

誘電性 glass-ceramics 製造에 관한 研究

李鍾根 · 朴容浣 · 李秉夏 · 玄東石 · 李濟榮
漢陽大學校 工科大学
(1982年 8月26日 接受)

A study on the manufacture of dielectric glass-ceramics

Chong-Keun Lee, Yong-Wan Park, Byung-Ha Lee Dong-Seok Hyun and Jun-Young Lee
College of Engineering, Hanyang Univ.
(Received August 26, 1982)

ABSTRACT

The composition of glasses to be suitable for crystallisation of $BaTiO_3$ by heat-treatment and the dielectric properties of the glass-ceramics were investigated.

The composition of the family of glasses was defined by the formula $x BaTiO_3 + (100-x) Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ and excess BaO. Data were presented on dielectric constant and loss tangent at various frequencies. The effects of excess BaO on dielectric properties were investigated. The additions of Na_2O and Nb_2O_5 shifted the Curie temperature of these glass-ceramics.

The glass composition which was able to be melted at $1450^\circ C$ and moulded as homogeneous glass phase without devitrification should contain $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ more than 30 mole %. The more the amount of additive BaO increased, the more dielectric constant increased. When the maximum heat-treatment temperature was $1050^\circ C$, we obtained higher dielectric constant than that of $950^\circ C$. The dielectric constant and the dielectric loss were stable at frequencies between 5×10^4 and 10^7 cycle per second.

When Na_2O and Nb_2O_5 were added, the Curie temperature, presented at $140^\circ C$ to $150^\circ C$, shifted to lower temperature. Therefore, the glass-ceramics having high dielectric constant at room temperature were obtained.

I. 緒 論

結晶化 유리의 誘電성에 의한 研究는 結晶化 유리의 創始者라 할 수 있는 Stookey가 最初로 하였다. 그의 경우 主結晶相으로 $BaTiO_3$ 또는 $NaNbO_3$ 등과 같은 perovskite 形 結晶構造를 갖는 結晶相을 얻을 수 있는 結晶化 유리에 대해서 研究하였으며 그밖에 여러 酸化物的 添加 效果에 대해서도 報告한 바 있다. A. Herzog¹⁾는 $xBaTiO_3 + (1-x)BaAl_2Si_2O_8$ 의 組成을 갖는 유리의 結晶化에 關해서 研究하였으며 이때의 熔融溫度는 $1450^\circ C \sim 1550^\circ C$ 이었고, 또 熔融狀態의 유리를 冷却할때 失透가 發生하기 위해서 유리試片을 열기가 어려웠다고 報告하였다.

日本の だし로와 작끼²⁾ 등은 $(100-x-y) BaO \cdot TiO_2$

$+xSiO_2 + yAl_2O_3$ 와 같은 組成의 유리를 結晶化시켜 $BaTiO_3$ 結晶相을 生成시키는 結晶化 유리에 對하여 研究한 바 있다. 그들의 報告에 따르면 熔融狀態의 유리를 鐵板 위에서 積積 成形할 경우 失透가 생기지 않는 均質한 유리 試片을 얻을 수 있는 組成은 위의 組成式에서 $(x+y)$ 가 40 이상이어야만 可能하다고 하였다.

유리 形成 酸化物的 含量이 적은 유리는 液相에서 流動性이 매우 크기 때문에 熔融溫度 附近에서 結晶化가 쉽게 일어난다. 따라서 熔融狀態로 부딪히 유리 狀態로 冷却하는 過程에서 失透가 發生하는 것을 防止하기 爲해서는 迅速한 冷却이 必要하게 된다. 이 冷却過程의 效率성은 試片의 크기에 따라서 左右된다.

Smoke³⁾ 등은 유리 形成 酸化物 없이 純粹한 $BaTiO_3$ 를 熔融한후 이것을 대단히 빠른 速度로 急冷시켜 유리

粉末狀態로 얻은 다음 이것을 再加熱하여 粒子크기가 微細한 BaTiO₃를 얻었다고 報告하였다. 따라서 유리 成形의 方法과 유리形成 酸化合物의 量은, 주로 얻고자 하는 유리試片의 모양과 크기에 따라 달라진다.

