

전철탑재형 직류피뢰기용 ZnO 바리스터의 개발

조이곤*, 박춘현*, 정세영**, 송태권***, 김석수****
(주)에이피케이*, 부산대**, 창원대***, 한국전기연구원****

A Development of ZnO Varistor for Railroad Vehicle d.c. Arrester

Cho i-gon, Park choon-hyun, Jung se-young, Song tae-kwon, Kim suk-soo

Abstract

The microstructure and electrical characteristics of A~C's ZnO varistors fabricated according to variable sintering condition, which sintering temperature is 1130°C and speeds of pusher are A: 2mm/min, B: 4mm/min, C: 6mm/min, respectively, were investigated. In the microstructure, A~C's ZnO varistors fabricated variable sintering condition was consisted of ZnO grain(ZnO), spinel phase($Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$), Bi-rich phase(Bi_2O_3), wholly. Varistor voltage of A~C's ZnO varistors sintered at 1130°C increased in order $A < B < C$'s ZnO varistors. C's ZnO varistor exhibited good characteristics that nonlinear exponent is 31.70. Leakage current of A~C's ZnO varistors exhibited below 2mA at rated voltage. Lightning impulse residual voltage of A's ZnO varistor suited standard characteristics, which is 3.85kV at 2.5kA, 4.4kV at 5kA and 5.16kV at 10kA. After multi lightning impulse residual voltage test of A's ZnO varistor exhibited good discharge characteristics which ZnO varistor reveals no evidence of puncture, flashover, cracking in visual examination. After high current impulse test of A's ZnO varistor exhibited good discharge characteristics, which variation rate of residual voltage is 0.4% before and after test, and revealed no evidence.

Key Words : ZnO varistor(ZnO 바리스터), ZnO grain(ZnO 결정립), spinel phase(스피넬상), Bi-rich phase(Bi-과다상), Multi lightning impulse residual voltage(다중뇌충격제한전압), High current impulse (단시간 대전류)

1. 서론

기기의 전원선이나 통신선을 따라 침입하는 유도 뇌써지, 정전기, 개폐써지 등은 시작이 빠른 임펄스 성 써지로서 오늘날의 디지털화된 기기의 오동작의 원인 중에 높은 비중을 차지하고 있다. 반도체의 써지에 대한 내량과 신뢰성을 향상시키기 위해서는 써지를 반도체 장치의 써지 내량 이하로 흡수하여 제한시키는 수단이 반드시 필요하다. 써지의 발생은 필연적이고, 산업이 발전함에 따라 전자기기 및 전력설비의 써지에 의한 사고는 그 피해가 상당하기 때문에 기기 및 설비의 신뢰성 문제가 크게 대두되고 있다. 특히 전력계통고장의 40~50%가 낙뢰에 의해 발생한다는 보고만 보더라도 써지 보호장치의 고성능화, 고안정화의 문제가 해결되어야 하며, 이를 위해서는 써지 보호장치의 핵심소자인 고성능, 고안정성을 갖는 산화아연 바리스터 소자 개발기술이 절실히 필요하다.[1],[2] 한편, 지하철 및 전철은 도심의

중요한 교통수단으로서 최근 대도시를 중심으로 계속적으로 증가되고 있는 추세이다. 이러한 전철 및 지하철의 원활한 운영을 위해 뇌써지와 같은 각종 써지로부터 전철 시스템을 보호할 수 있는 피뢰기의 개발은 매우 중요하다. 특히 전철선로용 피뢰기는 지난 30여년 동안 전량 일본으로부터 수입에 의존하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전철 선로계통 및 차량의 시스템에 손상을 초래하는 뇌써지 및 과도 이상 전압으로부터 전기 설비들을 보호하기 위해 사용되는 전철 탑재형 직류피뢰기용 ZnO 바리스터를 개발하였다.

2. 실험 방법

2.1 ZnO 바리스터 제작

표 2.1과 같이 주어진 원료의 조성비에 따라 전자천평을 사용하여 평량하였다.

