

김형식 강욱<sup>o</sup> 박종문  
한국전기연구소 절연재료연구실

Electrical Properties of Phlogopite based Mica Glass Ceramics.

Hyung Sik Kim, Uk Kang, Jong Mun Park  
Korea Electrotechnology Research Institute  
Insulation Materials Lab.

ABSTRACT

Mica glass ceramics are known for their good electrical, mechanical, and thermal properties. These materials are produced by appropriate heat treatment of a suitable glass composition. In this paper electrical properties of mica glass ceramics with fluorophlogopite crystalline phase have been investigated. At frequency range 1kHz-10MHz dielectric constants fall in the range from 7.5 to 8.5 with low dissipation factors(0.002-0.008)at room temperature.

I. 서론

원료배합에서부터 의도적으로 출발하여 생성되어진 유리에서 결정화 현상을 이용한 glass ceramic의 발전은 유리 공업분야에 있어서 이루어진 많은 기술발달 중에서 하나의 중요한 업적으로 평가된다. Glass ceramic제품 생산시에 몇가지 중요한 목적들은 첫째, 이론치에 근접한 제품의 실사용 강도의 상승효과 둘째, 열처리시의 산화반응 현상의 방지내지는 감소효과 셋째, 깨어짐 현상의 제거내지는 감소효과 등을 고려하여 볼 수 있다. 유리 내부에 형성되어지는 결정의 종류와 결정화도의 조절에 의하여 제품이 지니는 성질을 일정한 범위내에서 변화시킬 수 있다. 제품 자체가 지니는 성질의 향상을 통하여 사용 범위의 확대, 사용 조건의 개선등의 일반적인 효과를 기대할 수 있으나 최종 용도를

고려하여 출발 원료의 배합에서부터 다양한 종류의 glass ceramic 제품 생산이 이루어지고 있다. 그러나 glass ceramic이라는 단어에서 나타나 있듯이 기존의 요업 제품과는 다른 생산공정을 거쳐야 만한다. 무엇보다도 먼저 혼합되어진 원료가 용융되어진 후에 냉각과정에서 유리상으로 존재하여야 하며, 그 후 열처리 과정에서 결정화의 생성과 결정성장이 일어나야만 한다. 온모계 glass ceramics는 다른 요업제품과는 달리 일반 공구강으로 가공이 용이한 유일한 재료로서 재료분야의 독특한 위치를 차지하고 있다. 천연온모는 절연재료로 오래 전부터 사용되었으나, 고온에

약하고 성형성이 나쁘므로 침탄화되는 전자제품등의 재료로 사용되고 있지 않다. 그러나, 온모 glass ceramics는 초정밀 가공은 물론, 고온에서도 사용가능한 절연재료로 단열성이 우수하고, 금속과 봉착이 용이하며 비자성, 무공성, 화학성으로 또는 방사선 조사등에 안정한 재료로 여러 첨단 분야에서 사용되고 있다. 예를 들면, 고주파 수술기구, X-선 검출기, 극저온 용기, 티너어 모타등 여러기구의 절연재등으로 사용되며,, 또한 진공장치 부품, 온모 온모계 glass ceramics를 점차 인식함에 따라 수요가 늘고 있다.(1)

II. 결정구조 및 제조방법

1. 결정구조

온모계 glass ceramics의 주결정상인 Fluorophlogopite의 원자결합구조가 그림 1에 잘 나타나 있다.(2)

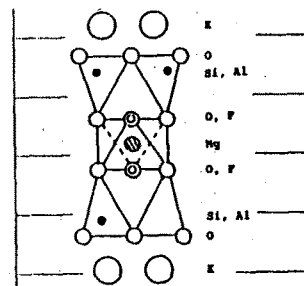


그림1. Fluorophlogopite 결정 구조

Pauling공식과 출발원료를 고려하여 Phlogopite결정식은 다음과 같이  $K_{0.97}X_{1.03}AlSi_3O_{10}F_2$ 로 나타낼 수 있다. 화학식에서 나타난 X는 대부분 Mg이온이 차지하나 본 실험의 출발 원료인 Al 또는 Ti 이온도 이온 반경이 유사하기 때문에 배위수가 6인 Mg 자리에 대치 가능하다. 아래 표1.에 나타난 바와같이 원료 배합에서 열처리에 이르기까지의 과정을 통하여 위의 결정상을 주된 glass ceramics가 제조되었다.