유리 試片을 만드는 方法은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 한가지 方法은 熔融狀態의 유리를 물에 넣어 急冷시켜 유리粉末을 얻은 다음 이것을 加壓成形하여 試片의 모양을 만들고 再加熱해서 結晶化 시키는 方法이다. 이 경우 誘電材料 內部에 氣孔이 存在할 可能性이 크다. 또 다른 한가지는 熔融狀態의 유리를 그대로 成形하는 方法인데 이 경우에는 誘電材料 內部에 氣孔이 存在하지 않으므로, 機械的 強度가 높아야 하며 破壞 電壓強度가 커야하는 薄板모양의 誘電材料의 成形方法으로는 이 方法이 바람직하다.

본 實驗에서는 $x\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 + (100-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 의 式을 갖는 유리組成에 BaTiO₃ 結晶相을 더 많이 生成시키기 爲하여 BaO를 過量 添加시켜 그 量의 變化에 따른 特性變化를 調査하였다. 또한 結晶化 시킬때 再加熱處理 條件에 따라 特性이 어떻게 變하는가도 比較 檢討하였으며, Na₂O와 Nb₂O₅를 몰比로 1:1 程度에서 少量 添加하여 誘電의 性質이 어떻게 變하는가도 調査하였다.

2. 實驗方法

2.1 유리의 組成

原料 調合에 使用한 試藥은 모두 Junsei chemical Co.에서 製造한 試藥 一級品 이었으며, 乾燥器에서 充分히 乾燥시킨 後에 使用 하였다.

調合物은 自動 玻璃유발에서 1時間씩 混合했다. 組成의 變化는 表 1에서와 같이 SiO₂와 Al₂O₃의 몰比를 2:1로 하고 A系列의 경우 BaTiO₃:Al₂O₃:2SiO₂의 몰比가 60:40인 組成 A₀를 基準으로 하였다. 이 組成에 몰比로 BaO:TiO₂가 1:1인 것을 基準으로 하여 BaO를 TiO₂에 對해서 10%씩 增量하여 添加했다. B系列의 경우는 BaTiO₃:Al₂O₃:2SiO₂의 몰比가 65:35인 B₀를 基準 組成으로 하였으며 C系列에서는 BaTiO₃:Al₂O₃:2SiO₂의 몰比가 70:30인 C₀의 組成을 基準組成으로 하고, A系列과 같은 方法으로 BaO 量을 늘리면서 添加했다.

2.2 試料製造

위와 같은 方法으로 調整된 유리 調合物을 白金도가 니에 넣어 電氣爐에서 1450°C로 熔融시킨 後 약 600°C로 豫熱된 鋼鐵板 위에서 두께 2.5mm, 지름 20mm 程度의 크기로 試片을 만들었다. 急冷으로 인한 破壞를 防止하기 爲해서 核 形成溫度 보다 낮은 溫度인 約

450°C로 豫熱된 徐冷가마에 넣어서 常溫까지 가마內에서 冷却시켰다.

熔融狀態의 유리를 成形할 때에 急冷을 시키지 않으면 冷却過程에서 欠透가 發生하기 쉽다. 따라서 熔融溫度에서 結晶化가 始作되는 溫度로 간주되는 約 700°C까지는 急冷을 하여야 하며, 이때 冷却時間은 2~10초 程度라야 한다고 stookey⁴⁾가 報告한바가 있다.

成形된 試片을 結晶化 시키기 爲하여 熱處理할때, 機械的 強度가 좋은 結晶化 유리를 얻기 爲해서는, 우선 核形成 溫度 보다 100~300°C 낮은 溫度로 冷却시키는 것이 좋다⁵⁾. 그래서 본 實驗에서는 成形한 試片을 바로 結晶化 시키지 않고 徐冷가마에 넣어서 常溫까지 冷却시킨후 이 試片을 다시 結晶化 시키는 方法을 택하였다.

