

## 高周波用 絶緣材料로서의 Forsterite 磁器에 關한 研究(III)

(Forsterite 磁器의 微構造와 热膨脹, 比抵抗과의 關係)

李 應 相 · 黃 聖 淵

한양대학교 무기재료공학과

(1983年8月17日 接受)

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

(Microstructure, Thermal Expansion and Resistivity of the Forsterite Porcelain)

Eung-Sang Lee and Sung-Yeon Whang

Department of Ceramic Eng., Hanyang Univ.

(Received August 17, 1983)

### ABSTRACT

In this studies, resistivity, thermal expansion and microstructure of the Forsterite porcelain as a high frequency insulator were investigated.

The body containing Ba-glass shows higher thermal expansion coefficient than any other body, and the body containing Zn-glass shows higher resistivity than any other body.

The bodies containing K, Ba, Cd-glass respectively consist of fine crystals of mosaic type. The bodies containing Bi, Zn, Zr-glass respectively included more large crystals because of the grain growth and coherence of fine particles.

In the 4 series Forsterite containing excess MgO 0~6%, the thermal coefficients of the bodies increased with the increasing of excess MgO, and the bodies have conspicuously high thermal expansion coefficients when 15% excess BaCO<sub>3</sub> was added to.

The resistivities of additive bodies of BaCO<sub>3</sub> 0, 5, 10% in Forsterite containing excess MgO 2% are higher than any other that of composition.

Because the growing of Forsterite crystals was restrained with the increasing of excess MgO, BaCO<sub>3</sub>, their grain size became fine and their grain boundaries were decomposed and also the glass phase having high refractive index was increased.

The higher the firing temperature increased, the more the process of crystal growing was progressed.

### 1. 緒 言

磁器素地는 結晶相과 Glass 相으로 結合되지 않으면 안된다.

一般的으로 結晶은 Glass 보다 誘電損失이 적다<sup>1)</sup>.  
그러므로 低損失素地<sup>2)</sup>를 얻기 위해서는 素地의 主成分

으로 사용해야하는 原料를 非 Piezo 電氣的 性質의 것 즉 石英을 사용하는 것, 素地內에 各種 相의 誘電恒數를 뚜렷이 하는 것, 各 相의 誘電恒數의 差가 큰것은 主 結晶相의 粒子의 形狀을 能する 테로 球狀으로 하는 것, Glass 相의 結合狀은 結晶을 能する 테로 強固히 결합하고 素地는 能하는 한 繼密히 하므로

Table 1. Chemical composition of Raw materials. (wt. %)

Raw-material	Comp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig. loss
Kimchun-Quartz		97.7	1.72	0.068			0.14	0.31	0.03	
Hadong-Kaoim		46.1	37.18	0.63	0.19	0.17	0.40	0.28		14.76

서 가능하게 된다.

그리므로 結晶相의 種類와 形, 크기, 分布狀態, 유리相, 氣孔들이 Ceramics 的 性質을 變化시키게 된다. 따라서 微構造와 物性과는 밀접한 관계를 갖게 됨다<sup>3)</sup>.

中村<sup>3)</sup> 등이 여러 첨가제를 1~2 wt% 加해서 Hotpress로 제작한 相對密度 98% 이상의 SiC 烧結體에 대해서 粒徑과 弯強度와의 관계를 조사하였는데 粒子가 微細한 쪽이 훨씬 強度가 크게 되고 있다.

그러나 結晶粒子가 큰쪽이 Metallizing接着強度를 크게 하는 傾向을 나타낸다<sup>4), 5)</sup>.

本研究에서는 Forsterite 結晶에 어떤 Glass 質이 가장 영향을 미치는지를 調査한 第 1 報<sup>6)</sup>의 실험결과 중 가장 좋다고 판단되는 20%의 Glass를 포함하고 1400°C로 소성한 6種類의 Forsterite 素地에 대해서 微構造를, 또 磁器素地의 溫度를 낮추고 烧結溫度範圍를 넓히고 Metallizing에 적합하도록 하기 위하여 4 가지의 Forsterite Chamotte에 BaCO<sub>3</sub>를 첨가한 第 2 報<sup>7)</sup>의 素地의 微構造와 이들의 電氣絕緣性과 熱膨脹性을 調査하였다.

## 2. 實驗方法

### 2-1. 試料의 製作

MgO 源으로는 日製香蘭一級의 Mg(OH)<sub>2</sub>를 사용하였으며 SiO<sub>2</sub>의 出發原料는 김천규석을 Ball-Mill에서 100時間 微粉碎하고 鐵分含量을 줄이기 위해 2N-HCl 속에서 1晝夜放置後 중수수로 충분히 세척 乾燥하여 사용하였으며 第 1 報의 試料는 먼저 MgO : SiO<sub>2</sub> = 2 :

