

피뢰기용 ZnO 바리스터 소자의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구

A study on the Microstructure and electrical characteristics of ZnO varistors for arrester

김석수*, 조한구*, 박태곤**, 박춘현***

(Seok-Sou Kim*, Han-Gu Cho*, Tae-Gon Park**, Chun-Hyun Park***)

Abstract

In this thesis, the microstructure and electrical properties of ZnO varistors were investigated according to ZnO varistors with various formulation. A~E's ZnO varistor ceramics were exhibited good density, 95% of theory density and low porosity, 5%, wholly. The average grain size of A~E's ZnO varistor ceramics exhibited 11.89 μ m, 13.57 μ m, 15.44 μ m, 11.92 μ m, 12.47 μ m, respectively. Grain size of C's ZnO varistor is larger and grain size of A and D's are smaller than other varistors. In the microstructure, A~E's ZnO varistor ceramics sintered at 1130 $^{\circ}$ C was consisted of ZnO grain(ZnO), spinel phase($Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$), Bi-rich phase(Bi_2O_3) and inergranular phase, wholly. Reference voltage of A~E's ZnO varistor sintered at 1130 $^{\circ}$ C decreased in order D, E > A > B > C's ZnO varistors. Nonlinear exponent of varistors exhibited high characteristics, above 30, wholly. Consequently, C's ZnO varistor exhibited good nonlinear exponent, 68. Lightning impulse residual voltage of A, B, C and E's ZnO varistors suited standard characteristics, below 12kV at current of 5kA.

Key Words : ZnO varistor, Spinel phase, Bi-rich phase, Inergranular phase, Reference voltage Nonlinear exponent, Lightning impulse residual voltage.

1. 서 론

바리스터(Varistor)란 Variable Resistor의 약칭으로 인가전압에 따라 저항이 변하여 현저한 비직선인 전압-전류 특성을 나타내는 소자로서 어느 임계전압 이하에서는 특히 저항이 높아 절연체로 작용하여 거의 전류가 흐르지 않으며, 그 임계전압을 넘으면 급격히 저항이 낮아져 전류를 흐르게 하는 소자이다^{1,2)}. 이와 같은 전기적 특성을 이용하여 전자회로와 전력계통의 전압 안정화, 접점소화제거, 서지흡수를

위한 보호소자로서 널리 이용되고 있다[3-5].

국내의 피뢰기 관련 기술은 배전급(18kV, 2.5kA 및 5kA)의 ZnO 바리스터 제조 및 피뢰기 설계·조립 기술을 갖추고 있으나, 고품성 ZnO 바리스터의 제조 기술은 극히 미흡한 실정으로 대부분 수입에 의존하고 있다.

따라서 본 연구에서는 과도 이상 전압으로부터 전기 설비들을 보호하기 위해 사용되는 피뢰기의 핵심 부품인 Non-linear metal-oxide resistor 또는 ZnO varistor라 불리는 비직선 전압-전류 특성이 우수한 금속-산화물(ZnO) 소자를 조성비에 따라 5종류의 바리스터 시편을 제작하여 각 시편의 전압-전류 특성과 뇌충격제한전압특성 및 미세구조에 대해서 고찰하였다.

* : 한국전기연구원
(경남 창원시 성주동 28-1, Fax; 0551-280-1513
E-mail; sskim@keri.re.kr

** : 창원대학교 전기전자제어공학과

*** : (주) 에이피케이

2. 바리스터의 제작 및 실험방법

표 1. ZnO 바리스터의 조성식 변화.

Table 1. Formulation of ZnO varistor.

Sample	ZnO 바리스터의 주요 성분조성 (mol%)									
	ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	Mn ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
A	96.0	0.5	1.0	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.1	0.2
B	96.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.1	0.2
C	96.0	1.0	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.1	0.2
D	96.0	0.5	1.0	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.1	0.3
E	96.0	0.5	1.0	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.2	0.4

본 연구에 사용된 ZnO 바리스터 제조에 있어 원료의 조성비는 표 1과 같으며, 원료혼합, 건조, 성형, 소성, 연마, 전극증착, 연면절연코팅의 공정에 따라 5 종류의 시료를 제작하였다.