徐冷가마의 溫度는 徐冷時 結晶化가 되는 것을 防止하기 爲해서 열팽창곡선과 示差熱分析에서 推定한 核形成 溫度보다 200°C 정도 낮은 서냉 溫度로 維持하였다.

2.3 유리의 結晶化

유리를 結晶化 시키기 爲해서 再加熱할 때 粒子 크기가 크고 작은 結晶化 유리를 얻기 爲해서는 核形成 溫度에서 充分히 核을 生成시킨 다음 適切한 熱處理 溫度로 加熱하여 結晶을 成長시켜야 한다. 이때 最適 核形成溫度는 熱膨脹曲線에서 求한 軟化點과 이溫度보다 50°C 程度 높은 潤點 사이에 存在한다⁵⁾ 하였으므로, 본 實驗에서는 試片들에 對한 熱膨脹率은 測定하여 이溫도를 650°C로 잡았다.

核形成溫度에서 2時間 維持시켜 核을 生成시킨 다음, 熱處理 最高溫度를 各各 950°C와 1050°C로 택하여 이溫度에서 1時間씩 維持시켜 結晶化 시킨後 結晶의 生成 與否를 調査하기 爲하여, shimadzu社 X-線 四折分析裝置에서 30kV, 15mA로 Cu K α 線을 使用 X-線 四折分析을 하였다.

2.4 誘電의 性質調査

結晶화시킨 結晶化유리 試片을 1000Cw 阴磨布를 使用 두께가 均一하고 양면이 平行하게 阴磨한 다음 두께와 양면의 面積을 구하기 위하여 1/200mm까지 測定했다. 양면의 電極으로는 常溫에서 乾燥단 하더라도 附着이 可能한 專電性 接着劑를 塗布한 後 電氣的 性質을 測定했다.

誘電特性은 Q-미터(Boonton Radio Corp. 264~A)를 使用하여 $5 \times 10_4 \sim 10_7$ Hz의 範圍에서 周波數를 變化시키면서 캐피턴스와 Q값을 測定하였다. 또한 溫度變化에 따른 K값을 調査하기 爲하여 -10~200°C의 溫度範圍에서 10°C마다 K값을 測定하였다. 이때 溫度

上昇速度는 1°C/min 였다.

위와같은 方法으로 測定한 캐피시턴스와 Q 값을 가지고 다음 式에 따라 誘電常數 K와 損失탄젠트 tanδ, 誘電損失 K·tanδ를 計算하였다.

$$K=11.3ct/S$$

$$\tan\delta = \frac{C_1(Q_1 - Q_2)}{(C_1 - C_2)Q_1Q_2}$$

C₁: Q-미터를 空氣中에서 共鳴시켰을 때의 캐피시턴스 (μμf)

C₂: 試片을 回路에 연결시켰을 때의 캐피시턴스 (μμf)