Table 2. Empirical Formulas of Glasses

No.	Glasses	Oxide Equivalent basis	Atomic Equivalent basis
1	K	0.333K <sub>2</sub> O·1.14SiO <sub>2</sub>	0.666K·1.14Si
2	Ba	0.283K <sub>2</sub> O·0.100Ba·O·1.14SiO <sub>2</sub>	0.566K·0.100Ba·1.14Si
3	Bi	0.283K <sub>2</sub> O·0.050Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1.14SiO <sub>2</sub>	0.566K·0.100Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1.14Si
4	Zn	0.283K <sub>2</sub> O·0.100ZnO·1.14SiO <sub>2</sub>	0.566K·0.100Zn·1.14Si
5	Cd	0.283K <sub>2</sub> O·0.100CdO·1.14SiO <sub>2</sub>	0.566K·0.100Cd·1.14Si
6	Zr	0.283K <sub>2</sub> O·0.100ZrO·1.14SiO <sub>2</sub>	0.566K·0.100Zr·1.14Si

Table 3. 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 <sub>2</sub>	42	40	38	36

1 Mole 比의 Forsterite Chamotte(1400°C 烧成)를 만들고 이에 表 2 와 같은 6 가지의 유리質을 重量比로 20% 添加하여 알콜용액中에서 Magnetic Stirrer로 1時間 混合하고 充分히 乾燥한 素地 調合物에 固形파라핀切削粉을 成形劑로서 重量比로 5% 加하여 Sand Bath上에서 加熱하면서 均一하게 混合하였다.

第 2 報의 試料는 表 3, 4 와 같이 Forsterite 組成에서 MgO 가 2~6% 과입인 4種類의 Forsterite Chamotte(1400°C 烧成)를 만들고 이들 각 Chamotte에 대해 BaCO<sub>3</sub>를 重量比로 0, 5, 10, 15% 加하고 粘結劑로서 水玻璃하동 Kaolin 을 일정하게 5% 첨가하여 알콜용액中에서 Magnetic Stirrer로 1時間 混合하고 充分히 乾燥한 후, Pot-Mill에서의 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 均一하게 混合하였다.

이들의 混合物을 物理的測定에 使用할 試片으로는 10×1×0.8cm의 正方, 誘電的性質測定에 使用할 試片으로는 矩形 2.5cm의 Pellet 가 되도록 500kg/cm<sup>2</sup>의 壓力으로 成形하였다. 또 热膨脹測定에 使用할 試片은 10cm의 正方를 4cm로 절단하여 사용하였다.

各 試料는 Siliconit 電氣爐에서 200°C/hr의 上昇速度로 1340°C로부터 1500°C 사이의 溫度範圍에서 소성하고 그 各溫度에서 1時間 保持後 放冷하여 各溫度에 따른 热的, 電氣的 微構造를 調査하였다.

### 2-2. Forsterite 特性測定

熱膨脹測定은 約 4cm의 Bar 를 석영관에 의한 壓棒式 Recorder 增幅장치의 Dilatometer로 常溫부터 1000°C 까지 測定하였다. 溫度上昇速度는 5°C/min로 하였다.

Table 4. Batch composition of Forsterite porcelain.

Body No.	Composition			Forsterite / BaCO <sub>3</sub> (Wt% ratio)
	Forsterite chamotte	BaCO <sub>3</sub>	Kaolin	
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

電氣的性質은 Pellet 燒成試片의兩面을 평활하게 염마하여 전조시킨 다음 直徑과 두께를 마이크로메타로 测定하고兩面에導電塗料를 얇게 균일하게 끓으로 塗付하여 750°C로 加熱硬化시키 固定端子를 붙여 Keithley Instruments, Model 602 Electrometer 를 使用하여測定하였다.

礦物組成은 Forsterite 矿物의生成與否를 檢討하기 위하여粉末法에 의한 X-線回折分析와 偏光顯微鏡, 走査電子顯微鏡으로 觀察하였다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3-1. 6種類의 Glass 를 含有한 Forsterite 素地(第1報의 1400°C 試料)

##### A) 热膨胀과 比抵抗

열팽창과 比抵抗의 實驗結果는 圖 1, 2 와 같다.

우리가研究하고 있는 Forsterite 磁器<sup>1, 8, 9)</sup>는 热膨胀係數가  $10 \sim 12 \times 10^{-6}$ 으로 큰 값을 갖고, 热衝擊에 對해서 弱하다는 것이 缺點으로 討어 있는 것이 이미 指摘되어 있다.

K, Bi, Zr glass 를 含有한 Forsterite 素地의 열팽창계수는 비슷하게 나타나고 있으나, Ba-glass 를 含有한 素地는 다른 素地에 비해  $12.4 \times 10^{-6}$ 이라는 큰 값을 나타내고 있다. 이것은 Ba-glass 的 素地가 다른 素地에 비해 溫度가 上昇함에 따라 흡수율과 曲強度<sup>⑤</sup>가 기하급수적으로 떨어지는 것으로 보아 Glass 生成量이 급격히 增加하기 때문이라 생각된다.

各 glass 質 Forsterite 素地의 比抵抗의 차이는  $10^{13}$ 의 한 電阻의 差이나고 있지 않으나 Zn-glass 的 素地가 가장 높은 값을 보이는 것은 Power Factor<sup>⑥</sup>의 차이가 가장 적은 것과도 역으로 일치하고, Bi, Cd-glass 質의 것은 반대로 Power Factor 가 약간 높은 값을 보이고 있다.

