

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO OKSİT (ZnO)'İN MİKROYAPISAL  
ÖZELLİKLERİNE NİKEL OKSİT (NiO)'İN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Seramik Müh. Bürkey KONAK TUNCEL**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN**

**Mayıs 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# ÇİNKO OKSİT (ZnO)'İN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE NİKEL OKSİT (NiO)'İN ETKİSİ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seramik Müh. Bürkey KONAK TUNCEL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 17/05/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. H.Özkan TOPLAN  
Jüri Başkanı

Doç.Dr. İbrahim OKUR  
Üye

Doç.Dr. Şenol YILMAZ  
Üye

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi planlayıp yöneten, bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarına destek olan ve yol gösteren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yardımcı olan değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr.H.Özkan TOPLAN'a öncelikle teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada katkılarından dolayı başta Bölüm Başkanı olmak üzere Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmam boyunca desteğini hep yanında hissettiğim çok değerli hocam Sayın Nil TOPLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen Kalemaden Endüstriyel Hammadde Ltd. A.Ş Kalite Kontrol, Kalite Güvence ve AR-GE Müdürü Sayın Hürriyet DEMİRHAN' a teşekkür ederim.

Tezimin deney çalışmaları sırasında yardımını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Sayın Nuray CANİKOĞLU' na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek veren arkadaşım Utku ÇAPAN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Hoşgörü ve sevgisiyle hep yanımda olan eşime teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

## BÖLÜM 2.

ÇİNKO OKSİT (ZnO).....	3
2.1. ZnO' nun Kristal Yapısı.....	3
2.2. ZnO' nun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.2.1. Renk.....	4
2.2.2. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı.....	5
2.2.3. Eriyebilirlik.....	5
2.2.4. Elektronik yapısı ve elektrik iletkenliği.....	5
2.3. ZnO Toz Üretimi.....	6
2.3.1. Amerikan yöntemi.....	7
2.3.2. Fransız yöntemi.....	7

## BÖLÜM 3.

ZnO VARİSTÖRLER.....	8
3.1. ZnO Varistör Nedir?.....	8
3.2. ZnO Varistörlerin Üretimi.....	10
3.2.1. Şekillendirme.....	13
3.2.2. Sinterleme.....	14
3.3. ZnO Varistörlerin Mikroyapısı.....	17
3.4. ZnO Varistörlere Yapılan İlaveler ve Etkileri.....	20
3.4.1. Mangan ilavesinin etkileri.....	22
3.4.2. Antimon ilavesinin etkileri.....	23
3.4.3. Bizmut ilavesinin etkileri.....	24
3.4.4. Vanadyum ilavesinin etkileri.....	26
3.4.5. Titanyum ilavesinin etkileri.....	27
3.4.6. Silisyum ilavesinin etkileri.....	28
3.4.7. Bakır ilavesinin etkileri.....	29
3.4.8. Zirkonyum ilavesinin etkileri.....	29
3.5. ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SbO <sub>3</sub> Sisteminin Tane Büyümesi .....	30
3.6. ZnO Varistörlerin Elektriksel Karakteristikleri .....	31
3.6.1. Düşük akımlı lineer bölge (ön kırılma bölgesi).....	32
3.6.2. Lineer olmayan bölge .....	32
3.6.3. Yüksek akımda dönüş noktası .....	33
3.7. ZnO Varistörlerin Bozulması .....	33
3.8. ZnO Varistörlerin Kullanım Alanları.....	36

## BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1. Deney Programı.....	39
4.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	40
4.2.1. Granülleştirme ve şekillendirme.....	40
4.2.2. Sinterleme.....	41
4.3. Bulk Yoğunluk.....	42
4.4. Termal Analiz.....	42
4.4.1. Difrensiyel termal analiz (DTA).....	42
4.4.2. Termalgravimetri (TG).....	43
4.5. Metalografik Çalışmalar.....	43
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif Spektrometresi Analizi .....	43
4.6.1. SEM numunesinin hazırlanması.....	43
4.7. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD).....	44
4.8. Tane Boyutunun Ölçülmesi.....	45
4.9. Tane Büyüme Kinetiği.....	46

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	48
5.1. Başlangıç Tozlarının DTA ve TG Analizleri Analizler.....	48
5.2. Sinterlenmiş Peletlere Uygulanan Analizler.....	49
5.2.1. X Işınları difraksiyon analizleri (XRD).....	49
5.2.2. Bulk yoğunluk.....	59
5.2.3. Metalografik çalışma.....	66
5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....	75

5.2.5. Tane Boyutu Analizi.....	86
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	96
6.1. Tartışma.....	96
6.2. Öneriler.....	97
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	104



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

V	: Uygulanan voltaj
I	: Akım
C	: Sabit
R	: Direnç
$\alpha$	: Düzensizlik katsayısı
G	: Ortalama tane boyutu
G <sub>0</sub>	: İlk tane boyutu
t	: Süre
K <sub>0</sub>	: Eşitlik sabiti
Q	: Tane büyüme aktivasyon enerjisi
R	: Gaz sabiti
T	: Sinterleme sıcaklığı
J	: Akım yoğunluğu
E	: Elektrik alan
E <sub>b</sub>	: Kırılma elektrik alanı
V <sub>b</sub>	: Kırılma voltajı
BN	: Kompozisyon

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	ZnO ve ZnS'nin kristal yapısı.....	3
Şekil 2.2.	ZnO wurtzite ve kaya tuzu yapıları.....	4
Şekil 2.3.	ZnO'daki kusurların elektronik enerji seviyeleri.....	5
Şekil 3.1.	Değişik 'a' değerlerine sahip I-V eğrileri.....	9
Şekil 3.2.	ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı ve sinterleme sonucunda oluşan fazlar.....	10
Şekil 3.3.	Varistör üretimi akım şeması.....	12
Şekil 3.4.	ZnO Varistör oluşuncaya kadar üretim aşamalarına bağlı olarak elde edilen görüntüler.....	13
Şekil 3.5.	Sinterleme sırasında tanelerin birbirleri ile bağlanması ve gözenek miktarı ile gözeneklerin yapısında meydana gelen değişimler.....	15
Şekil 3.6.	Sıvı faz sinterlemesi.....	16
Şekil 3.7.	Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterilmesi.....	18
Şekil 3.8.	ZnO varistörün tane sınırlarının şematik yapısı.....	19
Şekil 3.9.	ZnO'ya yapılan ilavelerin I-V eğrisine etkileri.....	21
Şekil 3.10.	ZnO- Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> faz diyagramı.....	24
Şekil 3.11.	ZnO tane sınırlarında biriken bizmutun şematik görüntüsü.....	24
Şekil 3.12.	Farklı sinterleme sıcaklıklarında saf ZnO ve 98 ZnO-2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> örneklerinin yoğunluk değişimleri.....	25
Şekil 3.13.	ZnO-%1 mol V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sisteminin yoğunluğunun sinterleme süresine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi.....	26
Şekil 3.14.	1300°C'ta 5 saat sinterlenmiş numunelerde SiO <sub>2</sub> 'nin mikroyapıya etkisi (a) %1 SiO <sub>2</sub> (b) % 2 SiO <sub>2</sub> .....	28
Şekil 3.15.	1300°C'ta 5 saat sinterlenmiş numunelerde CuO'nun mikroyapıya etkisi (a) %1 CuO (b) %3 CuO (c) %4 CuO.....	29
Şekil 3.16.	1300°C'ta 5 saat sinterlenmiş numunelerde ZrO <sub>2</sub> 'nin mikroyapıya etkisi (a) %1 ZrO <sub>2</sub> (b) %4 ZrO <sub>2</sub> .....	30

Şekil 3.17.	ZnO varistörlerin tipik I-V karakteristikleri.....	32
Şekil 3.18.	Bir ZnO varistöründeki tipik bozulma davranışları.....	35
Şekil 3.19.	Koruma amacıyla kullanılan tipik bir varistör.....	36
Şekil 3.20.	Dağıtım uygulamalarında kullanılan aşırı voltaj düzenleyicinin tasarımı.....	38
Şekil 4.1.	Deneysel Çalışmanın Akış Diyagramı.....	39
Şekil 4.2.	Şekillendirme işleminin şematik olarak gösterilmesi.....	41
Şekil 5.1.	ZnO-ağ. % 4 NiO içeren kompozisyonun DTA eğrisi.....	48
Şekil 5.2.	ZnO-ağ. % 4 NiO içeren kompozisyonun TG eğrisi.....	49
Şekil 5.3.	ZnO – ağ.%1 NiO kompozisyonun 1000°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	51
Şekil 5.4.	ZnO – ağ.%2 NiO kompozisyonun 1000°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	52
Şekil 5.5.	ZnO – ağ.%3 NiO kompozisyonun 1000°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	53
Şekil 5.6.	ZnO – ağ.%4 NiO kompozisyonun 1000°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	54
Şekil 5.7.	ZnO – ağ.%1 NiO kompozisyonun 1300°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	55
Şekil 5.8.	ZnO – ağ.%2 NiO kompozisyonun 1300°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	56
Şekil 5.9.	ZnO – ağ.%3 NiO kompozisyonun 1300°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	57
Şekil 5.10.	ZnO – ağ.%4 NiO kompozisyonun 1300°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletin XRD analizi sonucu.....	58
Şekil 5.11.	ZnO- % NiO sinterlenmiş seramik sisteminin X-ray haritası (a) Ni (b) Zn (c) O .....	59
Şekil 5.12.	Farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlemiş ZnO-NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi.....	62
Şekil 5.13.	Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlemiş ZnO- NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi .....	62
Şekil 5.14.	Farklı sıcaklıklarda 3 saat sinterlemiş ZnO- NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi .....	63

Şekil 5.15.	Farklı sıcaklıklarda 5 saat sinterlemiş ZnO- NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi .....	63
Şekil 5.16.	1000°C'de farklı sürelerde sinterlemiş ZnO- NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi .....	64
Şekil 5.17.	1100°C'de farklı sürelerde sinterlemiş ZnO- NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi .....	64
Şekil 5.18.	1200°C'de farklı sürelerde sinterlemiş ZnO- NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi.....	65
Şekil 5.19.	1300°C'de farklı sürelerde sinterlemiş ZnO- NiO peletlerinin bulk yoğunluk-sinterleme sıcaklığı ilişkisi.....	65
Şekil 5.20.	1300°C'ta 1 saat sinterlenmiş peletlerin optik mikroyapıları (a) %1 NiO (b) %2 NiO (c) % 3 NiO (d) % 4 NiO .....	68
Şekil 5.21.	1300°C'ta 2 saat sinterlenmiş peletlerin optik mikroyapıları (a) %1 NiO (b) %2 NiO (c) % 3 NiO (d) % 4 NiO .....	70
Şekil 5.22.	1300°C'ta 3 saat sinterlenmiş peletlerin optik mikroyapıları (a) %1 NiO (b) %2 NiO (c) % 3 NiO (d) % 4 NiO .....	72
Şekil 5.23.	1300°C'ta 5 saat sinterlenmiş optik mikroyapısı (a) %1 NiO (b) %2 NiO (c) % 3 NiO (d) % 4 NiO .....	74
Şekil 5.24.	1000°C 2 saat sinterlenmiş numunelerde NiO'in mikroyapıya etkisi (a) %1 NiO (b) % 2 NiO (c) % 3 NiO (d) % 4NiO.....	77
Şekil 5.25.	1300°C 2 saat sinterlenmiş numunelerde NiO'in mikroyapıya etkisi (a) %1 NiO (b) % 2 NiO (c) % 3 NiO (d) % 4NiO.....	79
Şekil 5.26.	2 saat süreyle sinterlenen ZnO-ağ.%1 NiO katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi: (a) 1000°C (b) 1100°C (c)1200°C (d) 1300°C .....	81
Şekil 5.27.	2 saat süreyle sinterlenen ZnO-ağ.%4 NiO katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi: (a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C .....	83
Şekil 5.28.	1000°C'de sinterlenmiş ağ.%1 NiO katkılı numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi: (a) 2 saat sinterlenen numune (b) 5 saat sinterlenen numune.....	84
Şekil 5.29.	1300°C'de sinterlenmiş ağ.%1 NiO katkılı numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi:(a) 2 saat (b) 5 saat sinterlenen numune.	85

Şekil 5.30.	ZnO-%1 NiO sisteminin log G-log t ilişkisi.....	88
Şekil 5.31.	ZnO-%2 NiO sisteminin log G-log t ilişkisi.....	89
Şekil 5.32.	ZnO-%3 NiO sisteminin log G-log t ilişkisi.....	89
Şekil 5.33.	ZnO-%4 NiO sisteminin log G-log t ilişkisi.....	90
Şekil 5.34.	ZnO-%1 NiO sisteminin ilişkisi $\log (G^n/t)-10^4/T$ .....	92
Şekil 5.35.	ZnO-%2 NiO sisteminin ilişkisi $\log (G^n/t)-10^4/T$ .....	92
Şekil 5.36.	ZnO-%3 NiO sisteminin ilişkisi $\log (G^n/t)-10^4/T$ .....	93
Şekil 5.37.	ZnO-%4 NiO sisteminin ilişkisi $\log (G^n/t)-10^4/T$ .....	93

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	ZnO varistör üretiminin özeti.....	11
Tablo 3.2.	Tipik bir varistörün kompozisyonu.....	12
Tablo 3.3.	Seramik üretiminde kullanılan şekillendirme yöntemleri.....	13
Tablo 3.4.	ZnO varistöre ilave edilen oksitlerin görevleri.....	20
Tablo 4.1.	Çalışmada kullanılan kompozisyonlar.....	40
Tablo 5.1.	ZnO – ağ.%1 NiO kompozisyonun bulk yoğunluk sonuçları.....	60
Tablo 5.2.	ZnO – ağ.%2 NiO kompozisyonun bulk yoğunluk sonuçları.....	60
Tablo 5.3.	ZnO – ağ.%3 NiO kompozisyonun bulk yoğunluk sonuçları.....	61
Tablo 5.4.	ZnO – ağ.%4 NiO kompozisyonun bulk yoğunluk sonuçları.....	61
Tablo 5.5.	ZnO – ağ.%1 NiO sistemine ait tane boyut değerleri.....	86
Tablo 5.6.	ZnO – ağ.%2 NiO sistemine ait tane boyut değerleri.....	86
Tablo 5.7.	ZnO – ağ.%3 NiO sistemine ait tane boyut değerleri.....	87
Tablo 5.8.	ZnO – ağ.%4 NiO sistemine ait tane boyut değerleri.....	87

## ÖZET

Anahtar kelimeler :ZnO Varistörler, Mikroyapısal Özellikler, Tane Büyümesi

Bu çalışmada NiO'nun ZnO mikroyapısına olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bunun için başlangıç olarak ZnO içerisine %1 , %2 , %3 , %4 oranlarında Ni(OH<sub>2</sub>) ilave edilip yaş karıştırma yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan toz karışımı 110°C etüvde kurutulup, öğütüldükten sonra 1cm çapında numuneler preslenmiştir. Preslenen numuneler 1000°C, 1100°C, 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda, 1, 2, 3, 5 saat süre ile sinterlenmiştir. Elde edilen sinterlenmiş numunelere bazı karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.

Toz karışımlara sinterlenmeden önce XRD, TG ve DTA analizleri; sinterlenen numunelere ise XRD, taramalı elektron mikroskobu (SEM)-EDS analizleri yapılmıştır. Daha sonra numunelerin optik fotoğraflarından tane boyutları ölçülüp bulk yoğunlukları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Bu şekilde NiO'nun ZnO'in mikroyapısına etkileri değerlendirilmiştir.

# **THE EFFECT OF NiO ON THE MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF ZnO**

## **SUMMARY**

Keywords: ZnO varistors, Microstructural changes, Grain growth.

In this study, the investigations of the effect of doping NiO on the microstructure of ZnO is aimed.

For this aim, Ni(OH<sub>2</sub>) was initially added to ZnO with 1wt.%, 2wt.%, 3wt.%, 4 wt.% and these were mixed in wet condition. Then this powder mixture was dried in oven at 110°C and milled. After that these were pressed to compacts having 10 mm diameter and sintered at 1000°C, 1100°C, 1200°C and 1300°C during 1, 2, 3, 5 hours. Some characterization procedures were applied to sintered specimens.

XRD, TG and DTA analyses to the powder mixtures before sintering and also, the XRD, SEM-EDS analyses to the sintered samples were performed. Afterwards, the bulk concentrations and activation energies were calculated with the determination of the grain dimensions from the optical photographs of the samples.

By doing so, the effect of doping NiO on the microstructure of ZnO has been evaluated.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Elektronik devrelerde karşılaşılan aşırı voltaja karşı koruma sağlama amacı ile ZnO malzemelerinin varistör olarak kullanılması yönünde ilk çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. 1961 yılında ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramikleri üzerine Rusya'da başarılı sonuçlar alınmakla birlikte bu malzemeler endüstride kullanılacak boyutlara indirilememiştir. 1967 yılında Japonya'da ZnO seramikleri üzerine ilk projeler başlatılmış ve hızlı bir gelişimle bu malzemenin endüstride kullanılacak prototipi 1968 yılında üretilmiştir [1].

ZnO varistörler iyi ohmik olmayan özelliklerinden dolayı yaygın şekilde üretilmektedirler. Elektrik güç jeneratörlerinde voltaj dalgalanmalarına karşı koruyucu araç olarak kullanılmaktadırlar [2]. Aşırı voltajdan koruma için tasarlanan cihazlar düşük maliyet, yüksek güvenilirlik içeren devreler ve sistemler ile 120 V üzerindeki uygulamalar için kullanılırlar [3].

Varistörün elektriksel karakteristiklerinin iyileştirilmesi için ZnO çeşitli ilavelerin küçük miktarlarının etkileri ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. En yaygın kullanılan ilaveler; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve NiO'dur. Bu ilavelerin her birinin ZnO'nun lineer olmayan özelliklerinin artırılmasında farklı rolleri vardır. Varistörlerin elektriksel özellikleri mikroyapıları, kompozisyonları, ilavelerin dağılımları ve homojenlikleri ile belirlenir [4].

Tipik bir varistör kompozisyonu yaklaşık olarak %97 mol ZnO, %1 mol Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0,5 mol Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0,5 mol CoO, % 0,5 mol MnO ve % 0,5 mol Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olacak şeklindedir. . Bu tür bir varistörün üretimi standart seramik üretim metodlarıyla gerçekleştirilir. Bunun için seramik tozlar önce tartılır ve yaş öğütme yapıldıktan sonra kurutulan karışım şekillendirilir. Sinterleme işlemi 1000-1400 °C arasında yapılır. Elektrolama işlemi ise sıvı gümüş pasta ile veya plazma ile Al kaplanarak yapılır

[3].

ZnO varistör malzemelerinin öncelikli işlevi elektronik devrelerde oluşan aşırı voltaj geçişlerini engelleyerek voltajı sınırlamak ve devreyi hasardan korumaktır. Bunu ise sahip oldukları lineer olmayan akım voltaj özellikleri ile sağlamaktadırlar. Bu malzemeler çok geniş akım aralıklarında, alternatif ve doğru akım alanlarında kullanılabilirler. Bu seramiklerin en önemli özellikleri olan lineer olmayan akım-voltaj ilişkisi aşağıdaki gibi verilebilir:

$$I = (V/C)^\alpha \quad (1.1)$$

Burada,

V= uygulanan voltaj,

I= akım,

C= sabit,

$\alpha$ = düzensizlik katsayısı [5,6]

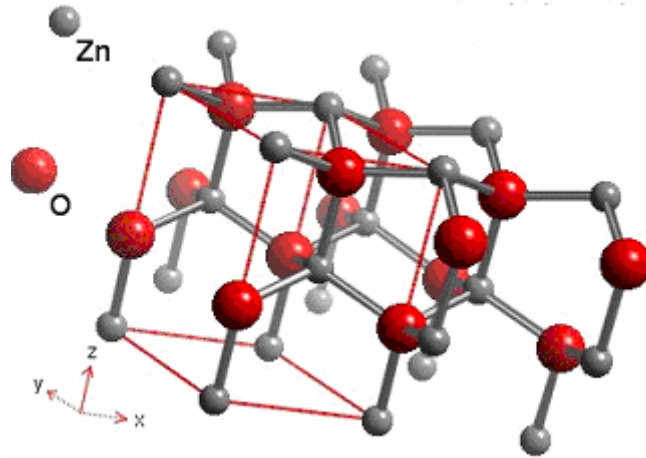
dır. Denklemdaki  $\alpha$  varistörlük özelliğini ifade eder ve bu katsayı arttıkça malzemenin varistörlük özelliği artmaktadır. Bu değer ticari varistörlerde yaklaşık 30'dur.

Bu çalışmada ZnO farklı oranlarda ilave edilen NiO'nun mikroyapısal özelliklere etkisi incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. ÇİNKO OKSİT

### 2.1. ZnO'in Kristal Yapısı

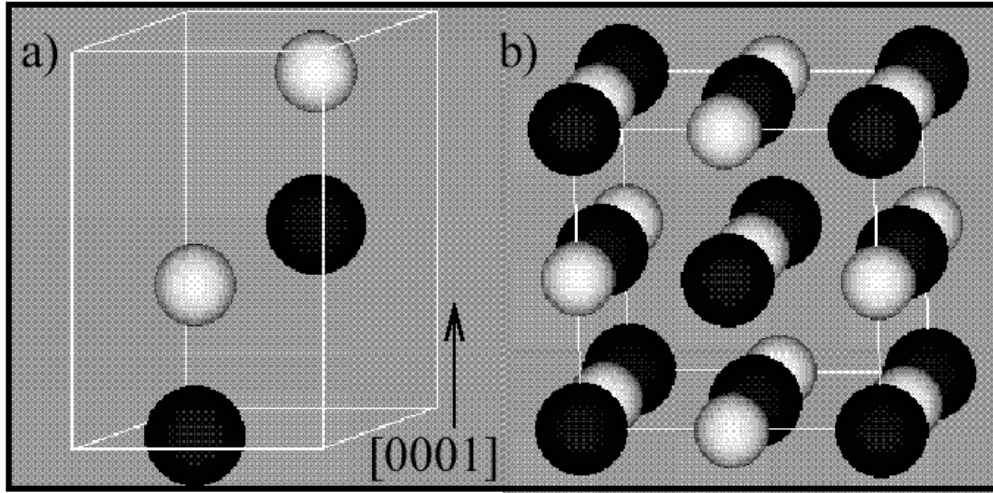
Çinko ile oksijenin birleşmesi ile oluşan yarı iletken özellikteki ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral görünüme sahiptir. (Şekil 2.1) Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik  $sp^3$  kovalent bağlarıdır. ZnO'nun kristal yapısı wurtzite, zinc-blende veya kaya tuzu fazlarında olabilir. Normal şartlar altında termodinamik olarak dayanıklı olan faz wurtzite fazıdır. Zinc blende faz kübik yapıların büyümesi ile dayanıklı hale gelir. Kaya tuzu fazı ise yüksek basınç altında gözlemlenebilmektedir[7].



Şekil.2.1.ZnO'nun Kristal Yapısı [7]

Latis sabitleri  $y = 3,250 \text{ \AA}$  ve  $z = 5,206 \text{ \AA}$ 'dır.  $z/y$  oranı 1,60'tır ve ideal olan 1,633'den çok az bir miktar küçüktür. Zn ve O arasındaki mesafe  $z$  yönüne paralel olarak  $1,992 \text{ \AA}$  ve diğer üç yönde  $1,973 \text{ \AA}$ 'dur. Özgül ağırlığı  $5,72 \text{ gr/cm}^3$ 'dür [8].

Şekil 2.2’de wurtzite ve kaya tuzu yapıları görülmektedir. [9]



Şekil 2.2 ‘ de ZnO ‘in Wurtzite ve Kaya Tuzu Yapıları

ZnO birim hücrelerinin a) Wurtzite görünüşü b) Kaya tuzu görünüşü . Zn atomları siyah, Oksijen atomları ise beyaz renkle gösterilmiştir [9].

ZnO yapısı oldukça açıktır, Oktahedrallerin tamamıyla tetrahedrallerin yarısı boştur. Bu nedenle ZnO latisinin içersine dışardan gelen ilaveler oldukça kolay yerleşirler. Bu açık yapı ayrıca hataların çeşidini ve difüzyon mekanizmasını etkiler. ZnO’nun tek kristali n-tipi iletkenlik gösterir [8]

## 2.2. ZnO’ nun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

### 2.2.1. Renk

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir. Ancak ısıtıldığında sarı rengini alır. ZnO, farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı başta olmak üzere farklı renkler de alabilir. Bu renk farklılıkları kristal yapıdaki % 0,02-0,03 oranındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır[10].

### 2.2.2. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı

ZnO ergime özelliğine sahip değildir ve bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak  $1975 \pm 25$  °C'dir. Kısmi buharlaşma ise  $1300^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde meydana gelir.  $1458^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde buhar basıncı artar ve  $1500^{\circ}\text{C}$ 'de buhar basıncı 12mmHg ve  $1700^{\circ}\text{C}$ 'de 760 mmHg'ya ulaşır[10].

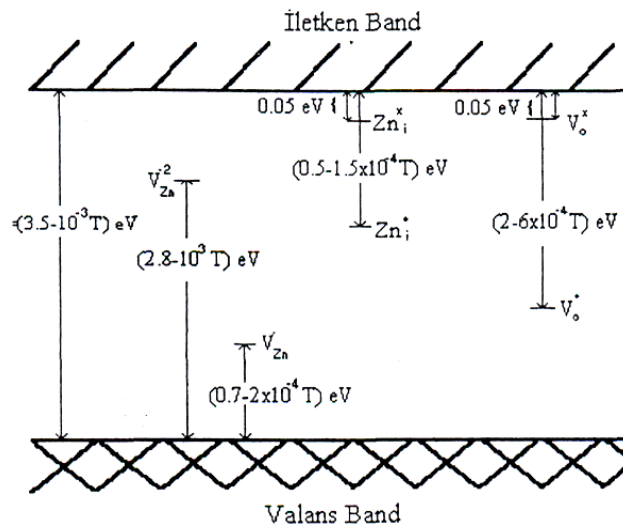
### 2.2.3. Eriyebilirlik

ZnO suda çözünme özelliğine sahip değildir, çözünürlüğü  $25^{\circ}\text{C}$ 'de 0,005gr/lt'dir. ZnO'nun sulu amonyaktaki çözünürlüğü ise daha fazladır (0,28 gr/lt). ZnO hem asit hem de baz içerisinde çözünür, yani amfoterdir [10].

### 2.2.4. Elektronik yapısı ve elektriksel iletkenlik

ZnO, n-tipi yarı iletkenlik özelliğine sahiptir, hareketli elektronlar elektrik iletimini ( $\text{Zn}_{(1+x)}\text{O}$ ) sağlarlar ve ZnO'nun elektrik iletimini  $\text{Li}_2\text{O}$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi bazı oksitlerin değişik miktarlarda ilavesiyle farklılık göstermektedir [11].

ZnO'nun elektronik yapısı, tamamen dolu bir 2p ( $\text{O}^{2-}$ ) bandı ve boş bir 4s bandı ( $\text{Zn}^{2-}$ ) içermektedir. Yasak bölgenin genişliği ise yaklaşık olarak 3.3 eV'tur [12].



Şekil 2.3. ZnO'daki kusurların elektronik enerji seviyeleri [10]

Şekil 2.3'te, yasak bölgenin genişliği ve ZnO'daki kusurların elektronik enerji seviyeleri şematik olarak gösterilmektedir. Kusurların yerleri sıcaklıkla bağlantılıdır. Şekil 2.3' de  $Zn_i$ , arayer çinkosunu,  $V_o$  ve  $V_{Zn}$  oksijen ve çinko boşluklarını göstermektedir.  $x$ , ise elektriksel nötrlüğü ifade etmektedir. ZnO'nun elektriksel iletim karakterizasyonunu iki yapısal kusurun kontrol ettiği açıktır. Bunlar oksijen boşlukları ve arayer çinkodur. Donor seviyelerinin iletken banda yaklaşabilmesi için, oda sıcaklığında aşağıdaki reaksiyonlara göre iyonizasyonun tam olarak oluşması gerekmektedir:



Ayrıca, aşağıdaki reaksiyonlara göre ikinci bir adımda iyonizasyon meydana gelmelidir:



Bununla birlikte, ZnO'teki kusurların üzerine yapılan araştırmaların pek çoğu, ana kusurun  $Zn_{(1+x)}O$  formülü ile gösterilen stokiometrik olmayan Zn fazlası sonucu oluşan arayer Zn olduğunu göstermektedir [10].

### 2.3. ZnO Toz Üretimi

İstenilen tane boyutu ve şekline sahip olan ZnO tozu, çinko oksit buharının yakıcılar içerisinde oksitlenmesiyle elde edilir. Sıcak gaz ve oksit partiküller soğutucudan geçirdikten sonra ZnO ayrılır. ZnO'in saflığı çinko buhar kaynağına bağlıdır. Yüksek saflıkta ZnO başlıca ilaç sanayinde ve foto iletkenlikte kullanılır. ZnO, Fransız yöntemi ve Amerikan yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde üretilmektedir. Yüksek saflıktaki ZnO, Fransız yöntemi ile üretilir. Bu yöntemde çinko buharı önceden saflaştırılmış çinko metalinden elde edilir [10].

### 2.3.1. Amerikan yöntemi

Lastik endüstrisi gibi beyazlığın ve saflığın önemli olmadığı alanlarda kullanılan ZnO tozları bu yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemde, ZnO direkt olarak mangan oksitli ve demir oksitli bir çinko oksit cevheri olan franklinitten üretilir. Bu cevher, kömür ile karıştırılır ve özel olarak tasarlanmış fırına şarj edilir. Karbon ve CO cevheri ZnO'yu Zn meteline indirger. İndirgenen Zn metali buharlaştırılır ve fırına hava verilerek tekrar ZnO'ya oksitlenir. Kaba taneler siklonda, ince taneler ise filtrelerde tutulurken, daha büyük taneler ise tekrar prosese döner. Fırında kalan atık ise, cevherden gelen Mn ve Fe içermekte olup bu atık zaman zaman Mn alaşımı yapımında kullanılmaktadır.

### 2.3.2. Fransız yöntemi

Bu süreç CO gazlı ve ısıtılmış bir retort içerisindeki buharlaştırılmış Zn'dan ibarettir. Daha sonra, yanmalı bir oda içerisinde önceden ısıtılmış hava akışı yardımıyla hem Zn buharı hemde CO oksitlenir. Redükleyici gaz (CO) Zn'nin buharlaşmasında yardımcı olur. Yanma sırasında Zn buharının ZnO'e dönüşümü ile CO<sub>2</sub> oluşur [10].

## BÖLÜM 3. ZnO VARİSTÖRLER

### 3.1. ZnO Varistör Nedir?

Varistörler çok bileşenli seramik cihazlar olup, yüksek gerilim hatlarında ve elektronik devrelerde ani voltaj yükselmelerine karşı, takılı bulunduğu cihazı koruma özelliğine sahip malzemelerdir. Bu amaçla devrelerde aşırı voltaj koruyucusu olarak kullanılırlar. Pratikte aşırı voltajdan korumak için tasarlanan cihazlar, düşük maliyet ve yüksek güvenilirliğe sahiptirler [10,14].

Çok kristalli ZnO seramiklerinin lineer olmayan davranışları ilk olarak 1960'larda Sovyetler Birliğinde keşfedildi. Daha sonra Matsuoka tarafından geliştirilen ZnO/Bi-sistemi ve üretim lisansı dünyanın birçok yerindeki üreticilere satıldı. Geliştirilmiş korumalı yeni bir tasarım olan dalga koruyucu bu yeni malzeme, önceden kullanılan fiziksel bir boşluk içeren SiC esaslı koruyucuyla karşılaştırıldı. 1977 de Kobayashi ve Sakshaug tarafından ilk boşluksuz tip ZnO dalga koruyucunun yapıldığı açıklandı. Bundan kısa bir süre sonra bu koruyucular Meidensha ve General Elektrik şirketleri tarafından ticari olarak üretildi. ZnO varistörlerin pazardaki payı, ana rakibi olan SiC malzemesine göre daha çok lineersizlik ve daha iyi enerji tutma kabiliyetinden dolayı hızla arttı [15].

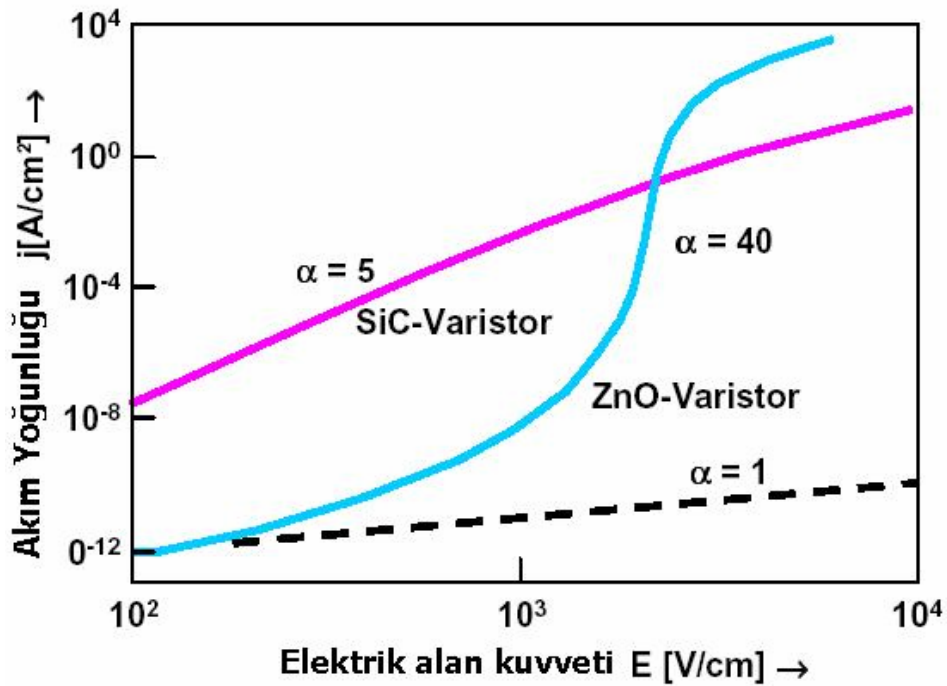
ZnO varistörler bu lineer olmayan I-V karakteristikleri ile zener diotlarına benzer cihazlardır. Fakat daha yüksek akım voltaj geçirim kabiliyetleri vardır [10]. Bir varistörün I-V karakteristiği aşağıdaki eşitliğe göre tanımlanır:

$$I = C.V^\alpha \quad \text{yada} \quad J=C.E^\alpha \quad (3.1)$$



Buradaki “ $\alpha$ ” değeri varistörün lineersizlik katsayısını ifade etmektedir. “V” gerilimi gösterir. “J” akım yoğunluğunu, “C” orantı sabitini, “E” ise uygulanan elektrik alanı gösterir.

