 대체로 $BaCO_3$ 5%인 경우는 溫度에 큰 영



(MF-1-O)



(MF-1-A)

(MF-1-B)

(MF-1-C)

Fig. 9 Scanning electron microphotographs of MF-1 bodies with $BaCO_3$ (0, 5, 10, 15%) at 1440°C (x600, No etching)

향을 받지 않고 있다.

이와같은 현상들은 $BaCO_3$의 과다 사용이 Forsterite 結晶의 成長을 억제 微細化시킴과 동시 일부 分解시켜 유리質 matrix와 內部氣孔을 增大시키고 있기 때문임이 微構造에서 充分히 確認할수가 있었다. 그리고 MF-2-A와 같이 가장 낮은 Loss factor와 높은 强度를 보여줌은 Forsterite 結晶이 約 12$\mu$ 程度의 큰 結晶과 數$\mu$의 작은 結晶들이 잘 成長 發達되어 고루게 밀접 分布되어 있기 때문이다.

(1380°C)

(1440°C)

(1500°C)

**Fig. 10** Scanning electron microphotographs of MF-2-A Bodies at each temperature. (x2000, etching)

3-6 X-線 解析 및 顯微鏡 觀察

Forsterite의 生成與否를 調査한 X-線 分析 結果는 圖 7. 8과 같다.

圖 7의 $BaCO_3$를 添加하지 않은, 最低燒結溫度의 X-線回折圖를 보면 MgO가 과잉일수록 Forsterite 主結晶의 intensity는 약간씩 작아지고 있는 반면에 periclase의 peak가 커지고 있다. 이것은 MgO가 과잉이므로도 最低燒結溫度에서는 Forsterite의 結晶 生成量에는 微弱한 變化만이 있음을 말해 준다.

圖-8과 같이 MgO가 2%과량인 MF-2 series에 $BaCO_3$를 0, 5, 10, 15% 첨가하고 1500°C로 高溫燒成한 試料에 對해서 調査하면 全體的으로 Forsterite 主結晶外에 다른 結晶은 찾아볼수 없지만 $BaCO_3$가 增加할수록 Forsterite 結晶 生成量이 크게 감소되고 있다.

이것은 圖-9의 走査顯微鏡寫眞에서 볼수 있듯이 $BaCO_3$가 過量일수록 Forsterite 結晶의 成長이 억제 微細化되고 多孔質化되고 있으며 특히 이 微細한 Forsterite 結晶의 粒界가 不完全하다. 이것은 過量의 $BaCO_3$가 結晶의 界面을 일부 分解시키면서 粒界주위에 屈折率이 높은 glass 相을 增大시키기 때문에 결정 生成量도 감소되지않나 思料된다.

현미경사진에서 많은 氣孔이 보임은 개방氣孔率을 실제적으로 영으로 할수는 있어도 밀폐내부기공을 수% 이하로 줄이기는 불가능하다는 삼성분계 磁器素地의 결과[9]와도 일치한다.

또한 MgO가 과잉일수록 뚜렷한 현상은 아니지만 약간 結晶의 成長 發達이 억제되고[10] 있음도 觀察된다.

圖-10과 같이 Forsterite 結晶은 溫度가 上昇함에 따라 20$\mu$ 이상의 큰 結晶으로 明瞭하게 成長되고 있다. 그러나 $BaCO_3$가 첨가된 것은 첨가되지 않은 것보다 成長度가 느린도 알수 있었다.

Forsterite 結晶[3]은 Steatite의 主結晶인 Enstatite 보다 prismatic하고 그 크기 또한 크며, High Alumina 磁器의 결정입계(10$\mu$程度)와도 비슷하다.

次報에 다시 微構造에 대해서 詳述하고자 한다.

## 4. 結 言

正珪酸마그네슘($2MgO \cdot SiO_2$)보다 MgO가 過剩인 素地(MgO 58~64%)에 $BaCO_3$를 添加하여 燒結溫度가 낮고 燒結溫度範圍를 넓게 하므로서 諸 物理的 熱的 誘電的 性質을 좋게 하기 위한 實驗結果는 다음과 같다.