이러한 現象은 結晶粒界의 유리質 Matrix 的 군열에

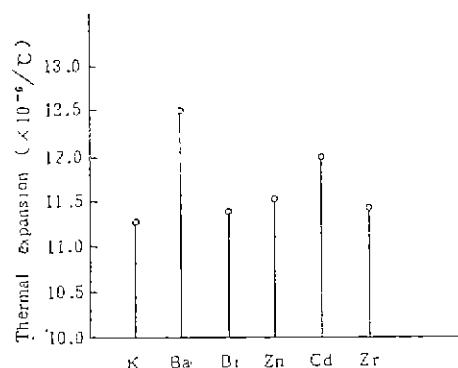


Fig. 1 Thermal expansion of Forsterite bodies with glasses. (1400°C, 20% glass)

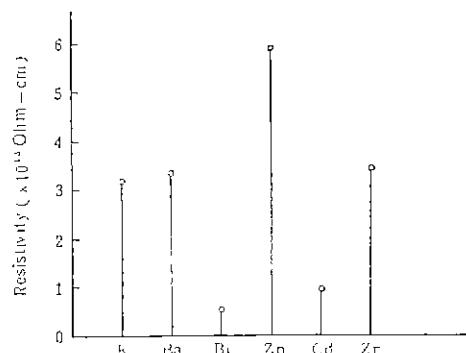


Fig. 2 Resistivity of Forsterite bodies with glasses. (1400°C, 20% glass)

의한 것이라고 하기 보다는 이온의 易動性에 基因하는 것이며 또한 유리質 生成量의 增加에 의한 것이라는 것이 현미경 관찰로 추찰된다.

##### B) 현미경 관찰

圖 3의 走査電子顯微鏡사진에서 K, Ba, Cd-glass 를 含有한 素地의 Forsterite 結晶이 가장 微細하게 自形의 모자이크형태로 고루게 分布되어 있고 그 中에서도 Ba

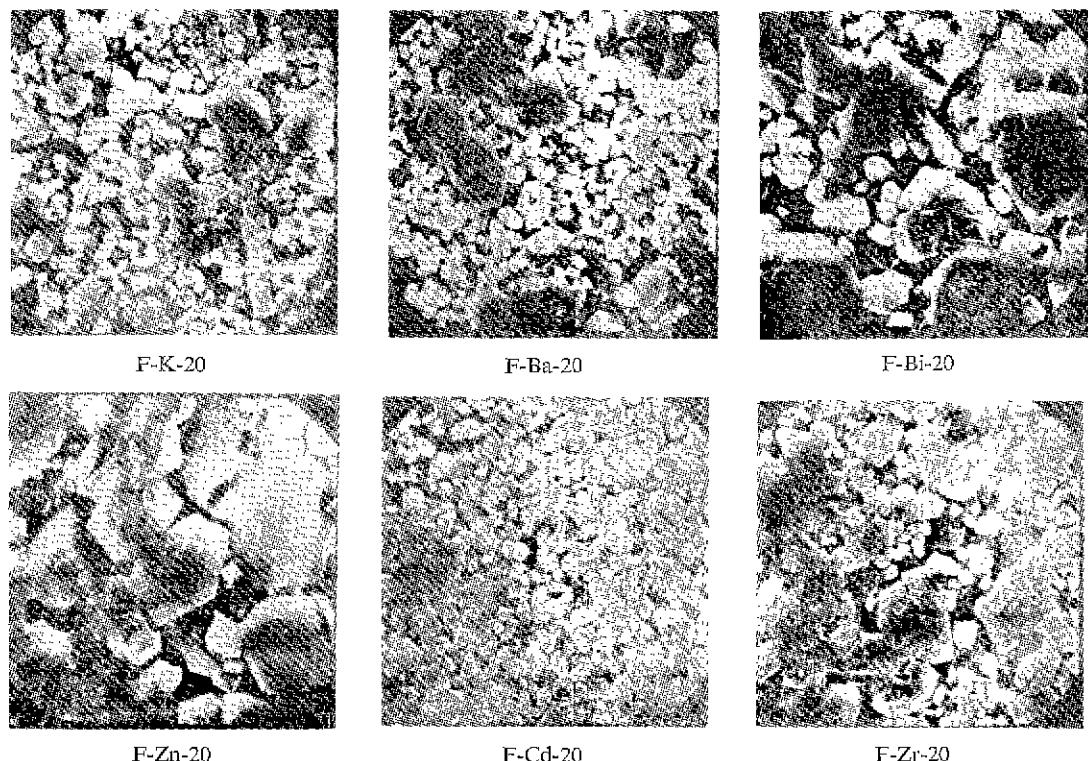


Fig. 3 Scanning electron microphotographs of the Forsterite bodies fired at 1400°C. (X3000, etching)

-glass의 素地의 結晶은 소수의 큰 集合結晶사이에 全體的으로  $2\sim3\mu$ 의 微細한 結晶群으로 고루게 分布되어 있음을 볼 수 있다.