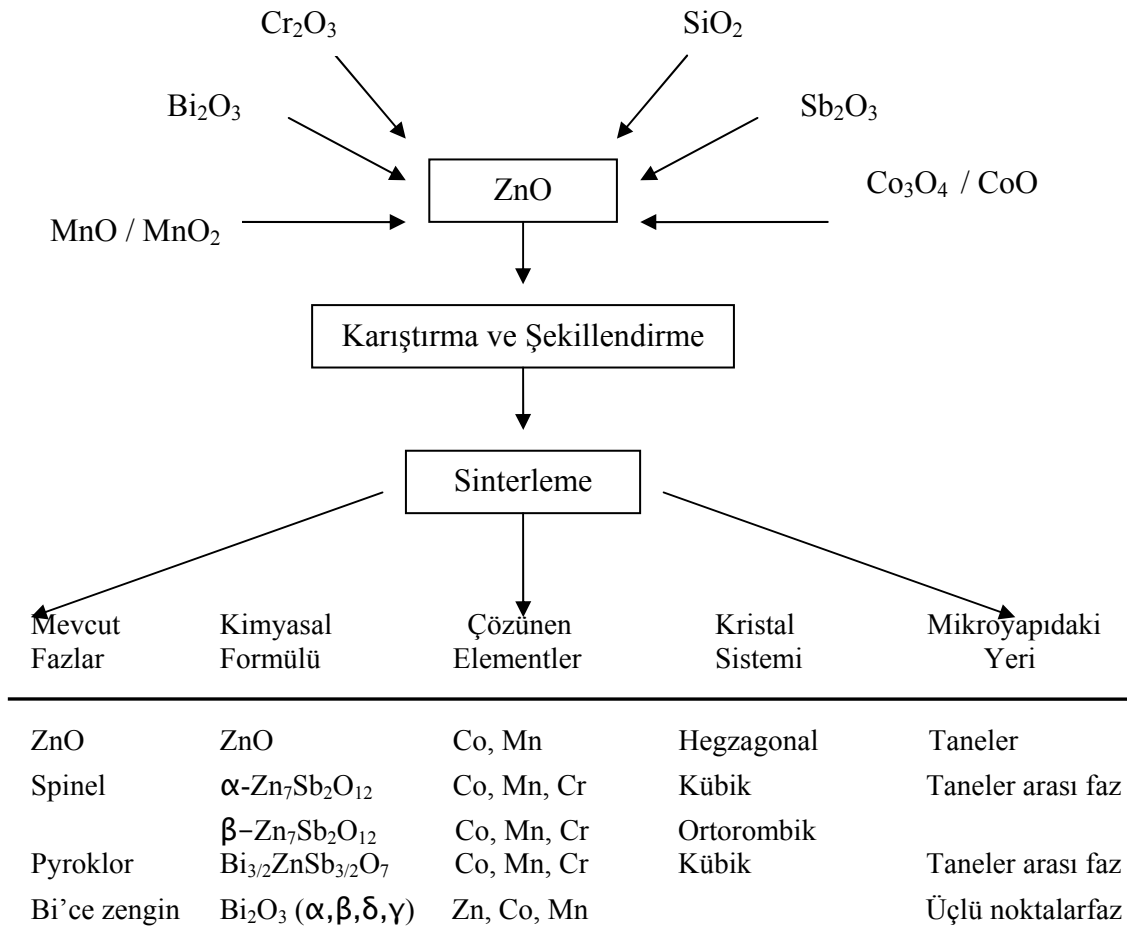
Düzensizlik katsayısı sabit bir değer değildir ve voltaja bağlı olarak değişmektedir. Düzensizlik katsayısı ne kadar yüksek ise malzeme o kadar iyi bir varistördür ve “ $\alpha$ ” değeri sonsuz ise malzeme ideal bir varistör olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu ZnO varistör sistemlerindeki “ $\alpha$ ” değeri 35-100 arasında değişmektedir. Bu lineersizlik aynı zamanda sıcaklık ve basınç gibi iki faktöre de bağımlıdır [10,15,16,17]. Şekil 3.1.’de varistörler için bazı I-V karakteristik eğrileri ve farklı “ $\alpha$ ” değerleri verilmiştir [11].



Şekil 3.1. Değişik “ $\alpha$ ” değerlerine sahip I-V eğrileri [10]

### 3.2. ZnO Varistörlerin Üretimi

ZnO varistörler genellikle geleneksel seramik üretim yöntemi olan metal oksit tozlarının karıştırılması ile üretilirler. ZnO ve diğer metal oksit ilaveler yaş olarak öğütülerek homojen olarak karışmaları sağlanır. Öğütme işleminden sonra karışım kurutulur ve granüle hale getirilir. Daha sonra karışım istenilen şekil verilmek üzere preslenmekte ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir [5]. Genellikle diske benzer şekilde preslenirler. Tipik sinterleme sıcaklığı 1000- 1400 °C arasında varistörün bileşimine göre değişmektedir. Sinterlenen malzemeler elektrolanmakta ve bu işlem için genellikle gümüş veya alüminyum kullanılmaktadır [18,19]. Şekil 3.2’de ZnO varistörlerin basitleştirilmiş akış diyagramı ve sinterleme sonucunda oluşan fazlar verilmektedir.



Şekil 3.2. ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı ve sinterleme sonucunda oluşan fazlar [20].

Çok bileşenli oksit seramiklerin lineer olmayan elektriksel özellikleri hem malzemenin mikroyapısına hem de ZnO'nun tane sınırlarında oluşan ürünlerin yapısına bağlıdır. Varistörlerin ana bileşeni ZnO'dur. Ancak varistör olarak kullanılabilmesi için ZnO'ya çok sayıda farklı metal oksit katkıların yapılması gerekmektedir. Her ilave kırılma voltajı, düzensizlik katsayısı gibi bir veya birkaç parametreyi etkilemektedir [20].Çeşitli kimyasal esaslı üretim yöntemleriyle ZnO esaslı varistör üretiminde daha homojen ve daha iyi mikroyapıya sahip üretim gerçekleştirilebilir.

Varistörlerin üretiminde kullanılan farklı teknikler ve malzemeye olan etkileri Tablo 3.1'de verilmiştir.

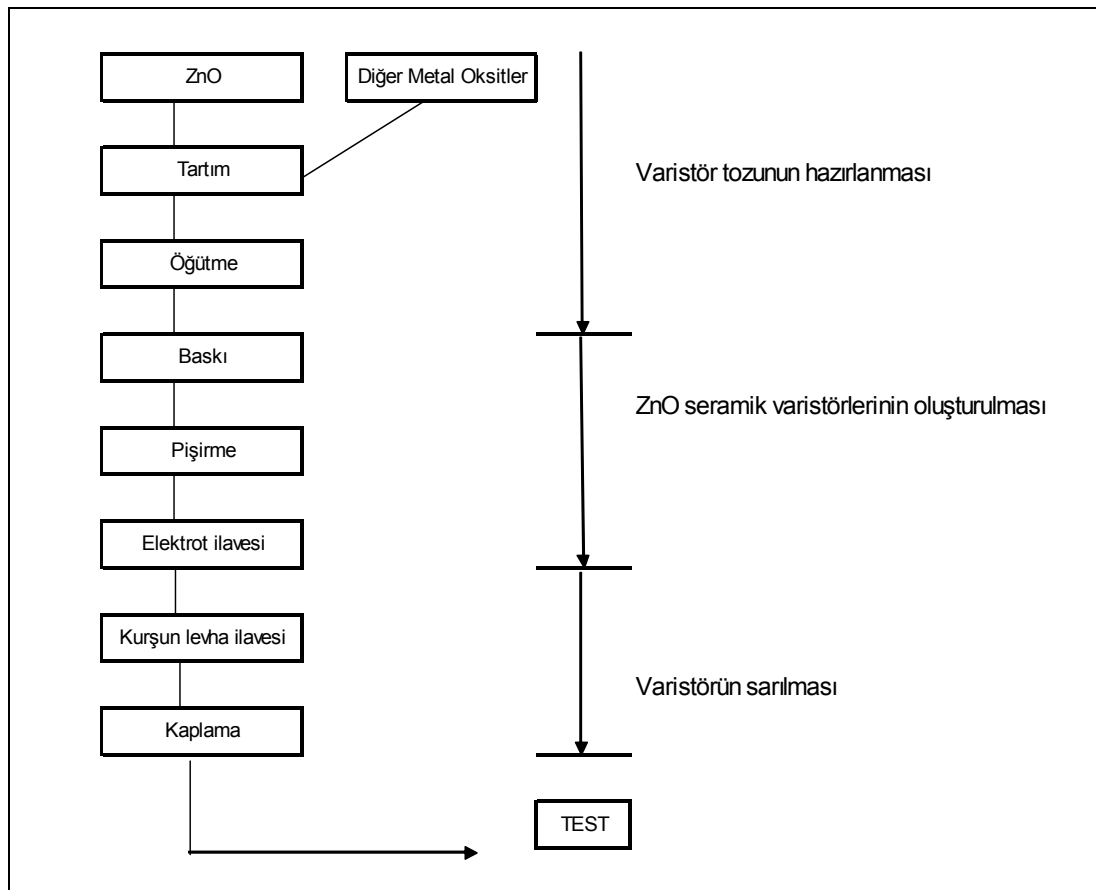
Tablo 3.1. ZnO varistör üretiminin özeti [10]

<i>Proses</i>	<i>Maddeler ve Süreç</i>	<i>Etki</i>
Hammaddeler (partikül boyu $\cong 1 \mu\text{m}$ )	İnce partiküller ( $<0,1 \mu\text{m}$ ) İri partiküller ( $> 50 \mu\text{m}$ )	Homojenlik Tane büyümesi
Karıştırma (bilyalı değirmen)	Sol-Jel Üre EDS Buhar fazında oksitlenmiş ZnO	Homojenlik Homojenlik Homojenlik Homojenlik
Presleme (kalıp)	Soğuk izostatik presleme (CIP) Şerit	Homojenlik Çok katmanlı
Sinterleme (havada)	Isıl işlem Sıcak presleme Mikro dalga Sıcak izostatik presleme (HIP)	Kararlılık Homojenlik Homojenlik Homojenlik

Tablo 3.2'de tipik bir varistörün bileşimi verilmektedir. Her ilave kırılma voltajı, düzensizlik katsayısı gibi bir veya birkaç parametreyi etkilemektedir [10].

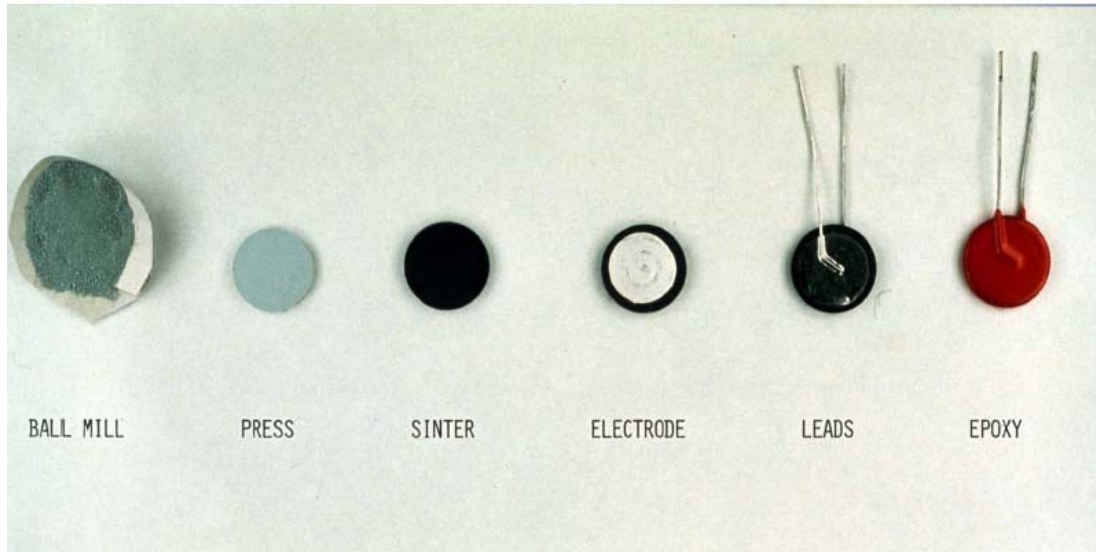
Tablo 3.2. Tipik bir varistörün kompozisyonu [8]

Bileşenler	% Mol
ZnO	98
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
CoO/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5
MnO/ MnO <sub>2</sub>	0,5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5



Şekil.3.3. Varistör üretimi akım şeması [10]

Şekil .3.4. 'te ZnO varistörlerin oluşuncaya kadar üretim aşamalarına bağlı olarak elde edilen görüntüler yer almaktadır.



Şekil .3.4. ZnO Varistör oluşuncaya kadar üretim aşamalarına bağlı olarak elde edilen görüntüler

### 3.2.1. Şekillendirme

Seramik üretiminde hazırlanan karışımın istenen biçimde şekillendirilmesi için uygulanan çeşitli yöntemler aşağıda verilmiştir [Tablo 3.3].

Tablo 3.3. Seramik üretiminde kullanılan şekillendirme yöntemleri [1]

<i>Şekillendirme Yöntemi</i>	<i>Verilen Şekil</i>
Kuru presleme	Küçük basit şekiller
İzostatik presleme	Kompleks ve büyük şekiller
Ekstrüzyon	Kesitli uzun parçalar
Enjeksiyon	Küçük ve kompleks şekiller
Slip döküm	Yuvarlak şekilli parçalar
Şerit döküm	İnce şerit biçiminde şekiller

### 3.2.2. Sinterleme

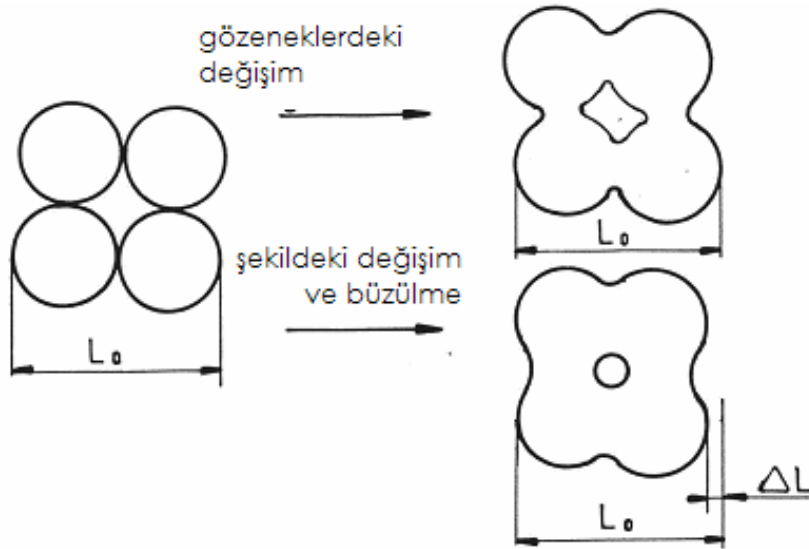
Sinterleme toz hammaddeden üretim süreci içinde yer alan kademelerden sonuç ürünün özelliklerine etkisi açısından en önemlisidir. Üretilecek malzemenin mekanik, elektrik, optik ve manyetik özellikleri sinterleme kademesinde yer alan sıcaklık, süre, ısıtma ve soğutma rejimi, sinterleme atmosferi gibi parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir [21].

Sinterleme en basit tanımıyla yüksek sıcaklıklara çıkılması ile toz partikülleri arasında bir bağın oluşması ve daha sonra da bu partiküllerin çeşitli difüzyon mekanizmalarıyla birbirleri ile kaynaşması prosesidir. Bu proseste 3 temel aşama gözlenir. Birinci aşama, partiküller arası temas ve bağ oluşumu aşamasıdır. Yoğunlaşma ilerledikçe yeni bağlar oluşur ve gözenek yapısının düzgünleşmesi ile ikinci aşama başlar. Bu aşamada porozite çapları küçülür ve yoğunlaşma artarken tane boyutlarında da büyüme görülür. Son aşama yoğunlaşmanın son bulunduğu aşamadır ve bu aşama ile tane içinde ve tane sınırlarında kapalı gözenekler oluşur [1].

Sinterleme sırasında bünyede oluşan değişimler aşağıda verilmiştir :

1. Bünye pekişir ve mukavemet artar
2. Büzülme meydana gelir (pişme küçülmesi)
3. Gözeneklerin şekli değişir
4. Ortalama tane boyutu büyür

Sinterleme sırasında tanelerin birbirlerine bağlanması ve gözenek miktarı ve gözeneklerin yapısında meydana gelen değişim şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.5. Sinterleme sırasında tanelerin birbirleri ile bağlanması ve gözenek miktarı ile gözeneklerin yapısında meydana gelen değişimler[22]

Sinterleme mekanizması tamamen malzemenin taşınımına dayanmakta ve atomların difüzyonu ile viskoz akışı kapsamaktadır. Sinterleşme sıcaklığı arttıkça malzemenin taşınımı (difüzyonu) artmakta ve yoğunlaşma sağlanmaktadır. Sinterlemeyi sağlayan itici güç serbest yüzey enerjisindeki azalmadır [22].

Sinterleme türleri:

a. Katı hal sinterlemesi:

Yayınma ile malzemenin taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tanenin yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji farkıdır.

b. Buhar fazı sinterlemesi:

Bu prosesi iten güç, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan iki tanenin birbirine temas ettiği boyun bölgesinde ise eğrilik çapı negatif olup buhar basıncı düşüktür[22].

c.Sıvı faz sinterlemesi:

Yüksek ve düşük ergime sıcaklıklarına sahip farklı tozların sinterlenmeleri sırasında oluşan sıvı faz sinterlenmesi düşük ergime sıcaklığına sahip toz partiküllerinin ergiyerek katı tanelerin etrafını sarması ve kaynaşmanın bu sıvı köprü yardımı ile sağlanması prensibine dayanır. Sıvı faz sinterlemesi üzerine gerçekleştirilen çok sayıdaki araştırmalar sonucu bu sürecin üç aşamadan oluştuğu kabul edilmiştir. Bu aşamalar sırasıyla:

1. Sıvı akışıyla yeniden düzenlenme aşaması
2. Çözünme, yeniden çökelme aşaması
3. Katı hal sinterlemesi aşamasıdır [1]

Sıvı faz sinterlemesinde kimyasal homojenleşme sıvı fazın varlığı nedeniyle hızlıdır. Çünkü katı taneler arasındaki sıvı faz hızlı yayınma yolları oluşturur. Tanelerin yeniden düzenlenmesi sıvı faz nedeniyle kolay ve hızlı olur. Oluşan sıvı faz taneler arasında oluşan boynulara ve gözeneklere kapiler kuvvetle çekilir, buna karşılık katı taneler yeniden düzenlenir ve böylece yoğunlaşma sağlanır [21].Şekil 3.6'te sıvı faz sinterlemesinin mikroyapısı verilmiştir.



Şekil 3.6. Sıvı faz sinterlemesi [3]



### 3.3. ZnO Varistörlerin Mikroyapısı

ZnO, piezoelektrik transdüserlerde, gaz sensörlerinde, saydam iletim filmlerinde, yüksek voltaj alanlarında koruyucu eleman olarak yaygın bir şekilde kullanılan yarıiletken bir malzemedir. Bu elektronik uygulamalarda kullanılabilmesi içersine ilave edilen katkılara bağlıdır. Tipik bir ZnO esaslı varistör çok karışık bir kimyasal sisteme sahip birçok katkı malzemesi içerirler, örneğin; Bi, Pr, Mn, Co, Cu, Sb, V, Cr, Al. ZnO'nun elektriksel özellikleri kompozisyonuna ve mikroyapısına bağlıdır. Bu yüzden ilavelerin her birinin etkilerinin bilinmesi gerekir. Lineer olmayan akım-voltaj karakteristikleri ilave edilen metal oksitlerin kompozisyonuna ve üretim sırasındaki sinterleme durumlarına bağlıdır [24-26].

ZnO varistörlerde başlıca dört ana faz vardır:

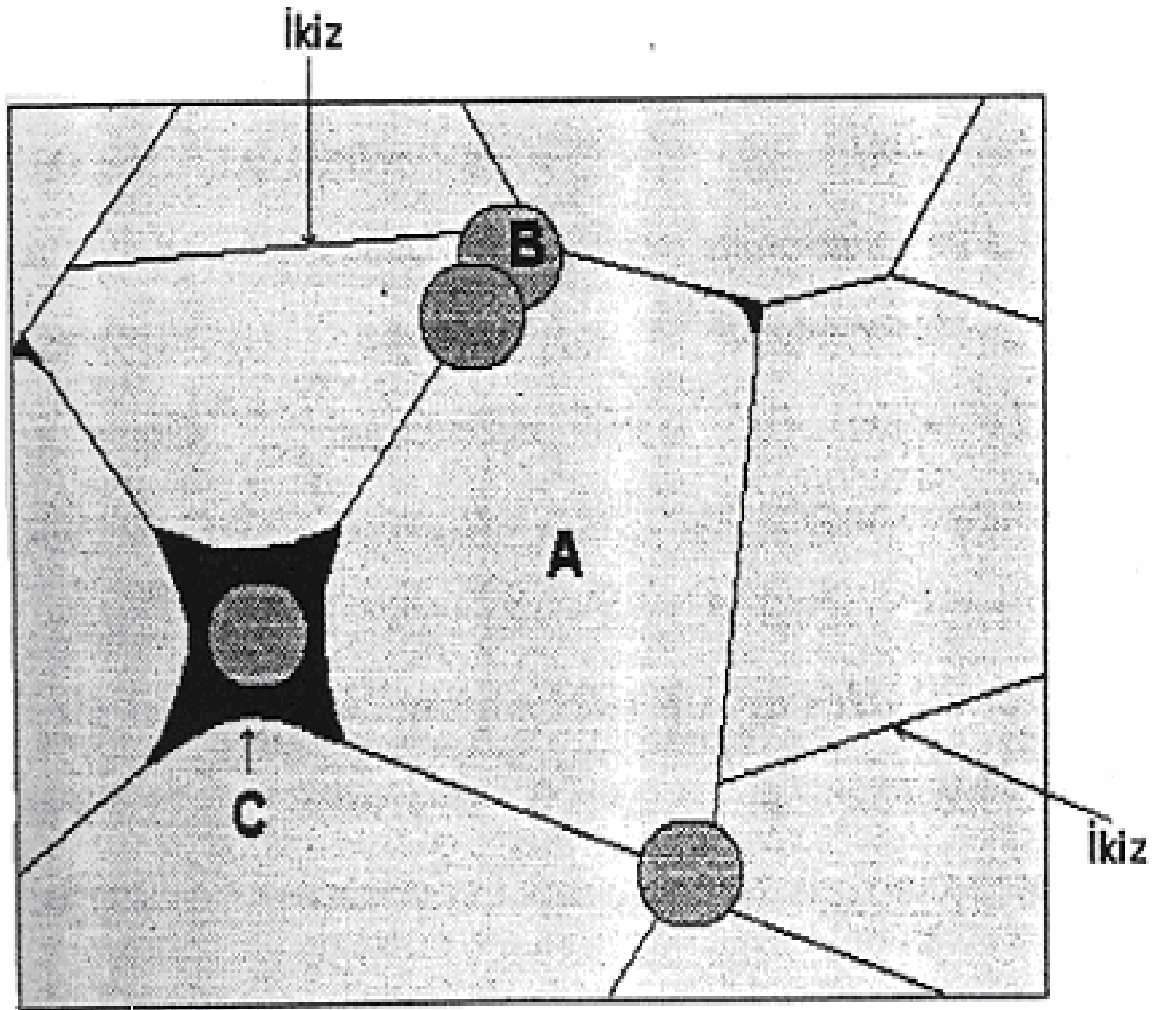
- ZnO fazı
- Spinel
- Bi'ce zengin fazlar
- Pyroklor fazı

Pyroklor fazı hariç diğer fazların hepsi Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Pyroklor fazı yüksek sıcaklıkta spinel ve  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazlarına dönüştüğü için görülemez [10,20].

Tane sınırlarındaki mikroyapı tamamen komplikedir. Bu yapılar 3'e ayrılabilir:

1. Tip 1, tane sınırlarında kalın bir  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ce zengin taneler arası faz (100-1000nm)
2. Tip 2, tane sınırlarında ince bir  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ce zengin taneler arası faz (1-100 nm)
3. Tip 3, tane sınırlarında taneler arası bir faz olmaksızın taneyle direkt bağlantılı bir şekilde karakterize edilir [9].

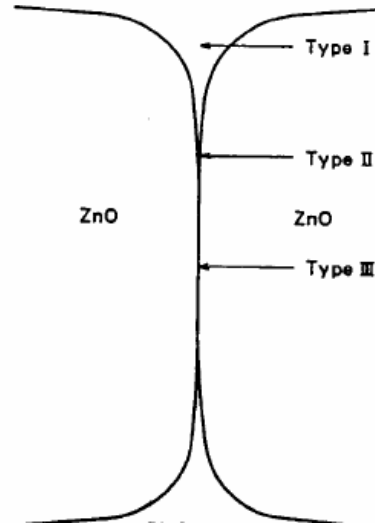
Bu yapılar Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterilmesi[10]

(A) ZnO fazı , (B)  $Zn_7Sb_2O_{12}$  , (C) Bi'ce zengin faz

Taneler, küçük iletken ZnO tanelerini içermektedir ve varistörün elektriksel özellikleri üzerine önemli etkileri vardır. Yapılan bazı çalışmalar, kobaltın ve manganezin ZnO taneler içinde çözüldüğünü göstermektedir.



Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' ce zengin taneler arası  
tabaka

Şekil 3.8. ZnO varistörün tane sınırlarının şematik yapısı [9]

Taneler arası bizmutça zengin fazlar, malzemenin mikroyapısına bakıldığında Bi'ca zengin fazlar görülmektedir.

Bunlar üç faz şeklinde bulunurlar:

- Amorf faz
- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve
- Pyroklor (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)

Hem  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de pyroklor fazlarının morfolojisi her iki fazın da sinterleme sonrası soğuma sırasında kristallendiğini göstermektedir. Ayrıca bu iki taneler arası kristal faz amorf tarafından birleştirilmektedir. ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz diyagramına göre çekirdeklenen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalleri  $\alpha$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\delta$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olmak üzere 3 poliformdan oluşmaktadır [1].

Yapılan çalışmalar ve X-Işını analizleri sonucunda spinel fazın yaklaşık olarak Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> formülüyle ifade edilebileceğini göstermektedir. Bu spinel partiküller yalıtıcıdır ve malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde ikincil bir rol oynamaktadır. Spinel faz ZnO taneler arasında bulunmaktadır ve daha küçük partiküller ise ZnO taneleri içinde yer almaktadır [3].

### 3.4. ZnO'e Yapılan İlaveler ve Etkileri

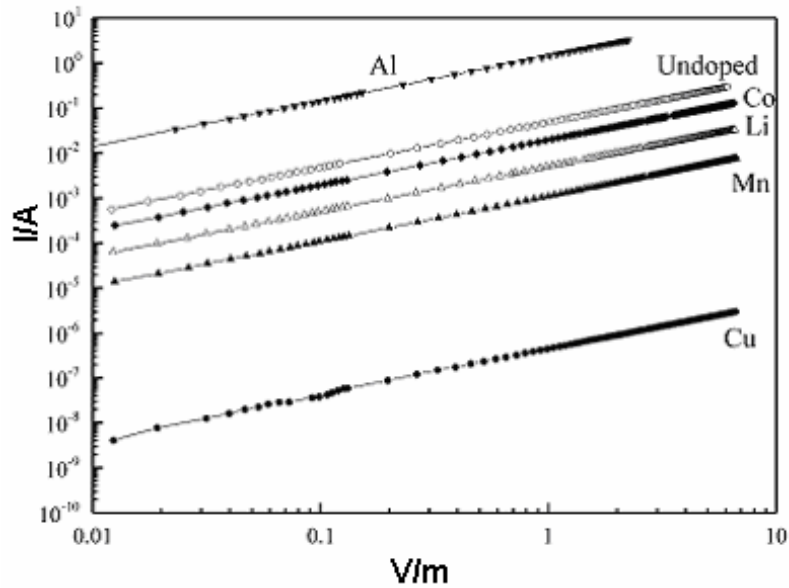
Ticari varistörler genellikle ZnO'nun değişik oksit tozlarla karıştırılmasıyla elde edilir. Örneğin; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi. Her oksidin özel bir fonksiyonu vardır. Çeşitli fazların oluşumunu sağlarlar, mikroyapıyı ve yoğunluğu değiştirirler. Bu oksitlerin çeşitleri ve miktarları, sinterleme davranışları uygulamalardaki çeşitliliği meydana getirir. Bu ilave oksitlerin genel etkileri Tablo 3.4'de verilmiştir [18].

Tablo 3.4. ZnO varistöre ilave edilen oksitlerin görevleri[18]

<i>Oksitler</i>	<i>Etkileri</i>	<i>Buldukları Bölge</i>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sıvı faz oluşturur, tane büyümesini kolaylaştırır	Pyroklor, Bi'ca zengin faz
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tane büyümesini zorlaştırır	spinel, pyroklor
CoO/ Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lineersizliği iyileştirir, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün buharlaşmasını geciktirir	bütün fazlarda çözünebilir
MnO/ MnO <sub>2</sub>	lineersizliği iyileştirir	bütün fazlarda çözünebilir
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-spinelini dengeler	spinel içersinde çözünebilir
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	yüksek akımlarda dönüş bölgesini iyileştirir	bütün fazlarda çözünebilir

ZnO'ya yapılan katkılardan Bi, Pr, Ba, Sr veya Ca gibi katkılara varistör oluşturucular denir. Diğer katkılar ise ohmik olmayan özellikleri iyileştirmek için ilave edilirler, örneğin; CoO ve MnO. Çünkü geçiş metal oksitlerinin ilavesi taneler arası fazların ve bariyerlerin oluşumunu içerirler ve bu sayede ohmik olmayan davranışlar artar [8]. Seramiklerin yoğunluğu ve onların güvenilirlikleri için  $Sb_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  ilave eldir. Bir çok çalışmada ZnO varistörlere yapılan ilavelerin elektriksel özelliklere ve mikroyapıya olan etkileri araştırılmıştır. Her bir ilave malzemenin katkısı çok bileşenli sistem içerisinde incelenmiştir. Mikroyapısı ve kompozisyonu çok kompleks olduğu için çok bileşenli sistem içerisinde her bir ilavenin etkisini ayrı ayrı araştırmak oldukça zordur [23].

Z.Zhou ve arkadaşları[24] ZnO'nun elektriksel iletkenliğine ilave katkıların etkilerini incelemişler ve yaptıkları çalışmanın sonucunda aşağıdaki şekil 3.9'de görülen Al, Co, Mn, Cu ve ilave yapılmayan ZnO'nun I-V eğrilerini elde etmişlerdir.



Şekil 3.9. ZnO'ye yapılan ilavelerin I-V eğrisine etkileri [18]

Al ilavesi ZnO'nun elektriksel iletkenliğini artırır, Li ise tanenin ve tane sınırının iletkenliğini azaltır. Co, Mn, ve Cu gibi geçiş metalleri tane sınırlarını daha dirençli hale getirir fakat taneye olan etkileri farklıdır. Co ilavesi tanedeki iletkenliğe etkisi önemli değildir, Mn ilavesi tanenin direncini çok az artırır, Cu ilavesi ise direnci çok daha fazla artırır [24].

### 3.4.1. Mangan ilavesinin etkileri

ZnO esaslı varistörlerin elektriksel özelliklerine Mn ilavesinin etkisi yaygın bir şekilde araştırılmıştır. Mn ilavesi ZnO varistörlerin akım-voltaj karakteristiğinin lineersizliğini iyileştirebilir. Bu nedenle ZnO varistörlerin üretiminde Mn ilavesi önemlidir. Mn ilavesiyle tane sınırları direnci artar, tanelerin direnci hemen hemen değişmez [23].

Mn ilavesi ile ilgili J. Han ve arkadaşları [23] yaptıkları bir çalışmada; % 1,2 Mn ilave edilmiş sistemin tane büyüme üssünü 2,4 olarak, ilave edilmemiş sistemin tane büyüme üssünü 3,4 olarak belirlemişlerdir. Aktivasyon enerjisininde 200 kJ /mol'den 100-150 kJ /mol'e azaldığı belirlemişlerdir.

J. Han ve arkadaşlarının [23] yaptıkları başka bir çalışmada, MnO ilavesi yapılmış (% 0,1-0,3-0,6 mol) ve ilave yapılmamış numuneler 3 farklı sıcaklıkta, 2 saat sinterlenmiş ve daha sonra oda sıcaklığında soğutulmuştur. Mn miktarı % 0,6'ya kadar oda sıcaklığında I-V eğrisinde hiçbir lineer olmayan davranış gözlemlenmemişlerdir. Bu nedenle Mn'nin ZnO'nun oda sıcaklığındaki iletkenliğinde doğrudan oynamadığı kanısına varmışlardır. Ortalama tane boyutu bütün örneklerde 5-10  $\mu\text{m}$ 'dir. Sinterlenmiş yoğunluklar %95-97 arasındadır. Mn ilavesinin artmasıyla ortalama tane boyutu artar, fakat yoğunlukta çok önemsiz bir değişim olur.

Başka bir çalışmada [25] ZnO'ya Mn ilavesinin elektriksel karakteristiğini incelemişlerdir. Bunun sonucunda da yüksek sıcaklıkta ZnO'nun iletkenliğini arttırdığını ve oda sıcaklığında Mn konsantrasyonuna bağlı olarak direnç gösterdiğini belirlemişlerdir.

Ö. Toplan, V. Günay ve O.T. Özkan [26,27] ağ.% 6  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  içeren ZnO varistöre MnO katkısını incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada MnO ilavesinin ZnO tane boyutunu arttırdığını görmüşlerdir. Bunu MnO artışıyla birlikte tane boyutunu sınırlayan spinel azalmasıyla açıklamışlardır. Yine aynı araştırmacılar yaptıkları çalışmada değişik oranlarda MnO ilavesinin yalıtkan olan spinel fazın azalmasıyla birlikte elektriksel iletkenliği arttırdığını tespit etmişlerdir.

### 3.4.2. Antimon ilavesinin etkileri

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub>'nin ZnO varistörlere ilave edilmesi dikkatli bir şekilde algılanmalıdır. Çünkü bu ilaveler mikroyapı gelişimini ve elektriksel davranışları güçlü bir şekilde etkiler. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün varlığı tane büyümesini engeller [5]. ZnO üzerine birinci etkisi tane büyümesini engellediği için kırılma voltajını artırır, kaçak akımı azaltır ve lineersizlik katsayısını artırır [28].

Ticari varistörlere Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genellikle kırılma voltajını arttırmak için ilave edilmektedir. Ayrıca Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO varistörlerin yoğunluğunu ve tane büyümesini sınırlamaktadır. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 700°C'de ZnO ile reaksiyona girerek ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> spinelini oluşturur ve yüksek sıcaklıkta ise yine bir spinel olan α-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>'e dönüşerek tane sınırlarında yerleşmektedir [3,29].



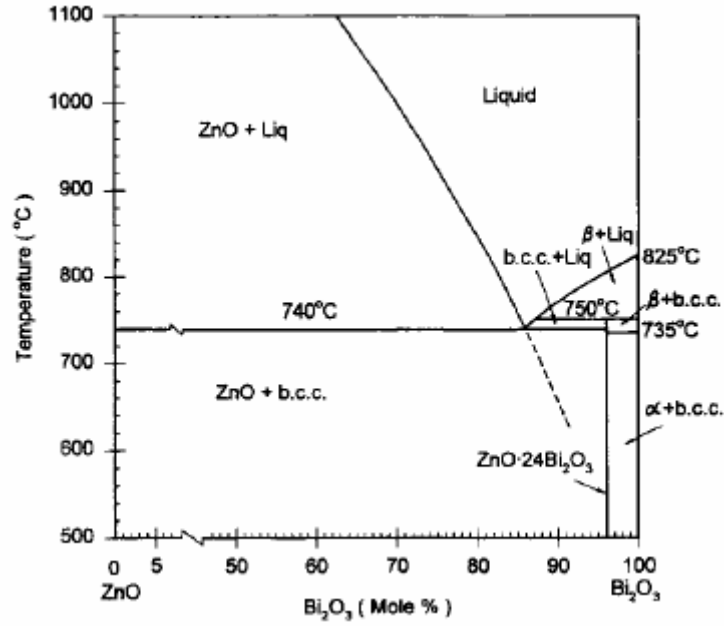
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO seramik varistörlere yaygın olarak ilave edilen düşük ergime sıcaklığına sahip bir oksittir. Brad ve Senda' nın yaptığı çalışmada[30] ZnO'ya Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ZnO tane büyümesini oldukça sınırlamıştır. Bu sınırlama Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarına bağlıdır ve oranı arttıkça ZnO tane boyutu da düşmektedir.

### 3.4.3. Bizmut ilavesinin etkileri

Bizmut ZnO taneleri arasında yalıtkan fazların oluşmasını ve tane sınırlarında gerekli elementlerin (O<sub>2</sub>, Co, Mn, Zn, vb) teminini sağlar. Saf ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemindeki pyroklor fazı 650°C'nin üzerinde oluşur ve 1280°C'de ergir [19]. ZnO ile pyroklor reaksiyona girer ve serbest sıvı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile β-spinelini oluşturur. Sıvı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β ve δ- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak kristallenir [10].

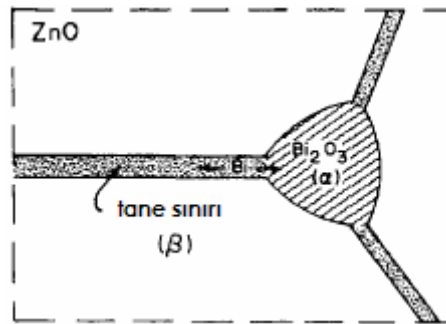
Sb/Bi molar konsantrasyon oranı 1'den az ise fazla sıvı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı pyroklor fazını oluşturur. Sıvı faz Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergidiği sıcaklık olan 740°C'de oluşur [19]. Şekil 3.10'da

görüldüğü gibi ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> denge diyagramında 740°C'de ötektik bir dönüşüm vardır [31].