1) 燒結溫度는 $BaCO_3$無添加인 경우 MgO가 과잉일

수록 거의 直線的으로 增加하는 傾向이 있다.

그러나 MgO와 $BaCO_3$가 增加할수록 燒結溫度는 급격히 低下되고 있는데 이것은 粘結劑인 Kaolin과 과잉의 MgO, $BaCO_3$가 쉽게 glass matrix를 만들고 있다고 본다.

燒結溫度 범위는 最少 140°C 이상으로 넓게 나타나고 있다.

2) 비중은 MF-1-0 에서 MF-4-0 로 갈수록 커지고 있는데 이것은 수축율과는 정반대의 같은 傾向이고 또 溫度가 上昇하여도 둔한 증가만을 나타내고 있다. 이 현상은 耐火性이 있는 과잉의 MgO가 kaolin과 쉽게 유리相을 만들수 없음을 말해준다.

비중과 수축이 $BaCO_3$가 과잉일수록 增大되고 있음은 이 또한 glass相이 많이 생기기 때문이라고 생각한다.

3) 曲强度는 $BaCO_3$ 5, 10% 첨가의 경우는 全般的으로 높은 값을 보이고 온도가 상승함에 따라 약간씩 증가하고 있다. 그러나 15%인 경우는 低溫에서 높은 값을 보이나 高溫일수록 크게 감소하는 경향을 나타내고 있어 너무 과잉 사용임을 알수 있다.

4) 誘電常數는 $BaCO_3$가 增加할수록 커지고, Forsterite 結晶과 유리質量이 가장 적합하다고 생각되는 MF-2-0, MF-2-A 가 Power factor와 Loss factor의 값이 상당히 낮은 좋은 값을 보이고 있다.

5) MgO가 과잉인 경우에는 결정 생성량은 둔한 감소 현상을 보이나 $BaCO_3$가 과잉인 경우에는 급격한 감소 경향을 보인다.

$BaCO_3$가 과량일수록 Forsterite 結晶의 成長이 억제되어 微細化되고, 結晶界面의 일부가 분해되어 粒界주위에 屈折率이 높은 glass 相을 增大시키고 있다.

溫度가 上昇할수록 結晶은 크고 明瞭하게 성장되고 있다.

## 참 고 문 헌


1. Ernest M. Levin, Carl R. Robbins 「Phase diagrams for ceramists」 The american ceramic society, INC., (1964)
2. 岡崎清「セラミック誘電体工学」p. 292 学献社
3. Kingery, Bowen, Uhlmann. 「Introduction to ceramics」 p 308-9 (1976)
4. J. Hopkinson, "Electrostatic Capacity of Glass," phil. Trans., 169. 17-23 (1878)
5. 杉浦正敏·石井英一·佐野資郎·平井道雄, "The Forsterite Porcelain as a High Frequency Insulator (V). (Effects of Several Rare Element Oxides)." 名工試報告 7(11) 868-72 (1958)
6. 大河原晉·中野喜久男 "フォルステライトーベリリア系セラミックスの諸性能に関する研究". (日) 窯協 **71**(4) 79-86 (1963)
7. Kenya Hamano, Eung Sang Lee "Studies on the Mechanical Properties of Porcelain Bodies." *The Bulletin of The Tokyo Institute of Technology*, **108**(3) 95-111 (1972)
8. 窯業協会編集委員会講座小委員会「セラシックスの機械的性質」(日)窯協 (1979)
9. F. H. Norton, 「Fine Ceramics」 McGraw Hill Book Company p.264 (1970)
19. 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)
11. 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)
12. 李應相·黃聖淵 "高周波用絶縁材料としての Forsterite 磁器に関する研究(I), (Forsterite의 結晶質과 유리相", 요업학회지 **18** (1) 13-22(1981)