표 2.1 ZnO 바리스터의 주요 성분조성 (mol%)

ZnO	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	NiO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
95.7	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.4

조성비에 의해서 평량한 원료를 볼밀(Ball Mill)에 넣은 후 유기첨가제를 첨가하여 36시간 이상 습식 혼합을 하였다. ZnO, Bi₂O₃, 기타 첨가제(additive) 및 유기첨가제가 함유된 슬러리(Slurry)는 열풍 건조 방식인 스프레이 드라이어(Spray Dryer)를 사용하여 건조하였다. 건조된 분말은 100mesh 체(Siever)를 사용하여 입자 크기 140 μ m 이하의 크기로 체가름(Sieving)한 후, 지름(ϕ) 79.3mm, 높이(t) 20.5mm, 압력(T) 24ton으로 성형(Pressing)하였다. 성형품은 3차에 걸쳐 소성하였다. 1차적으로 탈 바인더(Binder Burn-out)를 시키기 위해 350 $^{\circ}$ C 11시간 30분 동안 박스 전기로(Box Furnace)에서 열처리하였다. 1차 열처리가 끝난 시료는 12개 온도분포로 구성된 터널 전기로(Tunnel Kiln)에서 소결 온도가 1130 $^{\circ}$ C인 2차 소성(Sintering)을 하였다. 표 2.2과 같이 요입 속도를 변화시킴에 따라 승온율(Heating rate), 유지시간, 냉각율(Cooling rate)이 변화되는 조건으로 소성하였다. 마지막으로 소결이 끝난 시료는 박스 전기로에서 600 $^{\circ}$ C 10시간 동안 3차 소성(Reheating)을 하였다.

표 2.2 요입속도에 따른 소결조건 변화

No	요입속도	승온율	유지시간	냉각율
A	2mm/min	0.33 $^{\circ}$ C/min	9.0hr	0.69 $^{\circ}$ C/min
B	4mm/min	0.67 $^{\circ}$ C/min	4.5hr	1.37 $^{\circ}$ C/min
C	6mm/min	1.00 $^{\circ}$ C/min	3.0hr	2.06 $^{\circ}$ C/min

소성이 끝난 시료는 상·하부면을 연마(Lapping)하여 초음파 세척기에서 5분간 세척하여 건조기를 통해 30분간 건조시킨다. 건조된 시료는 전극 증착기를 이용하여 소결된 소자의 상·하 양면에 알루미늄 전극을 아크 스프레이(Arc spray)방식으로 용사시켜 전극을 형성시켰다. 전극 증착된 시료는 오르가닉 실리카(유기제)의 코팅제를 사용하여 스프레이 방식으로 소자를 절연코팅 한다. 코팅이 완료된 시료는 270 $^{\circ}$ C에서 2시간 30분 동안 Dry Oven에서 건조시킨다.

2.2 전기적 특성 시험[3],[4],[5]

ZnO 바리스터의 V-I특성시험은 DC Tester와 충격 전류시험기(8/20 μ s)로 1 μ A에서 10kA까지 약 10배 단위로 증가시켜가며 바리스터에 전류를 흘려, 각

전류에서의 바리스터 양단자간 전압을 측정하였다. 동작개시전압(바리스터 전압:V_{1mA})의 측정은 DC Tester를 이용하여 바리스터에 1mA의 전류를 흘렸을 때 바리스터 양단자간의 전압을 측정하였으며, 비직선 지수 α 는 $\alpha = (\log I_2 - \log I_1) / (\log V_2 - \log V_1)$ 의 관계식 [6]으로부터 구하였다. 여기서 V₁과 V₂는 I₁=100 μ A과 I₂=1mA에서의 전압이다. 누설전류는 바리스터에 정격 전압(d.c. 2.6kV)의 40%, 60%, 80%, 100% 전압을 각각 인가하였을 때 바리스터를 통해 흐르는 전류를 누설전류 Detector (LCD-4)로 측정하였다. 뇌충격제한전압은 8/20 μ s의 파형을 가지는 2.5kA, 5kA, 10kA의 뇌충격전류가 ZnO 바리스터에 흐를 때 양 단자간 전압을 전압 분압기(Voltage divider)로 측정하였다. 다중뇌충격제한전압시험은 5kA \pm 10%, 8/20 μ s의 크기 및 파형인 뇌충격전류를 바리스터에 5회씩 4군으로 나누어 20회 방전을 시행하며, 방전시간 간격은 50~60초, 군간의 시간간격은 25~30분으로 규정하였다. 시험중 바리스터의 외관검사를 하였으며, 시험 전, 후 공칭방전전류에서의 뇌충격제한전압 변화율을 측정하였다. 단시간대전류충격시험은 4/10 μ s의 파형을 가지는 충격전류를 100kA, 2회 인가하여 바리스터 소자의 방전내량을 측정하였으며, 충격 전류 인가전과 후의 뇌충격제한전압의 변화를 관찰하였다. 또한 바리스터의 외관검사를 하였다.