Bi, Zn, Zr-glass를 含有한 素地의 Forsterite 結晶은集合이 잘 進行되어 約  $10\mu$  이상의 큰 結晶으로 성장 발달되어 微細結晶은 그 수가 아주 적게 되고 있다. Zn-glass의 結晶은 그 어느 結晶보다 뚜렷하게 約  $15\mu$  程度의 큰 결정형태로 성장 밀접하여 모자이크化하고 微粒의 結晶도 극히 적게되고 있다. 따라서 Glass의 生成量도 상당히 적을 것으로 판단된다. 그리므로 Loss Factor도 약간 적게 나타나고 있음을 第 1 帧의 결과로도 잘 알 수 있다.

이와같이 結晶의 크기와 分布狀態는 크게 두 가지로 나누어 볼수 있는데 이온반경이 큰 K, Ba 이온은 Glass 質 형성의 Modifier로 유리質 Matrix를 쉽게 만들며 Forsterite 結晶成長을 억제시키고, 中間程度 크기의 이온반경을 가진 Zn, Zr 이온은 Glass 質 형성 안정 이온이기 때문에 유리質형성이 다소 느리 어느 항복점까지는 主 結晶이 성장하게 된다고 보는데 이것은 第 1 帧의 흡수율과 仙強度의 그림에서 Glass의 침가량과

溫度上昇에 따른 항복점은 겹쳐함으로서 可唯認될 수 있다.

이들 Forsterite 結晶 自體의 内部氣孔과 虫眼은 발견할 수가 없다.

편광顯微鏡 檢鏡결과 全試片에서 일부 黑은 斑點이 Glass相에 介在되어 있음은 Kaolin 속의 미량의  $Fe_2O_3$ 가 meta-stable 한 Matrix로 작용하였지 않나 생각된다.

K, Ba-glass의 素地는 Forsterite 結晶이 自形으로 微細함에도 불구하고 다른 Glass의 素地의 曲強度<sup>⑩</sup>보다 낮은 적은 欲을 보여주고 있다. 그리므로 結晶粒子가 微細하면 機械的強度가 크게 된다고 하는 一般通念<sup>12</sup>, 13)과는 일치하지 않으나 主結晶을 둘러싸고 있는 유리質 Matrix의 種類와 그 生成量이 더 크게 작용함을 알 수 있다.

### 3-2. 異構 MgO 組成의 Forsterite에 $BaCO_3$ 를 加한 素地(第 2 帧의 試料)

#### A) 热膨脹과 比抵抗

圖 4와 같이 열膨脹계수는 MF-1~4 series에서  $BaCO_3$ 가 많이 含有될수록 높은 欲을 보여주고 있으며

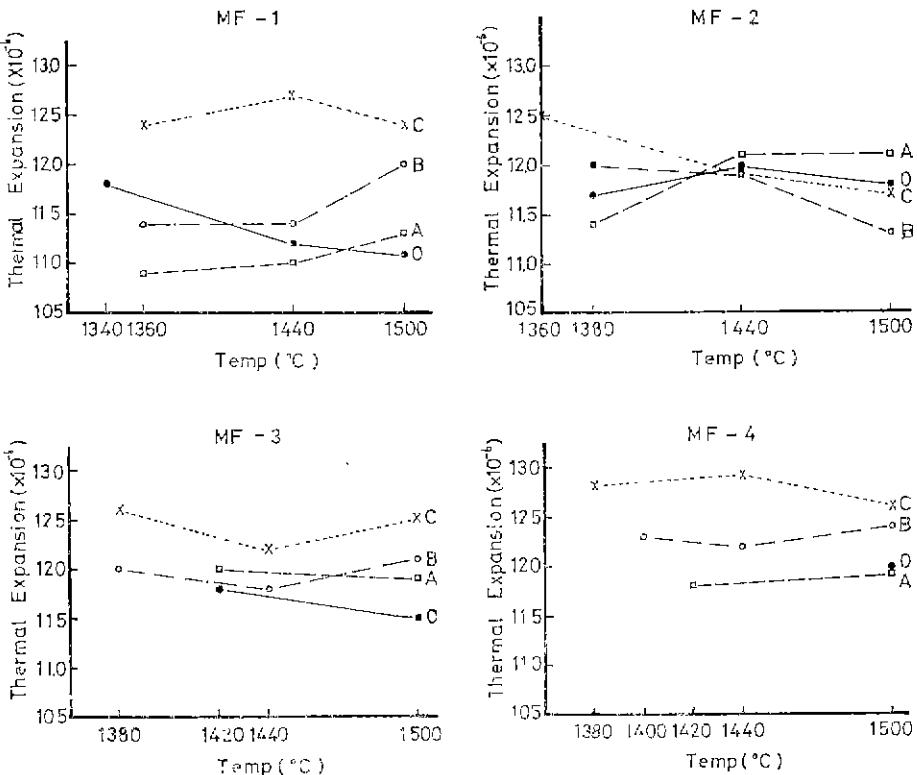


Fig. 4 Thermal expansion coefficient of forsterite bodies containing excess MgO according to temperature and addition.

또 温度가 上昇하여도 MF-1 series 를 제외하고는 큰 變化는 볼수 없다. BaCO<sub>3</sub> 無添加보다는 添加쪽이 열膨脹계수가 높게 나타나고 있다.

MF-1-O에서 温度가 上昇할수록 열膨脹계수가 약간 향은 Forsterite의 主結晶이 自形의 모자이크형태로 크게 成長發達하여 치밀하게 밀집되어 가기 때문이다.

