

## Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 ZnO 바리스터의 입자성장과 미세구조에 미치는 영향

김경남 · 한상목  
강원대학교 재료공학과  
(1993년 7월 16일 접수)

### Effect of Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Content on Grain Growth and Microstructure of ZnO Varistor

Kyung-Nam Kim and Sang-Mok Han  
Dept. of Materials Engineering, Kangwon National Univ.  
(Received July 16, 1993)

#### 요 약

본 연구는 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>계에서 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량(0.1~2 mol%)에 따른 소결거동과 미세구조에 대해 조사하였다. 소결온도 증가와 함께 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 pyrochlore(Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)상으로 되었다. 액상(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 구성온도는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>>1에서는 740°C, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>≤1인 경우 1100°C)과 관련이 있었다. 그러므로 소결거동과 미세구조변화는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>비와 관계하여 액상(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 의해 촉진되었으나 pyrochlore(또는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)상은 지연시켰다. 소결동안 ZnO 입자성장은 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 증가할수록 억제되었다.

#### ABSTRACT

Sintering behavior and microstructure development in the system ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> with Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> content (0.1 mol%~2 mol%) were studied. The pyrochlore phase was formed by the reaction of the Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase during heating (below 900°C). The formation temperature of the liquid phase (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was dependent on the Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> contents (about 740°C for Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>>1 by the eutectic melting in the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, and about 1100°C for Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>≤1 by the decomposition of pyrochlore phase). Hence, sintering behavior and microstructure development were determined virtually by the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ratio, which were promoted by liquid (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) phase and retarded by the pyrochlore (or spinel) phase. The grain growth of ZnO during sintering was sluggish with increasing Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> contents.

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 높은 비직선 전류-전압특성과 우수한 surge 흡수능력을 가지고 있기 때문에 이상과도전압에 대한 회로보호소자나 피뢰기 소자로서 주목받고 있다<sup>1)</sup>. ZnO 바리스터로 실용화되고 있는 소자의 미세구조는 ZnO 입자, 입계상 및 spinel(Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)상 등으로 구성되어 있으며, 이같은 미세구조는 소결과정 중 생성되는 2차상(pyrochlore, Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)의 분해온도 이상까지 울린 후 냉각하는 과정에서 형성된다<sup>2)</sup>. 그러므로 냉각 과정에 의한 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>상과 Bi-풍부한 상과의 반응으로

생성되는 결정상들에 관한 연구는 필수적이라 하겠다.

Inada<sup>3)</sup>와 Kim 등<sup>4)</sup>은 ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이의 조성 비로서 결정상 구성과 미세구조를 조사하였으며, 또한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 역할에 관해 각각 보고하였다. Trontelj 등<sup>5)</sup>은 낮은 온도에서 소결 동안 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가는 ZnO 입자들의 표면에 응축되어 ZnO의 물질 이동을 방해하므로 1100°C 까지 치밀화와 입자성장을 지연시킨다고 하였다. Takemura 등<sup>6)</sup>은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 ZnO와 다른 첨가산화물들과 함께 소결의 초기단계에서는 분산되어 있으나 마지막 단계에 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>로 된다고 하였으며, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 입자가 바리스터특성을 향상시킨다고 하였다. 그러

므로 ZnO 바리스터에서 소결과정 동안 용접이 낮은  $Sb_2O_3$ 의 역할에 관해 일부 보고되고 있으나, 고온에서 형성된  $Zn_7Sb_2O_{12}$ 와 Bi-풍부한 상과의 반응에 따른 상 구성과  $Zn_7Sb_2O_{12}$ 의 역할은 잘 알려져 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는  $Zn_7Sb_2O_{12}$ 가 ZnO 바리스터의 상 구성과 미세구조에 미치는 영향을 다루기 위해 ZnO- $Bi_2O_3$ -CoO- $Zn_7Sb_2O_{12}$ 계의 조성을 선택하였는데 이때  $Zn_7Sb_2O_{12}$ 는 ZnO와  $Sb_2O_3$ 를 고상반응으로 합성하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. $Zn_7Sb_2O_{12}$ 입자 합성