2.3 미세구조 관찰

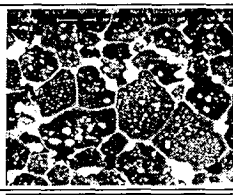
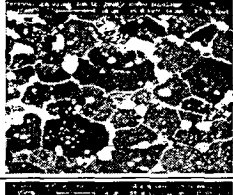
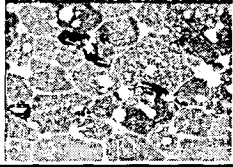
미세구조의 관찰은 전기적 특성 측정이 완료된 바리스터 소자의 한 면을 SiC 연마지(#2000)로 래핑하고 0.3 μ m Al₂O₃ 분말로 폴리싱한 후, 초음파 세척하여 830 $^{\circ}$ C에서 30분 동안 열적 예칭하였다. 상의 선명도를 개선시키기 위해 표면에 100 \AA 의 Au를 코팅한 후, SEM으로 각 시료의 미세조직을 관찰하였다. 평균 결정립 크기 d는 SEM 사진을 이용하여 선형교차기법[7](Lineal intercept technique)에 의한 식, $d = 1.56 C_{eff} / M N_{eff}$ (C_{eff}는 Test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입체와 Test-line과의 유효교차수)로 결정하였으며, 미세조직에 생성된 각 상의 성분 분포는 SEM에 부착된 EDAX로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 바리스터의 미세구조

표 3.1은 서로 다른 소성 조건에 대한 시편 A~C의 미세구조를 나타낸 것이다. 모든 시편의 SEM 사진에서 세 개의 상이 존재함을 볼 수 있으며, 그 상은

