

ZnO비선형저항의 미세구조형성에 미치는 ZrO_2 의 영향

리종화, 김성걸

우리는 Zn-Bi₂O₃-M₃O₄(M=Co, Mn)계 비선형저항의 미세구조형성에 미치는 ZrO_2 의 영향을 연구하였다.[1-4]

실험에서는 순도가 99.5%이상인 ZnO, α -Bi₂O₃, 단사정계의 ZrO_2 , Co₃O₄, Mn₃O₄를 출발재료로 이용하였다. 이때 ZnO를 제외한 개별적인 산화물첨가제들의량은 1질량%로 유지하였다.(표)

표. ZnO비선형저항의 조성

시편명	ZrO_2 /질량%	ZnO+Bi ₂ O ₃ +Mn ₃ O ₄ +Co ₃ O ₄
Z0	0.00	98.84+0.50+0.33+0.33=100.00
Z1	0.25	98.84+0.50+0.33+0.33=100.00
Z2	0.50	98.84+0.50+0.33+0.33=100.00
Z3	0.75	98.84+0.50+0.33+0.33=100.00
Z4	1.00	98.84+0.50+0.33+0.33=100.00
Z5	1.25	98.84+0.50+0.33+0.33=100.00

이 분말시편들을 700°C에서 열처리하고 분쇄하여 10MPa의 등방성압력을 주어 두께가 3mm, 직경이 15mm인 원판으로 성형한 다음 800~1300°C에서 1h동안 소결하였다. 제작한 시편들의 미세구조평가는 (1.0±0.05)mm의 두께로 조연마한 다음 다시 광연마하여 화학부식시킨 시편을 SEM(《JSM-5400.Jeol》)으로 관찰하는 방법으로 진행하였다.

1000°C와 1200°C사이에서 소결된 시편의 SEM사진은 그림과 같다.

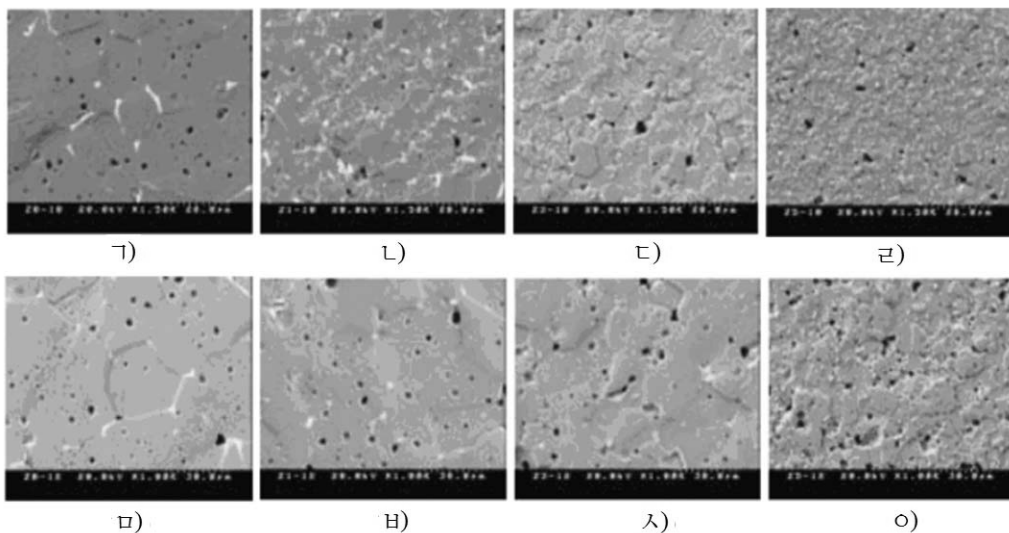


그림. 1000°C(가-다)와 1200°C(에-하)에서 소결한 시편의 SEM사진

그림에서 보는바와 같이 ZrO_2 이 첨가되지 않은 시편(Z0)에서는 Bi₂O₃중간상으로 둘러싸여있는 큰 ZnO알갱이로 이루어진 미세구조가 관찰되는데 ZnO알갱이에 많은 미세기공이 형성되었다. 그리고 액상소결과정에서의 전형적인 고속립자성장모습이 나타났다.