Spinel( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) 입자는 본 실험에서 다음과 같이 합성하여 사용하였다. ZnO와  $Sb_2O_3$ 를 몰비 7 : 1로 칭량한 후 불밀에서 10시간 동안 증류수와 함께 습식혼합 분쇄한 뒤 dry oven에서 80°C로 24시간 동안 충분히 건조하였다. 이것을 금속몰드(직경 20 mm)에서 디스크 형태의 성형체로 만들어 알루미늄 튜브에 넣어 1000°C, 1100°C, 1300°C에서 각각 5시간 동안  $O_2$  분위기에서 열처리하였다. 디스크 형태로 합성된 spinel 입자는 24시간 동안 불밀에서 분쇄하였으며, 분쇄된 분말은 sedimentation 방법에 의해 평균입径이 약 0.61  $\mu m$ 인 분말을 얻었다(입도분석기 분석, Cilas-Alcateli, Granulometer HR 850).

### 2.2. 시편조성 및 제조

본 실험에서 제조된 시편들은 일반적인 세라믹스 제조공정에 따라 제조하였으며, 사용된 원료 분말은 고순도의 특급 시약으로 ZnO(Junsei Chem., G.R),  $Bi_2O_3$ (Janssen Chem., 99.9%), CoO(Kanto Chem., G.R) 및  $Zn_7Sb_2O_{12}$ (spinel, 2.1절의 1000°C에서 합성한 분말을 이용)이다. 출발물질의 ZnO(0.94  $\mu m$ )와  $Zn_7Sb_2O_{12}$ (0.61  $\mu m$ )에 대한 입도분포를 Fig. 1에 나타내었다.

그리고, 시편의 조성은  $(98.5-x)mol\%$  ZnO-1 mol%  $Bi_2O_3$ -0.5 mol% CoO-x mol%  $Zn_7Sb_2O_{12}$ 으로  $Zn_7Sb_2O_{12}$ 를 각각  $x=0.1, 0.5, 1$  및 2 mol%의 4가지 조성을 갖도록 화학전칭을 이용하여  $10^{-4}$  g까지 정확하게 칭량하였다.

위와같이 칭량된 분말의 균일 혼합을 위하여 마노 불밀에서 10시간 동안 증류수와 함께 습식혼합 분쇄한 뒤 dry oven에서 80°C로 24시간 동안 충분히 건조한 후 500°C에서 1시간 동안 하소를 하였다. 하소한 분말의 유동성(flow characteristic)을 갖게 하기 위해 80 mesh의 체를 통과시켜 조립화(granulation)하여 출발물질로 하였다. 이 분말을 금속몰드(직경 20 mm)속에서 1000

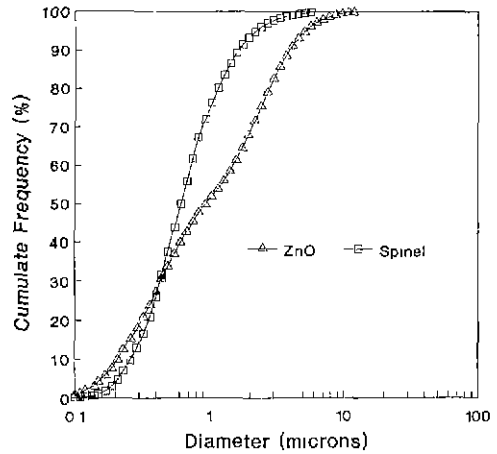


Fig. 1. Particle size distributions for powders ( $\Delta$ ) ZnO, ( $\square$ )  $Zn_7Sb_2O_{12}$  used as starting material.

kg/cm<sup>2</sup>의 일축 가압하에 disc 형태(직경 20 mm, 두께 2.5 mm)의 성형체를 만들어 900°C ~ 1300°C의 온도범위로 공기중에서 소결하여 quenching하였다.