2.1 바리스터의 제작

표 1의 조성비에 의해서 정확히 평량한 원료 중에서 ZnO를 제외한 나머지 원료를 Attrition-Mill에서 물과 분산제를 넣고 습식으로 분쇄하여 그 입도 분포가 1 μ m이하가 70% 이상이 되도록 분쇄한다. 이 분쇄된 Slurry와 ZnO를 Pre-Mixing Tank에서 충분히 Pre-Mixing하여 Ball Mill로 옮겨, 원료와 물을 적당한 비율로 Ball Mill에 넣은 후 M/C Nylon Ball을 사용하여 15 시간 이상 Mixing을 하였다.

ZnO, Bi₂O₃, 기타 Dopant 및 유기첨가제가 함유된 Slurry를 열풍건조방식의 Spray Dryer를 사용하여 건조한 후, Moulding 할 때 입자사이의 Pore를 줄여 충진율을 향상시켜 치밀화 및 유동성 등을 좋게 하기 위해 Granule을 원하는 입자 Size 140 μ m 이하의 크기로 Sieving 한 후, 지름(ϕ) 38.5mm, 높이(t) 36.9 mm, 압력(T) 8ton으로 성형하였다.

성형된 시료는 3단계로 나눠 소성하였다. 1단계는 350 $^{\circ}$ C 11시간 30분 동안 Box Furnace에서 Binder burn-out 하였다. 2단계는 Sintering으로 1차 Binder burn-out이 끝난 시료는 12개 온도분포로 구성된 Kiln 전기로에서 소성하였다. 승온 및 냉각 속도는 100 $^{\circ}$ C/hr이며, 소결온도는 1130 $^{\circ}$ C에서 2시간 30분이다. 3단계는 열처리로 2단계 소성이 끝난 시료를 600 $^{\circ}$ C에서 10시간 열처리를 하였다.

3단계 열처리가 끝난 시료는 전극 증착을 위해 상·하부면을 Lapmaster로 Lapping한 후 초음파 세척기로 세척한 후 건조시킨다.

건조된 시료는 전극 증착기를 이용하여 소결된 소자의 상·하부 양면에 알루미늄 전극을 스프레이 방식으로 용사시켜 전극을 형성시킨다.

전극 처리된 시료는 오르가닉 실리카(유기제)의

연면 코팅제를 사용하여 스프레이 방식으로 소자의 연면에 절연코팅을 한 후 270 $^{\circ}$ C에서 2시간 30분 동안 Dry Oven에서 건조시켰다.

2.2 전기적 특성 시험[6,7]

ZnO 바리스터의 V-I특성시험은 DC Tester와 충격전류시험기(8/20 μ s)로 1 μ A에서 10kA까지 약 10배 단위로 증가시켜가며 바리스터에 전류를 흘려, 각 전류에서의 바리스터 양단자간 전압을 측정하였다.

동작개시전압의 측정은 DC Tester로 바리스터에 100 μ A와 1mA의 전류를 흘렸을 때 바리스터 양단자간의 전압을 측정하였다.

누설전류시험은 바리스터에 정격전압(3.6 kV)과 85%전압(3.06 kV)을 인가하였을 때 바리스터를 통해 흐르는 전류를 누설전류 Detector(LCD-4)로 측정하였다.

뇌충격제한전압은 뇌서지에 대한 보호성능을 검증하는 근접 뇌격에 의한 유도뇌에 대한 보호특성을 확인하는 시험으로 바리스터에 인가되는 뇌충격전류의 크기 및 파형은 5kA \pm 10%, 8/20 μ s로 바리스터를 통해 충격전류가 흐를 때 바리스터의 양 단자간 전압을 제한전압(Residual Voltage)이라 하며, 분압기(Voltage Divider)로 측정하였다.