Q₁: Q-미터를 空氣中에서 共鳴시켰을 때의 Q 값

Q₂: Q-미터에 試片을 연결시켰을 때의 Q 값

3. 結果 및 考察

3.1 유리 製造可能 組成範圍

表 1의 組成들은 原料를 混合한후 炭化硅素發熱體를 使用한 電氣爐에서 1450°C에서 1時間 維持시켰을 때 熔融이 可能하며, 약 600°C로 豫熱된 鐵板위에서 직접 成形하여 試片을 얻을수 있는 組成들이다. 이때 鐵板은 炭素被膜을 입혀脫型이 잘 되도록 하였다. 表 1의 A系列의 基準組成인 A₀의 경우 熔融溫度가 1450°C보다 높았기 때문에⁹⁾ 實驗試料에서 除外했다. 또 BaO를 TiO₂에 對하여 60% 以上 過量 添加했을 경우 成形過程에서 失透가 發生하여 均質한 유리 試片을 얻을수가 없었으므로 이것도 實驗 組成 範圍에서 除外했다. B系列 C系列에서도 같은 方法으로해서 BaO 過量 添加範圍를 求했으며, A系列에서는 50%, B系列에서는 40%, C系列에서는 30%를 限界로 하였다. 이것은 유리 形成酸化물이 적어짐에 따라 成形時 失透가 더 잘 發生하는 것으로 보인다. 表 2는 위와 같은 過程을 追해서, 본 實驗에서 選擇한 化學組成의 百分比를 나타낸 것이며, 유리 試片의 密度와 結晶化시킨 結晶化 유리의 密度도 함께 적어 놓은 것이다. 各 시리즈 別로 볼때 BaO 添加量이 增加할수록 密度는 增加했으며 유리를 結晶化 시켰을 경우도 密度가 增加하였다.

3.2 X-線 回折分析

X-線 回折分析에 使用한 試片은 熱處理가마에서 950°C와 1050°C에서 各各 1時間씩 維持시켜 結晶化시킨 結晶化유리였으며, 그 分析 結果, 모든 組成에서 共通의으로 나타난 主結晶相은 perovskite 형 結晶構造를 갖는 BaTiO₃였으며 hexacelsian¹⁾ 이라고 불리우는 hexagonal feldspar 인 BaAl₂Si₂O₈가 약간씩 나타났다.

Ti⁴⁺ 이온은 낮은 溫度에서는 配位數가 6이나 高溫에서는 配位數가 4로 되어, 網目修飾이온이었던 Ti⁴⁺

Table 1 Base glass compositions (mole ratio)

Comp Sample	BaO Excess (%)	BaO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
A-0	0	30			
A-1	10	33			
A-2	20	36	30	26.67	13.33
A-3	30	39			
A-4	40	42			
A-5	50	45			
B-0	0	32.5			
B-1	10	35.75			
B-2	20	39	32.5	23.33	11.67
B-3	30	42.25			
B-4	40	45.5			
C-0	0	35			
C-1	10	38.5	35	20	10
C-2	20	42			
C-3	30	45.5			

Table 2 Base glass compositions (mole%)

Comp Sample	BaO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Density		
					glass	950°C	1050°C
A-1	32.04	29.13	25.89	12.94	4.01	4.16	4.16
A-2	33.96	28.30	25.16	12.58	4.03	4.22	4.23
A-3	35.78	27.52	24.47	12.23	4.05	4.24	4.26
A-4	37.50	26.79	23.81	11.90	4.13	4.25	4.28
A-5	39.13	26.08	23.19	11.60	4.14	4.26	4.28
B-0	32.50	32.50	23.33	11.67	4.04	4.17	4.23
B-1	34.62	31.39	22.60	11.30	4.06	4.29	4.32
B-2	36.62	30.52	21.91	10.96	4.11	4.37	4.41
B-3	38.50	29.61	21.26	10.63	4.15	4.39	4.42
B-4	40.27	28.76	20.65	10.33	4.20	4.46	4.44
C-0	35.00	35.00	20.00	10.00	4.11	4.38	4.40
C-1	37.20	33.82	19.32	9.66	4.16	4.42	4.45
C-2	39.25	32.71	18.69	9.35	4.23	4.50	4.46
C-3	41.18	31.61	18.10	9.05	4.26	4.55	4.59

는 溫度가 높아지면 網目形成이온으로 變하게된다. 熔融狀態로 부터 冷却하는 過程에서 Ti 이온은 4配位에서 6配位로 되려는 傾向을 나타내며, 따라서 Ti 이온은 낮은 溫度에서 網目形成 이온의 位置를 차지하지 못하게 된다. 즉 Ti는 유리 四面體 構造에서 떨어져 나와 分離된 相으로 나타나며¹⁰⁾, RO形의 다른 酸化