### 2.3 시편특성 조사

2.2절에서 제조된 시편의 특성조사는  $Zn_7Sb_2O_{12}$ 의 첨가량에 따른 결정상을 조사하기 위해 XRD(Philips, PW 1710)를 이용하였으며, 측정조건은 CuK $\alpha$ , Ni filter를 사용하여 가속전압 30kV, 25mA에서 조사하였다. 미세조직은 주사전자현미경(SEM, ISI-SS 130)과 미세조직에서의 성분 분포는 SEM/EDAX(Jeol. JXA-840A)를 이용하였다. 그리고 평균입자 크기는 미세구조에서 관찰한 사진으로 Mendelson<sup>9)</sup>이 계산했던 linear intercept 방법으로 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $Zn_7Sb_2O_{12}$ 입자합성

$Zn_7Sb_2O_{12}$  입자합성은 ZnO와  $Sb_2O_3$ 의 몰비를 7 : 1로 하였으며, 소결온도와 함께 상변화를 위해 열분석(TG-DTA)과 X-선 회절분석을 행하였다.

Fig. 2는 소결온도에 따른 TG-DTA 결과로 550°C 부근에서 급격한 발열피크와 함께 무게 증가를 나타내고 있는데, 온도 증가와 함께 무게는 조금씩 증가하였다. 이것은  $Sb_2O_3$ 가  $O_2$ 와 반응하여  $Sb_2O_4$ 와  $Sb_2O_5$ 로 산화 반응이 진행되는 것으로 생각되어진다 그리고, 870°C 부근에서 약간의 발열피크를 보이고 있으며, 이는  $Sb_2O_5$ 와 ZnO가 함께 반응하여  $ZnSb_2O_6$ 로 반응한 후  $Zn_7Sb_2O_{12}$

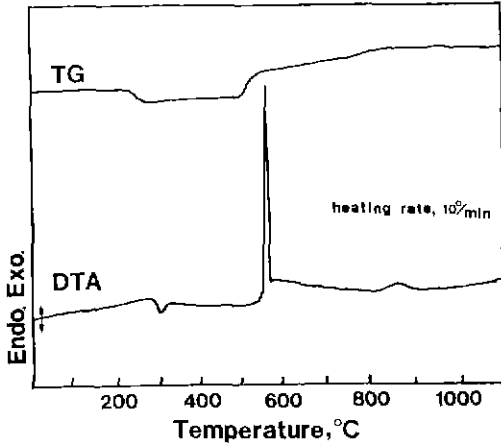


Fig. 2. TG-DTA curves of ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7:1 in mol ratio) system on heating.

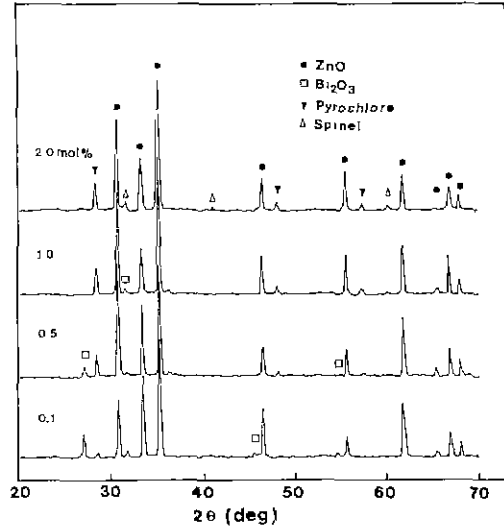


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> system sintered at 900°C with Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> content; (a) 0.1 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