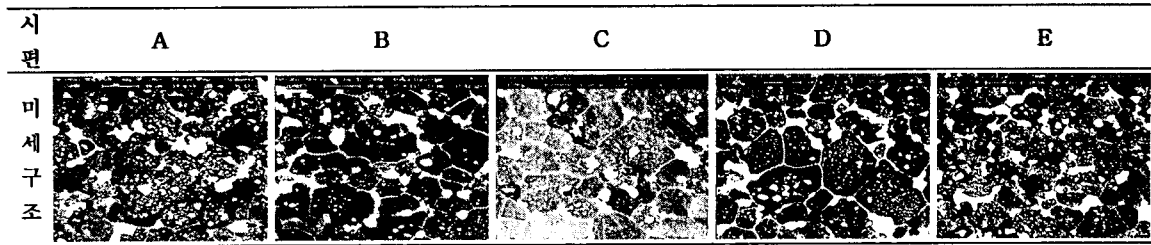
미세구조의 관찰은 전기적특성 측정이 완료된 바리스터 소자의 한 면을 SiC 연마지(#2000)로 래핑하고 0.3 μ m Al₂O₃ 분말로 폴리싱한 후, 초음파 세척하여 830 $^{\circ}$ C에서 30분 동안 열적 에칭하였다. 상의 선명도를 개선시키기 위해 표면에 100 \AA 의 Au를 코팅한 후, SEM으로 각 시료의 미세조직을 관찰하였으며, 생성된 각 상의 성분 분포를 EDAX로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

A~E 시료의 밀도와 수축율을 측정하였고 밀도를 이용하여 기공율을 계산하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

표 3. 각 시편의 조성변화에 따른 미세구조 사진.

Table 3. Microstructure with variation formation of ZnO varistor.



소성 밀도는 전체적으로 이론밀도(5.78g/cm³)의 95% 정도로 치밀한 소결이 이루어졌으며, 기공을 또한 5%정도의 낮은 기공율을 보였다. 따라서 1130℃의 결정된 소결온도는 A~E 조성에 대해 적합한 소결 온도라 생각된다.

소결이 완료된 소자 높이(t)는 30.5~30.7mm, 지름(φ)은 32.0~32.1mm 정도로 수축율은 전체적으로 17%이내이고 무게(w)는 136~137g 정도로 3~4g 정도의 휘발이 이루어졌다.

표 2. 각 시편에 대한 소결밀도, 수축율 및 기공율.

Table 2. Density, shrinkage and porosity of ZnO varistor

시편	밀도	수축율	기공율
A	5.498	16.9%	4.89%
B	5.512	16.4%	4.64%
C	5.491	16.8%	5.00%
D	5.496	16.2%	4.91%
E	5.495	16.5%	4.93%

표 3은 시편 A~E의 조성 변화에 따른 미세구조를 나타낸 것이다.

미세구조를 관찰해 보면 전체적으로 기공이 적게 분포함을 알 수 있고, 앞서 설명한 밀도와 같은 결과를 나타내었다. 또한 시편 B, C, D의 경우 입간상(Intergranular phase)이 뚜렷히 생성되었음을 알 수 있다.

모든 시편의 SEM 사진에서 ZnO 결정립(ZnO), 스피넬상(Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄), Bi-rich상(Bi₂O₃), 입간상 등이 존재함을 그림 1의 EDAX로 확인할 수 있다. 시편 A와 E는 Bi-rich상이 불규칙적으로 생성되었고 ZnO 결정립 내에도 상당히 존재하였으나 나머지 시편에