物과 結合된 相을 形成하게 된다. 이와같은 性質에 따라 Ti는 結晶化를 促進시켜 強誘電性 結晶相인 BaTiO₃를 急速히 形成케하는 役割을 한다. BaO의 過量添加는 hexagonal feldspar의 生成으로 因해서 不足되는 BaO를 補充시켜주어 BaTiO₃ 結晶相을 可能한 限 많이 生成시켜 주기 爲한 것이다. X-線 回折分析 結果 各 系列별로 불대 BaO 添加量이 많아질수록 BaTiO₃ 結晶相이 다른 結晶相에 比해서 많이 生成되었음을 알 수 있었고, 또한 BaTiO₃ 含量이 各各 60몰%, 65몰%, 70몰%인 A₀, B₀, C₀를 基準으로한 A, B, C 系列을 比較해보면 BaTiO₃ 含量이 增加할수록 BaTiO₃ 結晶相을 나타내는 peak의 intensity는 相對的으로 커졌다.

3.3 誘電的 性質

結晶化시킨 試料들의 誘電常數와 誘電損失을 5×10⁴ ~ 10⁷Hz에서 測定한 結果는 그림 1, 2와 같다.

그림 1은 950°C에서 結晶化시킨 試料의 周波數變化에 對한 誘電常數 K값의 變化를 나타낸 것이다. 各 系列에서 BaO 添加量이 增加할수록 K값이 增加하고

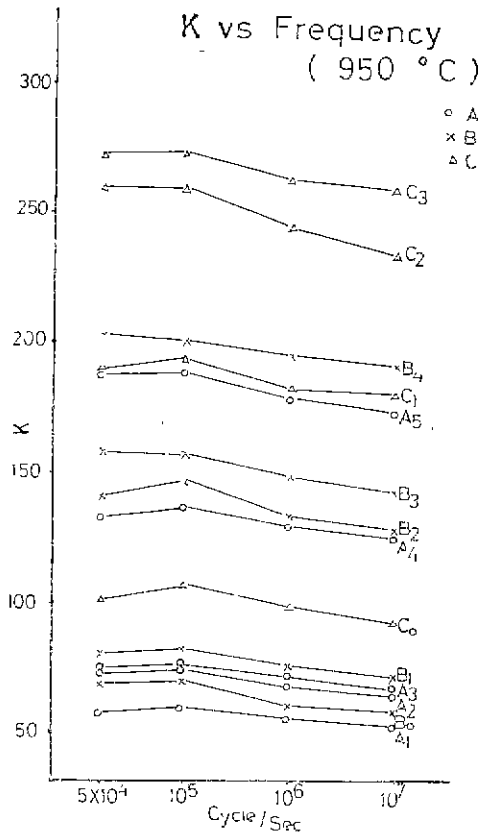


Fig. 1 Dependence of dielectric constant K upon frequency for various glass-ceramics,

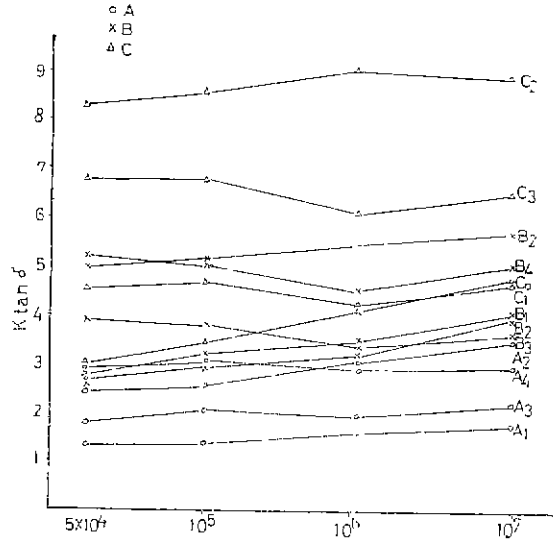


Fig. 2 Loss factor Ktanδ vs. frequency (950°C).