全體의으로 MgO가 과잉일수록 MF-1 series에서 MF-4 series로 갈수록 열膨脹계수가 크게 되는 경향은 元來 Forsterite自體의 값도 크지만 高純度의 MgO를 調和한 素地의 열膨脹계수가  $16 \times 10^{-6}$  이고 또 MgO<sup>(1)</sup>가  $13.5 \times 10^{-6}$ 이라는 사실로 미루어 보아 타당하리라 본다.

또 BaCO<sub>3</sub> 15% 添加인 경우는 대체로 높은 열膨脹계수를 보이는데 이것은 BaCO<sub>3</sub>의 과잉으로 말미암아 Forsterite結晶의 成長이 억제되어 길쭉한 형태로 微細화되고 동시에 結晶界面의 일부가 溶解되어 高屈折의 유리質 Matrix와 凝集된 氣孔의 多孔化 그리고 metastable한 Patch가 크게點在하기 때문이다 생각된다.

圖 5와 같이 比抵抗은 MF-2 series에서 BaCO<sub>3</sub>가

0, 5, 10%의 경우 대체로 높고, MF-3 series에서는 B, C의 경우가 높고, MF-4 series에서는 A의 경우가 높게 나타나고 있다.

이와같이 MgO가 과잉일때는 BaCO<sub>3</sub>가 적게 들어가고, MgO가 과잉이 아닐때는 BaCO<sub>3</sub>가 과잉인 것이 저항이 좋게 나타나고 있다. 이런 저항값이 좋은 값을 보이는 경우는 圖 7의 電子顯微鏡사진의 O, A, B에서 볼수 있듯이 8~15μ程度의 큰 結晶이 Mortar形의 밀집이거나 그 큰 Mortar形 結晶을 3~6μ程度의 수많은 微細結晶이 interlocking 되고 아주 繖密化되고 있기 때문이다.

또 C(BaCO<sub>3</sub> 15%)의 경우는 대부분의 Forsterite結晶이 全部 3~6μ의 크기로 지나치게 微細화되고, Etching 안한 電子顯微鏡사진에서 再檢하면 유리質 Matrix가 많이生成되었음을 볼수 있다.

저항이 비교적 낮은 1420°C의 MF-3-A, MF-4-A를 보면 結晶形態도 不安定하게 不規則하며 粒界도 不明瞭하며 또 凝集된 氣孔이 많이 存在함을 볼수 있다.

그리므로 抵抗도 結晶의 지나친 微細화와 유리質의量, 氣孔의 介在狀態에 달려있다고 料된다.

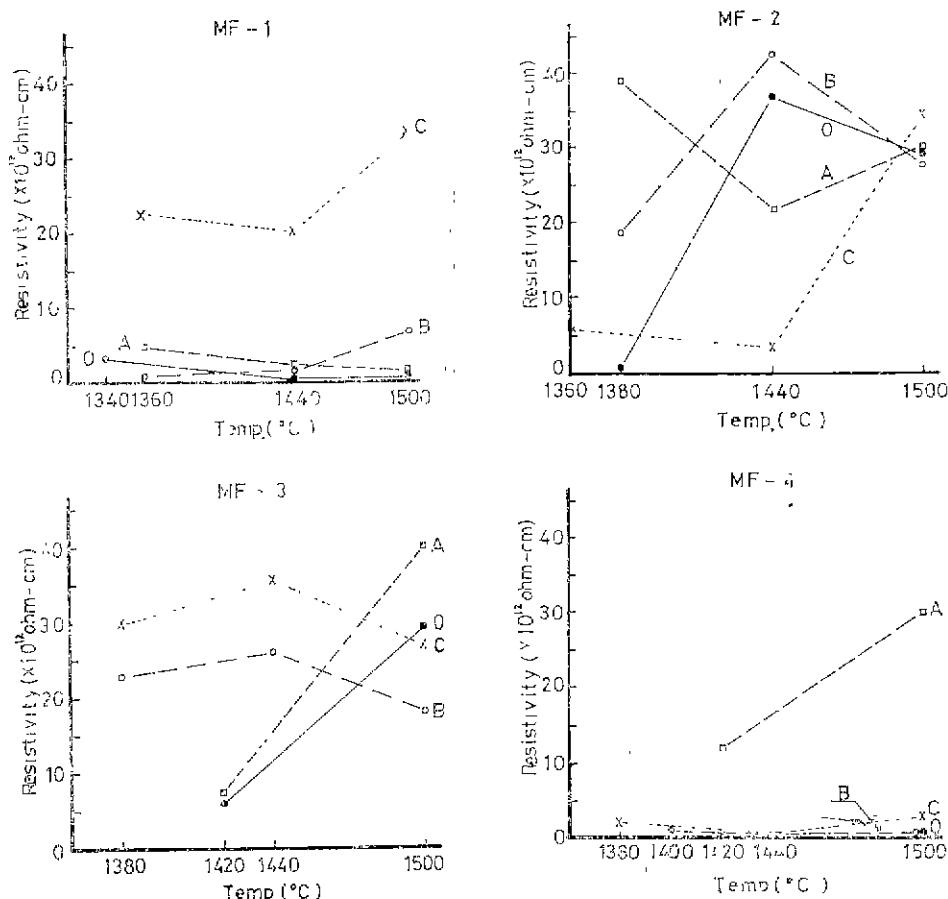


Fig. 5 Specific resistivity of forsterite bodies containing excess MgO according to temperature and addition.