Şekil 3.10. ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz diyagramı [31]

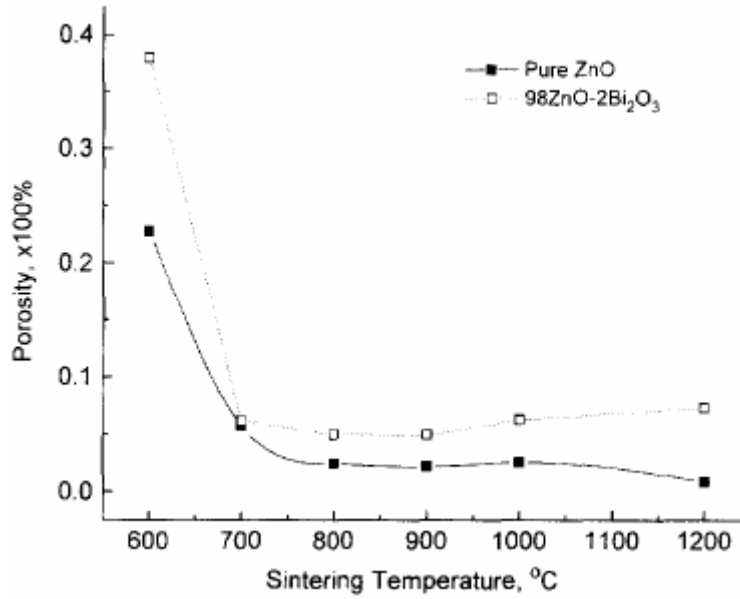
Tane sınırlarında çok miktarda Bi segregasyonu meydana gelir. Varistörlerin elektriksel özellikleri üzerine oluşan bu Bi birikiminin çok önemli bir etkisi vardır. Bu yapı Şekil 3.11'de verilmiştir. Varistörlerin üretimi oldukça zordur. Yukarıdaki denge diyagramında görülen ötektik sıcaklığın üzerinde bir sıcaklıkta sıvı faz sinterlemesi gereklidir; bunu takiben yavaş soğuma yapılır ki, bu sırada çeşitli mikroyapısal değişiklikler meydana gelir [31].



Şekil 3.11. ZnO tane sınırlarında biriken bizmutun şematik görüntüsü[31]



J. H. Han ve arkadaşları [32] yaptıkları bir çalışmada  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'le sıvı faz sinterlemesi yapılan numunelerle atmosfer şartlarında sinterleme yapılan saf ZnO numunelerini incelemiştir. Şekil 3.12'de sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak örneklerin porozitelerindeki değişiklik gösterilmektedir.



Şekil 3.12. Farklı sinterleme sıcaklıklarında saf ZnO ve 98 ZnO-2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örneklerinin yoğunluk değişimleri [32]

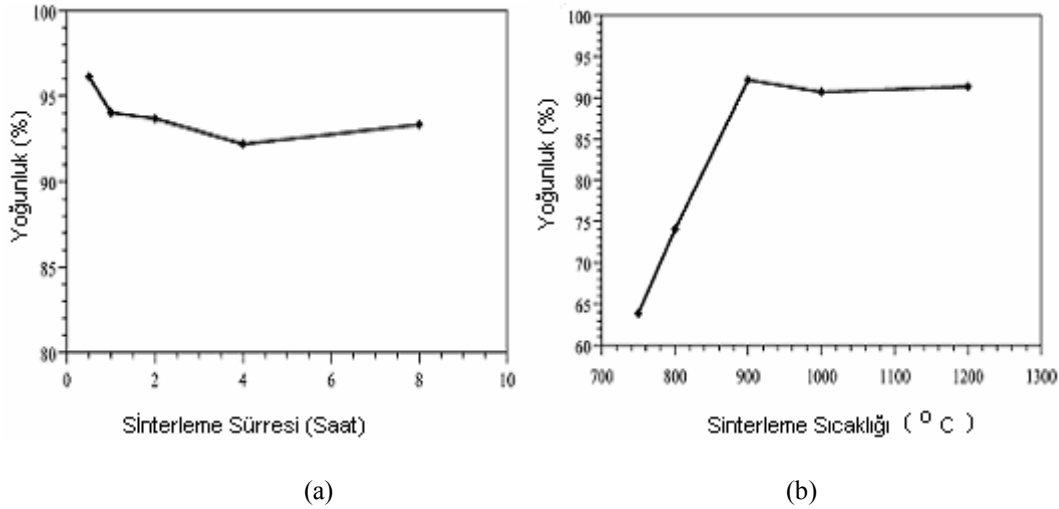
Burada, 600°C'de 1 saat sinterlemeden sonra % 98 ZnO- % 2 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunesinin porozitesi % 38'dir, atmosferde sinterlenen saf ZnO'in ise % 23'tür. 700°C' de % 98 ZnO-% 2 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunesinde hızlı bir yoğunlaşma gözlemlenmiştir, porozite %6'ya azalmıştır. 1200°C'ye kadar artan sinterleme sıcaklıklarında saf ZnO' in porozitesi % 0,5'e azalır. Diğer taraftan, 900°C'deki sinterleme sıcaklığından sonra sıvı faz sinterlemesi yapılan %mol 98 ZnO-%mol 2 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunesinin porozitesi %5'e azalır, fakat tekrar sinterleme sıcaklığının 1200°C'ye çıkarılmasıyla %8'e artar [32].

Bazı araştırmacılar, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ce zengin sıvı fazın yoğunluğu arttırdığını ve ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik sisteminin tane boyutunun arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca tane büyüme prosesini, sinterleme sırasında sıvı faz içerisinde ZnO'nun difüzyonundan ziyade tane sınırlarında ZnO'nun Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ce zengin sıvı faz ile reaksiyonu tarafından kontrol edildiğini belirtmişlerdir [33].

### 3.4.4. Vanadyum ilavesinin etkileri

Vanadyum ilavesi yapılmış ZnO varistörün avantajlarından biri , yaklaşık 900°C gibi düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesidir. Bu özellik çok katmanlı chip yapımında önemlidir, çünkü pahalı palladyum veya platin metalleri kullanılmadan gümüş bir elektrotla pişirilebilir (961°C). Ayrıca V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ZnO esaslı varistörün tane büyüme kinetiğini etkiler. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilavesi yoğunluğu ve tane büyüme davranışını arttırabilir. Yapıda Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oluşması yüksek sıcaklıkta sıvı faz sinterlemesine yardımcı olur [34-36].

H.H.Hng ve arkadaşlarının[34] yaptıkları bir çalışmada, 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve uzun sinterleme sürelerinde daha düzgün tane büyümesi görmüşlerdir. Bu çalışmada, %1 mol V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren ZnO varistör sisteminin 900°C'de ve 4 saat süreyle farklı sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen grafikler Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13. ZnO-%1 mol V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisteminin yoğunluğunun

(a) sinterleme süresine (4 saat) (b) sinterleme sıcaklığına (900°C) bağlı olarak değişimi [34]

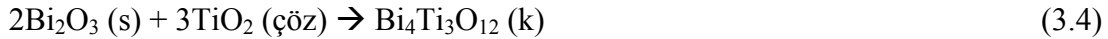
Varistörlerin sinterleme sürelerine göre yoğunlukları karşılaştırıldığında, yoğunlukta 2 ve 4 saatlerde azalma, 6 ve 8 saatlerde artma görülmüştür. Sinterleme sıcaklığına göre ise; 900°C'de varistörün yoğunluğu artmıştır. Bu sıcaklıktan sonra önemli bir artış olmamıştır. Bu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in değişkenliği ile ilgili olabilir [34].

Ayrıca  $V_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$  ile karşılaştırıldığında sinterlemeye daha iyi bir yardımcıdır. Yapılan çalışmalardan sonra %0,5 mol  $V_2O_5$  içeren sistem optimum elektriksel özellikleri verdiği belirlenmiştir [35]. H. Pfeiffer ve K. M. Knowles'da [37] yaptıkları bir çalışmada aynı sonuca varmışlardır.

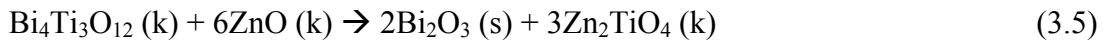
### 3.4.5. Titanyum ilavesinin etkileri

Düşük voltaj varistörleri yapmak için 2 ana yaklaşım vardır. Birinci yaklaşım ilavelerin seçiminde klasik yaklaşımdır, ki bu tane büyümesini teşvik edicidir. Yani düşük voltaj ZnO varistörlerin mikroyapısı düşük kırılma voltajı sağlamak için oldukça kaba taneli olmalıdır.  $TiO_2$  yaygın olarak tane büyümesini artırıcı bir ilave olarak kullanılır. ZnO,  $TiO_2$ 'nin küçük miktarlarda ilavesi ile sinterlendiği zaman tane boyutunda büyük bir yayınma gözlenir [18].

1030°C'nin altında  $TiO_2$  hızlı bir şekilde  $Bi_2O_3$ 'ce zengin sıvı faz içerisinde çözünür, sıvı  $Bi_2O_3$ 'le reaksiyona girer:



Katı  $Bi_4Ti_3O_{12}$  daha sonra dekompoze olur ve 1050°C'de katı ZnO taneleriyle reaksiyona girer:

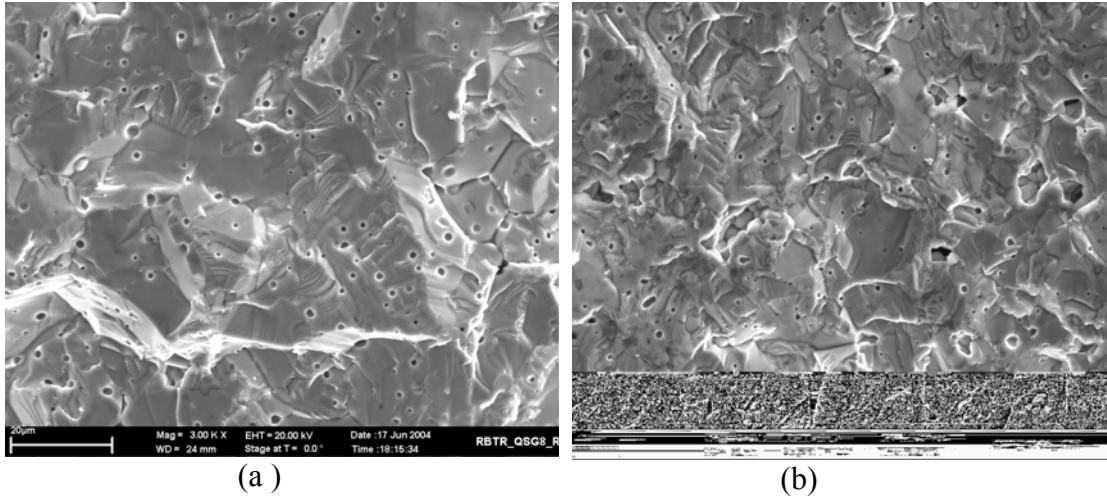


Bu sayede  $Zn_2TiO_4$  spineli oluşur [38].

Toplan ve Karakaş [38] yaptıkları çalışmada  $TiO_2$  içeriğinin ZnO varistöre etkilerini incelemişlerdir ve sonuç olarak  $TiO_2$  içeriğindeki artışın tane boyutunu arttırdığını görmüşlerdir. % 0,25 mol  $TiO_2$  içeren sistemin aktivasyon enerjisini 226,46 kJ / mol, % 0,5 mol içeren sisteminkini 213,44 kJ / mol, % 1mol içeren sistemin aktivasyon enerjisini ise 197,1 kJ / mol olarak bulmuşlardır.

### 3.4.6. Silisyum ilavesinin etkileri

Canikoğlu, N., ve arkadaşlarının[39-43] yaptığı çalışmalarda  $\text{SiO}_2$  ilavesiyle Şekil 3.14(a,b)'de farklı numunelerden alınan SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi  $\text{SiO}_2$  ilavesi ile birlikte tane büyümesi  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  fazına bağlı olarak ZnO tane büyümesi zorlaşmaktadır. ZnO ilave edilen bazı metal oksitle ZnO ile reaksiyona girerek spinel formdaki ikincil partikülleri oluştururlar. Bunların içerisinde en iyi bilinen  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 'tür.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ZnO ile reaksiyona girerek  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  spinel fazını oluştururlar. Oluşan spinel form tane sınırlarında çökerek ZnO tane büyümesini zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada da benzer bir durum söz konusudur.

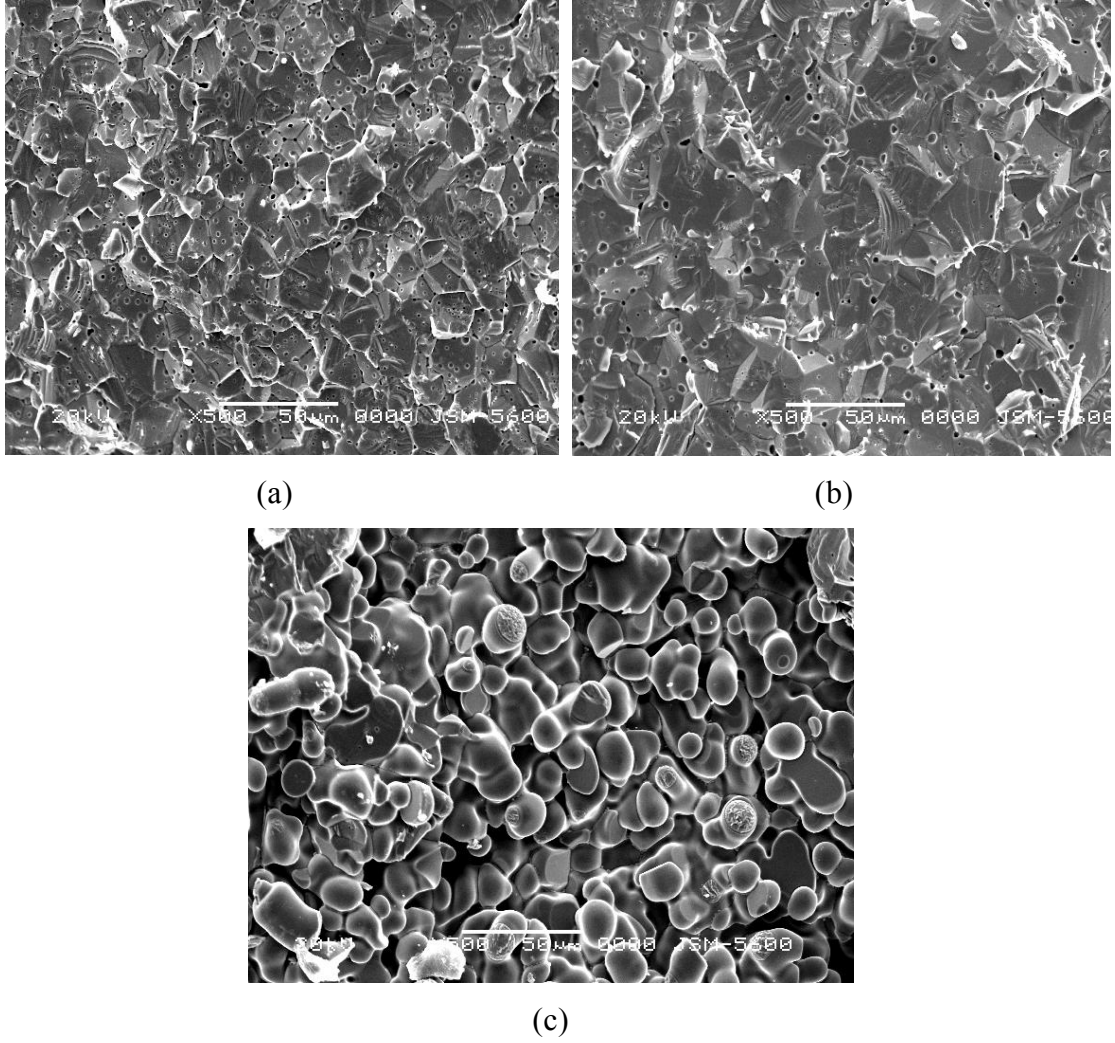


Şekil 3.14. 1300°C'ta 5 saat sinterlenmiş numunelerde  $\text{SiO}_2$ 'in mikroyapıya etkisi

(a) %1  $\text{SiO}_2$  (b) %5  $\text{SiO}_2$  [39-43]

### 3.4.7. Bakır ilavesinin etkileri

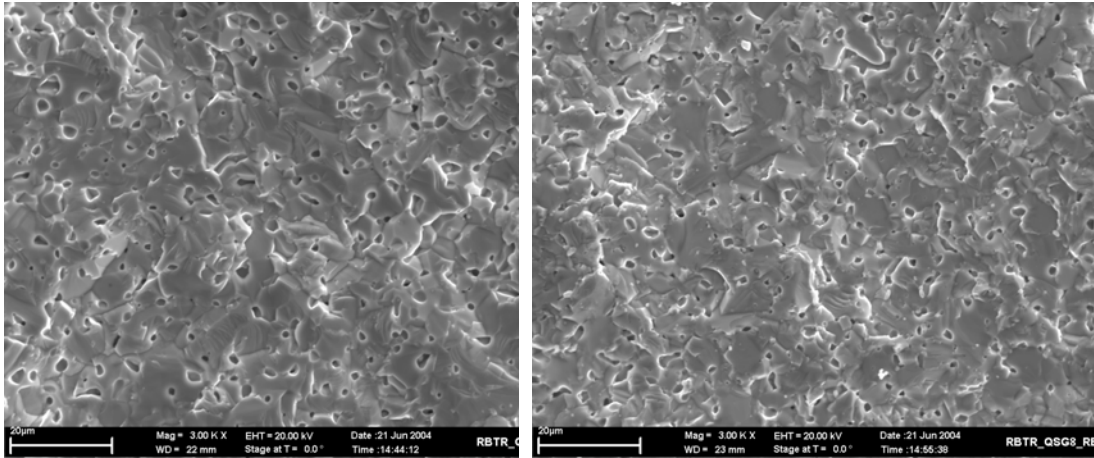
Apaydın,, F., ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaların bir diğerinde CuO ilavesiyle Şekil 3.15(a,b,c)'de farklı numunelerden alınan SEM fotoğrafları görülmektedir. Başlangıçta CuO ilavesi (% 4 CuO 'e kadar) tane boyutunu arttırırken, fazla miktarda CuO'in tane sınırında çökmesiyle birlikte tane büyümesi zorlaşmaktadır.



Şekil 3.15. 1300°C'ta 5 saat sinterlenmiş numunelerde CuO'in mikroyapıya etkisi  
(a) %1 CuO (b) %3 CuO (c) %4 CuO [39-43]

### 3.4.8. Zirkonyum ilavesinin etkileri

Canikoğlu,, N., ve arkadaşlarının[39-43] yaptığı çalışmaların bir diğesinde ZrO<sub>2</sub> ilavesiyle Şekil 3.16(a,b)'de farklı numunelerden alınan SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi ZrO<sub>2</sub> ilavesi ile birlikte ZnO tane büyümesi zorlaşmaktadır İnce ZrO<sub>2</sub> partikülleri ikincil fazlar olarak tane sınırlarına yerleşerek tane sınır hareketlerine engel olduğu için ZnO tane büyümesini zorlaştırmaktadırlar.



(a)

(b)

Şekil 3.16. 1300°C'ta 5 saat sinterlenmiş numunelerde  $ZrO_2$ 'in mikroyapıya etkisi  
(a) %1  $ZrO_2$  (b) %4  $ZrO_2$ [39-43]

### 3.5. ZnO - $Bi_2O_3$ – $Sb_2O_3$ Sisteminin Tane Büyümesi

ZnO seramikler lineer olmayan I-V karakteristiklerine sahip malzemelerdir. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri, mikroyapı ve özellikle ZnO tane boyutuyla ilgilidir [4]. Örneğin, farklı ticari kompozisyon ve üretim teknikleri için, her taneler arası bariyerin kırılma voltajı için yaklaşık olarak 2-4 Volt verilmektedir [44]. Böylece tane boyutunun kontrol edilmesiyle varistörün kırılma voltajı kontrol edilebilir.

Pek çok araştırmacı ZnO varistörlerin sinterlenmesi ve tane büyümesi üzerine çalışmalar yapmıştır.

Tüm ZnO varistörlerde bulunan ve varistör özelliklerini önemli ölçüde etkileyen iki önemli metal oksit vardır. Bunlar;  $Bi_2O_3$  ve  $Sb_2O_3$ 'tür. Saf ZnO'nin sinterlenmesinde ve ZnO'ye sistematik olarak  $Bi_2O_3$  ilave edildiğinde ZnO'nin tane büyümesi, tane büyüme kinetiği olarak bilinen (3.6) nolu eşitliği kullanılarak bulunabilir:

$$G^n - G_0^n = K_0.t.\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.6)$$

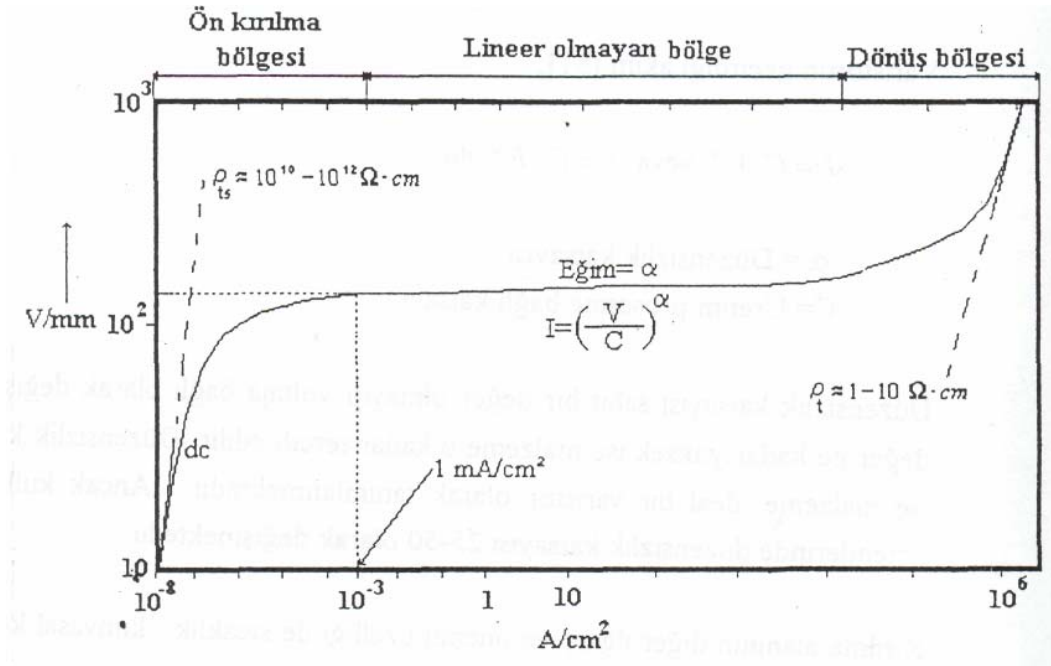
Eşitlikteki, “G” ortalama tane boyutunu, “G<sub>0</sub>” başlangıç tane boyutunu, “n” tane büyümesi kinetik üssünü, “K” sabiti, “R” gaz sabitini, “t” sinterleme süresini ve “T” sinterleme sıcaklığını ifade etmektedir [45].

İlk kez ZnO'nun tane büyümesini inceleyen Nicholson 'dır ve tane büyümesi kinetik üssünü (n) 3 olarak hesaplamıştır. Bu değerler, Senda ve Bradt'ın buldukları sonuçlar ile aynıdır. ZnO'in tane büyümesi aktivasyon enerjisi 213-409 kJ/mol arasında değişmektedir. Araştırmacılar, tane büyümesinin ZnO latisindeki Zn iyonlarının difüzyonu tarafından kontrol edildiğini belirtmişlerdir [10].

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO seramik varistörlere yaygın olarak ilave edilen düşük ergime sıcaklığına sahip bir oksittir. ZnO'te Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ZnO tane büyümesini oldukça sınırlamıştır. Bu sınırlama Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarına bağlıdır ve Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı arttıkça ZnO tane boyutu da düşmektedir. Tane büyümesi tane sınırlarında oluşan spinel faz ve ikizlenmeler tarafından sınırlanmaktadır[45]

### 3.6.ZnO Varistörlerin Elektriksel Karakteristikleri

Varistör -belirli bir voltaj'a kadar yalıtkan olup kırılma voltajında iletken hale geçmektedir. Bu konumdan sonra tatbik edilen çok küçük voltaj artışına karşılık malzemeden yüksek akım geçmeye başlamakta ve eğri bir plato göstermektedir. Eğrinin bu konumdaki eğimi malzemenin özelliği hakkında bilgi vermektedir. Bu eğim "1/α" olarak ifade edilmektedir ve burada, α malzemenin düzensizlik katsayısıdır. Düzensizlik katsayısı 1 olduğunda malzeme için ohm kanunu geçerlidir. ZnO varistörlerin, lineer olmayan I-V karakteristikleri Şekil 3.17'de verilmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi eğride üç önemli bölge vardır [10,16,46].



Şekil 3.17. ZnO varistörlerin tipik I-V karakteristikleri [10,16,46]

### 3.6.1. Düşük akımlı lineer bölge (ön kırılma bölgesi)

Bu bölge alçak akım alanı olarak da bilinmektedir ve uygulamalar için oldukça önemlidir. Bu bölge, aşırı voltajın olmadığı varistör uygulamaları için önemlidir. Bu alanda çok az da olsa bir lineersizlik söz konusudur. Sıcaklık artışı ile birlikte kaçak akım da artmaktadır. Örneğin oda sıcaklığından 125°C'ye çıkıldığında kaçak akım 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  den 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye artmaktadır. Diğer bir deyişle kaçak akımlar ısıl olarak artmakta ve ZnO varistörün elektriksel performansını sınırlamaktadır [10].

### 3.6.2. Lineer olmayan bölge

Kırılma voltajı varistör hareketinin esasını teşkil etmektedir. Akım, uygulanan voltajın yüksek lineersizlik gösteren bir fonksiyonudur ve aşağıdaki şekilde formülize edilebilir:

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \text{ veya } \alpha = \frac{d(\log J)}{d(\log E)} \quad (3.7)$$



Varistörün geçirdiği akım [13,44];

$$J = C.V^\alpha \text{ veya } J = C.E^\alpha \text{ dir.} \quad (3.8)$$

$\alpha$ = Düzensizlik katsayısı

C= Üretim prosesine bağlı katsayı

Düzensizlik katsayısı sabit bir değer olmayıp voltaja bağlı olarak değişmektedir. Bu değer ne kadar yüksek ise malzeme o kadar tercih edilir. Düzensizlik katsayısı sonsuz ise malzeme ideal bir varistör olarak tanımlanmaktadır. Ancak kullanılan varistör sistemlerinde düzensizlik katsayısı 25-50 olarak değişmektedir [16,46].

Kırılma alanının diğer ilginç ve önemli özelliği de sıcaklık , kimyasal kompozisyon ve üretim yöntemlerinden etkilenmemesidir [1].

### 3.6.3.Yüksek akımda dönüş noktası (upturn)

Akım, lineer olmayan bölgenin limitlerinden daha yüksek ise (bu limit varistörün tipine bağlıdır) I-V karakteristiği düşük akım bölgesindeki gibi tekrar lineer hale gelir ve voltaj ile birlikte akım hızla artmaya başlar. Böylece bu nokta dönüş noktası olarak adlandırılır. Bu bölge ZnO tanelerin öz direnci ile kontrol edilir ve I-V karakteristiği aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$V = r_t \cdot I \quad (3.9)$$

Burada, “ $r_t$ ” ZnO tane öz direncidir [10,46].

### 3.7. ZnO Varistörlerin Bozulması

Bozulmanın yapısı üzerine DC (doğru akım), AC (alternatif akım) ve artı elektrik alanı altında pek çok çalışmalar yapılmıştır [46]. Çalışmalar, bozulma mekanizmasının elektron tuzakları, çift kutup yönlendirmeleri, iyon göçleri ve oksijen

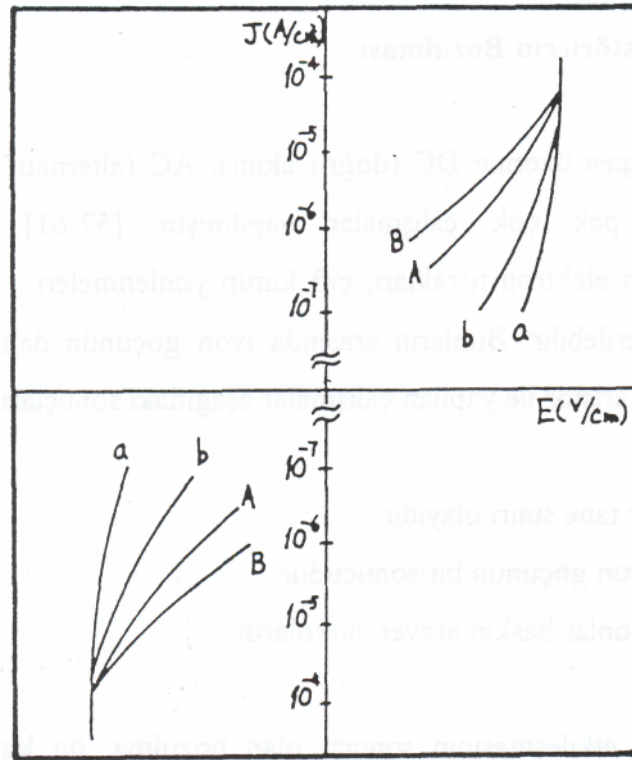
çıkışı olarak verilebilir. Bunların arasında iyon göçünün daha önemli etkisi olduğu bulunmuştur. Varistör ile yapılan çalışmalar aşağıdaki sonuçları vermiştir:

1. Bozulma bir tane sınırı olayıdır.
2. Bozulma, iyon göçünün bir sonucudur.
3. Göç eden iyonlar baskın arayer çinkolardır.

Tane sınırların etkileşmesinin sonucu olan bozulma, ön kırılma ile yüksek voltaj bölgesinde meydana gelir. Ön kırılma bölgesi tane sınırları ile kontrol edildiğinden bozulma tane sınırları ile ilgili bir olay olarak nitelenir. ZnO varistörler elektriksel gerilime maruz kaldıklarında, I-V karakteristikleri bozulur. Kırılma voltajı ( $E_k$ ) düşer ve kaçak akımlar ( $I_k$ ) artar. Kaçak akımın artmasıyla varistörün ısısı da artar. Böylece yüksek sıcaklıkta daha fazla kaçak akım oluşur. Bu yüzden ZnO varistörlerin pratik uygulamalarda I-V karakteristiğinin kararlılığı çok önemlidir.

Bozulmanın yapısı ve mekanizması ilk kez Eda ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar, bozulma davranışının elektriksel gerilimin cinsine bağlı olduğunu bulmuşlardır. Eğer elektriksel gerilim AC ise, I-V karakteristiği Şekil 3.17.'de olduğu gibi simetriktir. Eğer elektrik gerilimi DC ise I-V karakteristiği simetrik değildir (Şekil 3.18) [47].

Eda ve arkadaşlarına [47] göre, AC ve DC bozulmalarının her ikisi içinde başlıca neden iyon göçüdür ve oksijen iyonları ve arayer Zn iyonları bozulmaya neden olabilirler.



Şekil 3.18. Bir ZnO varistöründeki tipik bozulma davranışları [10]

(a) ilk AC I-V eğrisi      (b) AC bozulmasından sonraki  
(A) İlk DC I-V eğrisi      (B) DC bozulmasından sonraki

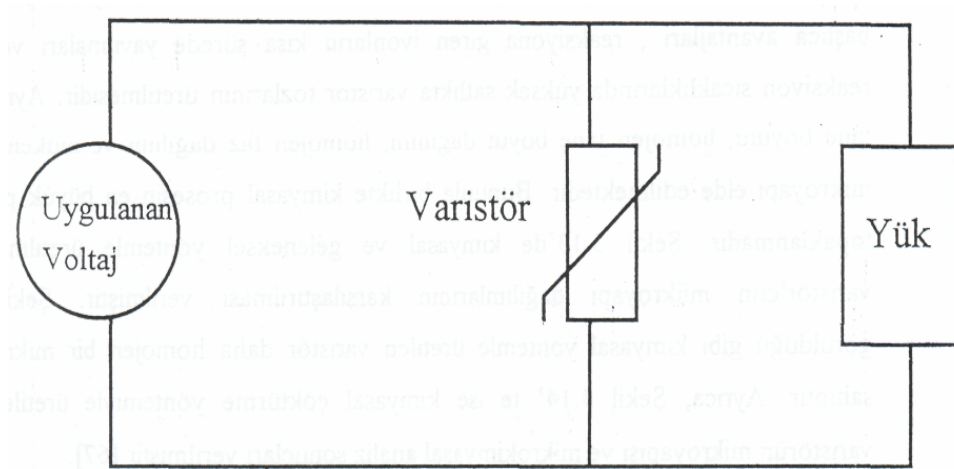
ZnO varistörlerin bozulmaları üzerine yapılan araştırmalar, ZnO kararlılığının kompozisyona ve üretim şartlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, ısıtım işlemi ile ZnO varistörlerinin kararlılığını artırmışlar, fakat sonuçta kırılma voltajı da ( $E_k$ ) bir düşme meydana gelmiştir.

Bu değişimlerin nedeninin taneler arası  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'çe zengin fazlardaki  $\beta$ -fazından  $\gamma$ -fazına dönüşümünün olabileceğini belirtilmiştir.  $\beta$ -fazının oksijen iletkenliği  $\gamma$ -fazına göre daha fazladır ve bu yüzden oksijen iyonları elektrik alan kuvveti altındaki  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'çe zengin fazda bulunan pozitif bölgelere göç edebilirler. Bu da Schottky bariyerlerinin deformasyonuna neden olur. Arayer Zn'nun oluşturduğu bariyerlerde yarı kararlı bileşikler vardır. Açık atmosferde ısıtım sırasında, ara yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar sonucu tane sınırında hızlı bir oksijen difüzyonu oluşur. Bunun sonucunda bariyerler yarı kararlı bileşikleri yer değiştirir ve sonuçta daha kararlı bariyerler oluşur. ZnO varistörlerin kararlılığı cam ve metal oksit ilaveleri ile artırılabilir [10].

### 3.8. ZnO Varistörlerin Kullanım Alanları

ZnO varistörler yüksek lineer olmayan akım-voltaj karakteristiğine sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı elektronik devrelerde, elektrik güç sistemlerinde geçici dalgalanmalarda ve voltaj dengelenmesi için [5,48], ayrıca piezoelektrik transdüserler, varistörler ve şeffaf iletim bandları gibi uygulamaları vardır [49].

Bu amaçlar için Şekil 3.19'de görüldüğü gibi, varistör yükün oluşacağı elemana paralel olacak biçimde devrenin ortasına yerleştirilir. Uygulama esnasında dikkat edilecek nokta kullanılacak varistörün delinme voltajının sisteme uygulanacak voltajdan daha yüksek olması gerekliliğidir [1].



Şekil 3.19. Koruma amacıyla kullanılan tipik bir varistör [1]

Varistörün kullanım amacı, bir devreyi ani voltaj yükselmelerine karşı korumaktır. Bu amaçla, varistör korunacak yüke paralel halde güç kaynağının karşısına direkt olarak bağlanmaktadır (Şekil 3.19). Burada dikkat edilmesi gereken durum, seçilecek varistörün kırılma voltajının korunmak istenen sisteme uygulanacak en yüksek tasarım voltajından daha yüksek olmasının gerektiğidir. Varistör normalde yalıtkan gibi davranmaktadır. Yüke uygulanan voltaj, varistörün kırılma voltajının üstüne geçici

olarak çıktığında varistör akımı Şekil 3.17 teki akım voltaj eğrisi boyunca artmakta ve sistemi kısa devre ederek korumaktadır [1,2,3].

Aşağıda varistörlerin uygulama alanları verilmiştir [3].

Telekomünikasyon alanında :

- Özel hat değiştiriciler
- Telefon abone sistemleri
- Telefon anahtarı
- Yazıcılar
- Telefon cevaplama setleri
- Güç üniteleri

Bilgi işlem alanında :

- Güç üniteleri
- Bilgi nakil hatları
- Kişisel bilgisayarlar

Otomotiv alanında :

- Otomotiv elektronik sistemleri
- Arıza kaydediciler
- Motor zamanlama sistemleri
- Merkezi kilitleme sistemleri
- Araç telefonları
- Jeneratörler
- Silecek motorları

Tıp alanında:

- Teşhis cihazları
- Terapi cihazları
- Güç üniteleri

Trafik alanında :

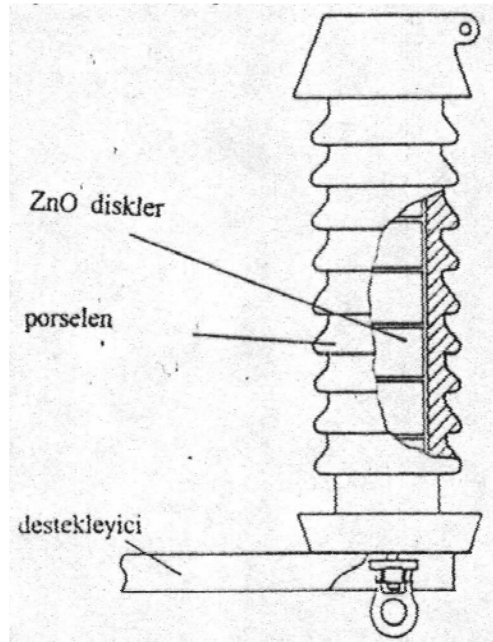
- Sinyalizasyon sistemleri
- İşaret lambaları
- Ölçüm ve Kontrol Cihazları :
- Uzaktan kumanda sistemleri
- Makine kontrol sistemleri

- Asansör
- Işık yansıtma sistemleri
- Güç üniteleri
- Alarm sistemleri

Ev Aletleri alanında:

- TV setleri
- Slayt makineleri, yansıtıcılar
- Elektrik motorları
- Lambalar

Varistörlerin diğer bir uygulama alanları 1 KV- 1 MV arasındaki yüksek voltaj değerlerini içeren elektrik dağıtım ve iletim sistemleridir. Bu tip sistemlerdeki megavolta varan voltajlar ve megajoul seviyesindeki geçiş enerjisinin absorbe edilmesi için supresörlere ihtiyaç duyulur. Şekil 3.20’de birçok ZnO diskinin birbiri ile seri bağlandığı bir aşırı voltaj düzenleyici sistemi görülmektedir.