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| 출 | 발 | 물 | 질 |
| 칭 |   | 량 |   |
| 건 | 식 | 혼 | 합 |
| 용 |   | 용 | 용 |
| 성 |   | 형 |   |
| 서 |   | 냉 |   |
| 열 | 처 | 리 |   |

표 1. glass ceramics의 제조 공정

2. 용융 및 성형 과정

출발원료를 혼합한 뒤에 백금 도가니를 사용하여 1450°C에서 용융하였다. 원료의 효율적인 용융과 각성분간의 급격한 반응을 통하여 유리의 잔 기공을 없애기 위하여 1000°C에서 출발원료를 토에 투입하였으며, 1400°C에서 용융시에는 유리에서 약간의 불균 질성이 관찰되므로 1450°C에서 4시간 유지하였다. (3) 다음 용융물을 꺼내기 이전에 기공의 용해도를 높여 최종적으로 유리의 잔 기공을 없애기 위하여 1400°C에서 20분 유지한 후 열충격을 방지하기 위하여 550°C-600°C에서 예열되어 진 금형에 용융물을 부어 기공이 없는 얇은 노란색을 띤 깨끗한 유리를 얻을 수 있었다.

3. 열처리 조건

유리 상태로 얻어진 중간 제품을 원하는 결정핵들의 생성과 필요한 크기의 결정들로 성장시키기 위한 열처리 조건으로서는 핵형성 온도와 시간, 결정화 온도와 시간 및 승온속도, 열처리 단계들의 인자들을 들 수가 있다. 열처리 단계는 그림2.에서 보여지는 것과 같이 핵형성 속도와 결정 성장 속도를 고려하여 2단계 열처리를 하였다. (4)

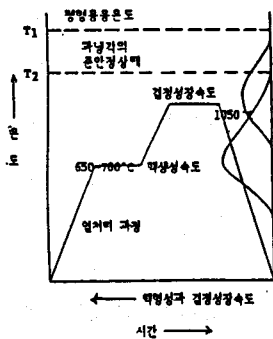


그림2. 핵형성과 결정 성장에 관한 온도와 시간과의 관계

III. 실험결과

1. 전기 절연성

저항을 측정하기 위하여 ASTM D257에 의하여 원형 전극 형태로 제작되어진 시편의 비저항치가 실온에서 10<sup>17</sup>Ω cm정도의 매우 큰 값을 나타내기 때문에 신뢰도 있는 측정을 위하여 본위기 온도는 200°C의 온도에서 체적 비저항치의 log값(Ω cm)으로 11.3을 나타내었다. 또한, 열처리하기 전의 모유리의 값은 10.1로 다소 낮은 값을 나타내었다. glass ceramic 제품의 절연성을 떨어뜨리는 주요 이온은 이동도가 큰 급속 이온들도 실험조성에서 K 이온을 들 수 있다. 또한 이온들이 움직이는 시편의 결정구조와

잔유유리상의 이온들의 성분 분포동이 절연성과 밀접한 관계를 갖는다. 은모 glass ceramics의 경우는 결정들의 상호 연결성에 의해 잔유유리상에 있는 이온들의 이동이 방해되고 또한 알칼리금속 이온이 은모 결정인 phlogopite(KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, F) 안에 참여하여 유리상에 잔유량이 적어지므로 높은 절연성이 관측된다. 200°C에서 95%의 알루미늄이 체적비저항치가 토그 값으로 11.9, high tension porcelain의 경우 8.6인 것을 고려하면 위의 측정 시편의 체적비저항치가 매우 큼을 알 수 있다.

2. 유전 특성

재료를 절연체로 사용할 경우 낮은 유전율과 손실인자 값(tan δ)이 요구된다. 실온에서 대부분의 결정화 유리의 비유전율은 3-10사이로 본 연구의 Mica glass ceramics의 경우 7.5-8.5 값이므로 양호한 특성을 나타낸다고 할 수 있다. 유전율의 측정은 LCR Meter(HP 4194A)를 사용했으며 병렬 정전 용량 C와 손실인자 tanδ 을 측정한 후 비유전율을 계산했다. 측정시편은 지름 40mm, 높이 100mm의 모유리와 이를 열처리하여 결정화시킨 glass ceramics로, Diamond wheel을 사용하여 두께 1.5mm씩 자른 후 전극지름을 30mm로 하였다. 전극 형태는 ASTM D 150을 참조하여 원형 전극으로 하였으며, 열적 방법에 의해 알루미늄을 1μ m 정도로 증착하였다. 한편, 시편의 두께가 전극 지름보다 매우 작으므로 모서리 효과는 고려하지 않았다. 손실인자 tanδ 은 0.002-0.01사이로 1kHz-10MHz의 주파수 범위에서 모유리의 손실인자 보다 낮았고, 유전 손실율(loss factor) K tanδ 값도 모유리 보다 낮게 나타났다.