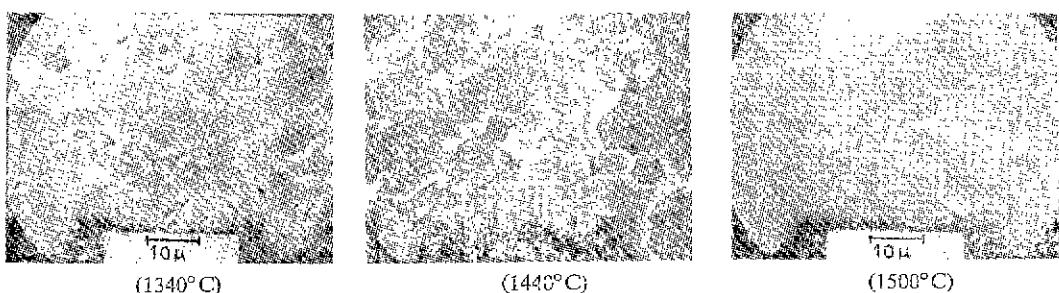


Fig. 6 Microphotographs of MF-1-O bodies according to temperature. (X2000, etching)

#### B) 험미경 관찰

$\text{BaCO}_3$  가 無添加이고  $\text{MgO}$  成分이 비교적 적은 MF-1-O, MF-2-O 에서는 Forsterite 結晶이 크게 明瞭하게 도자이크構造를 나타내고 있으나 이 이상으로  $\text{MgO}$  가 과잉이 되면 結晶은 微濾化되고 도자이크는 不完全하게 되어 긴쪽한 Mortar 形으로 되어 유리質 Matrix

부분이 增加하고 있다.

圖 6 과 같이 高溫燒成이 될수록 結晶의 成長( $15\sim 20\mu$ )이 현저하고 유리質과의 分相이 뚜렷하여 結晶의集合이 이루어져 緩密화되고 있다. 이 差異는  $\text{MgO}$  成分이 과잉일수록 죽어지고 있다.

그러나  $\text{BaCO}_3$  가 첨가된 것은 첨가되지 않은 것보

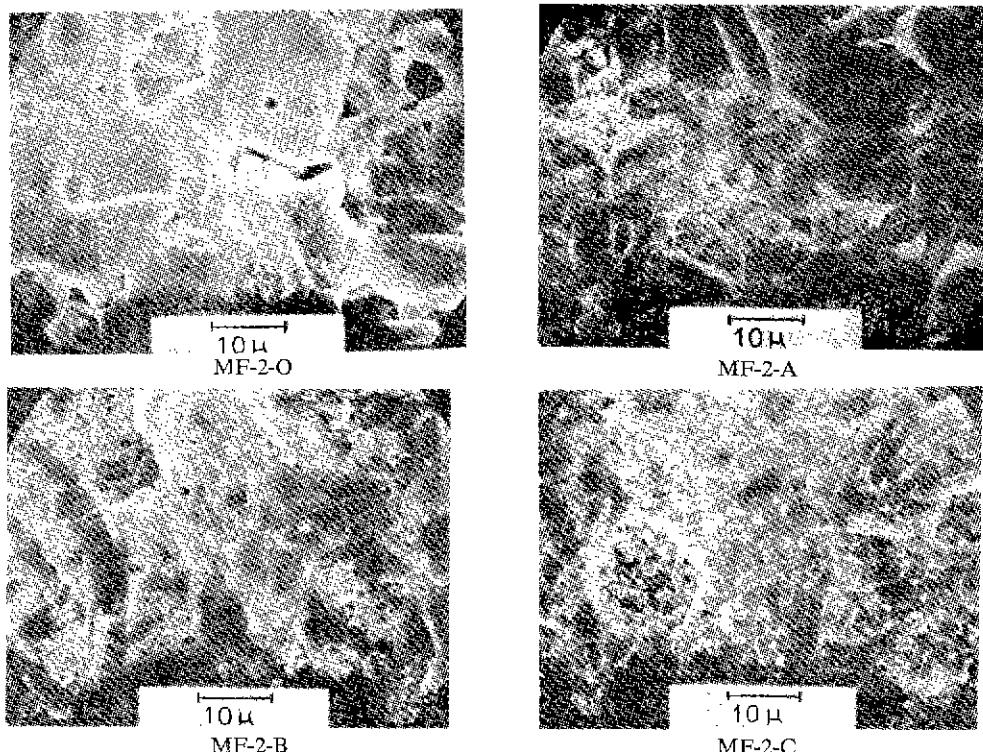


Fig. 7 Scanning electron microphotographs of MF-2 series with  $\text{BaCO}_3$  (0, 5, 10, 15%) at  $1440^\circ\text{C}$ . (X2000, etching)

다 結晶은 뚜렷하나 그 成長度가 느림도 알수 있다.