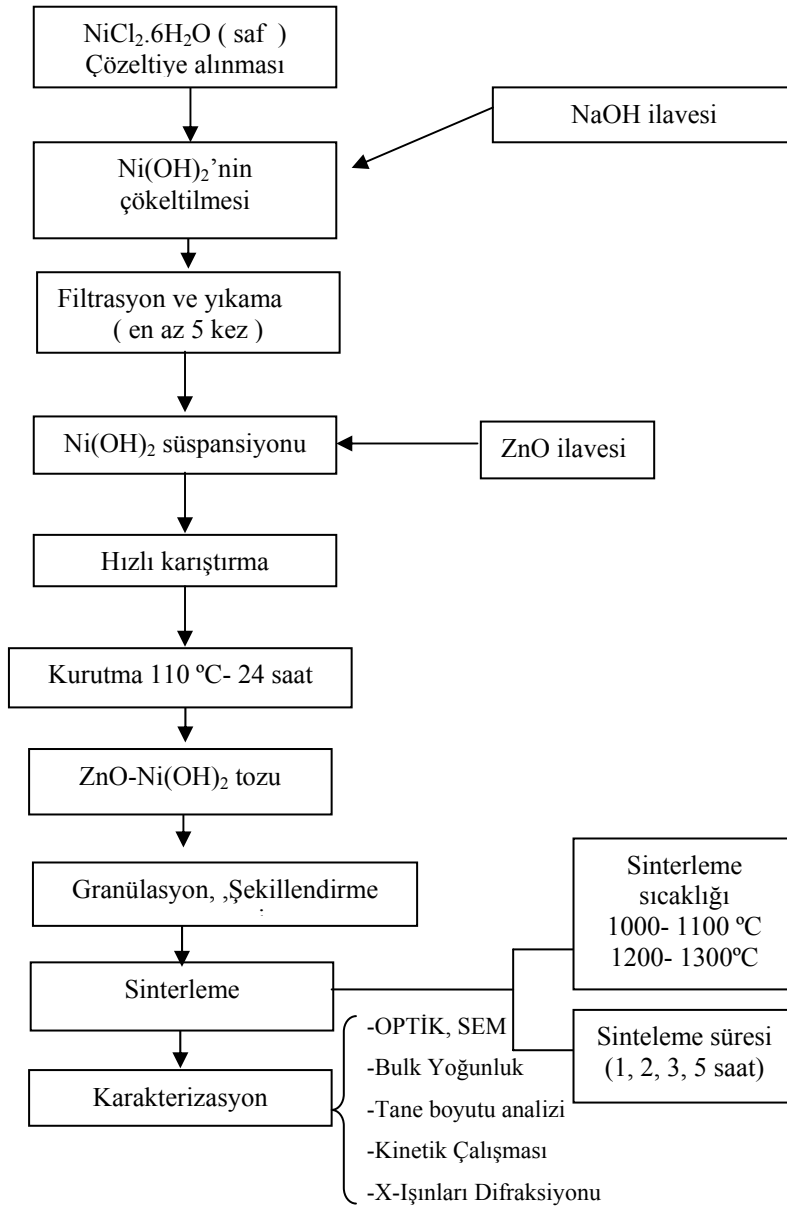


Şekil 3.20. Dağıtım uygulamalarında kullanılan aşırı voltaj düzenleyicisinin tasarımı [1]

Voltajın 24 V’un altında olduğu otomotiv elektronikleri gibi sistemlerde de varistörler uygulama alanı bulmaktadır. Bu otomotiv sistemleri arasında arıza kaydediciler, merkez kilitleme sistemleri, araç telefonları gibi uygulamalar vardır [1].

## BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Deney Programı



Şekil 4.1. Deneysel Çalışmanın Akış Diyagramı

Bu çalışmada farklı sinterleme sıcaklığı ve sürelerinde sinterlenen ZnO- (ağ. % 1, 2, 3 ve 4) NiO seramik sisteminin mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla çalışma boyunca izlenen yolun akış diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.1’de çalışmada kullanılan kompozisyonlar verilmektedir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan kompozisyonlar

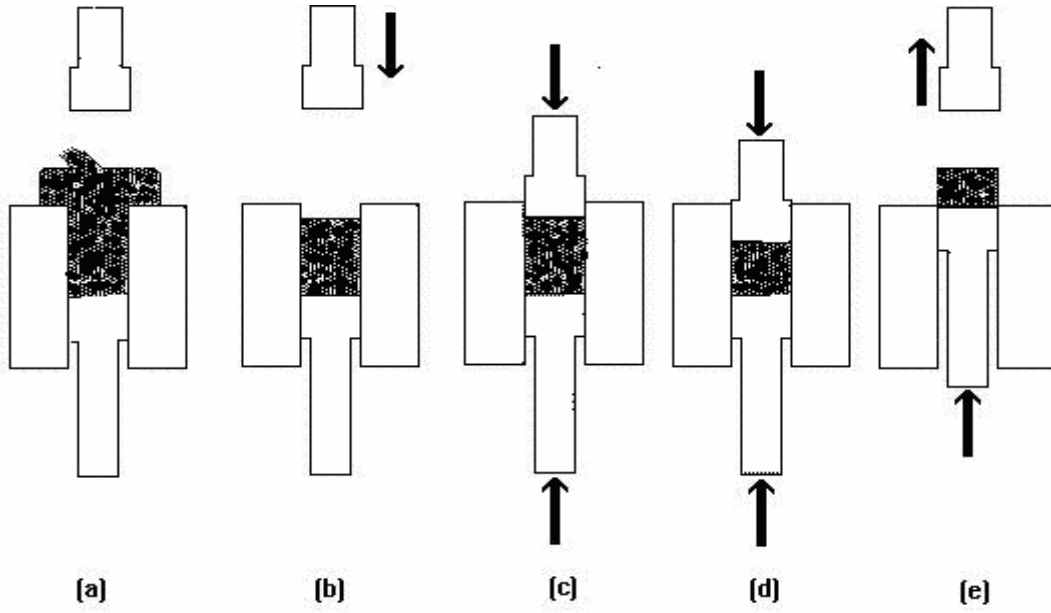
	% ağ. ZnO	% ağ. NiO
BN 1	99	1
BN 2	98	2
BN 3	97	3
BN 4	96	4

## 4.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

### 4.2.1. Granülleştirme ve şekillendirme

ZnO ve diğer oksit ilk olarak yaş karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Sonrasında ise elde edilen karışım 70-100°C arasında etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş tozlar 100 mesh’lik bir elek yardımıyla granülleştirme işlemine tabi tutulmuş sonrasında ise kuru pres yardımıyla şekillendirilmiştir. Şekillendirme işlemi için St-60 çeliğinden yapılan kalıplar kullanılmış ve 100 MPa basınç uygulanarak, ortalama 10 mm çapında ve 1,5-2 gr ağırlığında numuneler elde edilmiştir. Şekillendirme işlemi Şekil 4.2’de gösterilmiştir.





Şekil 4.2. Şekillendirme işleminin şematik olarak gösterilmesi

#### 4.2.2. Sinterleme

Sinterleme, malzemenin küçük tanelerinin bir katı hal difüzyonuyla birbirine bağlanması olarak tanımlanabilir. Seramik üretiminde gözenekli yapı bu ısıl işlem sonucunda yoğun, bağlanmış bir ürüne dönüşür. Sinterleme sürecinde taneler, sinterlenen bileşimin erime sıcaklığından düşük olan yüksek bir sıcaklıkta katı hal difüzyonuyla kaynaşır. Sinterlemede tanelerin degen yüzeylerinde atomsal yayınımla taneler kimyasal olarak bağlanmış olur. Süreç ilerlerken küçük taneler harcanarak daha büyük taneler oluşur. Sinterleme zamanıyla birlikte taneler daha da büyür, gözeneklilik azalır. Son olarak sürecin sonunda bir denge tane büyüklüğüne ulaşır.

Sürecin itici gücü sistemin enerjisinin azaltılmasıdır. Başlangıçtaki küçük tanelerin yüksek yüzey enerjisi, daha düşük olan sinter ürünündeki toplam tane sınırı enerjisiyle yer değiştirir [50].

Hazırlanan bileşim için 1000-1100-1200 ve 1300°C olmak üzere 4 farklı sinterleme sıcaklığı ve 1-2-3 ve 5 olmak üzere 4 farklı sinterleme süresi seçilmiştir. Sinterleme sırasında fırının ısıtma hızı 10°C/dak'dır. Sinterleme işlemi için açık atmosferli SFL marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.

### 4.3. Bulk Yoğunluk

Bulk yoğunluk katı ağırlığın ve hacminin ölçülmesiyle elde edilir ve şu formülle verilir [51]:

$$\rho_B \text{ (bulk yoğunluk)(gr/cm}^3\text{)} = \frac{M}{V} \quad (4.1)$$

M= kuru numunenin ağırlığı (gr)

V= numunenin hacmi (cm<sup>3</sup>)

### 4.4. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz ile maddenin ısıtıldığı ve soğutulduğunda gösterdiği davranışların tespiti yapılır ve buna bağlı olarak ta mineral bileşimi saptanabilir. Maddenin ısı etkisiyle özelliklerinde gözlenen değişimler entalpi ve ağırlık değişimleridir. Termal analiz hem entalpi'deki hem de ağırlıktaki değişimi içine alır.[52]

#### 4.4.1. Diferansiyel termal analiz(DTA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen egzotermik veya endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir [53]. Egzotermik reaksiyonlar; organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıkta yeni bir fazı oluşması ve amorf maddelerin kristallenmesi nedenleri ile meydana gelir. Endotermik reaksiyonlar ise; su kayıpları, kristal yapının bozulması ve CO<sub>2</sub> veya SO<sub>2</sub> kayıpları sonucu oluşmaktadır [54]. Diferansiyel Termal Analiz'de, test edilecek madde ile referans madde kapalı bir yerde birlikte ısıtılır ve ikisinin sıcaklık farkı kaydedilir. Referans olarak termal açıdan inert kabul edilen maddeler kullanılır (kalsine edilmiş kaolen veya  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Böylece numunenin referansa göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması halinde içinde oluşan ısı reaksiyonunun endotermik veya egzotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir. Her mineralin ısıtma düzeni içinde yapısında oluşan değişiklik bu mineralin karakteristiği olup pik sıcaklığının, pik

alanlarının veya pik şekillerinin tanımı ile numunede bulunan mineral cinsi ve bazı şartlarda miktarları da belirlenir[52].

#### **4.4.2. Termalgravimetri (TG)**

TG numunenin belli bir ısı rejiminde ısıtıldığında, bünyesinde oluşan reaksiyon sonucu, kayıp olacak fiziksel veya kimyasal su miktarının veya gaz çıkışı dolayısıyla olacak kayıpların gravimetrik olarak saptanması için kullanılır. Bu tür ağırlık kayıpları entalpi değişimini de içerdiğinden TG yöntemi DTA ile birleştirilerek minerallerin tanımlanmasında güçlü bir analiz tekniği olarak kullanılabilir. Ancak numune birkaç mineralden oluşmuş ve karakteristik pikleri birbirleri ile çakışmışsa bu yöntem sınırlı kalabilir. Bu durumda x-ışınları difraksiyon tekniği de uygulanmalıdır[52].

DTA ve TG analizleri, NETZCH-404 EP diferansiyel termal analiz cihazında yapılmıştır. Analizlerde referans madde olarak kalsine edilmiş  $Al_2O_3$  kullanılmıştır.

#### **4.5. Metalografik Çalışmalar**

Kalıplanan ve sinterlenen numuneler ilk olarak 600 ve 800 mesh'lik daha sonra da 1000 ve 1200 mesh'lik zımparalar yardımıyla zımparalanmışlar ve alumina pasta ile parlatılmıştır. Daha sonra numuneler %10'luk HCl çözeltisinde 30 sn. süre ile dağlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Zımparalanıp parlatılan numunelere dağlandıktan sonra mikroyapı incelemesi yapılmıştır ve bunun için Olympus BHM-313U tipi optik mikroskop kullanılmıştır.

#### **4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM ) ve Enerji Dispersif Spektrometresi Analizi(EDS)**

##### **4.6.1. SEM numunesinin hazırlanması**

Elektriksel iletkenliği olan malzemelerde standart metalografik parlatma ve dağlama yeterlidir. İletkenliği olmayan malzemeler ise ince bir tabaka halinde altın,karbon veya altın alaşımıyla kaplanır [55].

ZnO-NiO kompozisyonlarının SEM ve X-ray haritası görüntüleri için, sinterlenmiş peletlerin kırılarak, kırık yüzey analizleri yapılmıştır. Her kompozisyon için kırık yüzeyler altın kaplanarak SEM ve EDS analizleri için hazır hale getirilmiştir.

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin cinsini tayin etmek elektron mikroskopuyla mümkündür. Elektron mikroskobu ile 50000 defa büyütülen görüntülerde mineral ve ürünlerin kristal yapısı gözle görülebilir hale getirilir [56].

SEM analizi ile numunede, tane boyutu, yüzey kabalığı, porozite, partikül tane dağılımı ve malzeme homojenliği, kaplama kalınlığı belirlenebilir.

Odaklanmış elektronlar numunenin yüzeyini tarar, tarama sonucunda oluşan sinyaller detektörler vasıtasıyla tutulur. Taramalı elektron mikroskobu EDS ile birlikte kullanılarak numunenin elementel analizi elde edilir [57].

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numunede değişik enerjide elektronlar, x-ışınları ve bazı numunelerden ışın çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi taramalı elektron mikroskobunu çalışma prensibini oluşturur [10].

ZnO – NiO kompozisyonlarının mikroyapısının incelenmesi için, JEOL JMS - 6060LV marka SEM cihazı kullanılmıştır.

#### **4.7. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)**

X-ray cihazı ile çok kısa dalga boyuna sahip x-ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin kristal yapısının değişik difraksiyonlar vermesi ile elde edilen sonuçlar analiz sonucu ile karşılaştırıldığında test edilen maddenin hangi mineralojik yapıya sahip olduğunu tespit etmeye yarar [56].

Burada genellikle Cu veya Co gibi hedef bir elementten elde edilen  $K_{\alpha}$  karakteristik x-ışınları demeti analiz edilecek malzemenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye ait difraksiyon paternleri elde edilir. Bunun incelenmesi ve bileşimin belirli standart ASTM paternleri ile karşılaştırılması sonucu, malzemede meydana gelmiş olan fazlar tespit edilmiş olur.

Üretim sonrası elde edilen tozun analizi ve sinterleme sonrası numunede oluşan fazlar x-ışınları difraksiyon analiz yöntemi ile Philip PW 3710 Difraktometresi ve Cu  $K_{\alpha}$  kullanılarak tespit edilmiştir.

#### **4.8. Tane Boyutunun Ölçülmesi**

Pratikte, tane boyutu ölçümü için çeşitli metodlar vardır.

- ASTM tane boyutu
- Lineer kesişme yöntemi
- Kırık tane boyutu
- Planimetrik metod
- Synder-Graff kesişme metodu
- Tane boyut dağılım metodu

Yukarıda sıralandığı gibi çeşitli tane boyut ölçüm metodları vardır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan ve çalışmamızda kullandığımız yöntem aşağıda açıklanmaktadır.

Lineer Kesişme Yöntemi; ortalama lineer kesişme rastgele çizilen bir çizgi üzerinde, iki tane arasındaki uzunluktur. Uzunluğu bilinen bir çizgi üzerindeki taneleri saymakla bulunabileceği gibi, aynı çizgi üzerinde tane sınırları üzerinde kesişimi ölçülerek de bulunabilir. Genellikle, doğru çizgiler kullanılarak hesaplamalar yapılır. Bu durumda, mikrometrik çizgiler bulunan özel ölçümler kullanılarak yapılır. Eğer taneler eş eksenli ise, paralel çizgiler üzerinde ölçüme gidilebilir. Eğer yapı anizotropik ise ortalama L değeri bulmanın en iyi yolu daire kullanmaktır. Böylece

daire boyunca bir çok farklı bölgelerde farklı taneleri ölçerek ortalama değer elde etmiş olunur. Elde edilen bu değerler aşağıdaki formülde yerine konarak istatistiki olarak ortalama tane boyutu (  $G$  ) hesaplanır. Buradaki 1.56 değeri iki boyutlu fotoğraftan alınan değerlerin üç boyutluya çevrilmesi için kullanılan matematiksel katsayıdır [10].

$$\bar{G} = 1.56 * \bar{L} \quad (4.2)$$

#### 4.9. Tane Büyüme Kinetiği

Tane büyüme kinetiği aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$G^n - G_0^n = K_0.t.\exp(-Q / RT) \quad (4.3)$$

Burada,  $G$  = ortalama tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )

$t$  = süre(saat)

$G_0$  = ilk tane boyutu

$K_0$  = eşitlik sabiti

$Q$  = tane büyüme aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

$R$  = gaz sabiti (kJ/mol<sup>o</sup>K)

$T$  = sıcaklık(K)

Burada ilk tane boyutu  $G_0$ , ortalama tane boyutundan çok küçük olduğu için hesaba katılmazsa;

$$G^n = K_0.t.\exp(-Q / RT) \quad (4.4)$$

eşitliği kullanılır. Buradan,

$$n \log G = \log K_0 + \log t + 0,434 (-Q/RT) \quad (4.5)$$

elde edilir. Burada (logG)-(log t) eğrisinin eğimi tane boyutu kinetik üssünün tersini (1/n) verir.

$$G^n/t = K_0.\exp(-Q / RT) \quad (4.6)$$

$$\log (G^n/t) = \log K_o - 0,434 (Q/RT) \quad (4.7)$$

$$\text{eğim} = -0,434 (Q/R) \quad (4.8)$$

Arrhenius eğrisinden tane büyüme aktivasyon enerjisi (Q) hesaplanır. Yani çizilen  $\log (G^n/t) - (1/T)$  eğrisi lineerdir ve bu eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [10,27,37].

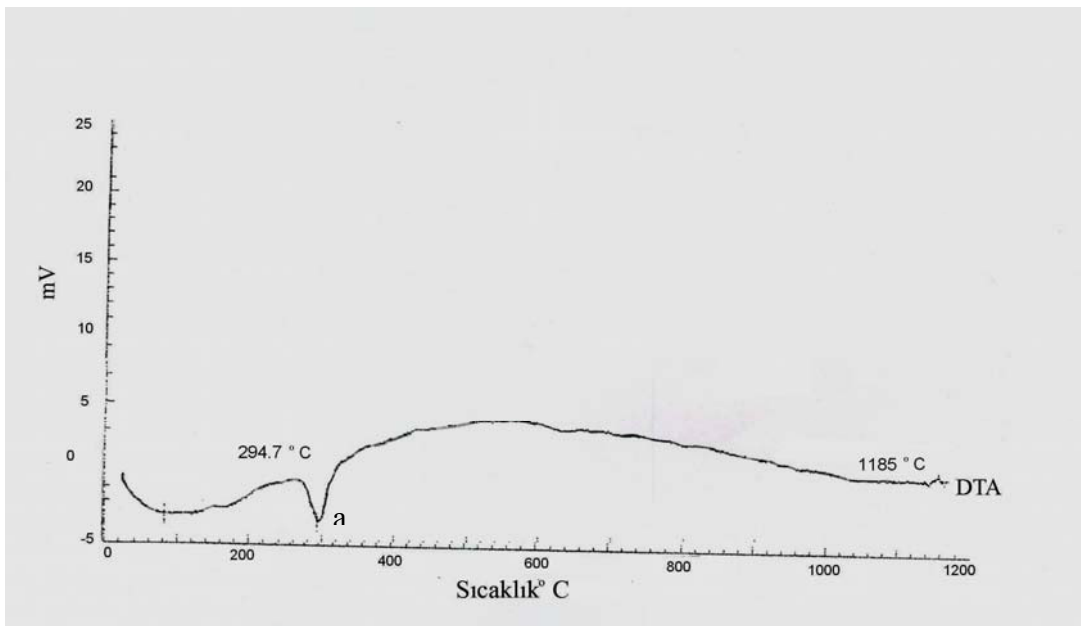
## BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

### 5.1. Başlangıç Tozlarının DTA ve TG Analizleri

Başlangıç tozu olarak kullanılan  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan önce  $\text{NaOH}$  yardımıyla 5.1. nolu reaksiyona göre  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  çöktürüldü ve daha sonra  $\text{ZnO}$  tozuyla karıştırılarak  $\text{ZnO-Ni}(\text{OH})_2$  tozları üretildi :



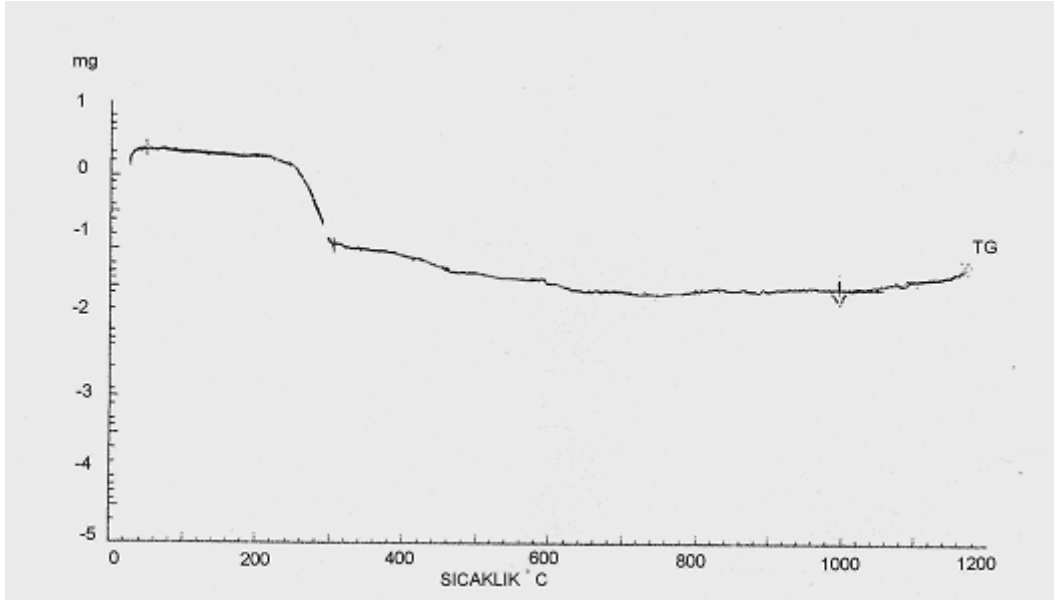
Geleneksel seramik üretim yöntemiyle üretilen  $\text{ZnO-NiO}$  toz karışımı  $70^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$  kurutulduktan sonra DTA ve TG analizlerinin yapılabilmesi için bir miktar ayrılmıştır.  $\text{ZnO}$ -ağ.%4  $\text{NiO}$  içeren kompozisyonun DTA eğrisi Şekil 5.1'de verilmiştir. Sistemde bulunan  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'nin (a)  $294.7^\circ\text{C}$ 'de parçalanmasını gösteren endotermik bir pik görülmektedir.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  yaklaşık olarak  $294.7^\circ\text{C}$ 'de parçalanarak  $\text{NiO}$  'ya dönüştüğü düşünülmektedir.



Şekil 5.1.  $\text{ZnO}$ -ağ. % 4  $\text{NiO}$  içeren kompozisyonun DTA eğrisi



Şekil 5.2 'de ise yine ZnO-ağ. %4 NiO içeren kompozisyona ait başlangıç tozunun TG eğrisi görülmektedir. Suyun buharlaşmasından kaynaklanan % 21.6'lık bir ağırlık kaybı olduğu şekilden de hesaplanmıştır.



Şekil 5.2. ZnO-ağ. % 4 NiO içeren kompozisyonun TG eğrisi

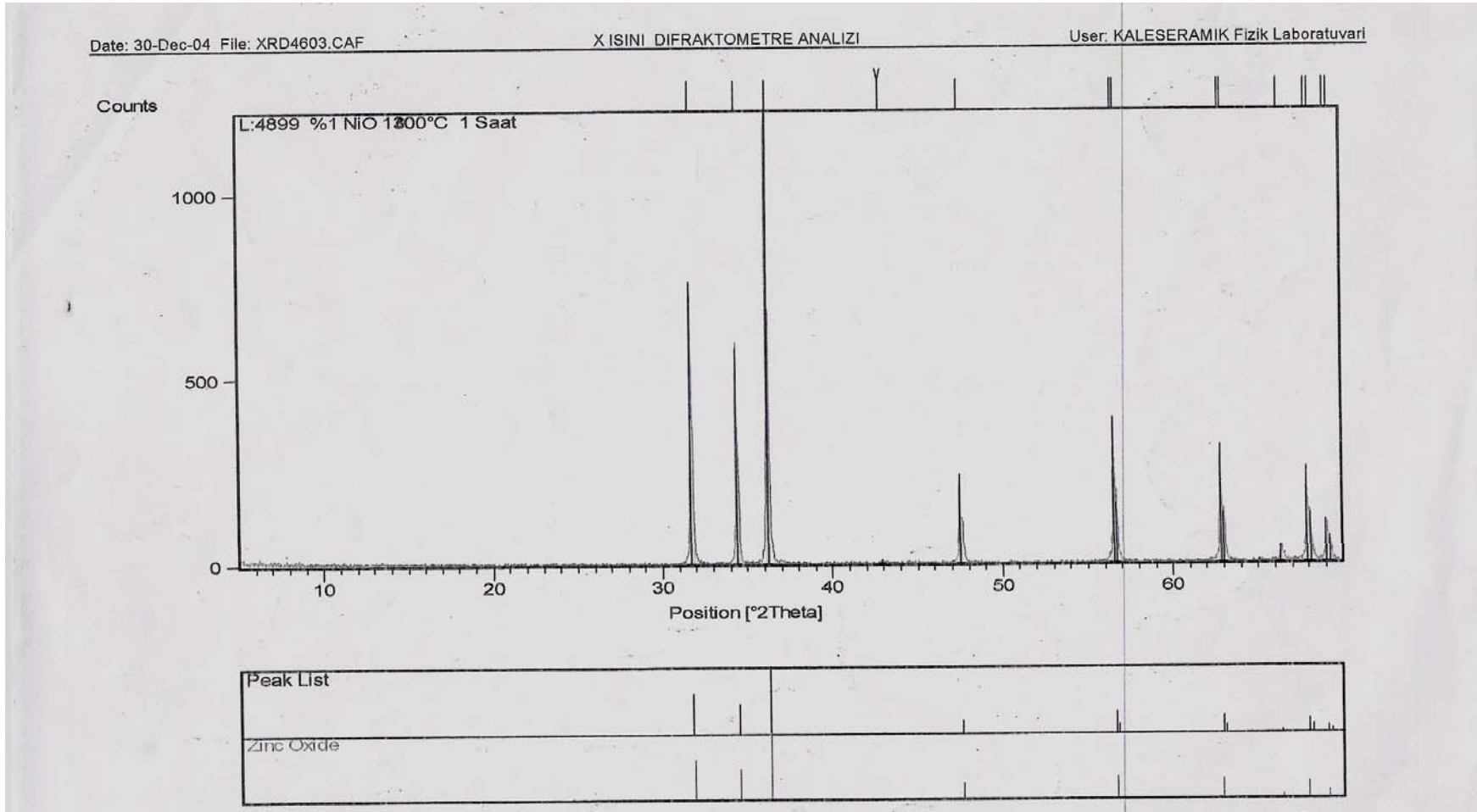
## 5.2. Sinterlenmiş Peletlere Uygulanan Analizler

### 5.2.1. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)

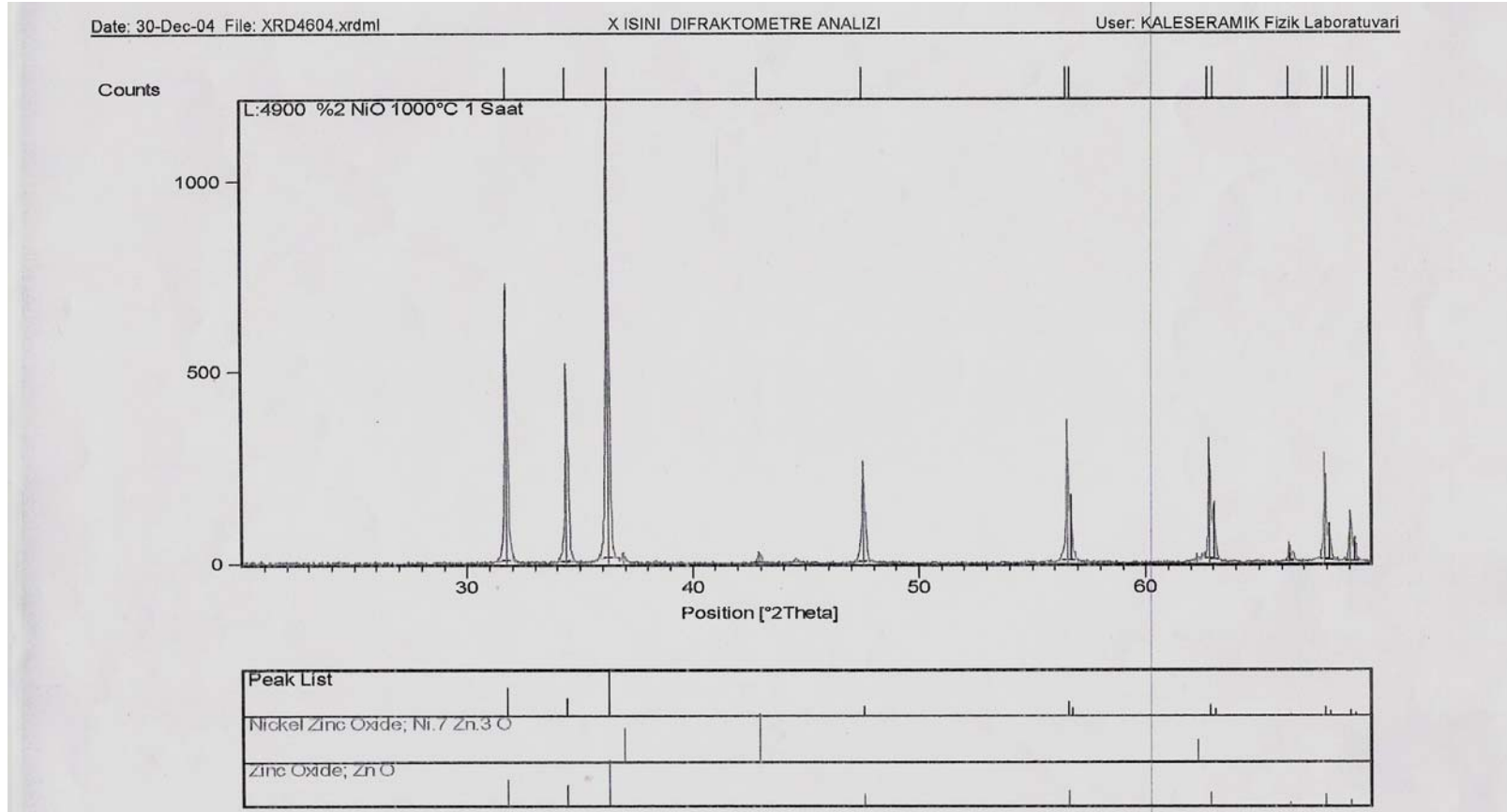
Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen farklı kompozisyonlardaki peletlerin X-ışınları difraksiyon analizi sonucunda elde edilen pikler şekiller halinde verilmiştir. X-ışınları analizinde monokromatik  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1.5405$  Angstrom) x-ışınları demeti kullanılmıştır. Şekillerde, numunelerde bulunan fazlar ve bu fazlara ait ASTM numaraları verilmiştir. X-ışınları paternlerinin çözümünde Bragg kanunu kullanılarak "d" (düzlemler arası mesafe, Å) değerleri hesaplanmış ve ASTM kartları yardımıyla fazlar tespit edilmiştir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg Kanunu}) \quad (5.2)$$

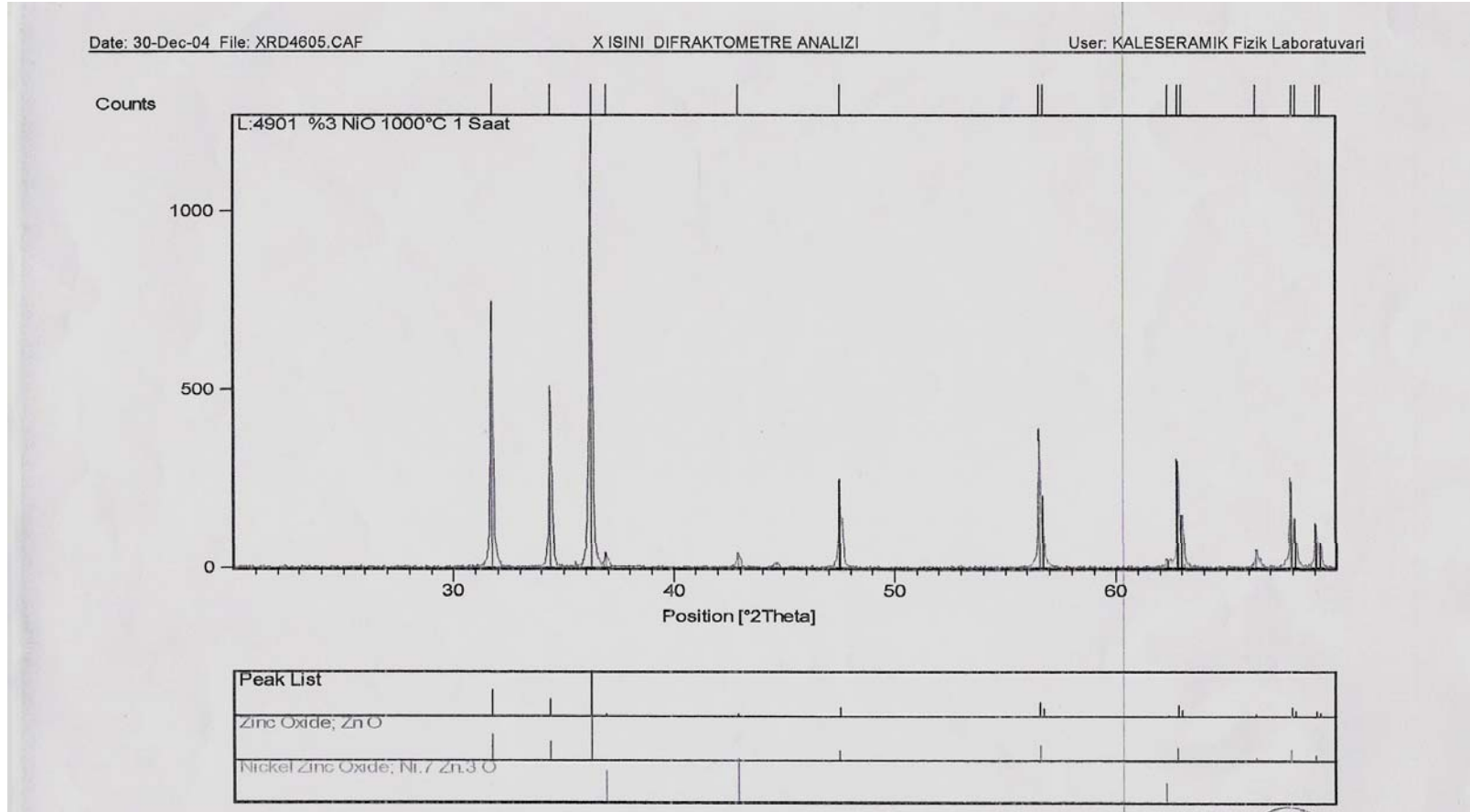
Farklı kompozisyonlara ait 1000°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş peletlerin XRD sonuçları Şekil 5.3- 5.6 numaralı şekillerde verilmektedir. Şekillerde de görülebileceği gibi ; Şekil 5.3'te sadece ZnO (ASTM No:01-075-0576) fazına raslanırken Şekil 5.4 - 5.6 no'lu şekillerde ZnO (ASTM No:01-075-0576) ve Ni<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>O (ASTM No: 01-075-0272) fazları görülmüştür. Farklı kompozisyonların 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş peletlerinin XRD sonuçları Şekil 5.7-5.10 no'lu şekillerde de verilmektedir. Şekillerde de görülebileceği gibi Şekil 5.7 ve 5.8 no'lu şekillerde sadece ZnO (ASTM No:01-075-0576) fazına raslanırken Şekil 5.9 ve 5.10'da ise ZnO (ASTM No:01-075-0576) ve Ni<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>O (ASTM No: 01-075-0272) fazları mevcuttur. Zn<sup>+2</sup>(142 Å) ve Ni<sup>+2</sup>(149 Å) atomik çapları birbirine yakın olduğu için NiO, ZnO yapısı içerisinde çözünebilir. Yapılan XRD çalışmalarını gösterdiği gibi Zn<sup>+2</sup>'nin atomik çapı Ni<sup>+2</sup>'nin atomik çapına yakın olduğu için ZnO (%1'e kadar) 1000°C'de NiO'ü çözebilmektedir. Fazla NiO ise ZnO ile reaksiyona girerek Ni<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>O fazını oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıkta (1300°C'de) sıcaklığın etkisiyle NiO'in çözünürlüğü %2 'ye kadar artmaktadır. Ayrıca Şekil 5.11'de numunesinin X-ray haritası görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi ZnO kafes yapısı içerisinde NiO çözünmektedir. Ayrıca bölgesel olarak Ni'ce zengin fazlara da rastlanmaktadır.