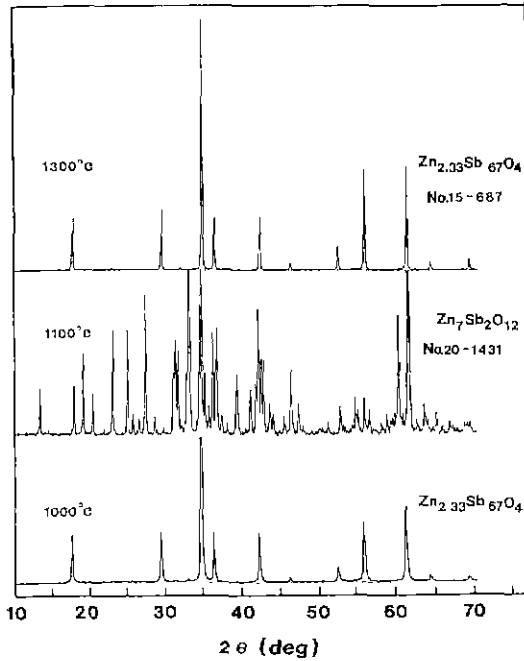


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the synthesized Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> powders.

(spinel)를 생성하는 것으로 생각된다<sup>10)</sup>.

그러므로, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 합성온도는 1000°C, 1100°C, 1300°C 에서 O<sub>2</sub> 분위기로 각각 5시간 동안 소성하였으며, 이들 시편의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

1000°C 에서는 α-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>상<sup>11)</sup>이 나타나고 있으며 1100°C 일 때 β-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(or Zn<sub>12.33</sub>Sb<sub>0.67</sub>O<sub>4</sub>)상<sup>12)</sup>으로 변하였

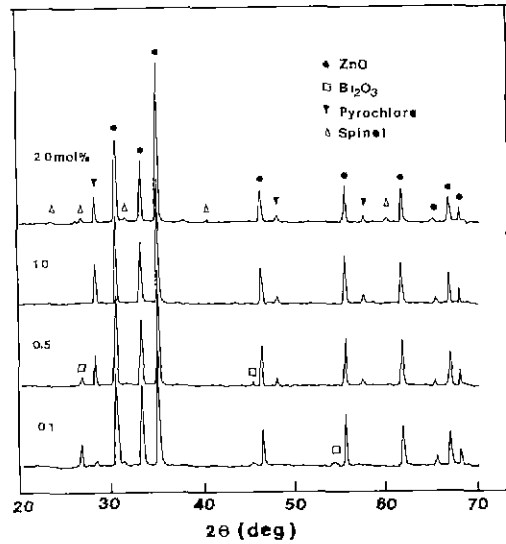


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-1.0Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> system sintered at 1100°C with Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> content.

다. 그리고, 1300°C 에서는 다시 α-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>상으로 전이 되었으며, 이때 1000°C 에서 보인 spinel상에 대한 각 회절면의 peak intensity가 증가하였다. 그러므로, 1000°C 이상에서 spinel상은 α-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>→β-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>→α-Zn<sub>7</sub>

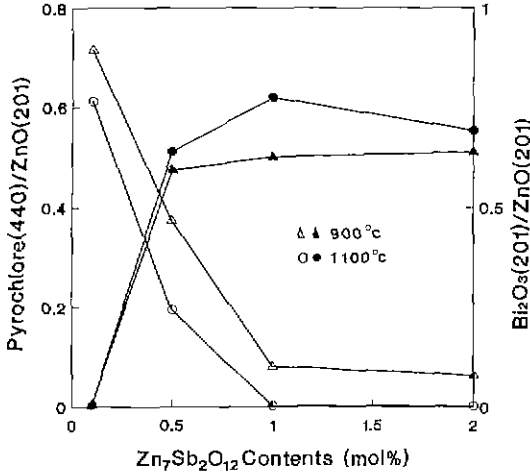


Fig. 6. X-ray peak heights for pyrochlore (▲●, 440), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△○, 201) phase as compared to ZnO(201) with Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> contents.

Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>상으로 전이되는 것을 알 수가 있었으며, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 상은 1000°C 이상의 온도 범위에서 얻을 수 있었다.