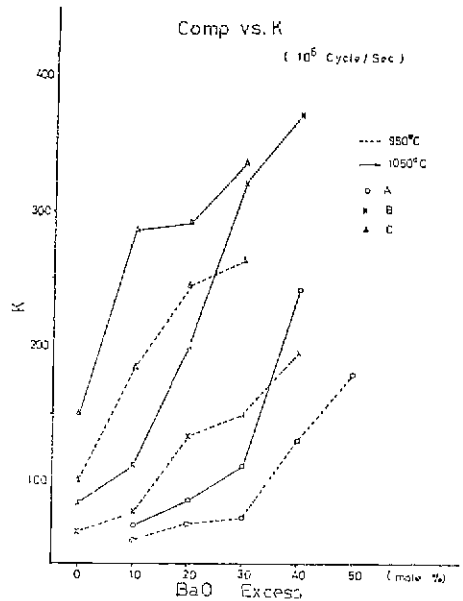


Fig. 3 Variations of dielectric constant K with heat treatment temperature.

있으며 이는 強誘電性 結晶相인 BaTiO₃가 많이 生成될때 基因하는 것으로 보아진다.

또한 5×10⁴~10⁷Hz의 周波數 範圍에서 K값이 周波數에 따라서 크게 變하지 않음을 나타내고 있다.

그림 2는 誘電損失인 K·tanδ를 周波數를 變化시키면서 測定한 結果를 나타낸 것이다. 그림에서의 같이 5×10⁴~10⁷Hz의 周波數 範圍에서 거의 水平인 直線을 나타내고 있어, 誘電損失이 周波數變化와 거의

Table 3 Effect of addition $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ on dielectric properties.

Composition (room temp., IKC)		K
B_1		135
$B_1 + 2.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	456
$B_1 + 5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	241
$B_1 + 7.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	232
B_2		243
$B_2 + 2.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	699
$B_2 + 5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	358
$B_2 + 7.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	272
B_3		409
$B_3 + 2.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	820
$B_3 + 5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	475
$B_3 + 7.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	393
C_1		343
$C_1 + 2.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	577
$C_1 + 5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	409
$C_1 + 7.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	376
C_2		348
$C_2 + 2.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	878
$C_2 + 5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	515
$C_2 + 7.5$ mole%	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$	394

無開한 性質을 갖는 結晶化 유리로 나타났다.

그림 3 은 10^9 Hz 에서 BaO 添加量과 熱處理溫度에 따른 誘電常數 값을 나타낸 것이다. BaO 添加量이 증가할수록 A, B, C 系列에서 다같이 K 값이 약간씩 증가하고 있으며, 熱處理 最高溫度를 950°C 로 한 것보다 1050°C 로 했을때의 K 값이 더 크게 나타났다.

表 3 은 溫度變化에 따른 BaTiO_3 結晶化 유리의 K 값의 變化와, NaNbO_3 를 添加함에 따른 Curie 溫度의 移動을 調査하기 爲해서 選定한 유리組成 表이다. 이때 使用한 試片은 모두 1050°C 에서 앞에서 한 實驗과 同一한 條件으로 結晶化 시킨 것이다.

常溫에서 1K Hz 로 測定한 誘電常數 K 값은 NaNbO_3 를 添加하지 않은 것보다 添加한 것이 K 값이 더 크게 나타났으며, 5% 를 添加했을 때가 가장 큰 K 값을 나타내었다. NaNbO_3 의 添加量이 5% 일때를 最高로 하여 그 이상을 添加하면 K 값은 점점 減少하는 傾向을 나타내고 있다.