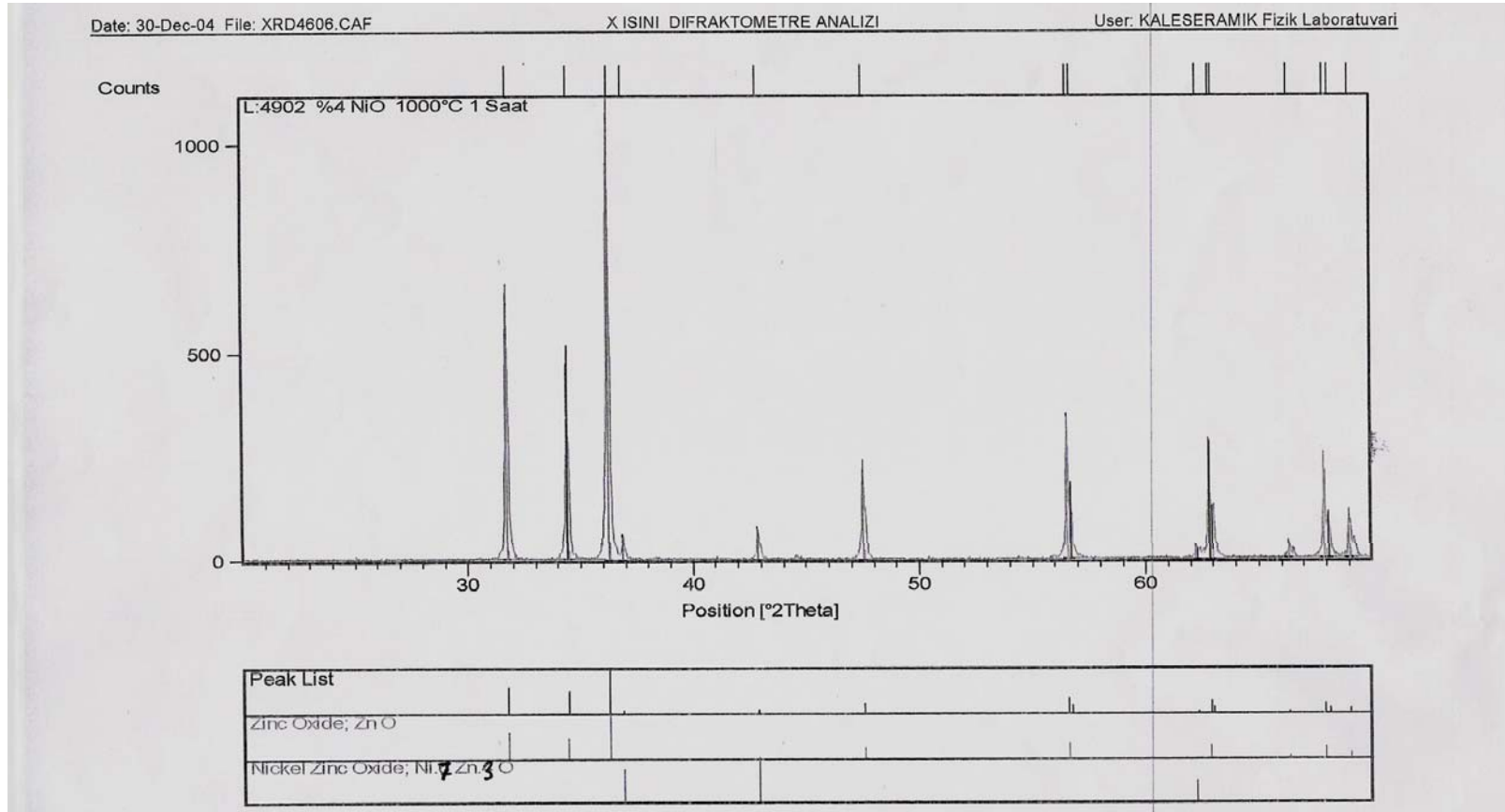
Şekil 5.3 ZnO –ağ.%1 NiO kompozisyonunun 1000°C 1 saat sinterlenmiş peletlerin XRD sonucu



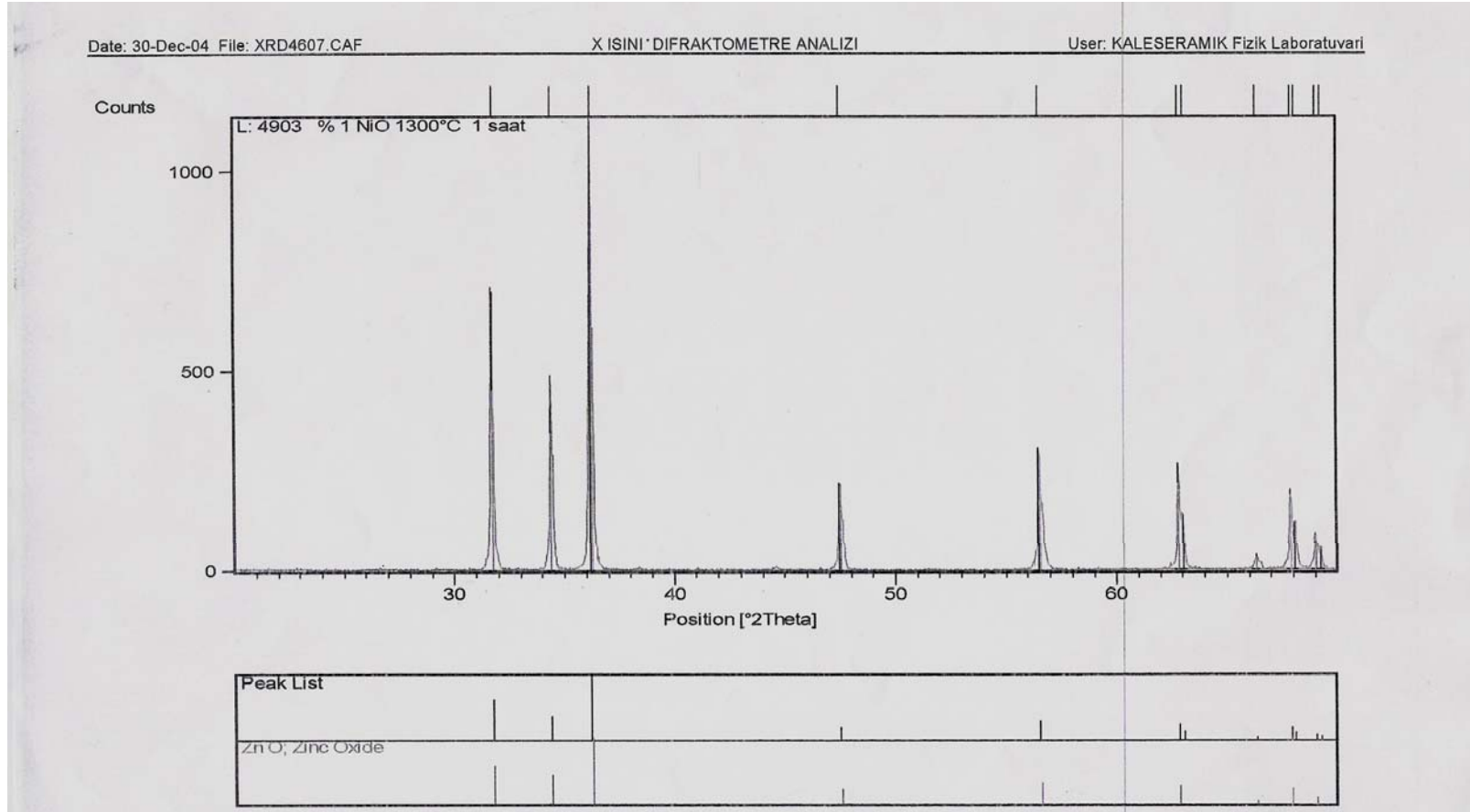
Şekil 5.4 ZnO –ağ.% 2 NiO kompozisyonunun 1000°C 1 saat sinterlenmiş peletlerin XRD sonucu



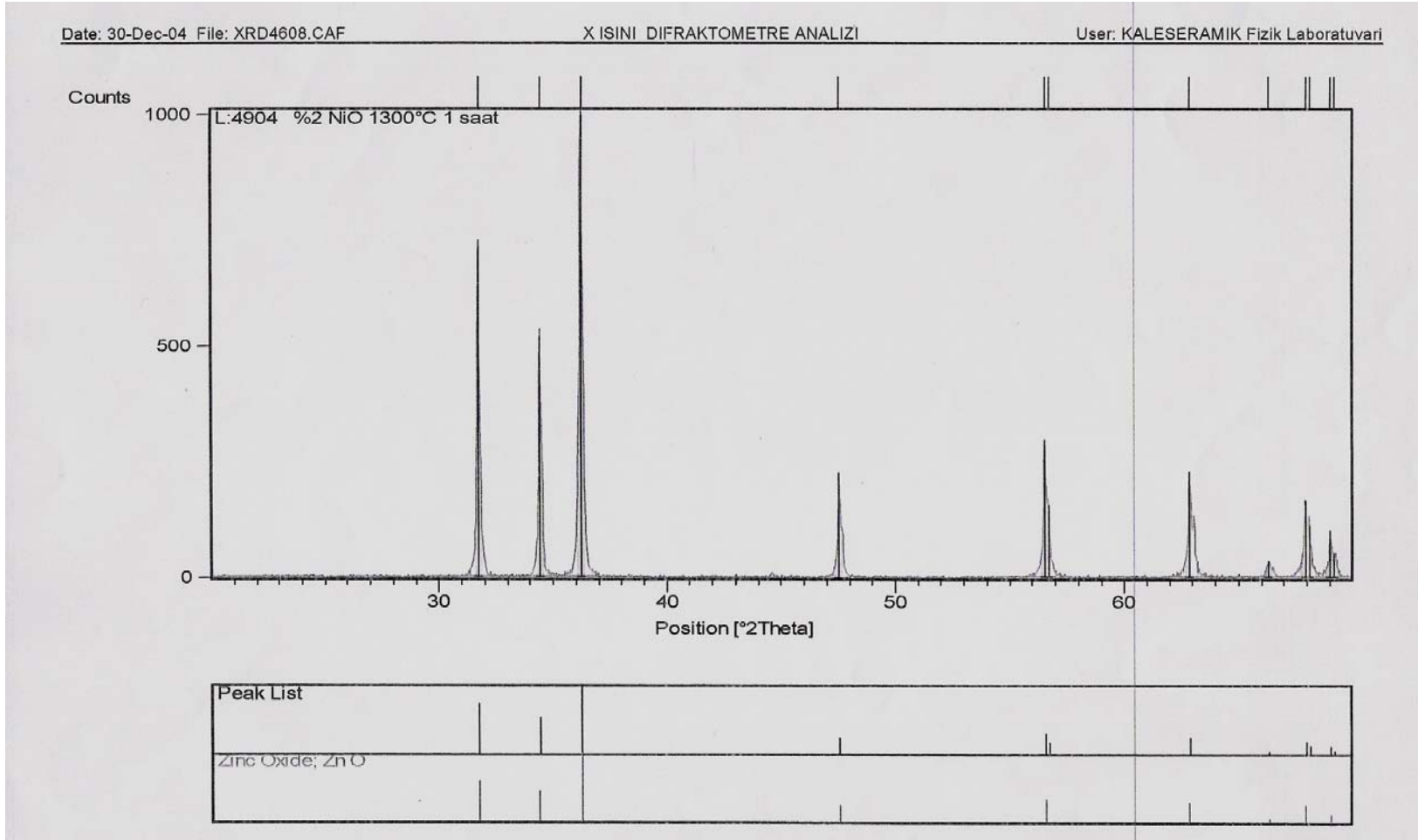
Şekil 5.5 ZnO –ağ.%3 NiO kompozisyonunun 1000°C 1 saat sinterlenmiş peletlerin XRD sonucu



Şekil 5.6 ZnO –ağ.% 4 NiO kompozisyonunun 1000°C 1 saat sinterlenmiş peletlerin XRD sonucu

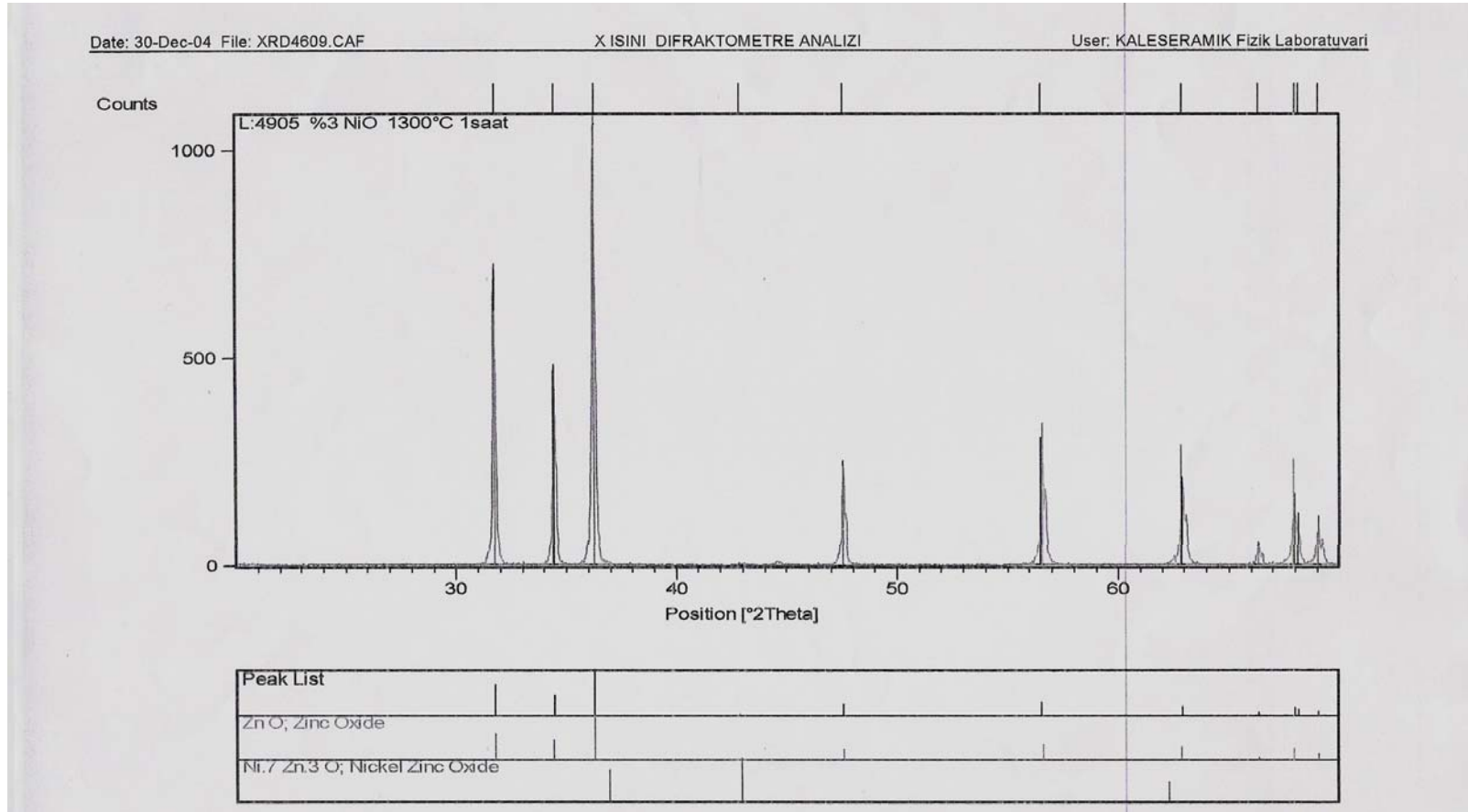


Şekil 5.7 ZnO –ağ.%1 NiO kompozisyonunun 1300°C 1 saat sinterlenmiş pelletlerin XRD sonucu

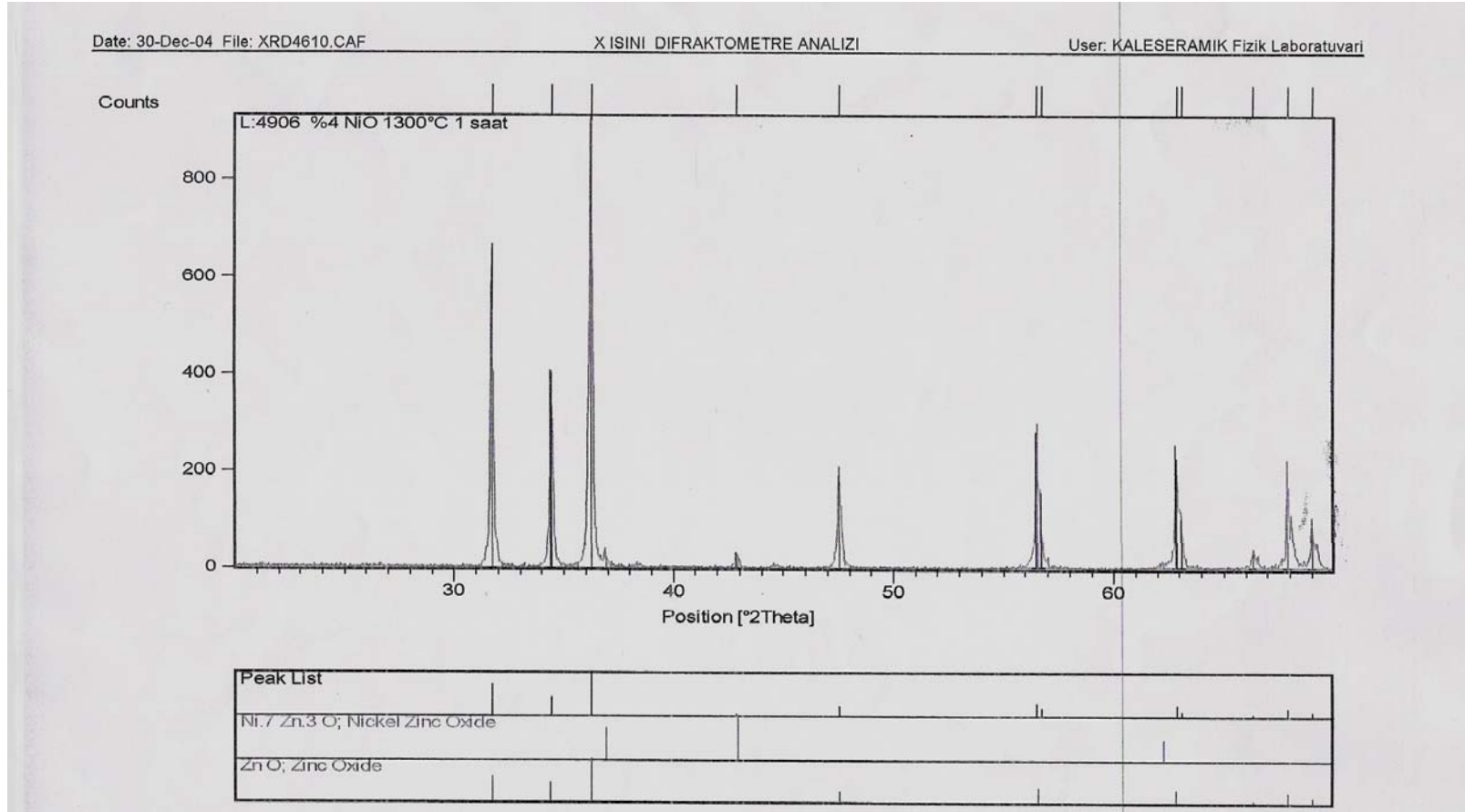


Şekil 5.8 ZnO –ağ.%2 NiO kompozisyonunun 1300°C 1 saat sinterlenmiş peletlerin XRD sonucu

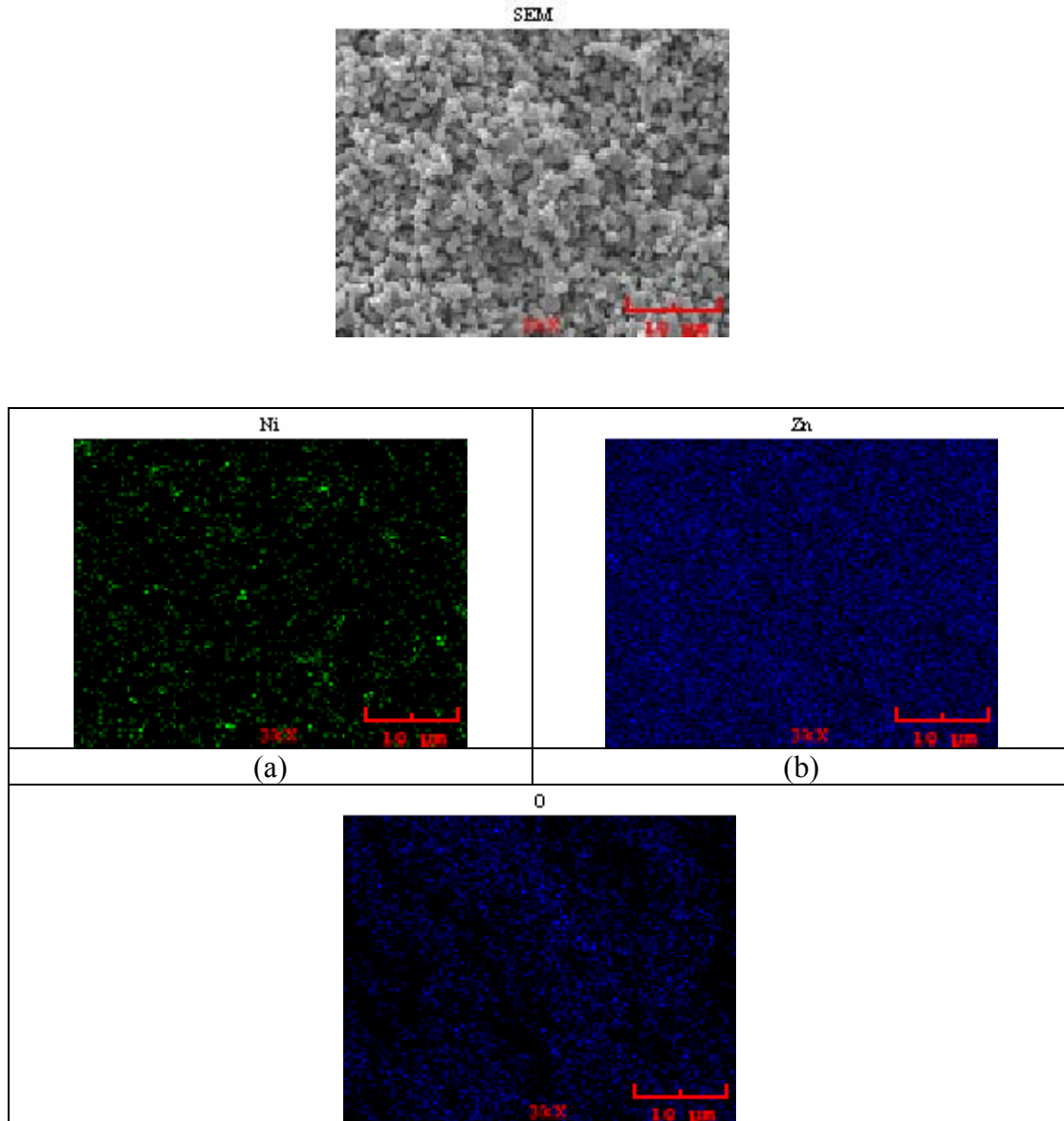




Şekil 5.9 ZnO –ağ.%3 NiO kompozisyonununun 1300°C 1 saat sinterlenmiş peletlerin XRD sonucu



Şekil 5.10 ZnO –ağ.%4 NiO kompozisyonunun 1300°C 1 saat sinterlenmiş peletlerin XRD sonucu



Şekil 5.11. ZnO- % NiO sinterlenmiş seramik sisteminin X-ray haritası

(a) Ni (b) Zn (c) O

### 5.2.3. Bulk yoğunluk

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen farklı kompozisyonlara sahip numunelerin bulk yoğunlukları Tablo 5.1–5.4’te verilmiştir. Bulk yoğunlukları ile sinterleme sıcaklıkları arasındaki ilişki Şekil 5.12- 5.15’de, bulk yoğunlukları ile sinterleme süreleri arasındaki ilişki ise Şekil 5.16-5.19 arasında verilmiştir.

Tablo 5.1. ZnO-ağ %1 NiO kompozisyonunun bulk yoğunluğu sonuçları

Sinterleme Süresi (saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	Bulk Yoğunluğu ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )			
	1000	1100	1200	1300
1	3,03	3,13	3,75	4,47
2	3,07	3,28	3,75	4,7
3	3,11	3,31	3,94	4,76
5	3,15	3,36	4,08	4,9

Tablo 5.2. ZnO-ağ %2 NiO kompozisyonunun bulk yoğunluğu sonuçları

Sinterleme Süresi (saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	Bulk Yoğunluğu ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )			
	1000	1100	1200	1300
1	3,11	3,36	3,83	4,76
2	3,28	3,37	3,90	4,88
3	3,30	3,4	4,15	4,95
5	3,34	3,51	4,18	4,99

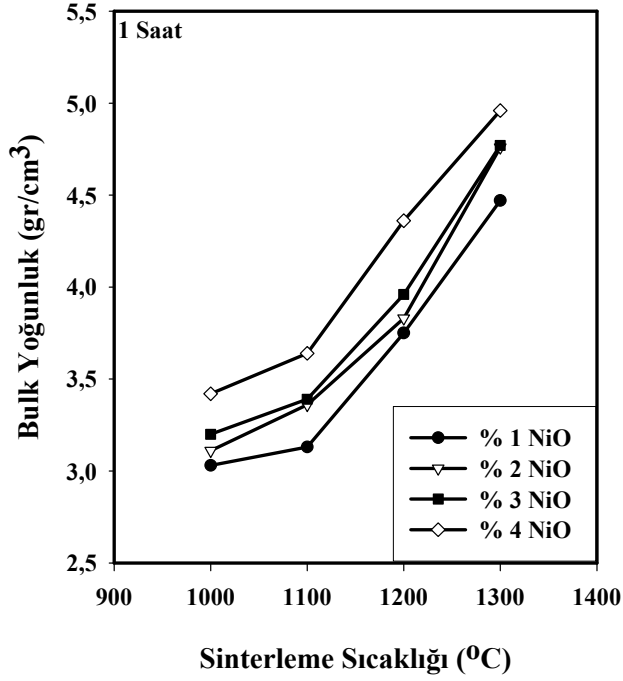
Tablo 5.3. ZnO-ağ %3 NiO kompozisyonunun bulk yoğunluğu sonuçları

Sinterleme Süresi (saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	Bulk Yoğunluğu ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )			
	1000	1100	1200	1300
1	3,20	3,39	3,96	4,77
2	3,28	3,51	4,12	4,96
3	3,30	3,53	4,20	4,98
5	3,39	3,80	4,20	5,01

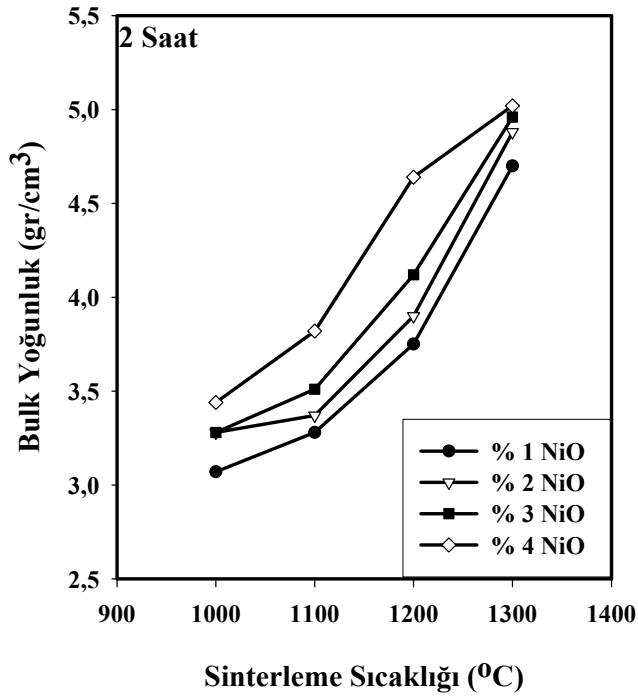
Tablo 5.4. ZnO-ağ %4 NiO kompozisyonunun bulk yoğunluğu sonuçları

Sinterleme Süresi (saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	Bulk Yoğunluğu ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )			
	1000	1100	1200	1300
1	3,42	3,64	4,36	4,96
2	3,44	3,82	4,64	5,02
3	3,48	3,87	4,74	5,08
5	3,49	4,49	4,79	5,14

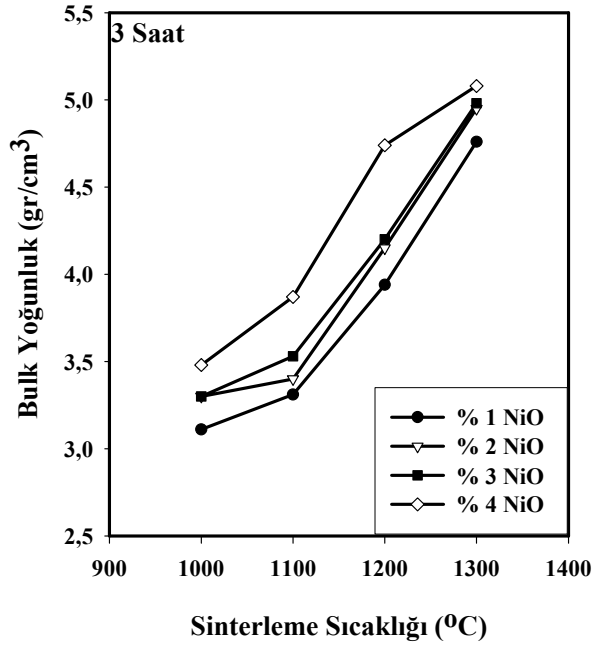
Şekiller incelendiğinde sinterleme sıcaklığının ve süresinin artışıyla bulk yoğunluktaki artış söz konusudur. Bulk yoğunluktaki bu artış sinterleme sıcaklığının ve süresinin artışıyla birlikte yapıdaki gözeneklerin azalmasına ve malzemenin hacimsel olarak büzülmesine bağlanabilir. Yine şekiller incelendiğinde NiO' in artışıyla birlikte bulk yoğunlukta bir artış gözlenmektedir. Buda NiO ( $6,7 \text{ gr}/\text{cm}^3$ ) ile ZnO ( $5,6 \text{ gr}/\text{cm}^3$ ) arasındaki yoğunluk farkından kaynaklanmaktadır.