한편 ZrO_2 이 첨가된 시편들(Z1, Z3, Z5)에서는 X-선회절도형에서 확정된것과 같은 3개 상, 즉 기질 ZnO알갱이들과 미세한 구형의 2차상인 ZrO_2 립자들 그리고 팽각과정에 립계와 모서리에서 결정화된 Bi_2O_3 상들이 관찰되었다.

그리고 1 000°C에서 소결된 ZrO_2 이 첨가된 시편들에서는 ZnO알갱이들에서 기공이 관찰되지 않았다. 그러나 1 200°C에서 소결된 시편들에서는 미세기공들과 구형의 ZrO_2 립자들이 ZnO알갱이모서리와 경계뿐아니라 ZnO알갱이속에도 존재한다.

실험에서 설정한 소결온도범위내에서 ZnO의 립자크기는 소결온도의 증가에 따라 증가하고 ZrO_2 의 함량이 증가하는데 따라 감소하였다.

그러나 Z1의 미세구조는 1 200°C에서 소결된 Z0의 미세구조와 대단히 유사하다.

$Zn_7Sb_2O_{12}$ 과 ZnO의 리론밀도와 분자량을 리용하여 대략적으로 계산해보아도 ZnO에 x 질량%의 Sb_2O_3 을 첨가하면 약 $10x$ 질량%의 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 이 Sb_2O_3 을 첨가한 ZnO비선형저항들에서 생긴다.

따라서 립자성장조절에서 ZrO_2 의 첨가량이 0.5질량%이하일 때에는 ZnO- Bi_2O_3 - M_3O_4 의 소결에 불충분하다는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) 1 100°C까지의 소결온도에서 ZnO립자속에는 화학적으로 안정한 2차상립자들이 존재하며 이 립자들은 액상소결과정에 ZnO의 립자성장을 억제하고 치밀화를 저지시킨다. ZnO의 립자성장은 ZrO_2 의 함량조절과 소결온도변화에 의하여 조절할수 있다.

2) 1 100°C이상에서 Co, Mn의 용해와 함께 ZrO_2 의 단사정계로부터 립방정계로의 비가역적인 이행이 진행되었다. 그것은 Sb_2O_3 을 첨가한 ZnO비선형저항에 비하여 비선형결수와 새기전류, 제한전압비와 같은 기타 비선형저항특성들에서의 큰 변화가 없이 비선형저항강복전압을 넓은 범위에서 조절할수 있게 한다.

3) 1 100°C이상에서 소결할 때 보통 기공성장과 액상 Bi_2O_3 의 증발로 하여 밀도가 감소하고 결국 비선형저항특성이 나빠졌다. 그리고 ZrO_2 을 0.25질량%와 1.25질량% 첨가한 시편들은 부적당한 제너효과로 하여 ZnO기지비선형저항의 립자성장조절과 저온소결에 대한 요구를 충족시키지 못한다.

실험결과들은 ZrO_2 을 첨가하면 비선형저항특성상 큰 손해를 보지 않으면서도 저온소결성과 강복전압조절의 가능성을 보장할수 있다는것을 보여준다.

참 고 문 헌

- [1] J. K. Tsai et al.; Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 6452, 1995.
- [2] C. L. Fan et al.; J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2056, 1992.
- [3] K. Mukae et al.; J. Appl. Phys., **50**, 4475, 1997.
- [4] M. Peiteado; Bol. Soc. Esp. Ceram., **44**, 2, 77, 2005.

주체103(2014)년 10월 5일 원고접수

The Influence of ZrO_2 on the Microstructure Forming of ZnO Varistor

Ri Jong Hwa, Kim Song Gol

We considered the influence of ZrO_2 on the microstructure property of Zn-Bi₂O₃-Mn₃O₄(M=Co, Mn) system varistor to improvement the low temperature sintering property and the electrical characteristics.

We studied that stable second phase grains exist in ZnO grains at sintering temperature of 1 100 °C and these particles inhibit ZnO grain growth during sintering of liquid phase and densitification.

Key words: varistor, microstructure, grain boundary, non-linearity