燒結體로 된 BaTiO_3 의 Curie 溫度는 120°C 근방이다.¹²⁸⁹⁾ 結晶化 유리에서는 유리形成酸化物的 量과 再加熱 處理條件을 變化시켜서 粒子크기를 調節하거나 또는 轉移溫度가 서로 다른 強誘電性 結晶相들을 同時

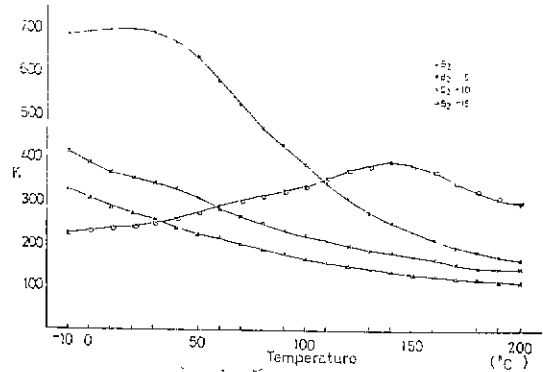


Fig. 4 Dielectric constant K vs. temperature.

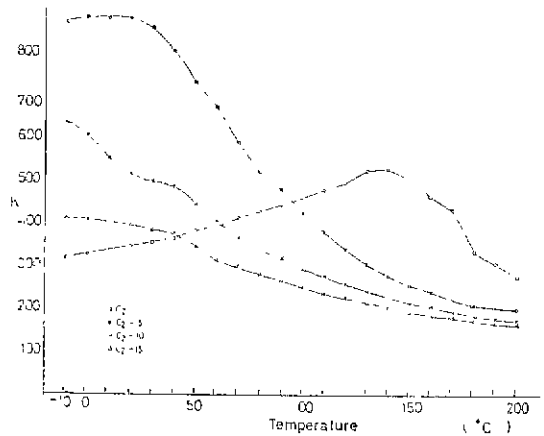


Fig. 5 Dielectric constant K vs. temperature.

에 生成시켜 多結晶相을 이루게 함으로써 Curie 溫度를 移動시키거나 Curie 溫度에서의 K 값의 變化를 緩慢하게 할 수가 있다.¹²⁸⁹⁾ E. J. Smoke 는 粒子크기를 아주 微細하게 해줌으로써 Curie 溫度를 $150^\circ\text{C} \sim 155^\circ\text{C}$ 까지 올릴 수 있었다고 하였다. 一般적으로 粒子크기를 調節함으로써 Curie 溫度를 $120^\circ\text{C} \sim 185^\circ\text{C}$ 로 할 수 있다고 한다.

그림 4 는 B_2 에 Na_2O 와 Nb_2O_5 를 添加한 結晶化 유리의 溫度變化에 따른 K 값의 變化를 나타낸 그림이다. B_2-5 , B_2-10 , B_2-15 은 B_2 에 各各 5, 10, 15, % 의 NaNbO_3 를 添加한 試片의 溫度變化에 따른 K 값을 나타낸 曲線들이다. 이 曲線에서 볼 수 있는 마와 같이 5% 의 NaNbO_3 를 添加한 것이 20°C 부근에서 가장 큰 K 값을 나타냈으며 10% 와 15% 를 添加한 경우 溫度가 낮아질수록 K 값이 증가함을 보여주고 있다.

NaNbO₃의 轉移溫度에 對하여는 많은 研究가 있어왔다. 一般的으로 NaNbO₃의 Curie 溫度는 cubic에서 tetragonal로 轉移되는 溫度인 465°C 부근이다. 따라서 cubic에서 tetragonal로 轉移되는 溫度가 120°C인 BaTiO₃ 結晶相과 NaNbO₃結晶相이 같이 共存하는 多結晶相을 이루게되면, K값은 -10°C에서 300°C까지 比較的 溫度變化에 無關한 일정한 값을 갖게 할수있다고 Eugene 등이 報告한바가 있다¹⁰⁾.