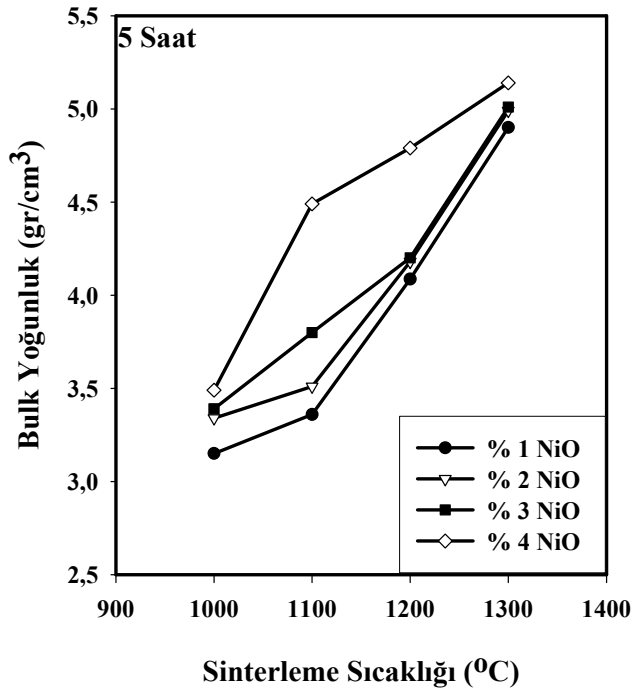
Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklar 1 saat sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk –sinterleme sıcaklığı ilişkisi



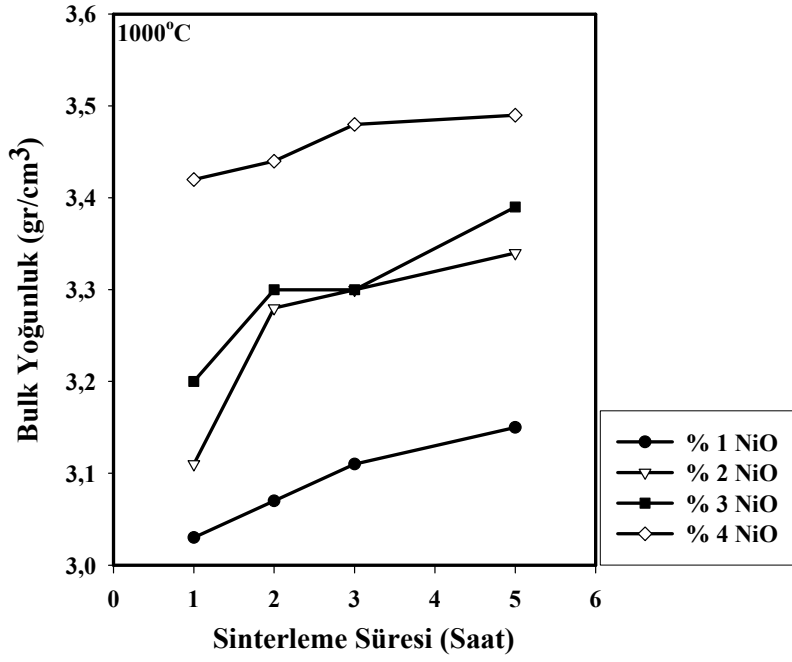
Şekil 5.13. Farklı sıcaklıklar 2 saat sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk –sinterleme sıcaklığı ilişkisi



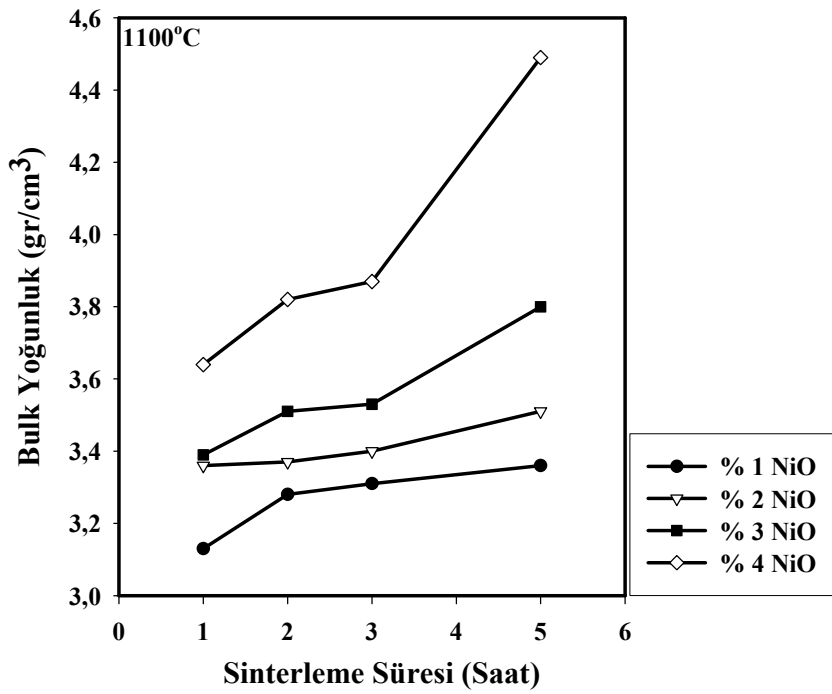
Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklar 3 saat sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk – sinterleme sıcaklığı ilişkisi



Şekil 5.15. Farklı sıcaklıklar 5 saat sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk –sinterleme sıcaklığı ilişkisi

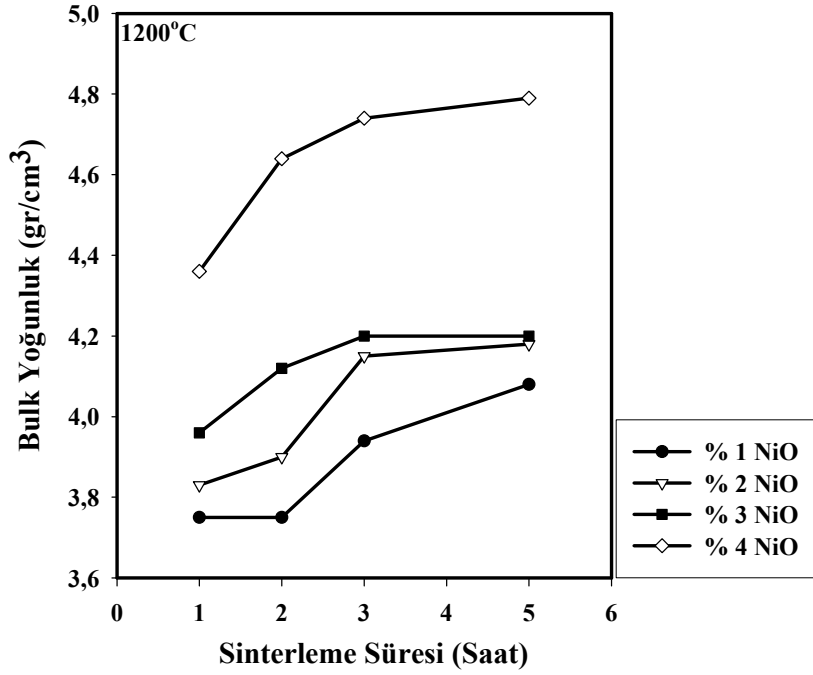


Şekil 5.16. 1000<sup>0</sup>C’de farklı sürelerde sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk –sinterleme sıcaklığı ilişkisi

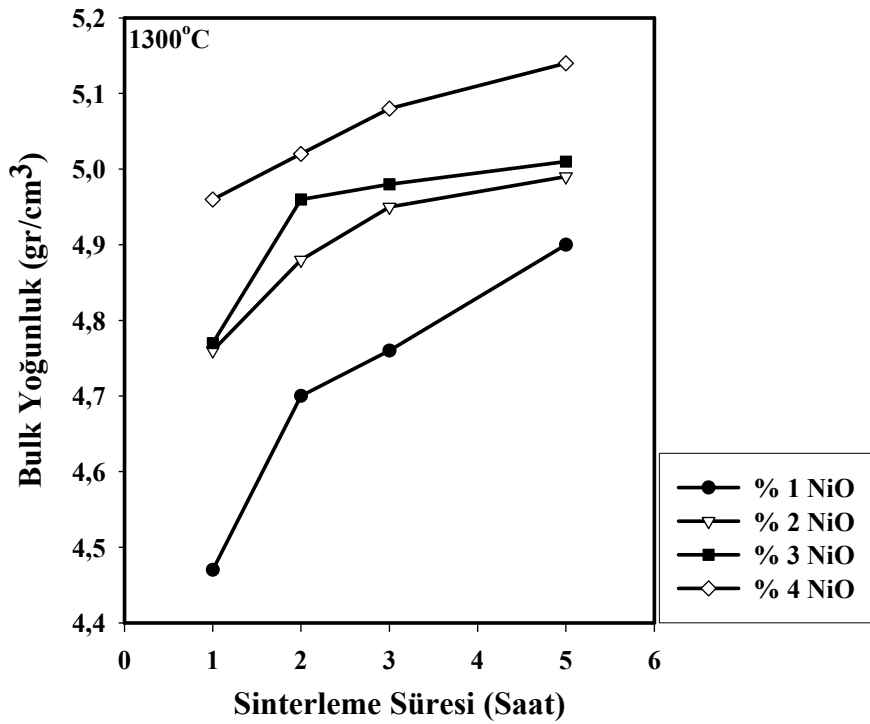


Şekil 5.17. 1100<sup>0</sup>C’de farklı sürelerde sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk –sinterleme sıcaklığı ilişkisi





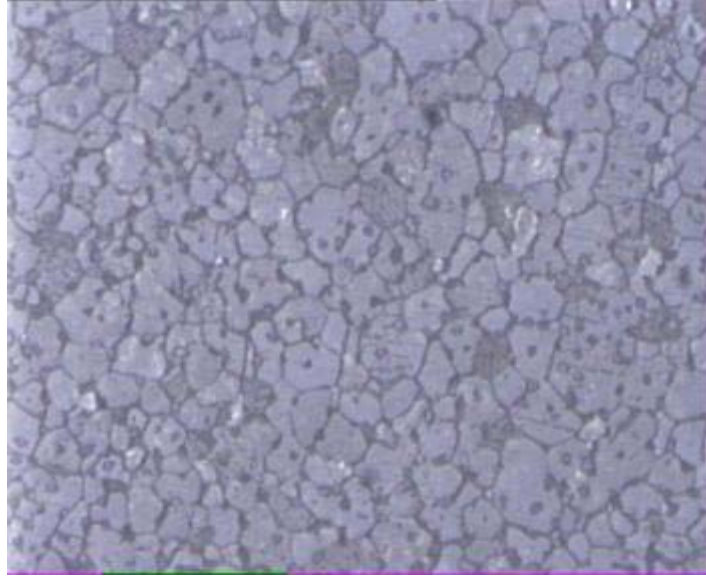
Şekil 5.18. 1200<sup>0</sup>C’de farklı sürelerde sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk –sinterleme sıcaklığı ilişkisi



Şekil 5.19. 1300<sup>0</sup>C’de farklı sürelerde sinterlenmiş ZnO–NiO peletlerin bulk yoğunluk –sinterleme sıcaklığı ilişkisi

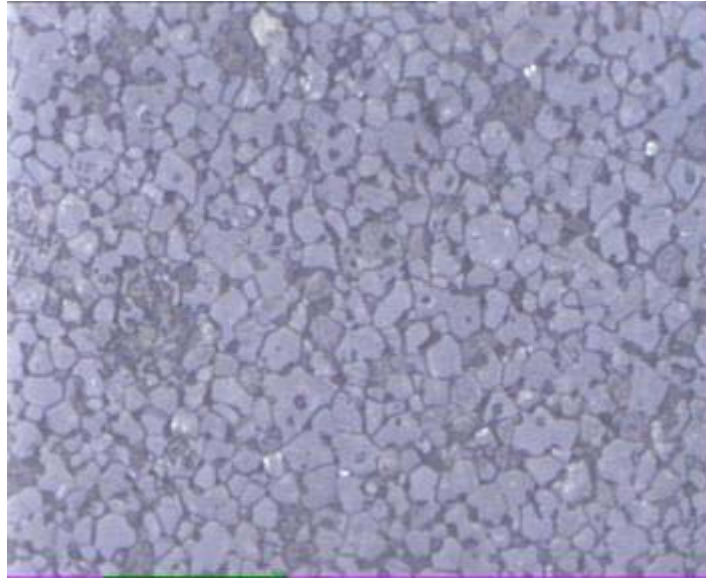
### 5.2.3. Metalografik çalışma

Numuneler sırasıyla zımparalama ve parlatma kademelerinden sonra % 10'luk HCl ile dağlandı. 1000<sup>0</sup>C'de sinterlenen numunelerde tane boyutları optik mikrosobun ayırım gücü altında kaldığı için görüntü alınamamıştır. Şekil 5.20'da 1300<sup>0</sup>C'de 1 saat sinterlenen ,5.21'de 1300<sup>0</sup>C'de 2 saat sinterlenen , 5.22'de 1300<sup>0</sup>C'de 3 saat sinterlenen, 5.23'de 1300<sup>0</sup>C'de 5 saat sinterlenen numunelerde NiO katkısının mikroyapıya etkileri görülmektedir.Şekillerde de görülebileceği gibi NiO katkısı arttıkça tane boyutunda % 4 katkısına kadar bir azalma söz konusudur. %4 katkılı numunelerde ise belirgin bir tane boyutu artışı görülmektedir.



50μm

(a)

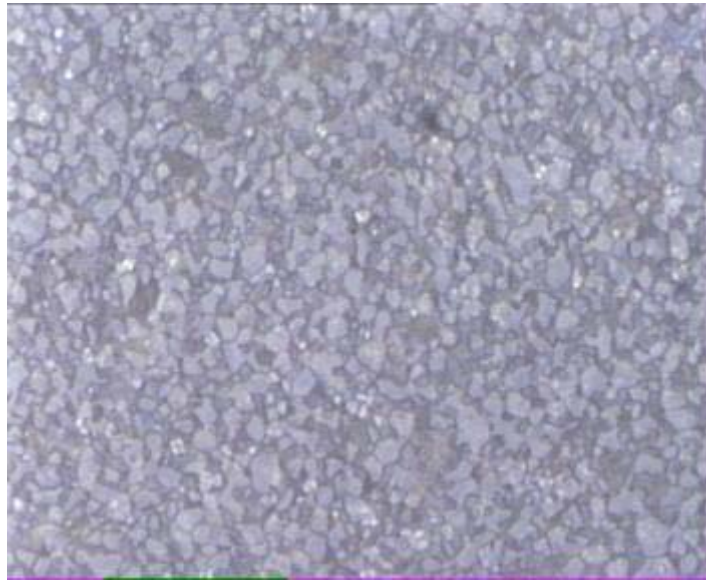


50μm

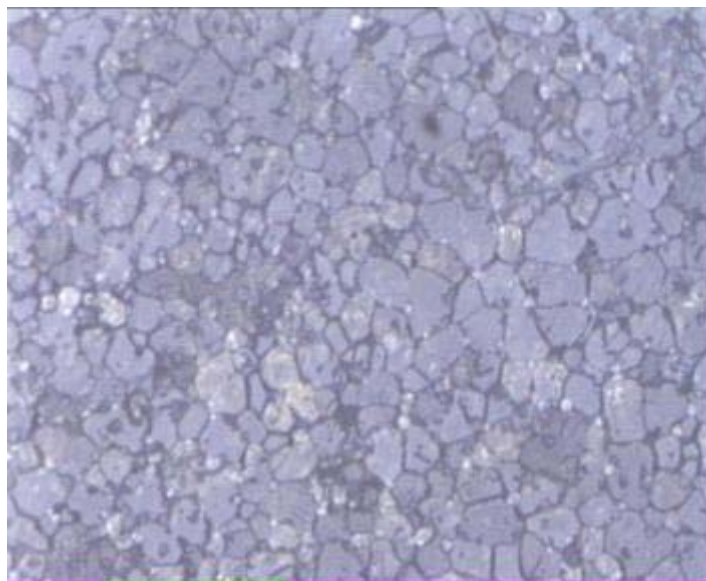
(b)

Şekil 5.20 1300°C 'de 1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

- (a) %1 NiO içeren numunelerin mikroyapıları
- (b) %2 NiO içeren numunelerin mikroyapıları



(c)

50 $\mu$ m

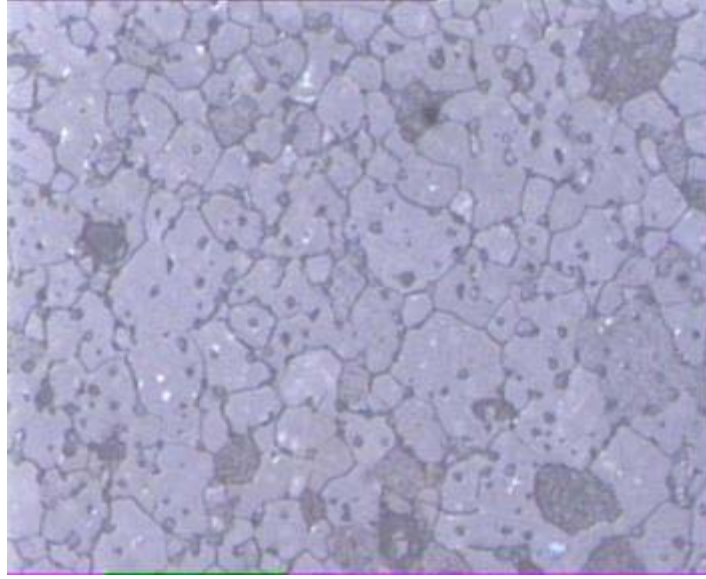
(d)

50 $\mu$ m

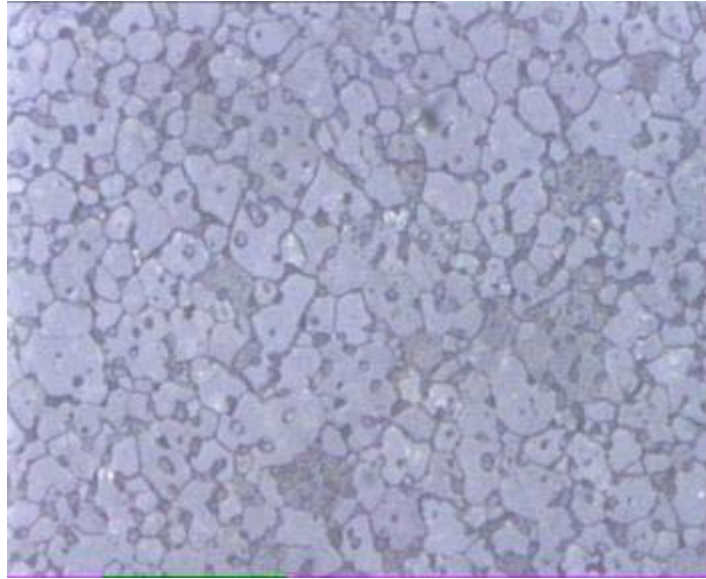
Şekil 5.20. 1300<sup>0</sup>C 'de 1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

(c) %3 NiO içeren numunelerin mikroyapıları

(d) %4 NiO içeren numunelerin mikroyapıları



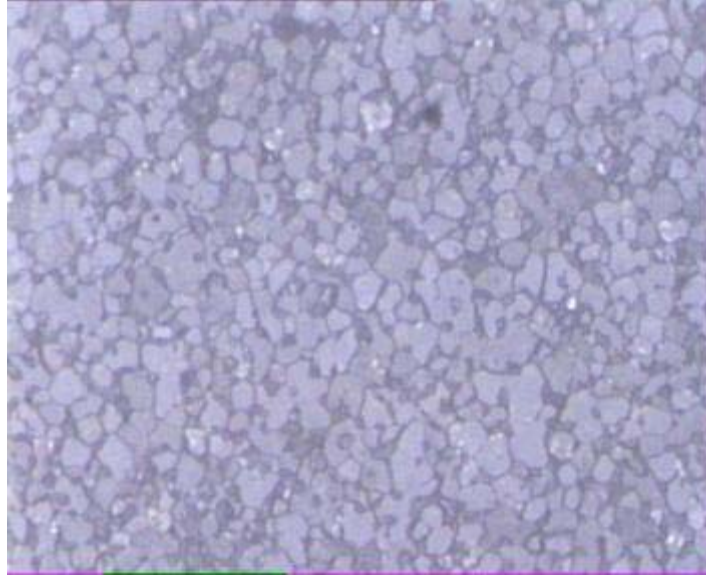
(a) 50μm



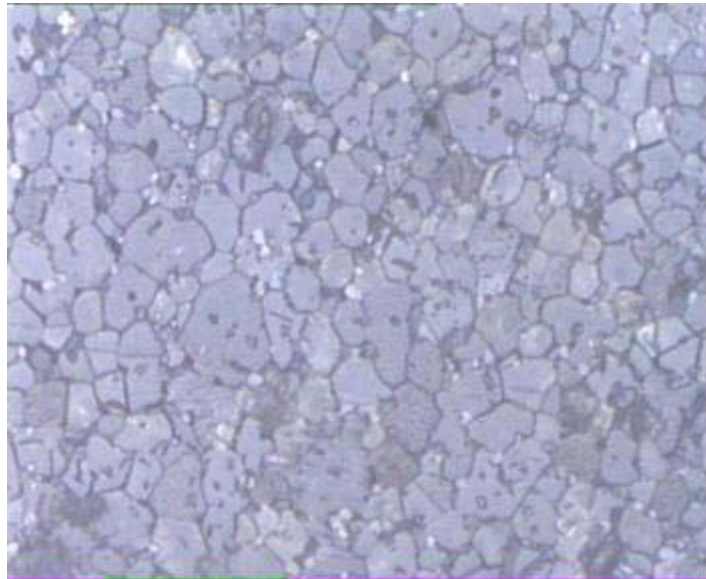
(b) 50μm

Şekil 5.21. 1300°C 'de 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

- (a) %1 NiO içeren numunelerin mikroyapıları  
(b) %2 NiO içeren numunelerin mikroyapıları



(c)

**50μm**

(d)

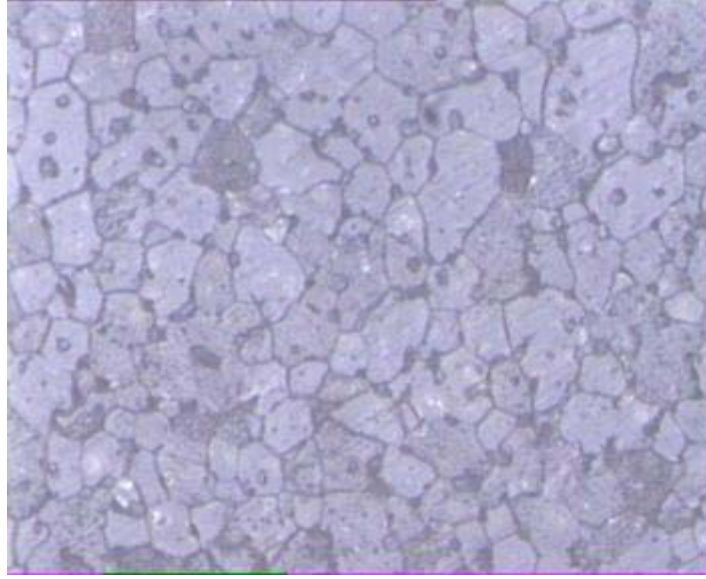
**50μm**

Şekil 5.21. 1300<sup>0</sup>C 'de 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

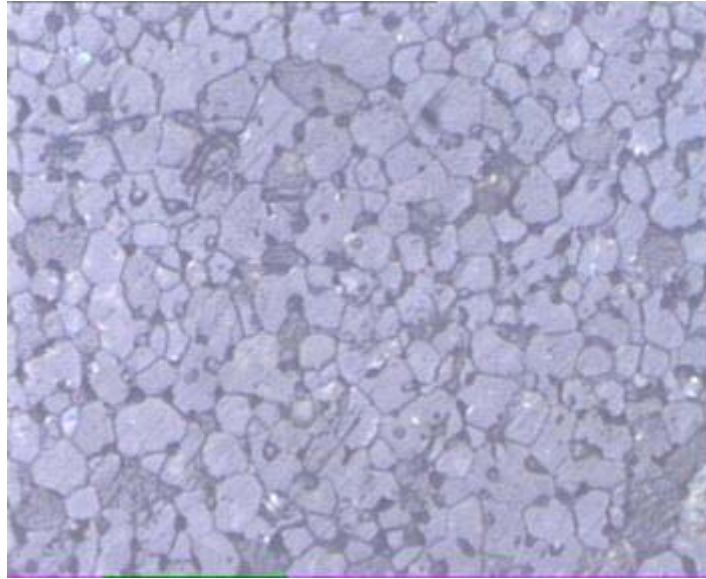
(c) %3 NiO içeren numunelerin mikroyapıları

(d) %4 NiO içeren numunelerin mikroyapıları





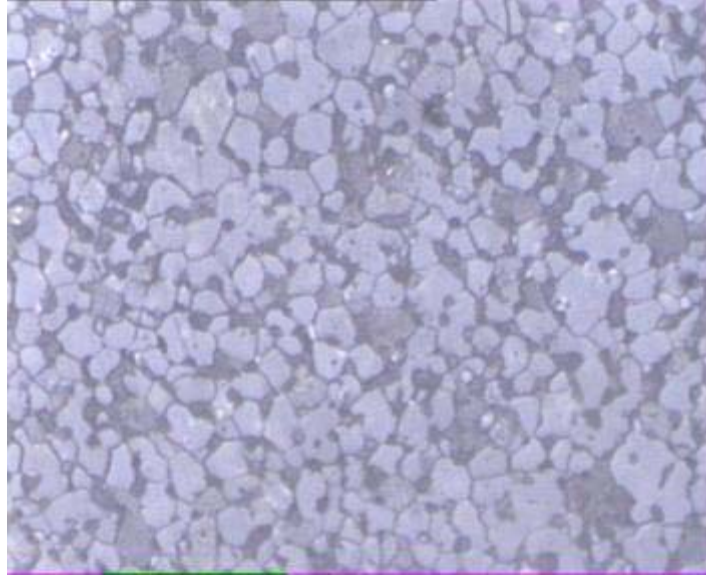
(a) **50μm**



(b) **50μm**

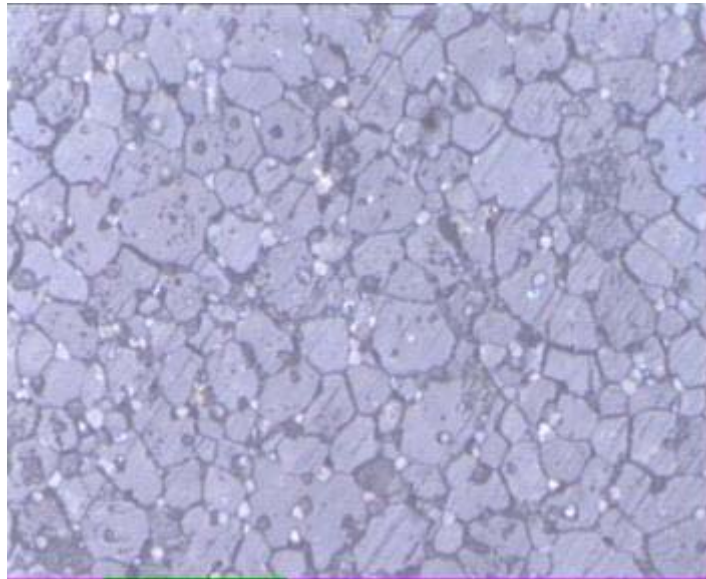
Şekil 5.22. 1300<sup>0</sup>C 'de 3 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

- (a) %1 NiO içeren numunelerin mikroyapıları
- (b) %2 NiO içeren numunelerin mikroyapıları



50μm

(c)



50μm

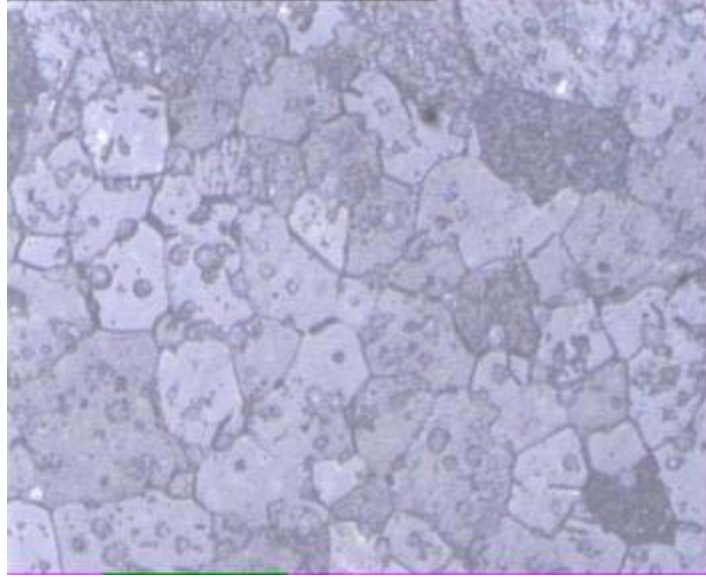
(d)

Şekil 5.22. 1300<sup>0</sup>C 'de 3 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

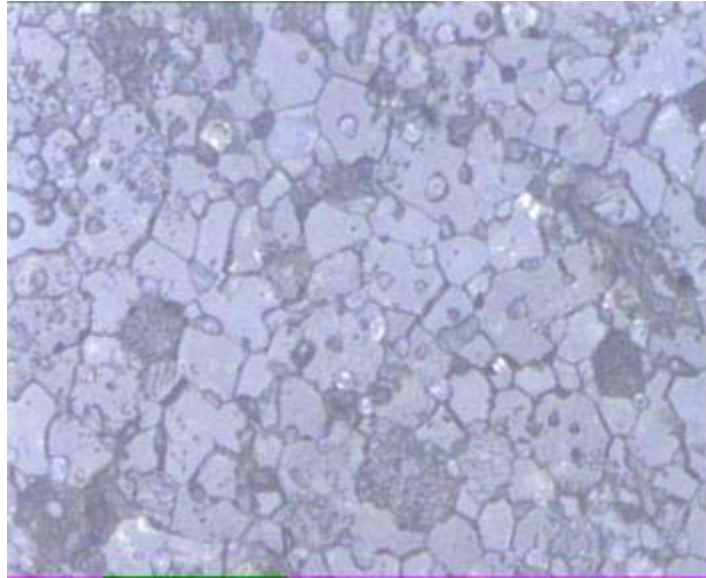
(c) %3 NiO içeren numunelerin mikroyapıları

(d) %4 NiO içeren numunelerin mikroyapıları





(a)

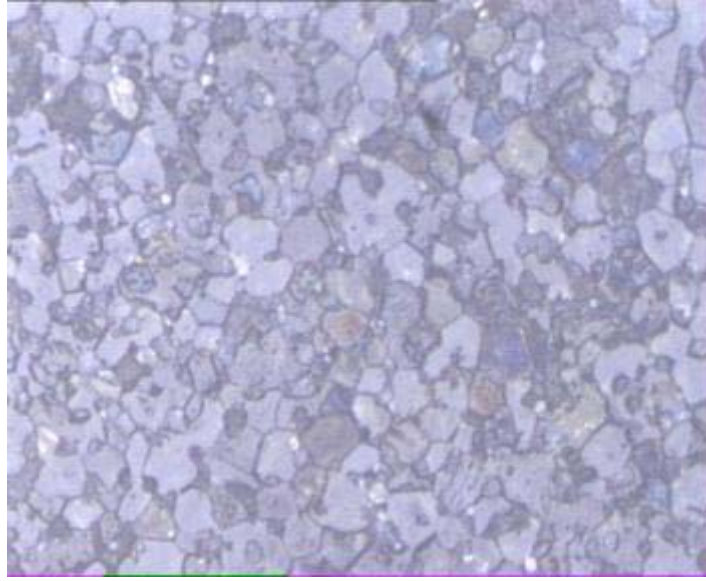
**50μm**

(b)

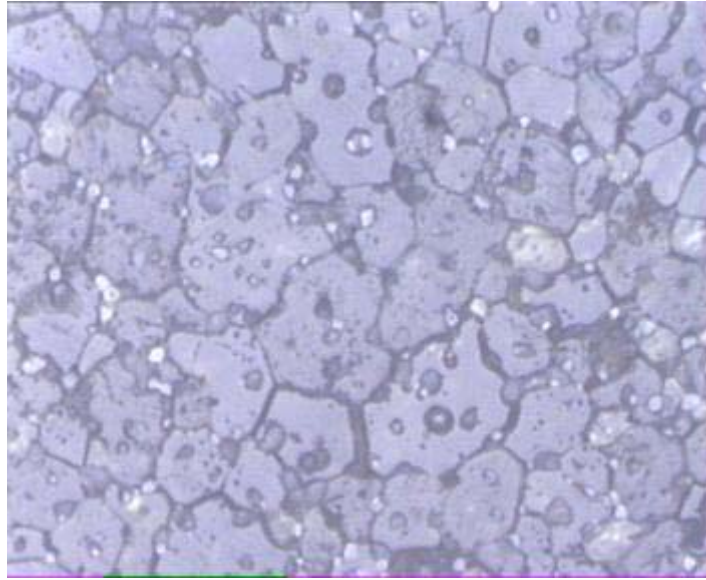
**50μm**

Şekil 5.23. 1300<sup>0</sup>C 'de 5 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

- (a) %1 NiO içeren numunelerin mikroyapıları
- (b) %2 NiO içeren numunelerin mikroyapıları



(c)

**50μm**

(d)

**50μm**

Şekil 5.23. 1300°C 'de 5 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin optik mikroyapıları

(c) %3 NiO içeren numunelerin mikroyapıları

(d) %4 NiO içeren numunelerin mikroyapıları

#### 5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Numunelerin yüzeyleri altın kaplanarak elektron mikroskobunda farklı numunelerin kırık yüzeylerinden değişik büyütmelerde görüntüler alınmıştır.

1000°C'de 2 saat sinterlenmiş ve 1300°C'de 2 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.24 (a-d)'de ve Şekil 5.25 (a-d)'de verilmiştir.

Şekil 5.24 (a-d) incelendiğinde, tane boyutunun çok küçük olduğu , yapının oldukça poroz olduğu ve artan NiO miktarının tane boyutuna çok fazla bir etkisi olmadığı görülmektedir.

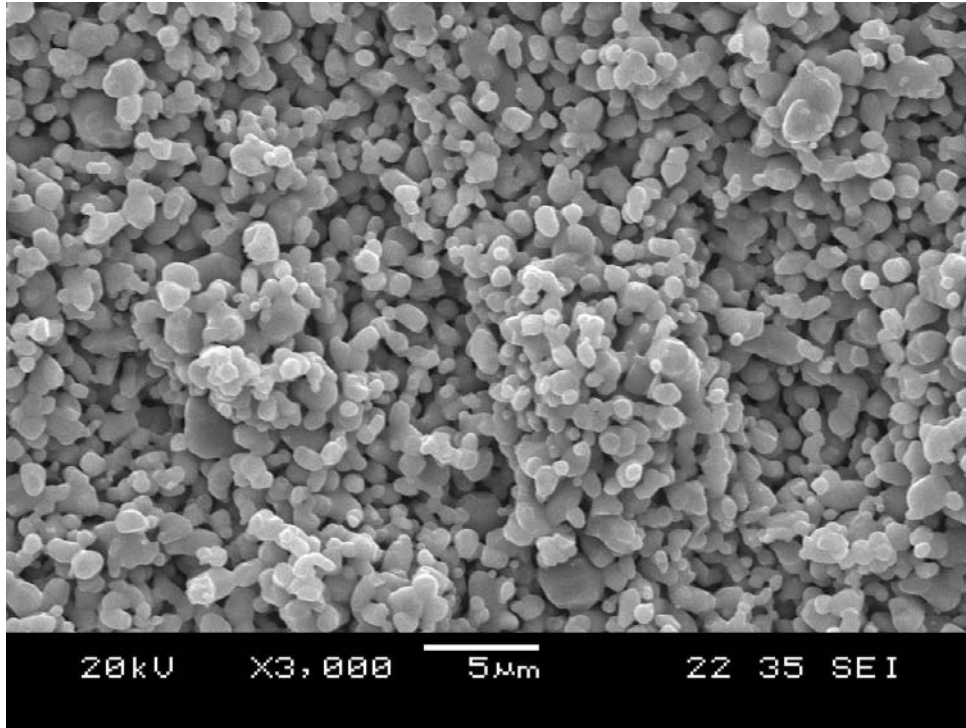
Şekil 5.25. (a-d) de ise sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte tane boyutunun büyüdüğünü söyleyebiliriz. Bununla birlikte mikro yapılarda oldukça fazla tane içi poroziteye rastlanmaktadır. Ayrıca artan NiO miktarı (%4'e kadar) tane boyutunu düşürmekte ,%4 NiO katkılı numunelerde ise çok azda olsa tane boyutunda bir büyüme gözlenmektedir.

Şekil 5.26. (a-d)'de sinterleme sıcaklığının %1 NiO katkılı 2 saat süreyle sinterlenen numunelerde mikroyapıya etkisi görülmektedir.

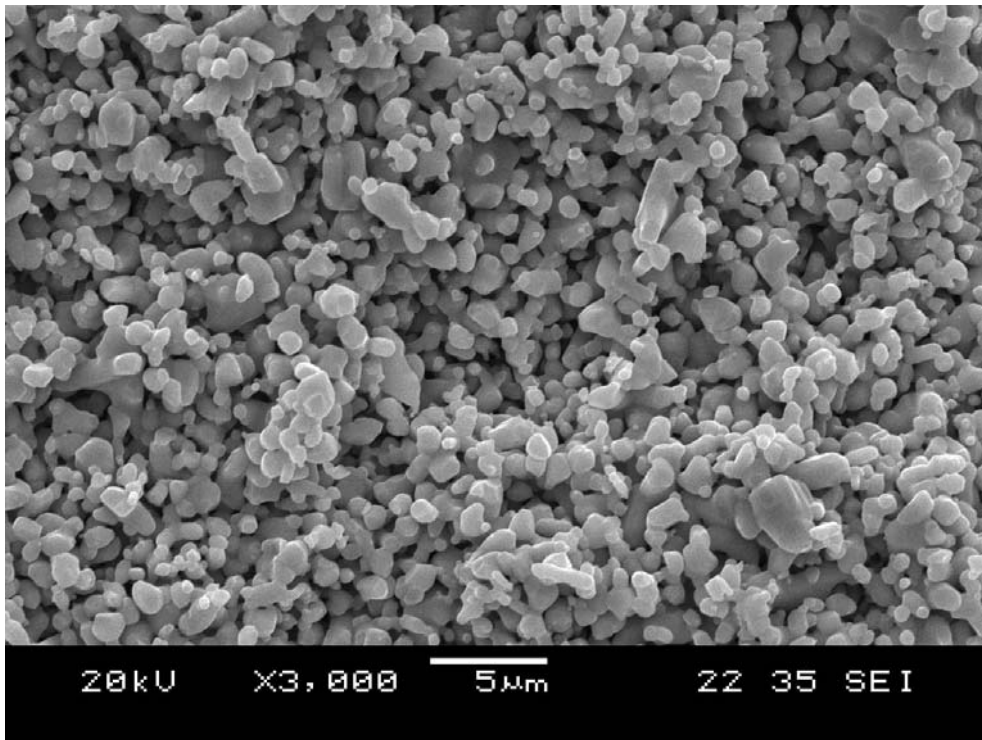
Şekil 5.27. (a-d)'de ise %4 NiO katkılı 2 saat süreyle sinterlenen numunelerde sinterleme sıcaklığının mikro yapıya etkisi görülmektedir.

Ayrıca Şekil 5.28. (a,b)'de 1000°C'de sinterlenmiş ağ.%1 NiO katkılı numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi verilmiştir. Şekil 5.29 (a,b)'de ise 1300°C'de sinterlenmiş ağ.%1 NiO katkılı numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi verilmiştir.

Sinterleme sıcaklığının ve süresinin artışıyla birlikte tane boyutu da büyümektedir. Sinterleme sırasında , sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artış ile birlikte difüzyon hızlandığından, birbiriyle temas halinde olan taneler arasında ,özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucunda taneler arasında boyun oluşarak kenetlenme gerçekleşir.Böylece tane boyutunda bir artış olmaktadır.