표 3.1 서로 다른 소성 조건에 따른 미세구조 사진

시편	Microstructure	ZnO Grain Size
A		15.44 μ m
B		13.57 μ m
C		11.92 μ m

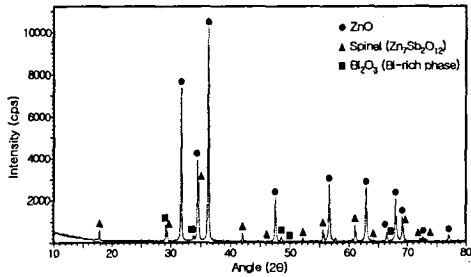


그림 3.1 A 바리스터의 XRD 패턴

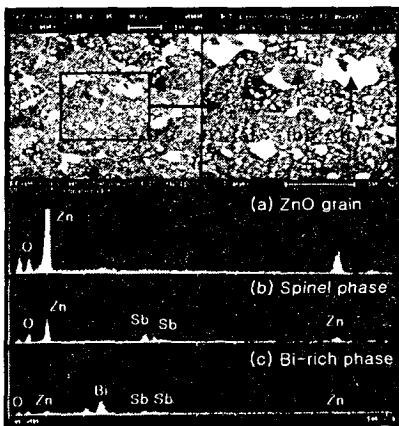


그림 3.2 A 바리스터의 EDAX 분석

결정립을 구성하는 ZnO, 주로 입계 교차점과 결정립

내에 존재하지만 입계에도 존재하는 스피넬상($Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$), 입계 교차점에 존재하는 Bi 과다상 (Bi_2O_3)으로 그림 3.1의 XRD 회절패턴으로부터 확인하였고, 그림 3.2의 EDAX 패턴으로부터 그 성분을 확인하였다. 여기서 a부위는 ZnO 결정립, b부위는 결정립 내부 및 외부의 스피넬상, c부위는 Bi 과다상이다. 또한 Bi 과다상은 소성 유지 시간이 짧아짐에 따라 시편 A에 비해 시편 C가 상대적으로 적은 면적으로 분포하였다. 이것은 비록 같은 소성 온도이지만 시간에 따른 활성화 에너지가 달라 시편 C가 A에 비해 충분한 액상소결이 이루어지지 않은 것을 의미한다.

3.2 ZnO 바리스터의 전기적 특성[8]

표 3.2는 전철 탑재형 직류 피뢰기용 ZnO 바리스터의 주요 시험항목 및 시험기준을 요약한 것이다.

표 3.2 전철 탑재형 직류 피뢰기용 ZnO 바리스터의 시험항목 및 기준

항 목	기 준	
정격전압	DC 2,600V	
공칭방전전류	5,000A	
동작개시전압(1mA 통전시)	DC 2,340V 이상	
누설전류(100% 전압인가시)	2mA 이하	
뇌임펄스 제한전압 특성시험	2kA	4,500V 이하
	5kA	5,000V 이하
	10kA	5,500V 이하
뇌임펄스 제한전압 특성시험(8×20 μ s)	5kA 20회	
단시간 대전류 방전시험(4×10 μ s)	100kA 2회	

3.2.1 전압(V)-전류(I) 특성

그림 3.3은 서로 다른 소성 조건에 따라 제작된 소자 A~C의 수 μ A~수 kA에 대응되는 전압과의 관계인 V-I 특성을 나타낸 것이다.

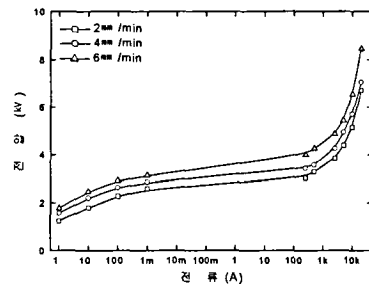


그림 3.3 소자의 전압-전류 특성곡선

그림 3.3에서 나타난 바와 같이 ZnO 바리스터의 V-I 특성은 예비항복영역, 항복영역 및 벌크 영역이 뚜렷이 대별됨을 알 수 있으며, 소성 조건에 따라서 서로 다른 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 그래프를 이용하여 ZnO 바리스터의 특성 파라미터인 동작개시 전압(바리스터 전압), 비직선 지수를 산출하였고 표 3.3에 나타내었다.

표 3.3 각 시편에 대한 V-I 특성 파라미터

시편 No.	동작개시전압		α
	$V_{100\mu A}(kV)$	$V_{1mA}(kV)$	
A	2.28	2.59	18.06
B	2.64	2.87	27.56
C	2.92	3.14	31.70

표 3.2에 나타난 바와 같이 전철 탑재형 직류 피뢰기의 동작개시전압은 2.3kV 이상이므로 상기의 결과는 모두 만족한 것으로 사료된다.

설비보호에서 가장 중요한 파라미터인 비직선 지수는 서로 다른 소성 조건에 대한 비직선 지수는 각각 A: 18.06, B: 27.56, C: 31.70으로 증가하였고 소자 C가 가장 양호한 특성을 나타내었다. 이것은 상기의 미세구조에서 설명한 바와 같이 터널 전기로의 요입 속도가 증가함에 따라 소성 유지 시간이 9h, 4h 30m, 3h 순으로 짧아짐으로서 소자 A가 비스무스의 휘발이 가장 활발할 것이고 소자 C가 상대적으로 적을 것으로 추정된다. 따라서 A의 바리스터는 비직선성에 영향을 주는 입간층의 면적이 소성 유지시간이 길어짐에 따라 소성 온도에서의 비스무스의 휘발로 인하여 작아짐으로써 비직선성 특성이 저하되는 것으로 사료된다. 용점이 낮은 Bi계 ZnO 바리스터는 장시간의 소결시 비스무스의 휘발에 따른 특성이 저하되는 단점을 볼 수 있었다.