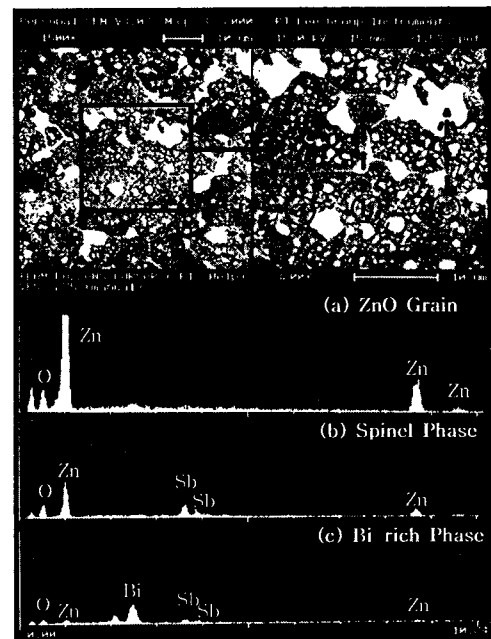


그림 1. 시편 E에 대한 EDAX 분석.

Fig. 1. EDAX analysis of sample E.

서는 Bi-rich 상이 거의 입계에 존재하였다. 전기적 특성과 비교해 볼 때 시편 A와 E가 나머지 시편보다 훨씬 양호한 특성을 나타내고 있다. 지금은 알 수 없지만 시편 A와 E의 이러한 미세구조가 전기적 특성에 영향을 주는 것으로 추측할 수 있다.

평균 결정립 크기 d는 SEM 사진을 이용하여 다음과 같은 식 (1)의 선형교차기법⁸⁾(Lineal Intercept Technique)으로 구하였다.

$$d = 1.56 \frac{C_{eff}}{MN_{eff}} \quad (1)$$

여기서 C_{eff}는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 test-line과의 유효교차수이다. 시편 A~E의 평균 결정립 크기는 각각 11.89μm,

표 4. 각 시편에 대한 V-I 특성 파라미터.

Table 4. V-I characteristics parameter of ZnO varistors.,

시편 No.	동작개시전압		α	누설전류/전력손실 특성			
	$V_{100\mu A}(kV)$	$V_{1mA}(kV)$		3.06kV(85%)		3.6kV(100%)	
				$I_r(\mu A)$	$P_w(mW)$	$I_r(\mu A)$	$P_w(mW)$
A	5.34	5.65	41	20	30	54	90
B	4.93	5.26	36	32	48	150	228
C	4.37	4.52	68	60	63	300	456
D	5.36	5.75	33	16	24	42	72
E	5.47	5.74	48	17	18	39	66

13.57 μm , 15.44 μm , 11.92 μm , 12.47 μm 로 시편 C의 ZnO 결정립이 가장 크게 나타났고, 시편 A와 D가 가장 작았다.

이것은 시편 C의 경우 시편 A와 비교시 시편 C의 Bi₂O₃량이 1.0mol% 첨가되어 충분한 액상소결로 인해 ZnO 결정립이 증가한 것으로 사료된다. 반면에 상대적으로 Sb₂O₃가 1.0mol%첨가된 시편의 경우는 스피넬 상의 생성으로 소위 피닝효과(Pinning effect)에 의해 입계의 이동이 억제되기 때문이다.

그림 2는 시편 A~E의 수 μA ~ 수 kA에 대응되는 전압과의 관계인 전압-전류 특성을 나타낸 것이고, 동작개시 전압(바리스터 전압), 비직선 지수, 누설전류와 전력손실의 측정치를 표 4에 나타내었다.

1130 $^{\circ}C$ 소성온도에 대한 동작개시전압은 시편 D, E > A > B > C 순으로 나타났으며, 이것은 앞에서 설명한 것과 같이 ZnO 결정립 크기의 결과와 잘 부합된다. 본 연구에서의 동작개시전압의 기준은 5.6 kV 이상(18kV 정격에 대한 소자 5개 기준)이므로 시편 B와 C는 동작개시전압이 낮아 5kA용 소자로는 부적합 것으로 판단된다. 이것은 Bi/Sb의 비가 상대적으로 증가하여 액상 소결에 의한 결정립 크기의 증가에 의해 나타난 결과이다.