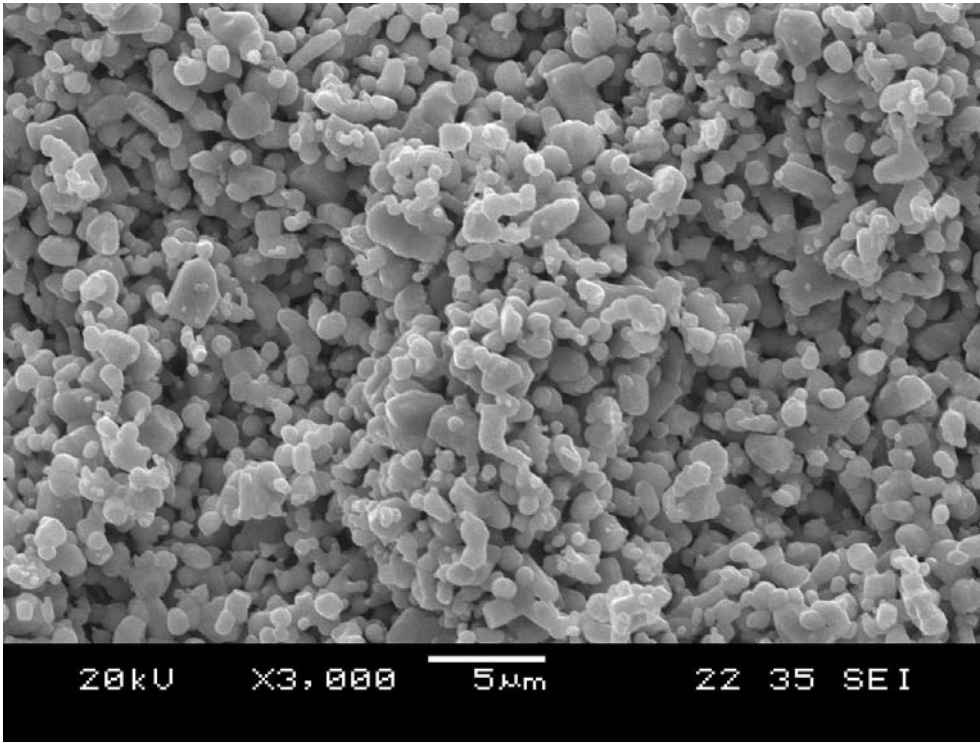


(a)

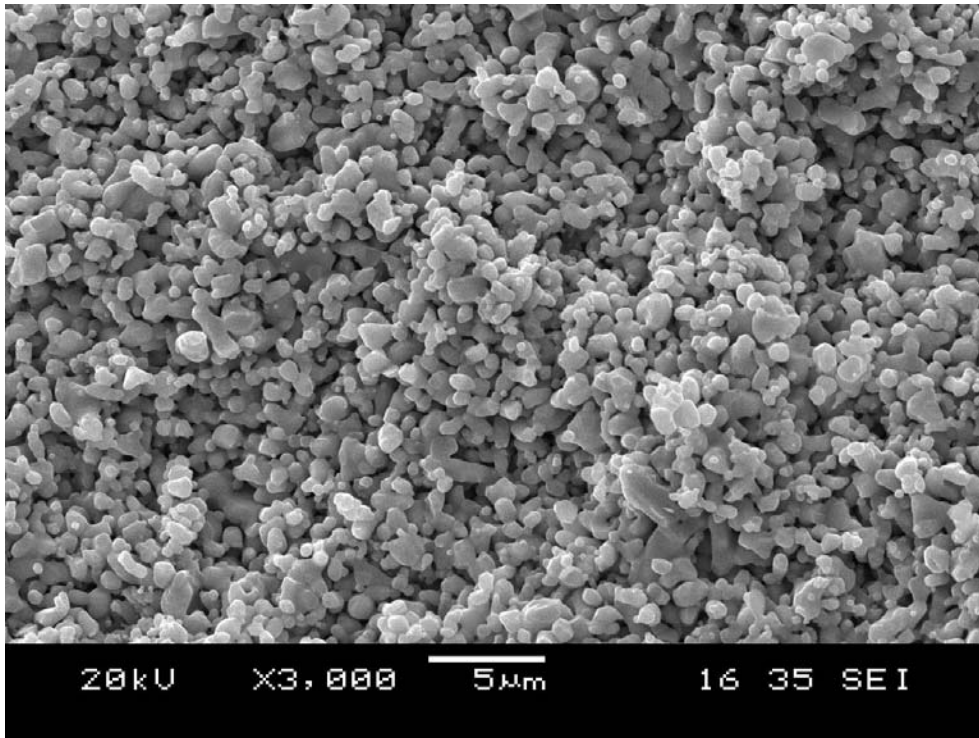


(b)

Şekil 5.24. 1000°C 2 saat sinterlenmiş numunelerde NiO'in mikroyapıya etkisi :  
(a) %1 NiO (b) % 2 NiO



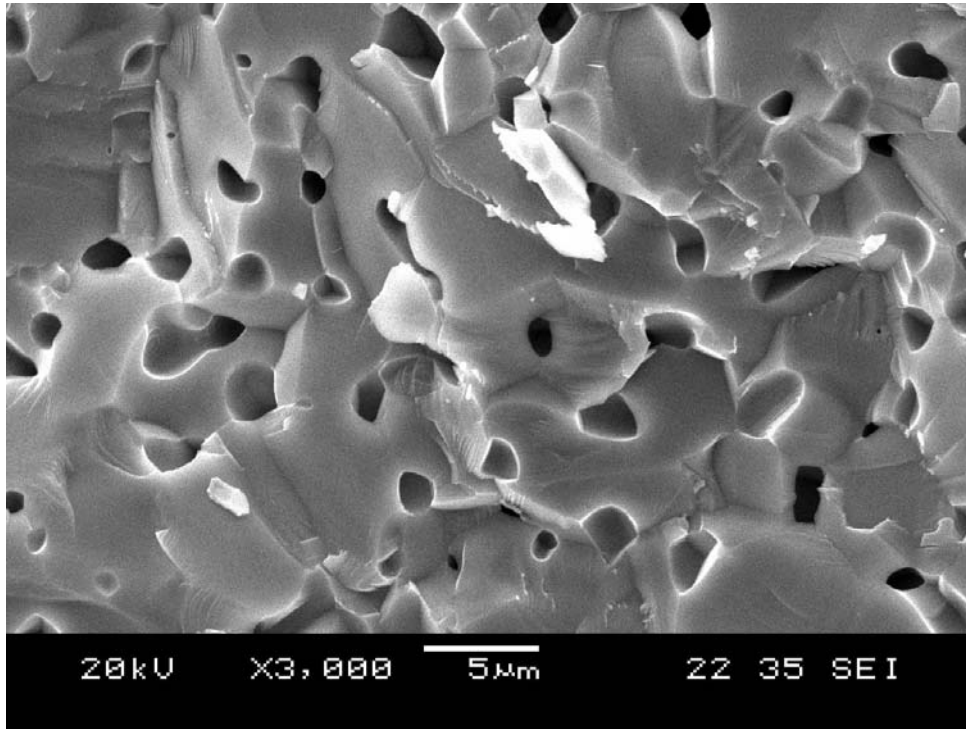
(c)



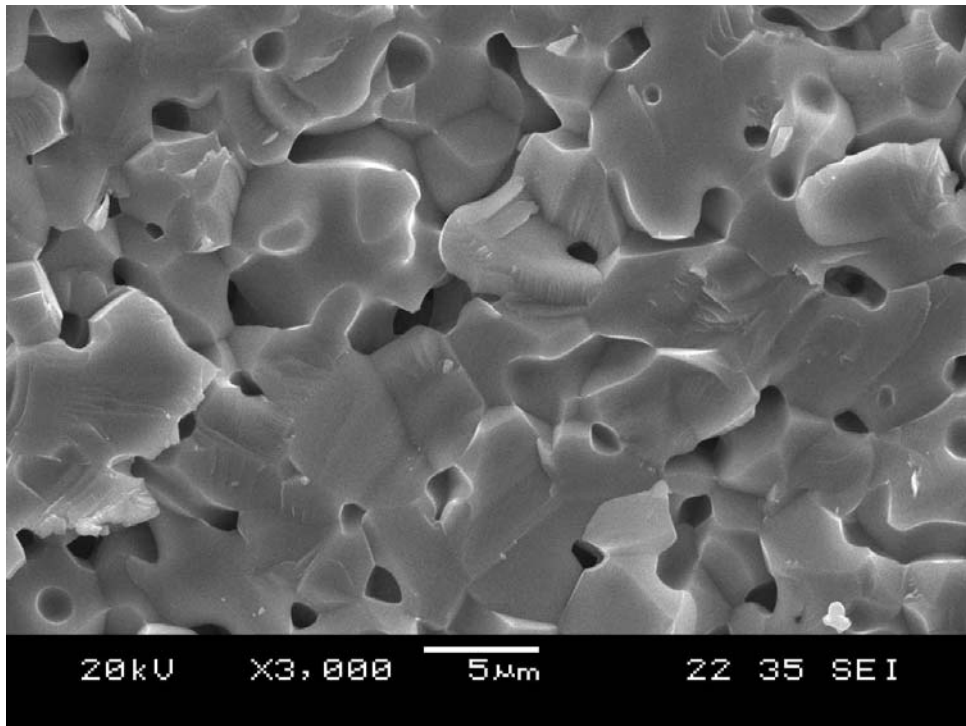
(d)

Şekil 5.24. 1000°C 2 saat sinterlenmiş numunelerde NiO'in mikroyapıya etkisi :  
(c) % 3 NiO (d) % 4NiO



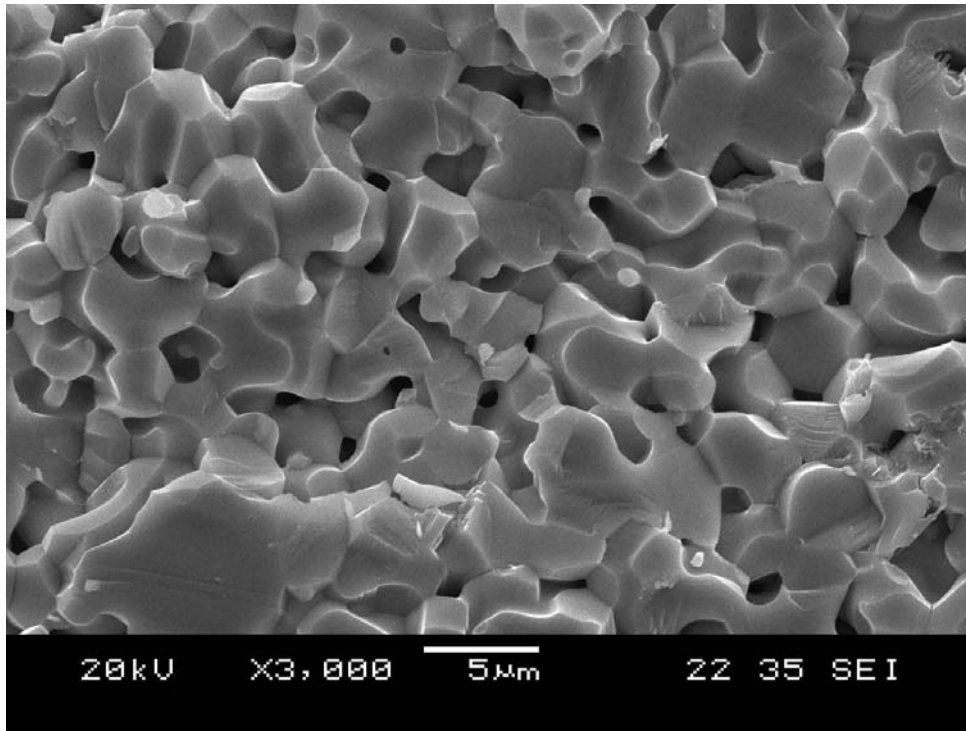


(a)

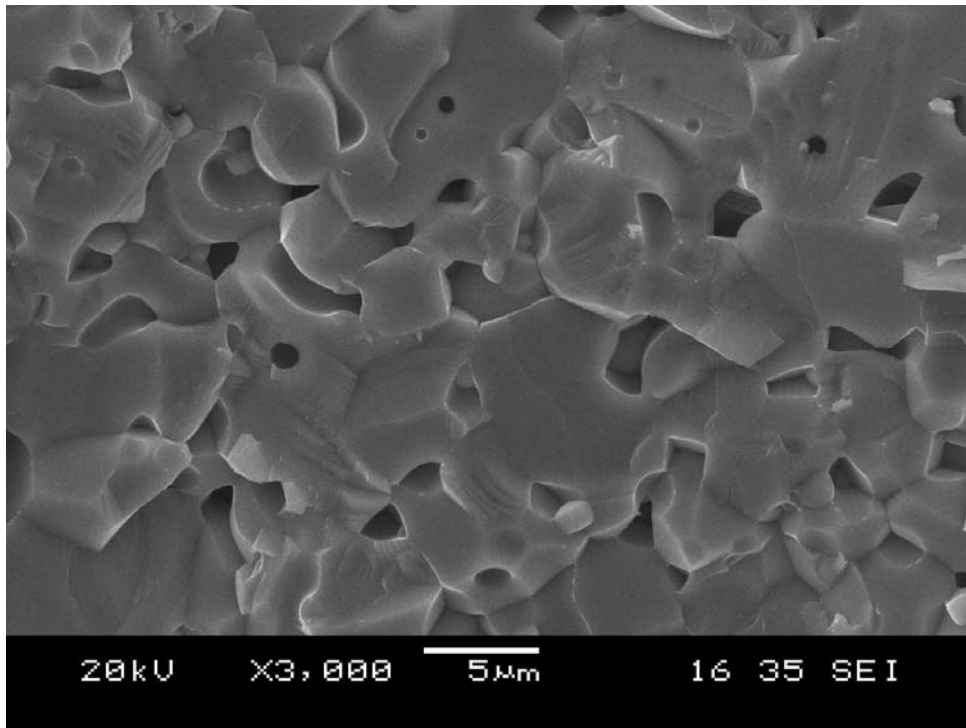


(b)

Şekil 5.25. 1300°C 2 saat sinterlenmiş numunelerde NiO'in mikroyapıya etkisi :  
(a) %1 NiO (b) % 2 NiO

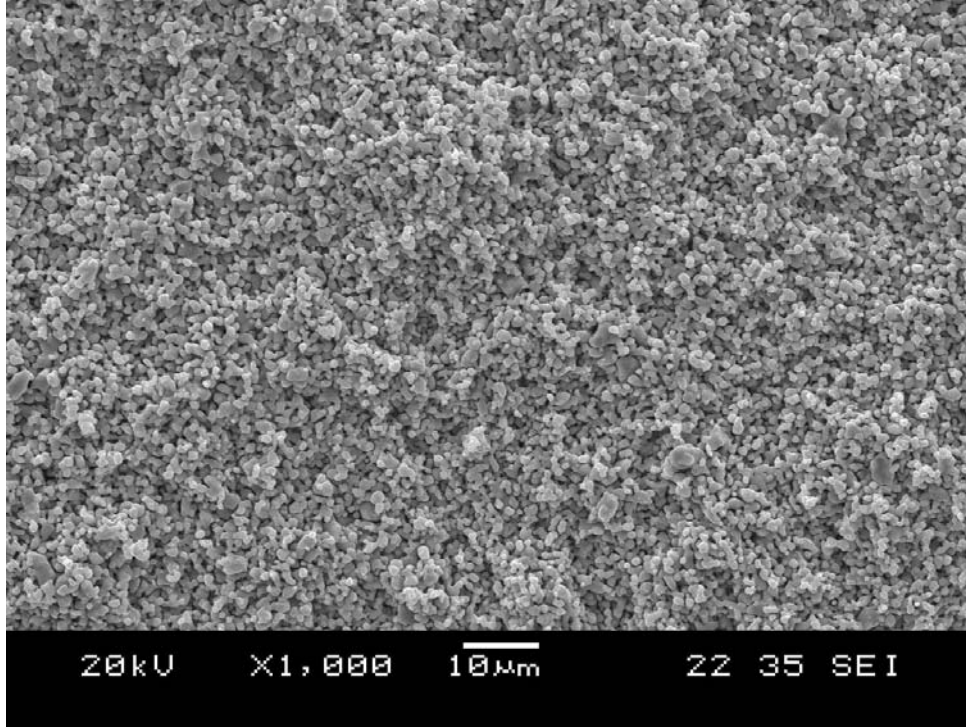


(c)

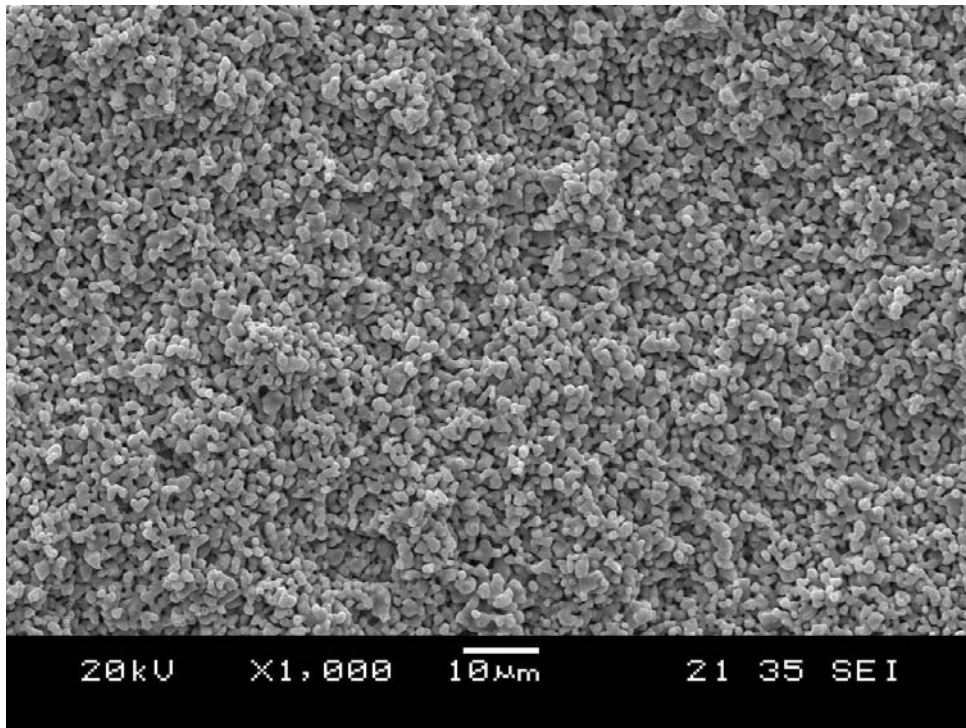


(d)

Şekil 5.25. 1300°C 2 saat sinterlenmiş numunelerde NiO'in mikroyapıya etkisi :  
(c) % 3 NiO (d) % 4NiO



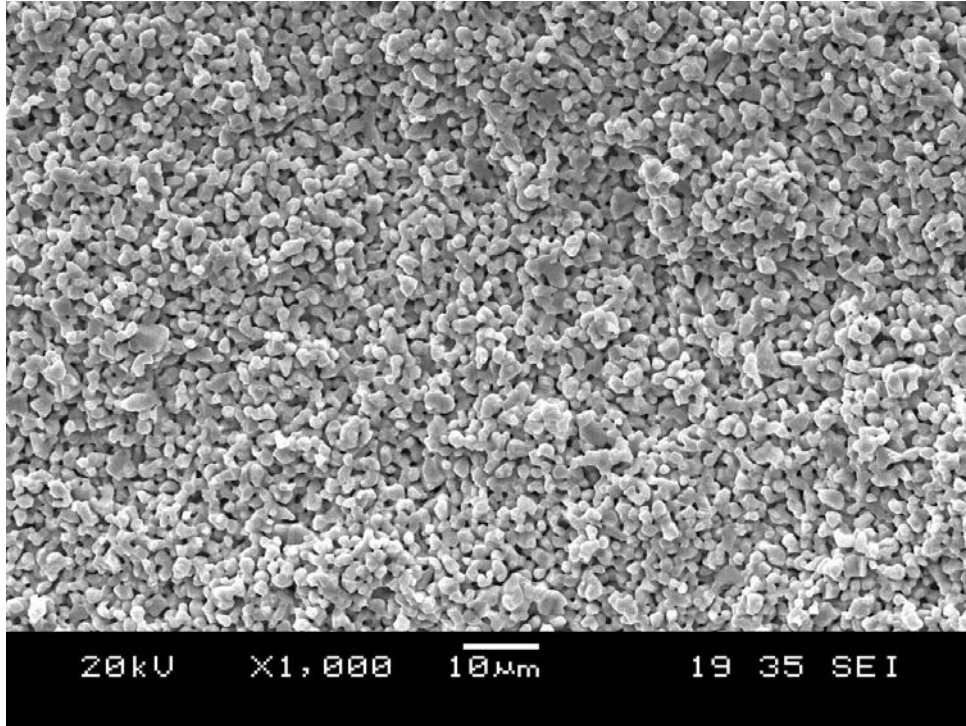
(a)



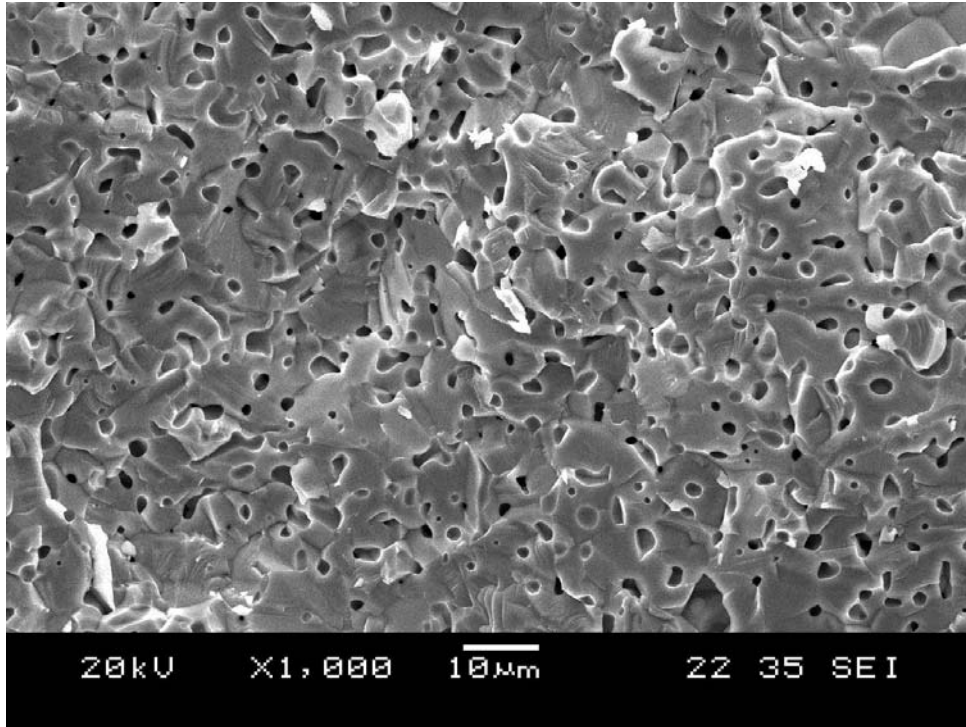
(b)

Şekil 5.26. 2 saat süreyle sinterlenen ZnO-ağ.%1 NiO katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi: (a) 1000°C (b) 1100°C



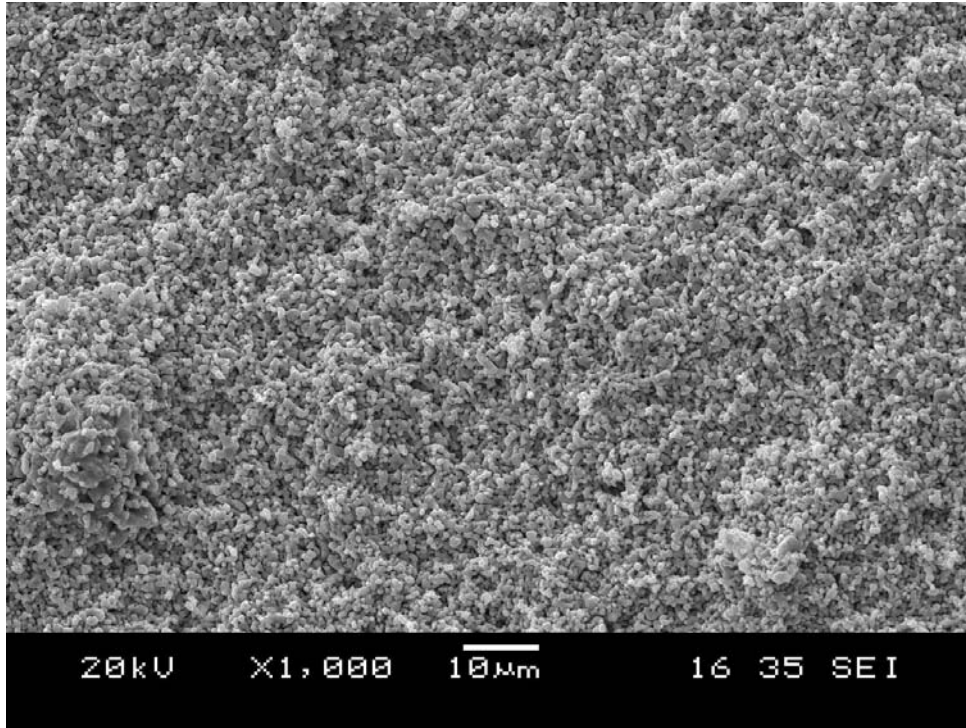


(c)

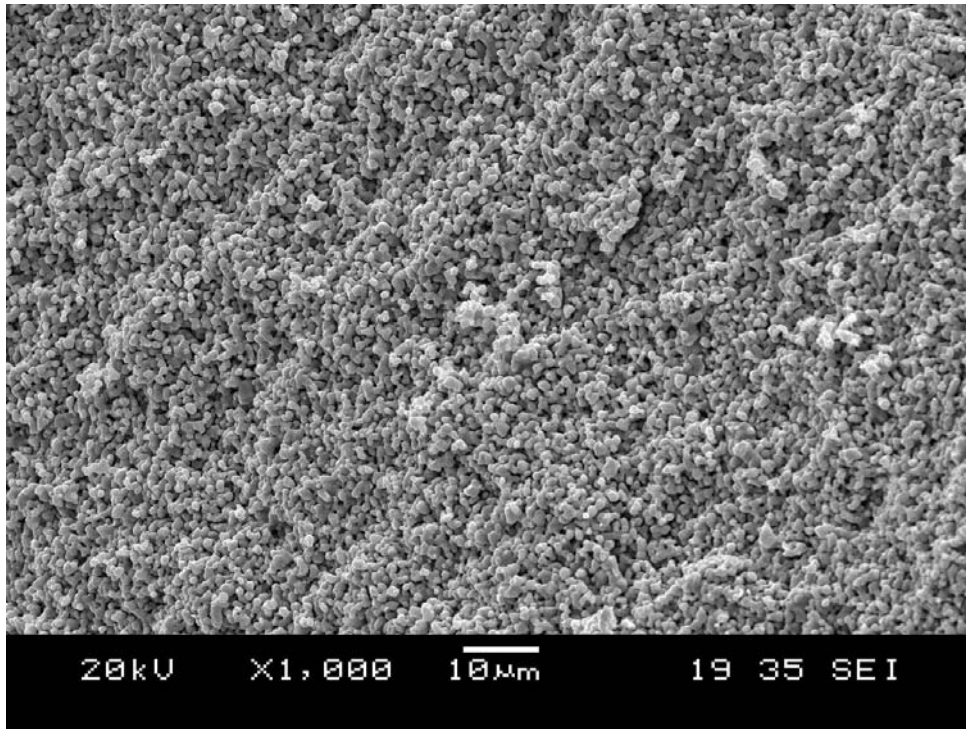


(d)

Şekil 5.26. 2 saat süreyle sinterlenen ZnO-ağ.%1 NiO katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi: (c) 1200°C (d) 1300°C

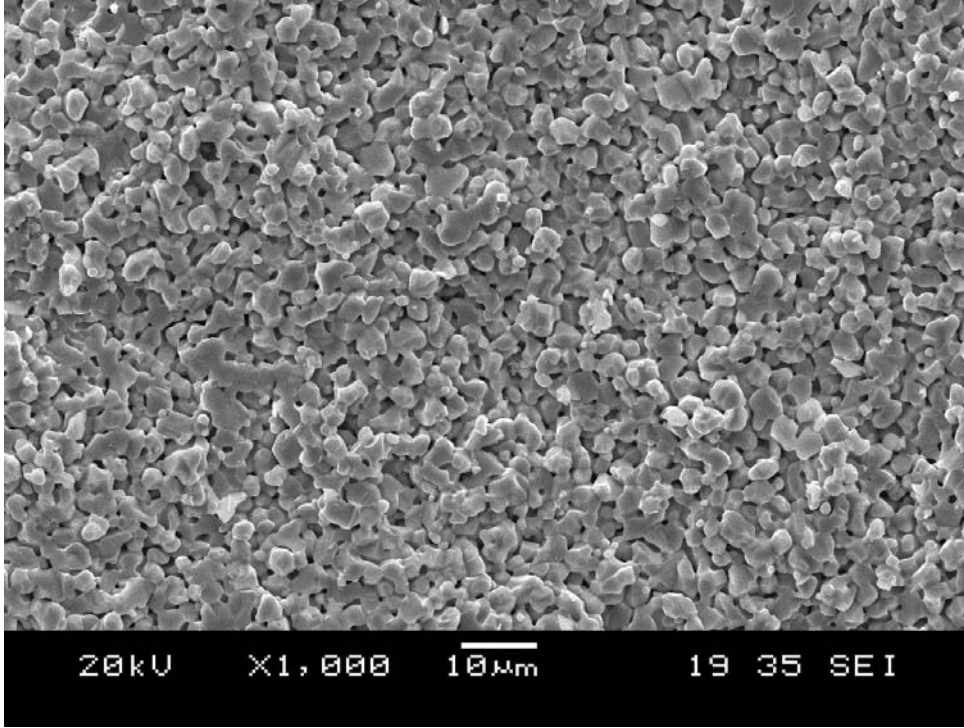


(a)

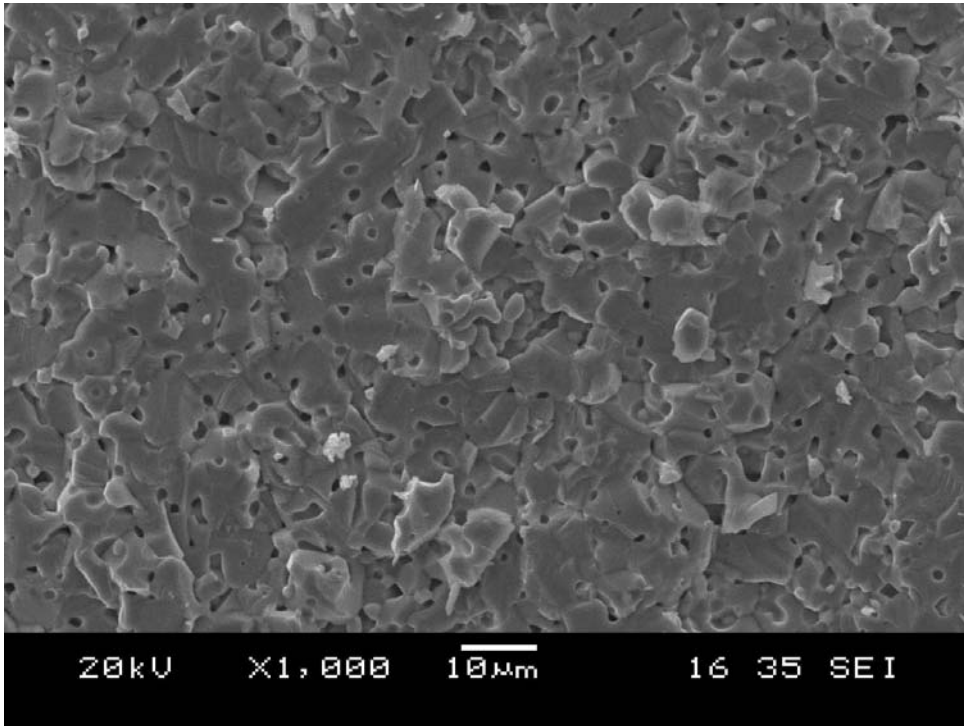


(b)

Şekil 5.27. 2 saat süreyle sinterlenen ZnO-ağ.%4 NiO katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi: (a)1000°C (b) 1100°C

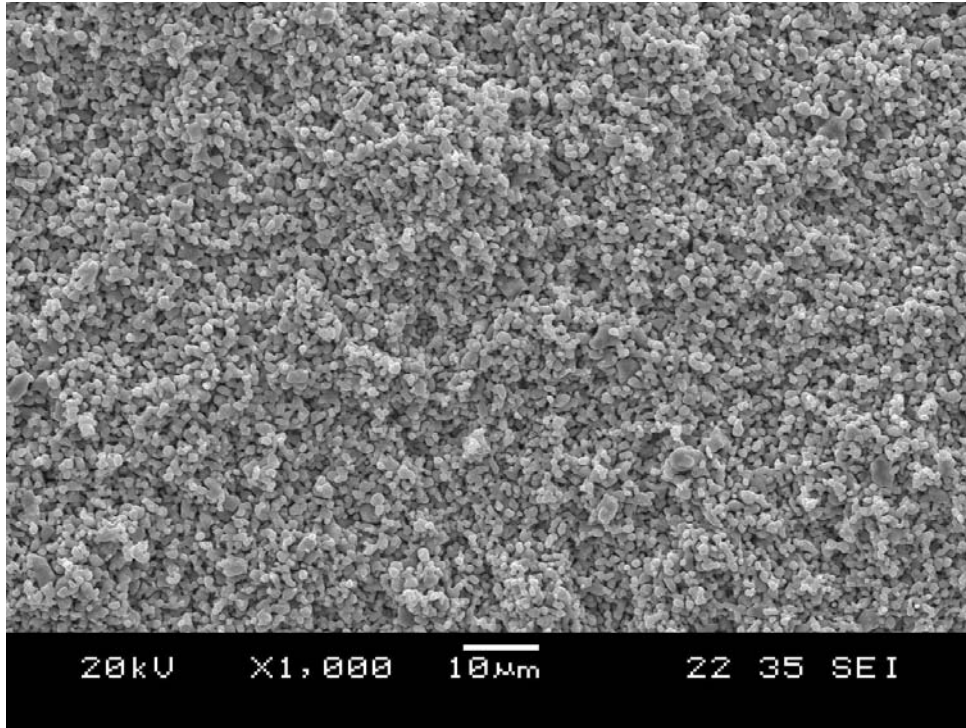


(c)

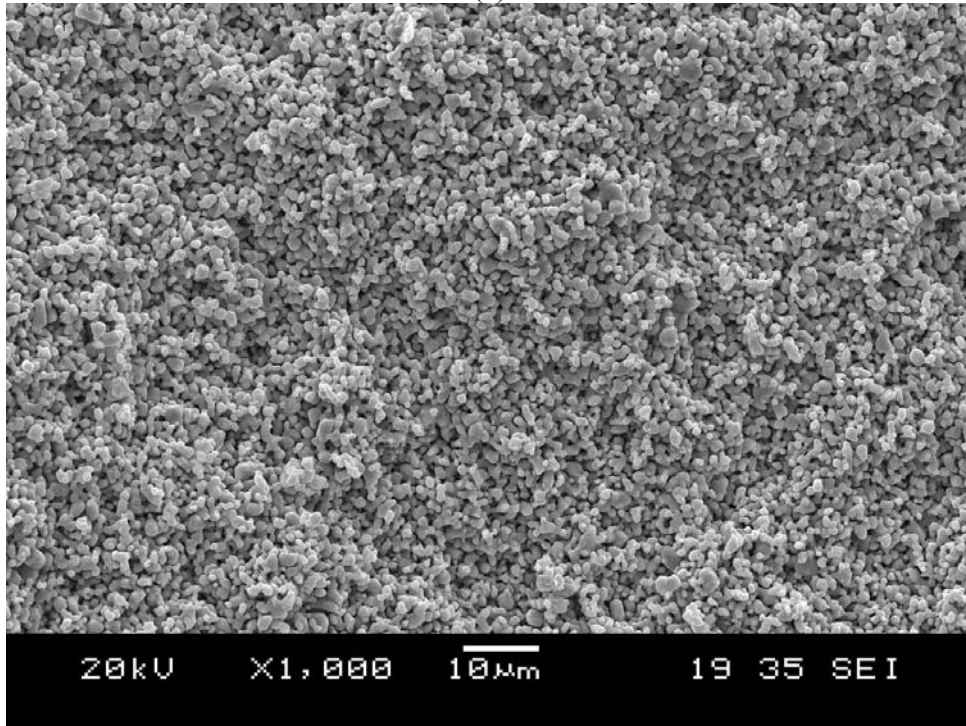


(d)

Şekil 5.27. 2 saat süreyle sinterlenen ZnO-ağ.%4 NiO katkılı numunelerde sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi : (c) 1200°C (d) 1300°C