서로 다른 소성 조건에 따른 누설전류 특성은 표 3.4에 나타내었다.

표 3.4 각 시편에 대한 V-I 특성 파라미터

시편 No.	누설전류(μA) [정격전압(2.6kV) ×]			
	40%	60%	80%	100%
A	1	6.1	50	1430
B	0.1	2	7	132
C	0.1	0.8	2.7	32

표 3.4에 나타난 바와 같이 서로 다른 소성 조건에

따른 시편 A~C의 누설전류를 비교해 보면 대응되는 전압에 대한 누설전류는 소자 A가 가장 높게 나타났으며 소자 C가 가장 낮은 누설전류를 나타내고 있다. 이것은 소자 A의 비직선 지수와 관계가 있으며 긴 소성 시간에 대한 활성화 에너지가 높아 다른 소자에 비해 낮은 장벽높이에 기인한 결과로 사료된다. 전철 탑재형 직류 피뢰기의 규격에서 누설전류는 정격전압(100%)에서 2mA 이하로 규정되어 있고 소자 A~C는 규정값에 만족하는 결과치를 나타내었다.

3.2.2 뇌충격 제한전압

서로 다른 소성 조건에 따라 제작된 각각 소자에 2.5kA, 5kA, 10kA의 뇌충격전류에 대한 뇌충격 제한전압(V_{RV}) 측정치를 표 3.5에 나타내었다.

이 시험은 피뢰기의 뇌씨지에 대한 보호 성능을 검증하는 시험으로 근접 뇌격에 의한 유도 뇌에 대한 보호 특성을 확인하여 피보호 대상의 절연내력을 정하는 절연협조의 기준이 되기 때문에 매우 중요한 특성이라 말할 수 있다.

표 3.5에 나타난 바와 같이 소자 A의 제한전압이 표 3.2의 규정된 제한전압의 값에 만족하는 것으로 나타났다.

표 3.5 뇌충격전류에 따른 제한전압 특성

시편 No.	뇌충격제한전압 (kV, $8 \times 20\mu s$)		
	2.5kA	5kA	10kA
A	3.85	4.4	5.16
B	4.27	4.95	5.71
C	4.88	5.44	6.54

3.2.3 다중 뇌충격 제한전압시험

상기의 기본적인 특성인 동작개시전압, 누설전류, 뇌충격제한전압을 모두 만족하는 소자 A에 대하여 연속적인 씨지에 대한 ZnO 바리스터의 씨지흡수 특성을 살펴보았다. 다중 뇌충격 제한전압시험은 뇌충격 전류의 씨지를 수회 연속으로 중첩시켜 피뢰기에 가해도 매회 그 책무에 견디고 정상 상태로 회복되는가를 확인하는 시험이다. 시험 전, 후의 뇌충격 제한전압을 표 3.6에 나타내었다.

시험 전, 후의 제한전압은 각각 4.40kV, 4.36kV로서, 변화율이 -0.91% 정도로 양호한 특성을 나타냈고, 외관 검사에서 관통, 섬락 및 균열 등의 손상이 없었다. 이것은 소자 A가 연속적인 씨지에 대한 신뢰성이 높은 소자임을 입증하는 결과로 사료된다.

표 3.6 소자 A에 대한 다중 뇌충격 제한전압 시험의 결과치

No.	측정 회	충격전류(kA)	제한전압(kV)
A	5회	5.04	4.40
	10회	5.04	4.44
	15회	5.02	4.44
	20회	5.04	4.44

3.2.4. 단시간 대전류방전시험

다중 뇌충격 제한전압시험이 끝난 시료에 대한 대전류 충격 시험을 하였다. 표 3.7은 소자 A의 대전류 충격 시험의 결과치를 나타낸 것이다. 2회에 걸친 100kA의 대전류 충격 시험 후, A 소자는 관통, 섬락 및 균열 등의 손상이 없는 양호한 우수한 방전 내량 특성을 나타내었다. 시험 전, 후의 뇌충격제한 전압은 각각 4.40kV, 4.38kV으로 시험 전, 후의 제한 전압 변화율이 -0.45% 정도로 양호한 특성을 나타냈다. 이것은 소자 A가 직격 뇌찌지 와 같은 고에너지에 대한 찌지흡수성이 높은 소자임을 입증하는 결과로 사료된다.