1) 비유전율

비유전율 측정을 하기 위해서 모유리를 550°C에서 서냉시킨 유리와 또한 650°C에서 1시간 핵형성시킨 후 각각 950°C, 1025°C, 1050°C에서 4시간 열처리한 mica glass ceramics 시편을 만들었다. 실험자료들 토대로 비유전율과 주파수의 관계를 그림3.에 나타냈다. 모유리와 결정화시킨 glass ceramics와 비유전율의 값의 차이가 뚜렷하지 않으며, glass ceramics의 경우 결정화 온도가 올라감에 따라 약간의 비유전율의 증가가 관측되었다. 각각의 측정 시편들은 비유전율의 값이 주파수의 변화에 민감하지 않았으며, 다만 모유리의 경우 1MHz이상의 주파수에서 비유전율의 값이 약간 상승하였다. 이것은 시편을 구성하는 다른 이온에 비하여 이동성이 큰 알칼리이온 K가 유리의 망목 틈새 사이로의 이동에 의한 거의 결과라고 생각한다.

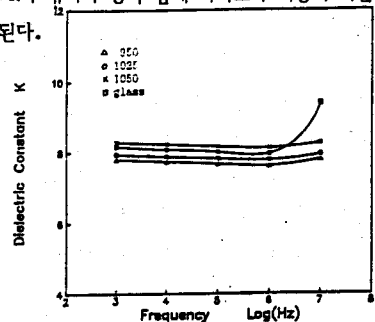


그림3. 주파수에 따른 비유전율 K

2) 손실인자 및 유전 손실을

유리와 Glass ceramics에서 유전손실을 일으키는 주요 인자는 이온의 이동손실, 공명형의 격자 진동 손실, 본극의 변화가 전장의 변화를 따르지 못하는 완화용 손실등 주파수 범위에 따라 여러인자들이 작용할 수 있다. Glass ceramics에 있어서 모유리에 비해 유전 손실이 적게 나왔으나, 주파수 범위가 1MHz 이상에서 모유리와 마찬가지로 유전 손실의 증가를 보였다. 유리의 경우 망목 수식 이온인 K이온등이 전장의 변화에 따라 망목 구조의 틈새에서 틈새로의 이동손실에 의해서 급격한 유전손실을 가져왔다고 생각된다. 한편, glass ceramics는 수식이온인 K 이온등이 mica 결정구조에 참여함으로써 잔유리상에 K이온등의 양이 적게 되고, mica결정들의 상호 연결성에 의해 이온들의 이동이 방해되므로 유리에 비해 유전 손실의 변화가 급격하지 않다고 생각된다. 1KHz근방에서의 모유리와 glass ceramics의 유전 손실율을 비교해 보면 1MHz이상의 주파수 범위에서와 같은 유전 손실의 큰 차를 보이지 않는다. 따라서 알칼리 이온중에서는 이동도가 낮은 K이온의 이동에 의한 손실보다는 저주파수의 변화에 대해 이온 본극의 변화가 따르지 못해 생기는 본극의 완화 손실이주로 관계하며, 결정화에 관계없이 손실인자의 값이 유사한 것으로 미루어 glass ceramics의 경우 저주파수에서 잔유리 상에 의한 손실이 크다고 생각된다. 한편, 결정화 온도의 변화에 따른 손실인자 크기의 변화는 측정 주파수의 범위에 있어 큰 차이를 보이지 않았다. 전자현미경등에 의해 각 온도에서 석출되는 결정의 크기들을 조사해 보면 현저한 차이를 보이는데 반하여 손실인자의 값이 크게 변하지 않으므로 결정의크기가 유전손실에 큰 영향을 주지 않는다고 생각되어진다. 유전손실을  $K \tan \delta$  은 에너지 손실에 비례하는 값으로, 전력 계통쪽에서 많이 사용하는 값이다. 앞에서 언급한 것과 같이, 비유전율 값이 주파수의 변화에 별 영향을 받지 않으므로 유전손실율과 주파수의 관계를 나타낸 그림 5.는 주파수에 대한 손실 인자의 관계를 나타낸 그림4.와 유사하다.