그러므로 Forsterite 化에의 加成反應 및 結晶의 集合을 促進시키는데 큰 영향을 주는 유리相이 지나치게  $\text{MgO}$  가 과잉일수록 또는  $\text{BaCO}_3$  가 과잉일수록 그 영향은 적어지고 있다고 想料된다.

편광현미경사진에 의하면 高溫이 페일수록 준안정상의 Matrix 와 생각되는 Patch 도 크게 成長點在하고 있음을 볼수 있다.

低溫에서는 비교적 큰 Forsterite 結晶사이에 微細結晶이 充填하고 있다. 그러나 高溫인  $1500^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{MgO}$  와 생각되는 高屈折의 微粒은 그 數가 극히 적어지고 있으며, 結晶間을 充填하고 있는 유리質의 굴절율이 높게 되어 Forsterite 結晶과의 구별이 어렵게 되어 가고 있다.

이러한 現象들은  $\text{MgO}$ 의 一部는 유리相中에 溶込되어 유리相의 굴절율을 높이고 나머지 일부 Periclase는 微細한 結晶( $1\sim2\mu$ )으로서 Forsterite 와 共存하고 있는 것이 檢鏡에서 觀察되었다.

圖 7과 같이 MF-2 Series에서  $\text{BaCO}_3$  가 0인 경우는 밀집된 큰 모자이크의 Forsterite 結晶만이 보이나

5% 인 경우에는 큰 Mortar 形의 結晶사이에 굴절율이 높은 미세결정이 충전하고 있으며 10% 가 되면 그 현상은 더 두드러지며 마침내 15% 가 되면 結晶은 全部 微細화되고 있으나 高屈折率의  $\text{MgO}$  도 分布되고 있다. 이것을 다시 Etching 안한 狀態에서 보면  $\text{BaCO}_3$  가 과잉일수록 Forsterite 結晶과 유리質과의 分相의 구별이 어렵게 굴절율이 미승하게 되어 가고 있다.

이 현상은 유리質의 生成量이 많아짐과 동시에 여분의  $\text{MgO}$  가 그 中에 녹아들어가 있기 때문이라고 생각된다.

도 Forsterite 素地는  $\text{BaCO}_3$  가 격차 들어간 5% 일지라도  $\text{MgO}$  가 과잉일수록 큰 모자이크의 Forsterite 結晶은 점점 微細化되어 가며 多孔化되어 있는 것은 (MF-1-A, MF-2-A, MF-3-A, MF-4-A 비교) 유리相의 生成이 적고 그 때문에 Forsterite 結晶의 集合이 進行되지 않은 것일 것이다.

또  $\text{BaCO}_3$  가 과잉 침가될수록 粒界주위에 Glass 相이 많이 生成되며 氣泡도 많이 생성되어 多泡化되어 가고 있음을 볼 수 있다. 即 結晶이 가장 微細하고 유리質 Matrix 가 많은 MF-2-C( $1440^\circ\text{C}$ ) 試片이 電氣

의 抵抗값이 두드러지게 遷次파도 일치한다.

Nolte<sup>3,11)</sup> 등에 의해서 Mo-Mn 粉末燒結法에 의한 Metallizing 方法이 完成되어, 活性金屬과 酸化銅에 의한 接着方法이 개발되어 오늘날까지 電子管이나 I.C. 回路, Ceramics 的 基板의 回路構成 및 Cermet 的 複合材料에까지 널리 쓰이고 있다.

Metallizing 反應溫度는 Metallizing 接着強度에 미치는 가장 중요한 要因의 하나로서 反應溫度가 낮아도 Mo 粒子間에 浸透하는 유리質이 적어지기 때문에 Mo 燃燒層이 多孔質로 되고 接着強度가 현저히 低下하게 된다. 그러나 한편 溫度가 높게 되면 유리質의 量이 많아져서 Mo 燃燒層表面까지 침투하게 되고 따라서 Ni-鍍金의 接着強度가 低下하게 된다.

그리므로 Mo-Mn Metallizing 溫度는 一般的으로 1300~1700°C의 高溫에서 燃成하여 결합시키게 되는데, 高鹽<sup>11)</sup>의 實驗에 의하면 1450°C에서 30~60 分間 热處理한 것이 가장 좋은 焊着強度를 나타낸다고 보고하고 있다.

또純度 98% 이상의 Ceramics 나 Sapphire 등의 單結晶에 의하면 Mo 燃燒層에의 유리質의 浸透가 어렵게 되며 또한 Ceramics 的 結晶粒徑은 重要的要因이 되고 있다. 그것은 Floyd<sup>4)</sup>의 實驗에 의하면 1250~1550°C까지 Metallizing 溫度를 上昇시켜감에 따라 結合強度는 커지는 傾向(8700 psi 程度)을 가지고 더욱이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 結晶크기를  $6\mu$ 에서  $30\mu$ 까지 크게 成長시켜감에 따라 Metal-to-Ceramics 的 結合強度는 거의 直線적으로 9000 psi에서 14000 psi까지 크게 개선된다고 보고하고 있다.

一般的으로 Ceramics 自身의 機械的強度<sup>12,13)</sup>는 結晶粒子가 작은 쪽이 크게 되나, 上記와 같이 Metallizing 接着強度는 逆의 傾向을 나타나게 된다.