### 3.2. 상 구성

Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량에 따른 상 구성과정은 XRD를 이용하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 소결온도가 900°C와 1100°C에서 소결한 시편들의 결과를 각각 나타낸 것이다. 900°C에서는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 0.1 mol%, 0.5 mol%, 1.0 mol%인 경우 ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상, pyrochlore상이 보이고 있으며, 2 mol%인 경우는 ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상, pyrochlore상 및 spinel상이 나타나고 있다. 1100°C에서는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 0.1 mol%와 0.5 mol%인 경우 ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상, pyrochlore상이 보이고 있으며, 1.0 mol% 첨가시는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 나타나지 않고 ZnO와 pyrochlore상만이 나타나고 있다. 그러므로, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가에 따른 상 구성 과정은 소결중 온도증가와 함께 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 pyrochlore상으로 됨을 알 수가 있다. 이는 Inada 등<sup>21)</sup>이 보고한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 고온에서 소결한 후 냉각 동안에서 형성되는 과정(3Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>+3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→2Zn<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>11</sub>+17ZnO)과 일치하고 있다.

소결온도와 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량에 따른 상 구성과정은 ZnO(201) 회절 강도에 대한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(201), pyrochlore(440) 결정의 회절강도의 상대적인 비[Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pyrochlore/ZnO]로 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

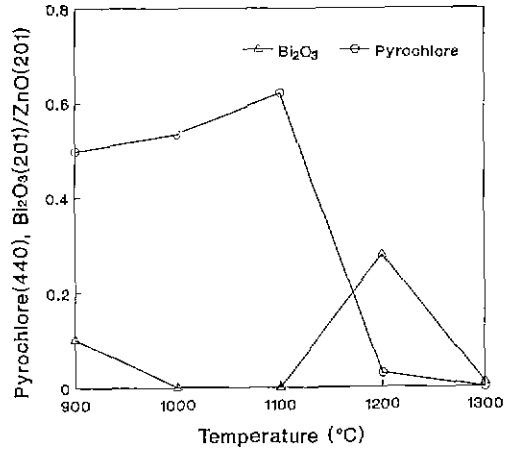


Fig. 7. X-ray peak heights for pyrochlore (○, 440), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△, 201) phase as compared to ZnO(201) with CoO-1.0Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> system.

Fig. 7은 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 1 mol%인 경우로 900°C 이전에 형성된 pyrochlore상은 소결온도 증가와 함께 1100°C까지 계속적으로 증가하며 그 이상의 온도에서는 pyrochlore상이 감소한다. 그러나, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 1000°C까지 감소하고 1100°C 이상에서는 증가하는 것을 볼 수가 있다. 1300°C에서는 pyrochlore상이 나타나지 않고, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상만 약하게 나타나고 있다. 그러므로 pyrochlore상은 1100°C 이하의 온도에서 안정한 상임을 알 수가 있었다.

이상과 같이 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량에 따른 상 구성과정은 다음과 같이 요약할 수 있다. Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 1 mol%보다 적은 경우는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 모두 pyrochlore상으로 되고, 나머지 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 반응하지 못한 것으로 볼 수 있다. Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 1 mol%인 경우는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 모두 pyrochlore상으로 되었다. 그리고, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 2 mol% 첨가인 경우는 일부 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 pyrochlore상으로 되고 반응에 참여하지 못한 많은 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>상이 나타나고 있다.

따라서, 소결온도 증가와 함께 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 pyrochlore상으로 되며 pyrochlore상은 1100°C까지 증가하나 1100°C 이상에서는 감소하는 것을 볼 수 있다(Fig. 7). 1200°C에서는 pyrochlore상이 spinel상과 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이되고, 이때 1100°C에서 나타나지 않았던 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 급격히 증가한 것을 볼 수가 있으며, 1300°C에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 급격한 감소는 고온 휘발한 것으로 생각된다.