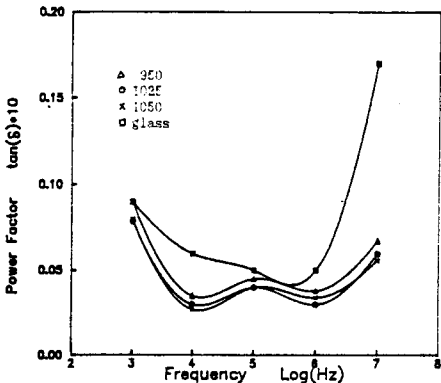


그림4. 주파수에 따른 손실인자  $\tan \delta$

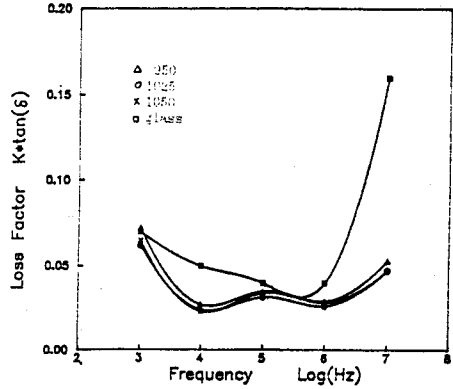


그림5. 주파수에 따른 유전 손실을  $K \tan \delta$

3. 절연내력

Mica glass ceramics가 절연체 또는 유전체용 전기용품의 부품으로 사용되기 위해서 어느 정도의 전계에 견딜 수 있는가를 알아 보아야 한다. 절연부품으로써 견딜 수 있는 전계보다 강한 전계가 걸려 절연성을 상실하게 될 때 이 현상을 절연파괴라 하며 절연부품이 절연성을 상실하지 않고 견딜 수 있는 최대 전위를 절연내력이라 한다. Glass ceramics의 경우도 유리나 세라믹과 같이 여러 요소들에 의해 절연내력의 값이 변할 수 있다. 본 연구에서는 측정 시편의 두께를 1.5mm, 원형 전극 지름을 25mm로 하였으며, 전극모양은 ASTM D 149에 의해 제작되었다. 시편의 옆면의 심탁 방전을 방지 하기위해 실은 상면에 있는 변압기 오일 내에서 short-time test 방법으로 하여 500V/sec의 비율로 60Hz 교류 전압을 인가하였다. 절연내력 측정을 위한 시편의 갯수는 각 조건에 따라 5개씩을 선택 했으며, 0.5μm 범 위까지 연마(polishing)시킨 후 초음파 세척을 하였다. 결정화 된 시편의 경우 15-20 KV/mm 정도의 절연 내력을 나타냈으며, 열처리 조건의 변화에 따라 변화 정도는 ± 2KV/mm이었다. 또한 모유리의 경우 15KV/mm 이상을 나타내었다. 참고로 상품화된 mica glass ceramics (TMC-110)의 경우 교류 전압하에서 20KV/mm, 알루미나(HA-92)의 경우 15KV/mm등을 보였다. 세라믹의 경우 시편 내부의 기공에 의한 열적 절연파괴가 크데 비하여 유리를 결정화 시킨 glass ceramics는 내부에 기공이 없고 균질하므로 유리와 같은 절연 파괴 값을 갖는다고 생각된다. 절연파괴 현상은 여러 요소가 복합되어 일어나며, 이런 효과들을 분리하기 어렵고 실제로 실험적으로 얻어지는 절연 내력은 재료의 실제 전압 파괴치보다도 작다. 그러나 실온에서 관찰되는 절연 파괴는 주로 전기전도에 의해 발생하는 joule열에 의한 구부과 열로 일어나는 열적 파괴(thermal breakdown)에 의한다. 파괴된 시편을 광학 현미경으로 관찰해 보면 파괴면의 지름이 약 0.5mm이며, 불규칙적인 균열이 관찰된다. 물질 자체의 고유 절연 파괴(intrinsic breakdown)나 전자사태(avalanche breakdown)에 의한 파괴면의 지름은 10<sup>-2</sup>mm 정도이므로 열적 파괴가 주로 영향을 준다는 것은 어느정도 타당하다.

#### 4. 결 론

Fluorophlogopite와 다른 결정상을 갖는 기계 가공성 glass ceramic 제품을 만들고, 또한 불소 이온 F와 함께 핵 형성제로써의 역할을 기대하며 티타늄 이온 Ti를 출발 원료에 첨가시켰다.

비저항값은 200°C의 온도에서  $10^{11} \Omega \text{cm}$  정도의 높은 값을 나타냈다.

1 KHz - 10 MHz의 주파수대에서 제작 시편의 비유전율은 7.5 - 8.5 사이였으며, 손실 인자는 0.002 - 0.008로 양호한 특성을 보였으며, 절연 내력의 값은 상용 교류 전압하에서 15 - 20 KV/mm을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- (1) G.H.Beall, "Property and Process Development in Glass-Ceramic Materials", Glass...Current Issues Proc. of the Nato Advanced, 31-48
- (2) W.Vogel, "Development of Machinable BioActive Glass Ceramics for Medical uses", J.Non-Cryst. Solids, 80 (1986) 34-51
- (3) K.Chung, "Fluorophlogopite Mica Glass-Ceramics", Xth. Int. Glass Congress (Kyoto) 1974, Proc. 14/33 - 14/40
- (4) Z.Strnad, Glass-Ceramic Materials, Elsevier, 1986
- (5) P.W.McMillan, Glass Ceramics, Academic Press, 1979