그리므로 Forsterite 素地에 MgO 가 지나치게 과잉이거나,  $\text{BaCO}_3$ 가 과잉이 되면 氣泡 發生의 한 原因而 되며, 結晶成長이 억제되어 微細화되며 유리質生成量이 많아지는데 이 Glass質自體도 일부 소량  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ 로 分相되어 混在되어 있을 것으로 추측이 되며 이 작은 分相의 영향으로 結晶成長 억제에 약간의 도움을 주지 않나도 생각되며 또한 과잉의 MgO 가 일부 핵으로 작용하여 Glass에 실루트로 작용하지 않나도 생각된다.

그리므로 Metallizing을 하게 되는 경우 그들 添加量을 적게 使用하여 燃燒溫度를 약간 높히고, 燃燒範圍를 넓히고, Glass의 生成量을 증이고, 結晶의 成長을 어느 程度 허용하지 않으면 안되리라 본다.

#### 4. 結 言

Forsterite 素地를 合成하는데 있어서 어떠한 유리質이 가장 적합하며, 그리고 MgO 과잉의 Forsterite에  $\text{BaCO}_3$ 의 影響을 검討한 이들 素地의 微構造와 热膨脹과 抵抗率의 關係를 調査한 實驗結果는 다음과 같다.

1. Ba-glass의 素地가 다른 素地에 비해 열팽창계수 가 높고, 抵抗率 Zn-glass의 것에 가장 높은 값을 나타내고 있다.

2. K, Ba, Cd-glass를 含有한 素地가 비교적 微細한 모자이크構造를 하고 있으며 그中에서도 Ba-glass의 것이 全體의 2~3μ의 微細한 結晶群으로 고루게 分布되어 있다.

3. Bi, Zn, Zr-glass를 含有한 素地의 Forsterite 結晶은 集合이 잘 進行되어 큰 結晶으로 成長 發達되어 있다.

그中에서도 Zn-glass의 것은 그 어느 結晶보다 뚜렷하게 約 15μ 이상의 큰 結晶形態로 成長 밀집하여 모자이크化 되고 있다.

4. MF-1~4 Series에서 MgO 가 과잉일수록 열팽창계수는 크게 되고  $\text{BaCO}_3$ 가 15%로 과량인 경우는 아주 뚜렷하게 높은 값을 나타내고 있다.

5. 저항은 MF-2 Series에서 O, A, B가 비교적 좋은 높은 값을 보이고 있다.

6. MgO 혹은  $\text{BaCO}_3$ 가 과량일수록 Forsterite 結晶의 成長이 억제되어 微細화되고 結晶界面의 일부가 溶解되어 粒界주위에 屈折率이 높은 Glass相을 增大시키고 있다.

7. 溫度가 上昇될수록 結晶은 크게 明顯하게 成長되고 있다.

※ 本 實驗의 電子顯微鏡사진에 도움을 주신 日本 東京工業大學材料研究所長 浜野健也 博士님과 長谷川美憲技官에게 깊은 感謝를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 素木洋一 “セラミック外論” (日) 烘協 1 (7) 491-5 (1966)
- 2) M. M. Bunag, J. H. Koenig “Ultra Low Loss Ceramic Dielectrics” J. Am. Ceram. Soc., 42 (9) 442-7 (1959)
- 3) 浜野健也 “セラミックスの微構造と物性” (日) 烘協 17 (8) 582-90 (1982)
- 4) J. R. Floyd “Effect of Composition and Crystal

- Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bond Strength" *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42**, 65-70 (1963)
- 5) M. E. Arthur and L. E. Fussell "Effect of Sintering Conditions on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MoMn Bond Strength" *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 982-4 (1971)
- 6) 李應相, 黃聖淵 "高周波用 絶縁材料로서의 Forsterite 磁器에 關한 研究(I). (Forsterite 의 結晶質과 유리相)" *요일학회지* **18** (1) 13-22 (1981)
- 7) 李應相, 黃聖淵 "高周波用 絶縁材料로서의 Forsterite 磁器에 關한 研究(II). (Forsterite 磁器性質에 미치는 過剰  $\text{MgO}$  成分과  $\text{BaCO}_3$  의 影響)" *요일학회지* **19** (3) 205-14 (1982)
- 8) 杉浦正敏 "高周波用 絶縁材料としての フォルステライト磁器" (日) 烹協 **66** (10) c 382-9 (1958)
- 9) 杉浦正敏·平井道雄·佐野資郎·石井英一 "フォルステライト磁器の微構造と電氣的および機械的性質との関係" (日) 烹協 **70** (6) 181-90 (1962)
- 10) 烹業協会編集委員會講座小委員會「セラミックスの機械的性質」(日) 烹協 (1979)
- 11) 高塩治男 "Mo-Mn 法によるアルミニナセラミックと金属との封着" (日) 烹協, **79**, 330-39 (1971)
- 12) H. P. Kirchner, R. M. Gruver "Strength-Anisotropy-Grain Size Relations in Ceramic Oxides" *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 232-6 (1970)
- 13) S. C. Carniglia "Reexamination of Experimental Strength VS Grain Size Data for Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, (5) 243-9 (1972)