설비보호에서 가장 중요한 파라미터인 비직선 지수는 다음과 같은 전류와 이에 대응하는 전압으로 계산하였다⁹⁾.

$$\alpha = \frac{\log(I_2 / I_1)}{\log(V_2 / V_1)} \quad (2)$$

여기서 V_1 과 V_2 는 $I_1=100\mu A$ 과 $I_2=1mA$ 에서의 전압이다. 각 시편에 대한 비직선지수는 전체적으로 30 이상의 높은 특성을 나타내었고, 특히 시편 C는 68 이상의 매우 높은 값을 나타내고 있다.

누설전류와 전력손실은 정격전압의 85%인 최대연속 운전전압(Maximum continous operating voltage : MCOV)과 정격전압에서 측정된 값으로 본 연구의 바리스터 소자 정격전압은 3.6kV(18kV 정격에 대한

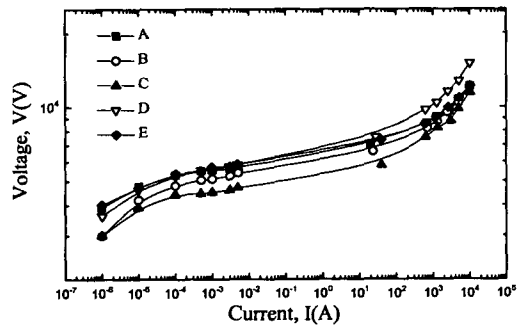


그림 2. 각 시편에 대한 V-I 특성.

Fig. 2. V-I characteristics of ZnO varistors.

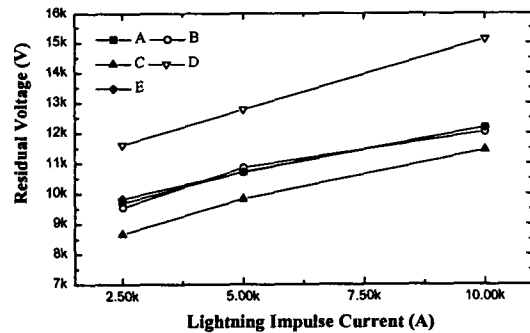


그림 3. 뇌충격전류에 따른 제한전압의 변화

Fig. 3. Variation residual voltage with lightning impulse current

소자 5개 기준)이다. 표 4에 나타낸 바와 같이 시편 A와 E가 가장 낮은 누설전류를 나타내었다.

그림 3은 각 시편의 2.5kA, 5kA와 10kA 뇌충격전류에 대한 뇌충격제한전압을 나타낸 것이고, 측정치와 각 파형을 표 5와 그림 4에 나타내었다. 본 연구에서의 기준은 5kA에 대한 제한전압이 12kV 이하(18kV 정격에 대한 소자 5개 기준)이어야 한다.

표 5. 뇌충격전류에 따른 제한전압.

Table 5. Residual voltage with lightning impulse current.

시편	뇌충격제한전압 (kV, $8 \times 20 \mu s$)		
	2.5kA	5kA	10kA
No			
A	9.69	10.72	12.18
B	9.54	10.86	12.04
C	8.66	9.83	11.45
D	11.60	12.77	15.12
E	9.83	10.71	12.18

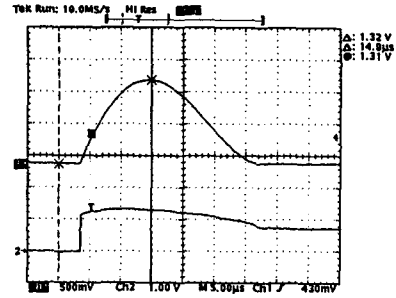
그림 3에 나타낸 바와 같이 시편 A, B, C, E가 기준에 적합한 제한전압 특성을 나타내고 있고, 반면에 시편 D의 경우는 가장 높은 제한전압을 나타내고 있다. 이것은 앞서 설명한 동작개시전압이 높은 것에 기인하며, 5kA용 소자로서는 부적합한 것으로 판단된다.

따라서 시편 A와 E에서 전력용 피뢰기의 ZnO 바리스터 소자로 적용할 수 있는 동작개시전압과 뇌충격제한전압 특성을 확인하였다.