표 3.7 소자 A의 단시간 대전류 충격 시험 결과치

No.	측정 회	충격전류(kA)	시험 기준	외관검사
A	1회	102.7	관통, 섬락 및 균열 등의 손상이 없어야 한다.	양호
	2회	102.7		

4. 결론

서로 다른 소성조건(소성온도: 1130℃, 요입속도: 2 mm/min, 4mm/min, 6mm/min)에 따라 각각 A, B, C의 ZnO 바리스터를 제작하여, 소성조건 변화에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 소성 밀도는 같은 소성온도(1130℃)에 대한 소성 유지 시간(A: 9h, B: 4h 30m, C: 3h)이 짧아짐에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 시편 A의 소성 밀도는 5.645 g/cm³로 이론 밀도(5.78g/cm³)의 98% 정도로 가장 높은 치밀성을 보였다.
2. 요입 속도가 달라짐에 따라 소성 유지 시간과 승온을 및 냉각율이 모두 달라짐에도 불구하고 평균 결정립의 크기(15.44 μ m, 13.57 μ m, 11.92 μ m)만 달라질 뿐 ZnO 결정립(ZnO), 스피넬상(Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄), Bi-rich상(Bi₂O₃)등의 생성상들은 동일한 것으로 나타났다.
3. 바리스터 전압은 A: 2.59kV, B: 2.87kV, C: 3.14

kV 순으로 증가하였으며, 비직선 지수는 각각 A: 18.06, B: 27.56, C: 31.70으로 증가하였고 소자 C가 가장 양호한 비직선성을 나타내었다. 누설전류는 A~C 소자 모두 정격전압에서 2mA 이하로 규정된 값에 만족하는 결과치를 나타내었다.

4. 소자 A의 제한전압이 2.5kA: 3.85kV, 5kA: 4.4kV, 10kA: 5.16kV으로 규정된 값에 만족하는 것으로 나타났다.
5. 소자 A에 공칭 방전전류(5kA)를 연속적으로 20회 인가하는 다중 뇌충격 제한전압시험 후, 관통, 섬락 및 균열 등의 손상이 없었으며, 시험 전, 후의 제한전압 변화율이 -0.91% 정도로 양호한 특성을 나타내었다.
6. 다중 뇌충격 제한전압시험이 끝난 소자 A에 2회에 걸친 100kA의 단시간 대전류 충격시험 후, 시험 전, 후의 제한전압 변화율이 -0.45% 정도로 양호한 특성을 나타냈고, 관통, 섬락 및 균열 등의 손상이 없었다.

이상의 결론으로부터 A의 ZnO 바리스터는 가혹한 찌지 특성에도 모두 만족는 우수한 소자로서 전철탑재용 직류 피뢰기용 ZnO 바리스터 소자로 바로 실선로에 적용할 수 있는 특성을 나타내고 있다.

참고 문헌

1. 뉴-케라스시리즈 編集委員會, “半導体セラミクスとその應用,” 學獻社, pp. 188, 1990.
2. 電氣學會, “酸化亞鉛避雷器の特性と評價試驗法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
3. 한국전력공사, “전력용 피뢰기,” ES-153-261-283, 1998.
4. 日本工業規格, “鐵道車兩用直流避雷器の試驗方法,” JIS E 5003, 1989.
5. International standard, “Surge arrester,” IEC 99-4, 1991.
6. M. Matsuoka, “Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736, 1971.
7. J. C. Wurst and J. A. Nelson, “Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., pp. 109, Feb. 1972.
8. 서울 지하철 공사 표준 규격서, 2000.