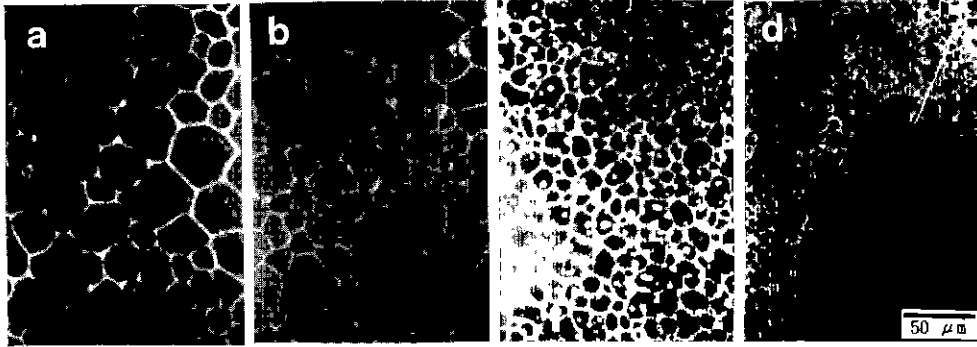


Fig. 8. SEM micrographs of the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> system sintered at 1100°C with Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> content; (a) 0.1 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

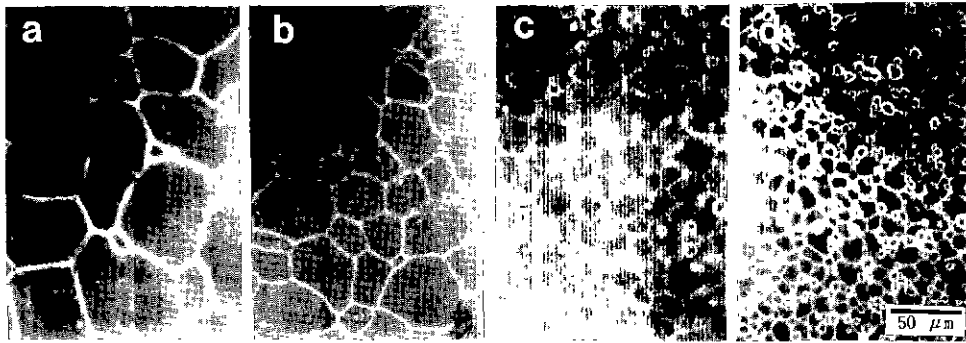


Fig. 9. SEM micrographs of the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> system sintered at 1200°C with Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> content; (a) 0.1 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

### 3.3. 미세구조와 ZnO 입자성장

Fig. 8과 Fig. 9는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량에 따른 시편들을 1100°C 와 1200°C 에서 각각 2시간 동안 소결한 시편의 미세조직을 보인 것이다.

미세구조는 ZnO 입자, spinel(Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) 입자, 입계상(Bi 풍부한 상)으로 구성되어 있는 것을 볼 수가 있다(Fig. 11). 소결 온도가 증가할수록 시편 모두 ZnO 입자크기는 증가하고 있으며, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 0.1 mol%와 0.5 mol%의 경우 ZnO 입자가 빠르게 성장하고 있다.

그리고, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 1 mol%와 2 mol%일 경우 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 입자들은 대부분 ZnO 입자들의 3입경계(triple junction)에 개재물로서 많이 존재하는 것을 볼 수가 있으며, 일부 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 입자들은 ZnO 입자의 2입경계에 위치하고 있다. 그러므로, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 1 mol%와 2 mol%인 경우는 입계 이동을 효과적으로 제어하므로써 ZnO 입자성장이 매우 느리게 일어남을 알 수가 있다. 또한, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 2 mol%인 경우 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 입자는 소결온도 증가와 함께 함체에 의해 성장하고 있는

것을 볼 수가 있었다.

Fig. 10은 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량과 소결온도에 따른 평균 ZnO 입자크기를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 증가할수록 ZnO 입자성장 속도가 느리며, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가가 0.5 mol% 이상일 경우 ZnO 입자성장은 효과적으로 제어되는 것을 볼 수가 있다.

이상과 같이 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량에 따른 ZnO 입자성장파 3.2절의 X-선 결과와 함께 고찰해 보고자 한다.

Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 0.1 mol%와 0.5 mol% 첨가의 경우는 다음과 같이 설명할 수 있다. 900°C 에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가가 0.1 mol%, 0.5 mol%일 때 모두 나타나고 있으며, 0.1 mol%의 경우가 0.5 mol%보다 많은 것을 볼 수가 있다(Fig. 6 참조). 이는 일부의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>와 반응하여 pyrochlore상을 형성하고 반응에 참여하지 않은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 남게 된다. 그러므로, 미반응의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 ZnO와 함께 740°C 이상에서 공융액상이 형성되며, 이 이상의 온도에서는 액상을 통한 물질이동에 의해 입계가 이동

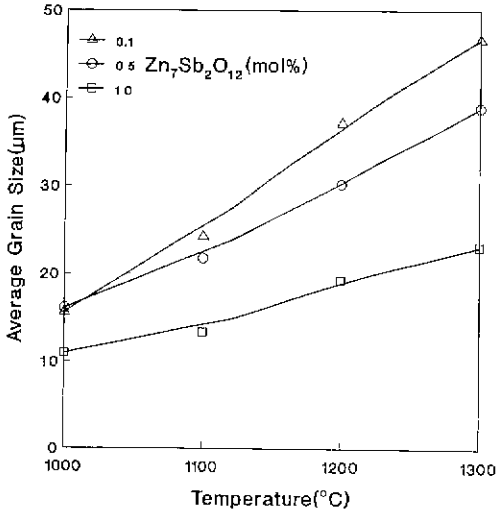


Fig. 10. Effect of Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> content on the average ZnO grain size of specimens sintered at various temperatures for 2 hr.

하므로 소결온도 증가와 함께 빠른 ZnO 입자성장이 진행되는 것으로 생각된다. 따라서, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성량은 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가가 0.1 mol%일 때보다 0.5 mol%일 경우가 적으므로 ZnO 입자들의 성장속도는 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 0.1 mol%일 때가 빠를 것으로 생각되어진다.

또한, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가가 1 mol%일 경우는 모두 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 pyrochlore상을 형성하고 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 형성되지 않았다. 그러므로, 소결온도가 증가하여도 ZnO 입자성장은 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가가 0.1 mol%, 0.5 mol%인 경우보다 느리다. 그리고, 소결온도가 증가하여 pyrochlore상이 spinel상과 액상(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 분해되어 소결이 진행되어도 spinel 입자들이 ZnO 입자들의 경계에 위치하여 입계의 이동을 제어하므로 ZnO 입자 성장은 느린 것으로 판단된다. Trontelj 등<sup>6)</sup>에 의하면 온도증가와 함께 형성된 pyrochlore상은 ZnO 입자들 사이에 층을 형성하여 ZnO 입자 사이의 접촉을 방해한다고 하였으며, Kimura 등<sup>7)</sup>은 pyrochlore상이 ZnO 바리스터의 소결과정 중 치밀화를 지연시킨다고 보고하였다.

Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 2.0 mol% 인 경우는 pyrochlore상과 spinel상이 함께 나타나고 spinel상은 ZnO 입자들의 입계에 위치하여 pinning 효과에 의해 입계의 이동을 제어하므로 ZnO 입자성장이 억제되는 것으로 생각된다.

Fig. 11은 0.5 mol% Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>가 첨가된 시편을 1200 °C에서 소결한 것의 미세구조와 성분들의 분포를 보인 것이다.

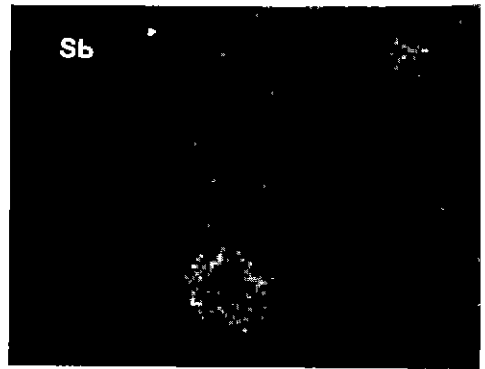
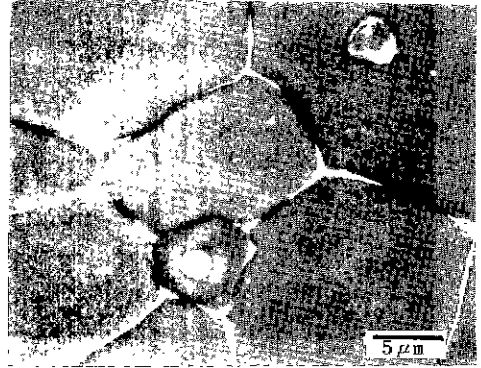


Fig. 11. Microstructure and X-ray image of Sb for ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-0.5Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> system sintered at 1200°C.