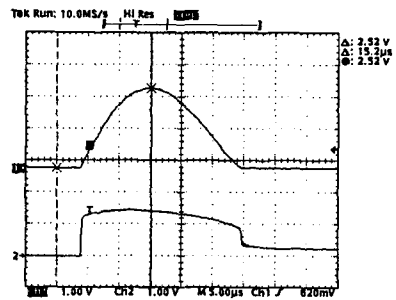
4. 결론

A~E의 각 조성 변화에 대한 ZnO 바리스터를 1130°C 소결온도에서 제작하여, 조성 변화에 따른 미세구조, 전기적 특성을 조사하였다.

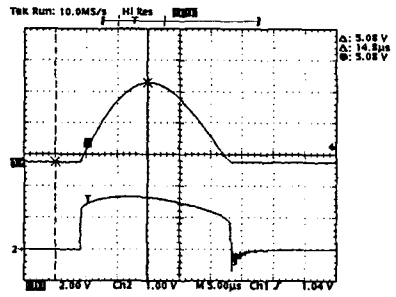
1. 소성 밀도는 전체적으로 이론밀도(5.78g/cm³)의 95% 정도로 치밀한 소결이 이루어졌으며, 기공을 또한 5%정도의 낮은 기공율을 보였다. 시편 A~E의 평균 결정립 크기는 각각 11.89 μ m, 13.57 μ m, 15.44 μ m, 11.92 μ m, 12.47 μ m로 시편 C의 ZnO 결정립이 가장 크게 나타났고, 시편 A와 D가 가장 작았다.
2. 모든 시편의 SEM 사진에서 ZnO 결정립(ZnO), 스피넬상(Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄), Bi-rich상(Bi₂O₃), 입간상 등이 존재함을 알 수 있었다.
3. 전압-전류특성 곡선에서 예비항복영역, 항복영역, upturn 영역이 확연히 형성되고 있음을 알 수 있었다.
4. 1130°C 소성온도에 대한 동작개시전압은 시편 D, E > A > B > C 순으로 나타났으며, 비직선지수는 전체적으로 30이상의 높은 특성을 나타내었고, 특히 시편 C는 68 이상의 매우 높은 값을 나타내고 있으며, 시편 B, C는 동작개시전압이 기



(a) at 2.5kA



(b) at 5kA



(c) at 10kA

그림 4. 뇌충격전류에 따른 제한전압 파형

Fig. 4. Wave of residual voltage with lightning impulse current.

준치보다 낮아 5kA용 소자로서는 부적합한 특성을 나타내었다.

5. 뇌충격제한전압은 시편 A, B, C, E가 기준에 적합한 제한전압 특성을 나타내고 있다. 시편 D는 뇌충격보호레벨을 초과하므로 5kA용 소자로서는 부적합한 특성을 나타내었다.

따라서 시편 A와 E에서 전력용 피뢰기의 ZnO 바리스터 소자로 적용할 수 있는 동작개시전압과 뇌충격제한전압 특성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 지원에 의하여 산·학·연 컨소시엄사업으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] -ノ瀬 昇, “電子セラミクス,” オーム社, pp. 90~93, 1985.
- [2] 山口 喬ほか, “エレクトロセラミクス,” 技報堂出版社, pp. 171~172, 1984
- [3] 電氣學會, “酸化亞鉛避雷器の特性と評價試験法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [4] ニューケラスシリーズ 編集委員會, “半導体セラミクスとその應用,” 學獻社, pp. 149~161, 1990.
- [5] L. M. Levinson and H. R. Philipp, “The Physics of Metal Oxide Varistors,” J. Appl. Phys., Vol. 46, pp. 1332~1341, 1975.
- [6] 한국전력공사, “전력용 피뢰기,” ES-153-261-283, 1998.
- [7] 전기학회규격, “산화아연형 피뢰기,” JEC-217, 1884.
- [8] J. C. Wurst and J. A. Nelson, “Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., pp. 109, Feb. 1972.
- [9] M. Matsuoka, “Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736~746, 1971.