그러나 본 實驗에서 나타난 結果는 그림 4, 5에서 볼수 있듯이 Curie 溫度가 140°C 附近에서 20°C 附近으로 移動한 것으로 나타났다. 이것은 Na₂CO₃와 Nb₂O₅를 1:1로 混合하여 유리組成에 添加시켜 熔融했기 때문에 Na₂CO₃와 Nb₂O₅가 서로 完全히 結合되어 NaNbO₃ 結晶相을 이루지 못하고 Nb₂O₅만 앞서 說明한 Ti⁴⁺ 이온과 같은 性質로 因해서¹¹⁾ 相分離되어 Nb 이온만 添加한 結果를 가져와 Curie 溫度를 低下시킨 것으로 생각된다. 이 試片들을 X-線 回折分析 해보았으나 NaNbO₃ 結晶相은 나타나지 않았다.

Stookey는 Nb₂O₅를 BaTiO₃ glass-ceramics에 0.6 몰% 添加했을 때 Curie 溫度가 80°C 부근으로 低下되었다고 報告한바있다⁹⁾.

본 實驗에서는 Nb₂O₅ 含量이 增加함에 따라 Curie 溫度는 점점 더 低下되었고 常溫에서의 K값은 5%를 添加했을 때 가장크며 그 以上을 添加하면 점점 減少하는 傾向을 나타내었다.

4. 結 論

본 實驗에서 選定한 유리組成 範圍內에서는 다같이 BaO 添加量이 增加할수록 密度가 增加했으며, 誘電常數 K값도 增加했다.

核形成溫度, 再加熱處理時 溫度上昇速度 등 모든 條件을 같이하고 最高加熱溫度만 달리했을때에 1050°C에서 結晶化한것이 950°C에서 結晶化한 것보다 誘電常數 값이 더 높았다.

5×10⁴, 10⁵, 10⁶, 10⁷ Hz의 周波數 範圍에서 誘電常數 값은 比較的 安定된 값을 나타냈으며, 誘電損失 값도 역시 周波數 變化에 比較的 無關한 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다.

Na₂CO₃+Nb₂O₅를 添加했을 때 5~15%의 範圍에서 NaNbO₃의 結晶相은 나타나지 않았다.

表 3의 組成範圍에서 NaNbO₃를 5% 添加했을때 常

溫에서 誘電常數 K 값이 가장 크게 나타났다.

Na₂O와 Nb₂O₅를 添加하였을 경우 130°~140°C 附近에 있던 Curie 점은 저온쪽으로 移動하였으며, 5%를 添加했을 경우 Curie 점은 常溫附近에서 나타났고, 誘電常數값도 훨씬 增加하였다. 즉 Curie 점이 Na₂O와 Nb₂O₅를 添加함으로써 使用溫度 範圍로 移動하였으며 誘電常數 값도 增加하였다.

참 고 문 헌

1. Andrew Herzog "Microcrystalline BaTiO₃ by Crystallisation from Glass" *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**, 3, (1964).
2. Thashiro "티탄산 바륨을 실용화 연구회 연보" 제 13보(上) 1~25 (XIV-74-특).
3. E. J. Smoke et al., "Inorganic Dielectric Research" Final Report, U. S. Signal Corps. contract No. DA-36-039-Sc-85385 (Nov. 1961); pp1~22.
4. British patent 905, 253.
5. P. W. McMillan, "Glass-Ceramics" p 92.
6. D. E. Rase and Rustum Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**, 11 393 (1955).
7. P. E. Doerty, "Directobservation of the Crystallization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glasses Containing TiO₂" *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, 2 (1967).
8. Robert J. Lockhard and Jules Magder, "Ferroelectric of ultrafine particale Size: III, Thin Barium Titanate Layers for capacitors," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 6 (1966).
9. Donald R. Ulrich and Edward J. Smoke, "Devitrification Barium Titanate Dielectrics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 4 (1966).
10. Eugene Wainer and Chandler Wentworth, "Niobate and Tantalate Dielectrics" *J. Amer. Ceram. Soc.*, **35**, 8 (1952).
11. Chikara Hirayama and Daniel Berg, "Dielectric Properties of Glass in the System Nb₂O₅-Na₂O-SiO₂" *J. Amer. Ceram. Soc.*, **46**, 2 (1963).
12. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate" *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 1 (1966).