그림에서 보는 바와 같이 ZnO의 입계와 junction에 밝게 보이는 부분은 Bi-풍부한 상으로 spinel상과 항상 인접하게 있으며, 일부 Bi-풍부한 상은 spinel상과 함께 ZnO 입자 내부에도 위치하는 것을 볼 수가 있다 또한, ZnO 입자는 Bi-풍부한 상에 의해 완전히 분리되어 있지 않음을 볼 수가 있다 그리고, Sb는 작은 입자(spinel)에 나타나고 있으며, Co는 결과를 보이지 않았으나 시편 전체에 균일하게 분포하고 있었다. 그러므로 Co는 ZnO 입자와 spinel(Zn-Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) 입자에 고용되어 있는 것을 알 수가 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>계에 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>를 각각 0.1 mol%, 0.5 mol%, 1.0 mol%, 2.0 mol% 첨가한 시편의 미세구조와 입자성장을 고찰한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소결온도 증가와 함께 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하

여 pyrochlore(Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)상으로 되며, pyrochlore상은 1100°C 이하의 온도에서 인접한상 임을 알 수가 있었다.

2. ZnO 바리스터의 미세구조는 ZnO 입자, Bi-풍부한 상 및 spinel상 등으로 구성되어 있고, Bi-풍부한상과 spinel상은 항상 인접하게 있으며 ZnO 입자 내부에서도 관찰되었다.

3. Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 증가할수록 ZnO 입자성장 속도는 느리며, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 첨가량이 0.5 mol% 이상일 경우 ZnO 입자성장을 효과적으로 제어할 수가 있었다. 이는 ZnO 입자성장은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(액상)상에 의해 증가하나, pyrochlore상과 spinel상에 의해 억제되는 것으로 생각된다.

### REFERENCES

1. L.M. Levinson, "Ceramic Transactions (Advance in Varistor Technology)," Vol. 3, American Ceramic Society, Westerville, Oh, 1989.
2. J. Wong, "Microstructure and Phase Transformation in Highly Nonohmic Metal Oxide Varistor Ceramics," *J. Appl Phys*, **46**(4), 1653-1659 (1975).
3. M. Inada, "Crystal phases of nonohmic ZnO ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(1), 1-10 (1978).
4. M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(3), 409-419 (1980).
5. J.H. Kim, T. Kumura, and T. Yamaguchi, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide," *J Am Ceram. Soc.*, **72**(8), 1390-1395 (1989).
6. M. Trontelj, and V. Krasevec, "Effects of Antimony Oxide in the Sintering of ZnO Varistors," pp. 108-116, in Ceramic Transactions Vol. 3, Advance in Varistor Technology Edited by L.M. Levinson, American Ceramic Society, Westerville, Oh, 1989.
7. T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada and K. Sato, "Effects of Antimony Oxide in the Characteristics of ZnO Varistors," *J. Am Ceram. Soc.*, **70**(4), 237-241 (1987).
8. T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada and K. Sato, "Effects of Bismuth Sesquioxide on the Characteristics of ZnO Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(5), 430-436 (1986).
9. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-446 (1969).
10. J.H. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Sintering of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO," *J. Mat. Sci.*, **24**, 213-219 (1989).
11. G. Bayer, "Double Oxides of Antimony Pentoxide with Spinel Structure," *Naturwiss*, **48**, 46-47 (1961).
12. W. Rubwurm, R. Bruchhaus and H.V. Philipsborn, "Structure Data of  $\beta$ -Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>," *Naturwiss*, **73**, 562 (1986).