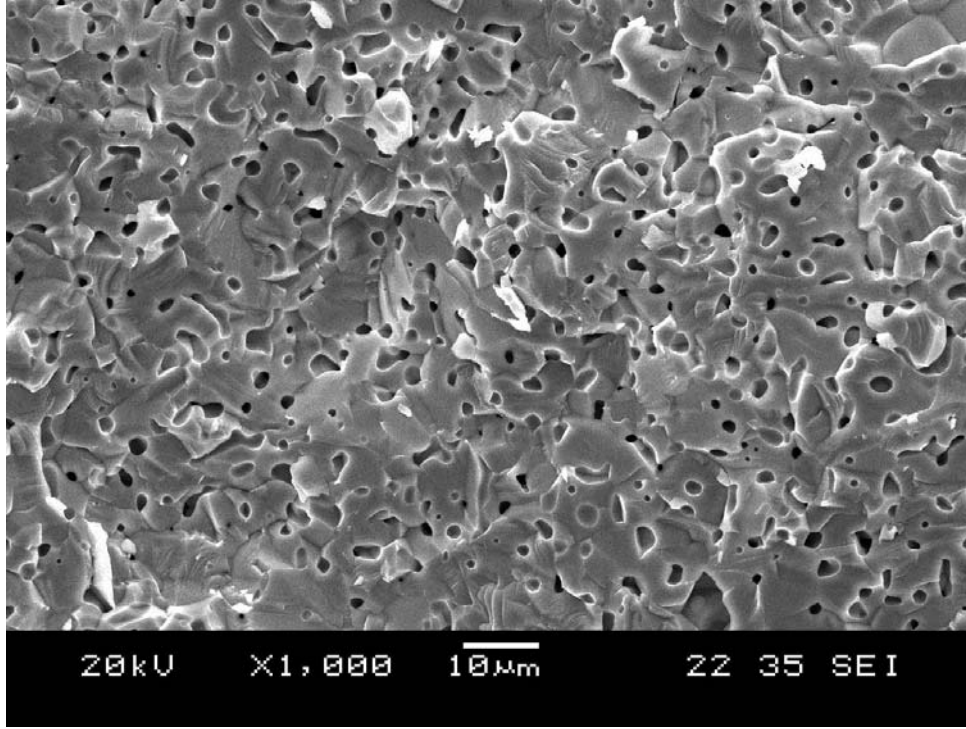


(a)

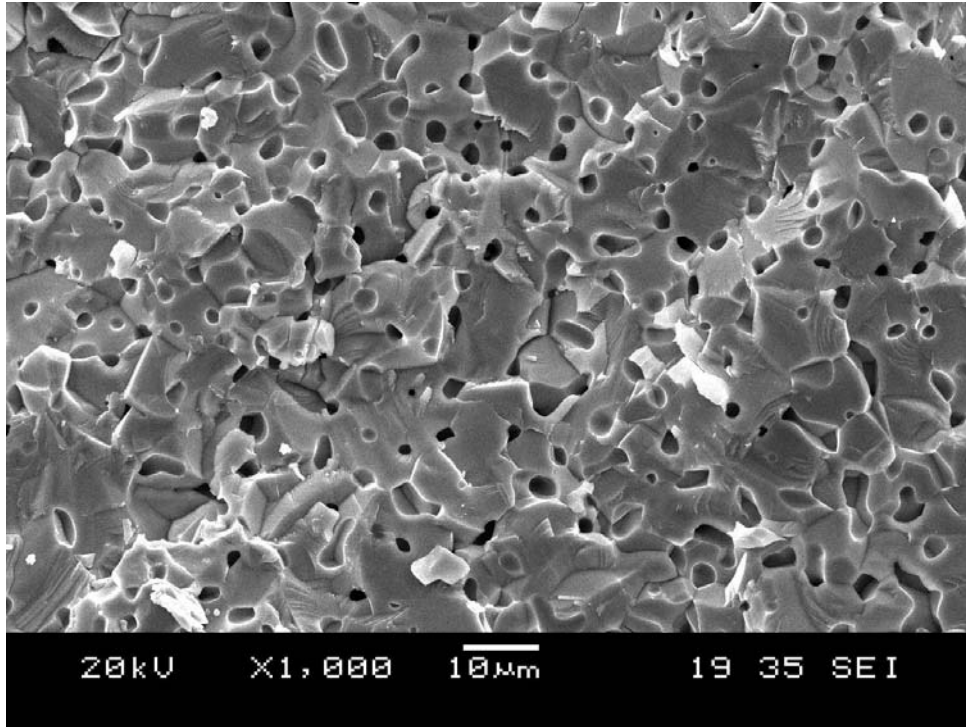


(b)

Şekil 5.28. 1000°C’de sinterlenmiş ağırlık %1 NiO katkılı numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi: (a) 2 saat sinterlenen numune (b) 5 saat sinterlenen numune



(a)



(b)

Şekil 5.29. 1300°C’de sinterlenmiş ağırlık %1 NiO katkıli numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi: (a) 2 saat sinterlenen numune (b) 5 saat sinterlenen numune



### 5.2.5. Tane boyutu analizi

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerden sadece 1100-1300°C'ta sinterlenen numunelerde tane boyutu ölçülebilmektedir. 1000°C'ta sinterlenen numuneler optik mikroskobun ayırım gücü altında kaldığı için görüntü elde edilememiş ve ölçüm yapılamamıştır. Tane boyutları lineer intercept yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar denklem de yerine konularak ortalama tane boyutları hesaplanmıştır (Tablo 5.5.-5.8.).

$$\bar{G} = 1.56 * \bar{L} \quad (5.3)$$

Tablo 5.5. ZnO-%1 NiOsistemine ait tane boyut değerleri ( $\mu\text{m}$ )

Sinterleme Süresi (Saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	1100	1200	1300
1	3,16	3,38	8,2
2	3,25	3,73	8,65
3	4,17	4,22	10,82
5	4,57	5,01	12,99

Tablo 5.6. ZnO-%2 NiO sistemine ait tane boyut değerleri ( $\mu\text{m}$ )

Sinterleme Süresi (Saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	1100	1200	1300
1	3,16	3,29	6,76
2	4,09	3,50	7,07
3	4,17	4,26	10,38
5	4,50	4,78	10,39

Tablo 5.7. ZnO-%3 NiOsistemine ait tane boyut değerleri ( $\mu\text{m}$ )

Sinterleme Süresi (Saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	1100	1200	1300
1	3,1	3,2	5,16
2	3,2	3,52	6,76
3	4,05	4,09	7,07
5	4,37	4,60	8,2

Tablo 5.8. ZnO-%4 NiO sistemine ait tane boyut değerleri ( $\mu\text{m}$ )

Sinterleme Süresi (Saat)	Sinterleme Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	1100	1200	1300
1	3,20	3,7	7,07
2	3,50	3,7	7,84
3	3,80	4,71	8,7
5	5,01	5,62	10,8

Tane boyutu kinetiğinin, zaman ile tane boyutu ilişkisi aşağıda verilmiştir.

$$G^n = K_0 \cdot t \cdot \exp(-Q / RT) \quad (5.4)$$

$$n \log G = \log K_0 + \log t + 0,434 (-Q/RT) \text{ elde edilir.} \quad (5.5)$$

Log (G) ve sabit sıcaklıkta  $\{0.434(-Q/RT)$  sabit olduğu için ( 5.6 ) eşitliği yazılabilir.

$$d(\log G) / d(\log t) \approx 1 / n \quad (5.6)$$

Burada,

$G$  = ortalama tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )

$t$  = süre(saat)

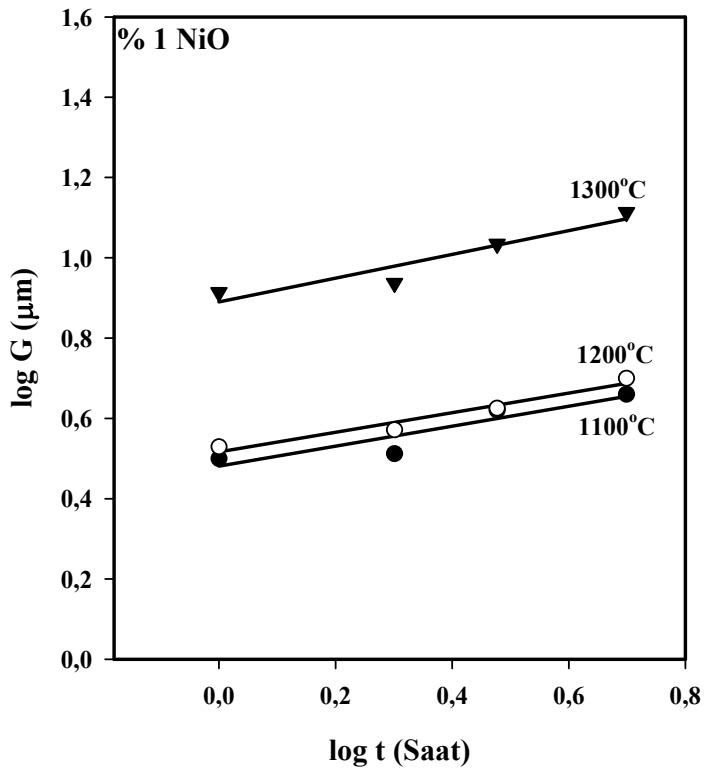
$K_0$  = eşitlik sabiti

$Q$  = tane büyüme aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

$R$  = gaz sabiti (kJ/mol $^\circ\text{K}$ )

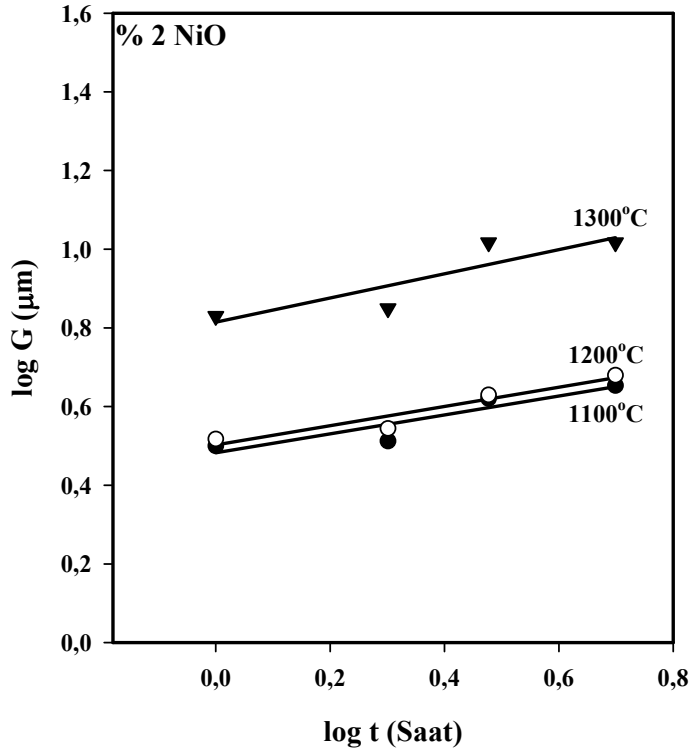
$T$  = sıcaklık(K)

Burada  $(\log G)$ - $(\log t)$  eğrisinin eğimi tane boyutu kinetik üssünün tersini ( $1/n$ ) verir. Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenen her kompozisyonu tane boyutları ölçülmüş ve  $(\log G)$ - $(\log t)$  eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.30.-5.33.).

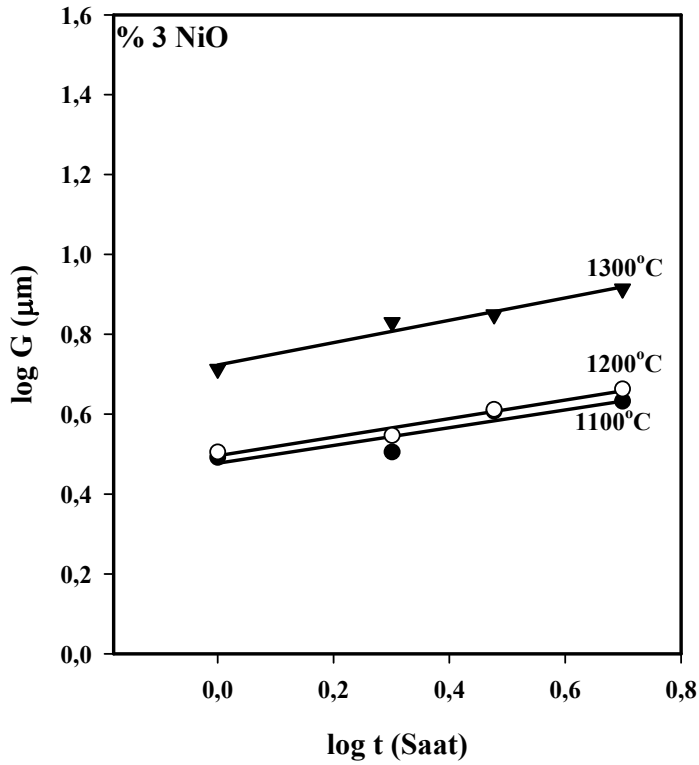


Şekil 5.30. ZnO-%1 NiO sisteminin  $\log G$ -  $\log t$  ilişkisi

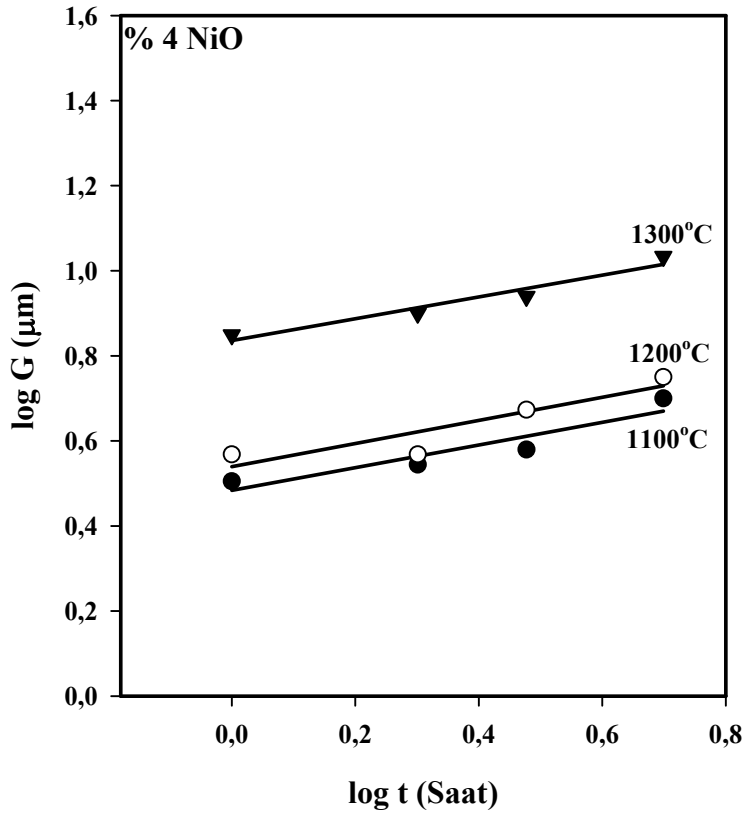




Şekil 5.31. ZnO-%2 NiO sisteminin log G- log t ilişkisi



Şekil 5.32. ZnO-%3 NiO sisteminin log G- log t ilişkisi



Şekil 5.33. ZnO-%4 NiO sisteminin log G- log t ilişkisi

Farklı araştırmacılar farklı çalışmalarda, ZnO'in tane büyümesi için kinetik üssü değerleri 3, 4, 5 ve 6 hesaplanmıştır. Yine birçok araştırmacı Saf ZnO için tane büyüme üssü 3 olduğu teyid etmişlerdir [58,59].

Senda, Dey ve Bradt [60,61], sıvı faz sinterlemesine maruz kalmış ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ikili seramik sisteminde ZnO için tane büyüme üssünü 5 olarak bulurken, Özkan ve arkadaşları [62], ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -MnO üçlü sistemi için ZnO tane büyüme üssünü 4olarak hesaplamışlardır. Nunes ve Bradt [63], ise ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üçlü sistemi için ZnO tane büyüme kinetik üssünü 4 olarak bulmuşlardır.

Canikoğlu ve arkadaşları [64], ZnO'e ağ.%1, 2, 3 ve 4 SiO<sub>2</sub> kattıklarında tane boyutu kinetik üssünü sırasıyla 3, 6, 6 ve 7 olarak hesaplamışlardır. Yine benzer çalışmada Güntürkün ve Toplan, ZnO-ağ %1, 2, 3 ve 4 SrO katkılı sistemlerinde ise tane boyutu kinetik üssünü tüm kompozisyonlar için 5 olarak bulmuşlardır.

Apaydın ve arkadaşları [65] ZnO'e ağ. %1, %2, %3 CuO kattıklarında 3 olarak hesaplarken ve ağ. %4 CuO kattıklarında kinetik üssünü 5.5 olarak hesaplamışlardır. Bunun nedenini %4'e kadar CuO'in ZnO içerisinde çözünmesi ile açıklamışlardır. CuO ağ.%4'e kadar ZnO içerisinde çözünmekte fakat ağ.%4 CuO katıldığında çözünmeyen fazla CuO tane sınırlarında çökmektedir.

Senda ve Bradt [60,61]'in ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi için yaptıkları çalışmada, kinetik üssünü 6 olarak hesaplamışlardır. ZnO tane büyümesinin, ikincil faz partiküllerinin etkisi, porozitenin etkisi veya ZnO'e yapılan metal oksit ilavelerin katı solüsyon etkileri ile azalabileceğini, tane büyüme kinetik üssünün 3'ün üzerine artışı ile basitçe anlaşılabilir.

Bizim çalışmamızda ise tane boyutu kinetik üssü ağ.%1, ağ.%2, ağ.%3 ve ağ.%4 NiO katkıları için tüm kompozisyonlar için 4 olarak hesaplanmıştır.

$$G^n/t = K_o \cdot \exp(-Q / RT) \quad (5.7)$$

$$\log(G^n/t) = \log K_o - 0,434 (Q/RT) \quad (5.8)$$

$$\text{eğim} = -0,434 (Q/RT) \quad (5.9)$$

Ko=Sabit

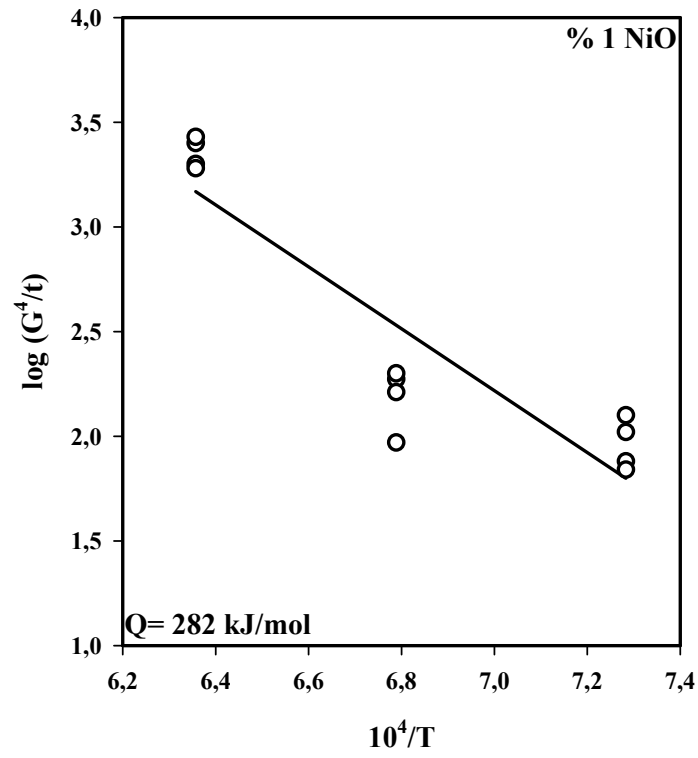
Q=Aktivasyon Enerjisi

R=Gaz Sabiti

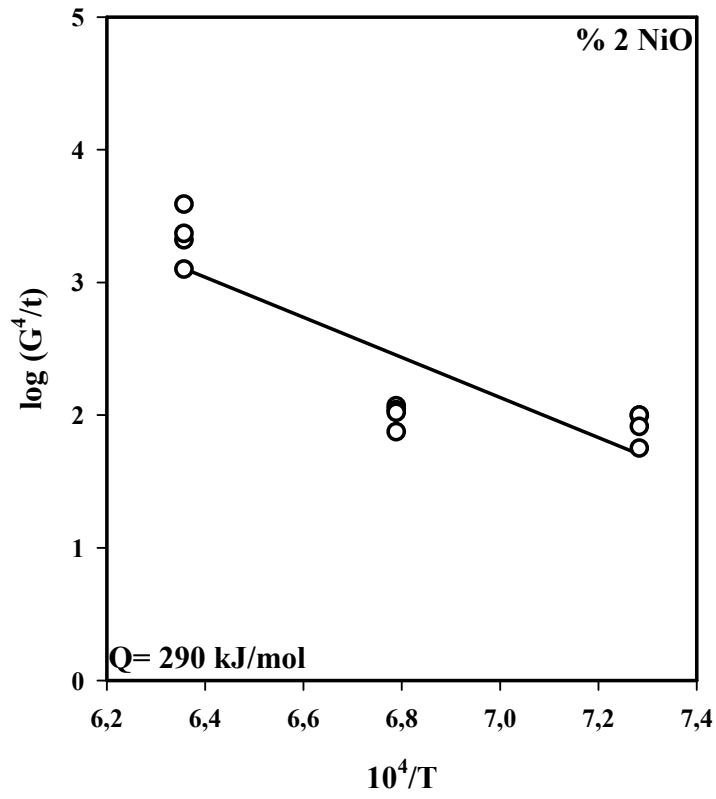
T=Sıcaklık

Arrhenius eğrisinden tane büyüme aktivasyon enerjisi (Q) hesaplanır. Yani çizilen  $\log(G^n/t) - (1/T)$  eğrisi lineerdir ve bu eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Şekil (5.34-5.37)'de  $\log(G^n/t) - 104/T$  ilişkisi verilmektedir.

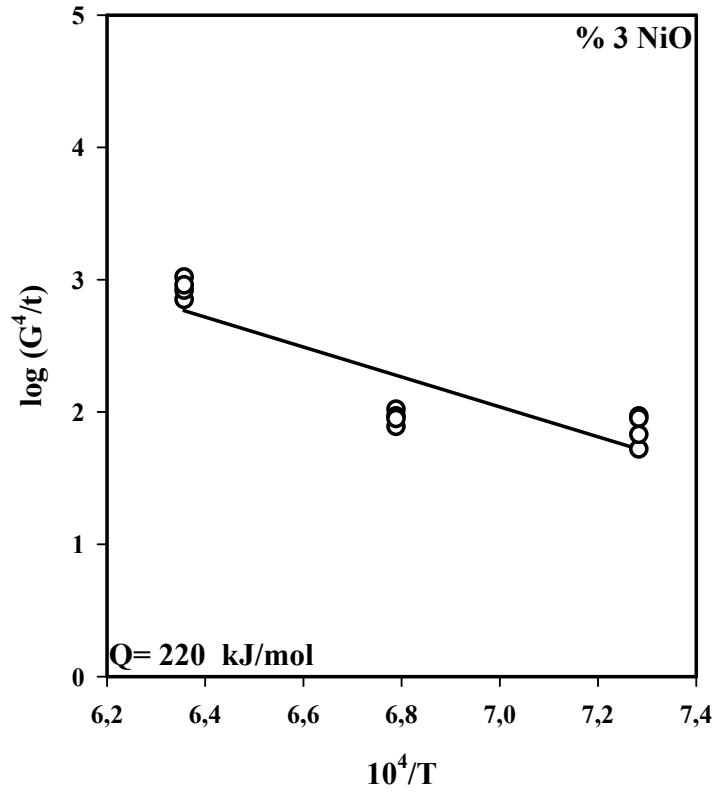
Bu bölümde yapılan hesaplama ait ayrıntılı bilgi Bölüm 4'te ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



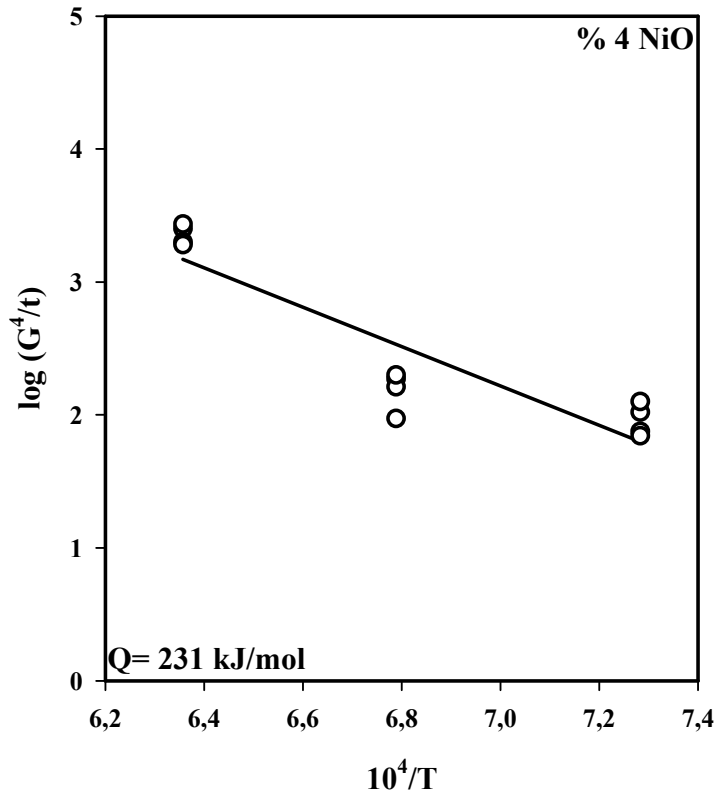
Şekil 5.34. ZnO-%1 NiO sisteminin  $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$  ilişkisi



Şekil 5.35. ZnO-%2 NiO sisteminin  $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$  ilişkisi



Şekil 5.36. ZnO-%3 NiO sisteminin  $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$  ilişkisi



Şekil 5.37. ZnO-%4 NiO sisteminin  $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$  ilişkisi

Senda ve Bradt [68], yaptıkları çalışmada ZnO'in tane büyüme aktivasyon enerjisi  $224 \pm 16$  kJ/mol hesaplarırken, aynı araştırmacılar ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi için aktivasyon enerjisini 150 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tane sınırlarında sıvı faz oluşturarak Zn<sup>+2</sup> difüzyonuna arttırarak tane büyümesini kolaylaştırır.

Watari ve Bradt ,yaptıkları çalışmada ZnO'e yapılan katkıların tane büyümesini sınırlamasında iki mekanizmanın mevcut olduğunu belirtmişlerdir; 1. mekanizmada, katkılar ZnO yapısı içerisinde çözünmekte ve Zn<sup>+2</sup> difüzyonunu azaltmaktadırlar, 2.mekanizmada ise katkıların yeni bir faz oluşturarak tane sınırlarına çökmekte ve ZnO'in tane sınır hareketlerini sınırlayarak tane büyümesini zorlaştırmaktadırlar.ZnO-NiO sisteminde her iki mekanizmanın da varlığından söz edebiliriz.

Bununla beraber, ZnO ilave edilen bazı metal oksitle ZnO ile reaksiyona girerek spinel formdaki ikincil partikülleri oluştururlar. Bunlar, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) [66,67],Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [68,69] , Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Zn<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) [70], TiO<sub>2</sub> (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)[70-73]gibi oksitlerdir. En iyi bilinen Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür ve 6.1 ve 6.2 reaksiyonlarına göre ZnO ile reaksiyona girerek Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> spinel fazını oluştururlar. Oluşan spinel formdaki partiküller tane sınırlarında çökerek ZnO tane büyümesine engel olurlar. Ayrıca,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesiyle ZnO tane büyüme hızını engelleyen ikizlenmeler oluşur:



Diğer bir spinel oluşum mekanizması Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile oluşan ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel formudur. Yine tane sınırlarında oluşan küçük spinel partikülleri ZnO tane büyümesini engellerler. Üç farklı spinel partikül sistemdeki (Bunların her biri ZnO tane büyüme miktarını azaltmaktadır.) ZnO tane büyümesi için aktivasyon enerjileri önemli miktarlarda farklılık gösterir: Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> için 600 kJ/mol, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> için 40 kJ/mol ve Zn<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> için 360 kJ/mol'dür. Ayrıca aktivasyon enerjileri saf ZnO (220 kJ/mol) için bulunan değerden oldukça farklıdır.

Varistör sistemlerinde genellikle ikincil faz olarak tanımlanan spinel fazlar tane büyüme hızını kontrol ederler [74]. Watari ve Bradt 'in ZnO'e bazı alkali oksitleri ilave ettikleri çalışmada benzer sonuçları elde etmişlerdir. ZnO'e  $\text{Li}^+$  (0.167nm),  $\text{Na}^+$ (0.190 nm) ve  $\text{K}^+$ (0.243 nm) ilave ettiklerinde tane büyüme aktivasyon enerjilerini sırasıyla  $148\pm 15\text{kJ/mol}$ ,  $314\pm\text{kJ/mol}$  ve  $564\pm\text{kJ/mol}$  olarak hesaplamışlardır. En büyük aktivasyon enerjisi değeri en büyük iyonik çapa sahip  $\text{K}^+$  ilavesinde görülmüştür. Bunun nedenini, ilave edilen katkıların tane sınırına ayrılması ile ZnO tane sınır hareketlerini azaltması ile açıklamışlardır.

Çalışmamızda, ZnO'ya ilave edilen ağırlık %1, ağırlık %2, ağırlık %3 ve ağırlık %4 NiO miktarına göre sırasıyla 282 kJ/mol, 290 kJ/mol, 220 kJ/mol ve 231 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Anlaşılacağı gibi ZnO'e NiO ilavesi ile birlikte ZnO tane büyümesi zorlaştırmakta fakat artan NiO miktarlarının önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Yapılan literatür çalışmasında, ilave edilen metal oksitlerin ZnO içerisinde çözünmeleri veya tane sınırında çökerek yeni bir faz oluşturmaları tamamen ilave edilen katkıların iyonik çaplarına bağlıdır.  $\text{Zn}^{+2}$  (0.142 nm) iyonik çapından küçük olan iyonlar ZnO kafes içerisinde çözünür. Büyük olan iyonların ise kafes içerisinde çözünürlükleri sınırlıdır. Bu iyonlar tane sınırlarında çökerek ikincil fazları oluştururlar.

$\text{Ni}^{+2}$  (0,149 nm) iyonik çapı  $\text{Zn}^{+2}$  iyonik çapına yakındır ve kafes içerisinde çözünebilmektedir. Bu çözünürlük sıcaklık artışıyla birlikte artmaktadır. ZnO içerisinde çözünmeyen fazlar NiO ve ZnO ile reaksiyona girerek tane sınırında  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$  fazı olarak çökmektedir.

Watari ve Bradt, yaptıkları çalışmada ZnO'e yapılan katkıların tane büyümesi sınırlamasında iki mekanizmanın mevcut olduğunu belirtmişlerdir; 1.mekanizmada, katkılar ZnO yapısı içerisinde çözünmekte ve  $\text{Zn}^{+2}$  difüzyonunu azaltmaktadır, 2. mekanizmada ise katkıların yeni bir faz oluşturarak tane sınırlarına çökmekte ve ZnO'in tane sınır hareketini sınırlayarak tane büyümesini zorlaştırmaktadır. ZnO-NiO sisteminde her iki mekanizma da varlığından söz edebiliriz.

## BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

### 6.1. Tartışma

Bu çalışmanın ana amacı, NiO'in ZnO mikroyapısına olan etkilerinin araştırılmasıdır. Bu amaçla çeşitli üretim kademelerinden geçirilerek hazırlanan numuneler, 1000; 1100; 1200; 1300 ° C sinterleme sıcaklıklarında, 1; 2; 3 ve 5 saat sinterleme sürelerinde sinterlendikten sonra, çeşitli testlere tabi tutularak, çeşitli özellikler tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar;

1. NiO miktarı arttıkça ağırlık kayıplarında artmaktadır. Fakat sıcaklığın artışıyla birlikte ağırlık kayıplarında herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Bunun nedeni Ni(OH)<sub>2</sub> parçalanarak NiO dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.
2. %1 NiO katkılı numunede sadece ZnO (ASTM no 36-1451) fazı mevcuttur, bununla birlikte % 2, 3 ve 4 NiO katkılı numunelerde ise ZnO (ASTM no 36-1451) ve Ni<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>O fazları mevcuttur. Sıcaklığın artmasıyla birlikte ZnO içerisinde NiO'in çözünürlüğüde artmıştır ve %1 ,2 ve 3 NiO katkılı numunede sadece ZnO (ASTM no 36-1451) fazına rastlanmıştır, % 4 NiO katkılı numunelerde ise ZnO (ASTM no 36-1451) ve Ni<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>O fazları mevcuttur.
3. Sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artış ile birlikte bulk yoğunluklarda da bir artış görülmektedir. Bu sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte yapıdaki gözeneklerin azalmasına ve hacimsel büzölmelere bağlanabilir.
4. NiO'in artışıyla birlikte bulk yoğunlukta bir artış gözlenmektedir. Buda NiO (6,7gr/cm<sup>3</sup> ) ile ZnO (5,6 gr/cm<sup>3</sup>) arasındaki yoğunluk farkından kaynaklanmaktadır.



5. Tane boyutu ölçümlerinde, lineer kesiştirme yöntemi kullanılmıştır. Tane boyut ölçümleri sadece 1100-1300°C 'ta sinterlenen numunelerden alınabilmektedir. 1000°C'ta sinterlenen numuneler optik mikroskopun ayırım gücünün altında kaldığı için görüntü alınamamıştır ve dolayısıyla ölçüm yapılamamıştır. Gerek optik görüntülerden, gerek SEM'den alınan görüntülerden ve gerekse yapılan ölçümlerden görülmektedir ki, sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artış ile birlikte tane boyutu artmaktadır. Sinterleme sırasında sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artış ile difüzyon hızlandığından, birbirleri ile temas halinde olan taneler arasında boyun oluşarak kenetlenme gerçekleşir. Böylece tane boyutunda bir artış olmaktadır.

6. Tane boyutu ölçüm sonuçları değerlendirilerek elde edilen "n" tane büyüme kinetik üssü sonuçları tüm kompozisyonlar için 4 olarak hesaplanmıştır.

7. Tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerjileri ağırlık %1 NiO, ağırlık %2 NiO, ağırlık %3 NiO ve ağırlık %4 NiO katkılı sistemler için sırasıyla 282 kJ/mol, 290 kJ/mol, 220 kJ/mol ve 231 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

## 6.2. Öneriler

1. NiO, ZnO varistörlerde bulunan önemli bir katkıdır. Sistemin elektriksel karakterizasyonu araştırılmalıdır.

2. ZnO varistörlerin Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> önemli bileşenlerinden ikisidir. Her iki sisteme NiO ilavesi yapılarak mikroyapısal ve elektriksel özellikleri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] ŞULAN,Ö., “ZnO-%6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İkili Sisteminde CoO İlavesinin Mikroyapı ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri”, İTÜ Fen Bilimleri,Yüksek Lisans Tezi, 19.
- [2] LU, C.H., CHYI, N., WONG, H.W., HWANG, W.J., “Effects of Additives and Secondary Phases on the Sintering Behavior of Zinc Oxide-Based Varistors”, Materials Chemistry and Physics, 62, pp.164-168, 2000.
- [3] TOPLAN, H.Ö., “ZnO-ağ. %6 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İçeren Sisteme MnO Katkısının Mikroyapıya Etkisi”, SAÜ Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, 1995.
- [4] BRANKOVIC`, Z., BRANKOVIC`, G., POLETI, D., VARELA, J.A., “Structural and Electrical Properties of ZnO Varistors Containing Different Spinel Phases”, Ceramics International, 27, pp.115-122, 2001.
- [5] PHUI, C.F., WANG, J., “Effect of High-Energy Mechanical Activation on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Based Varistors”, Solid State Ionics, 132, pp.107-117, 2000.
- [6] PRISCHING, D., PECINA, A.H., “Temperature Behaviour of ZnO Varistors Before and After Post Sintering Heat Treatment”, Materials Letters, 43, pp.295-302, 2000.
- [7] ÖZGÜR , Ü., ALIVOV ,I., LIU , C., TEKE, A., “ Comprehensive review of ZnO materials and devices journal of appliedd physics ,98 ,pp.2-103, 2005.
- [8] BONNELL, D., “Physical Properties of Ceramics”, MSE 566, 1995.
- [9] HARLOFF, J.” Physical Properties of Ceramics, Zinc Oxide Varistors” Term Paper, MSE 566, 1995.
- [10] TOPLAN, H.Ö., “Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, SAÜ Fen Bilimleri Doktora Tezi, 1998.
- [11] FARNSWORTH, M. and KLINE, C.H. "Zinc Chemical, Zinc Development Association"First Edition, 1973.
- [12] LOOK, D.C.” Recent advances in ZnO materials and devices” Materials

Science and Engineering B80 383–387, 2001.

- [14] SENDA, T., BRADT, R.C., "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics" J. Am. Ceramic Soc. 73, [1], 106-114, 1990.
- [15] ELFWING, M. "Nanoscale Characterisation of Barriers to Electron Conduction in ZnO Varistor Materials" Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from Faculty of Science and Technology 686. 73 pp. Uppsala ISBN 91-544-5236-1, 2002.
- [16] FAN, J., "The Effect of Metal Oxide Additives on The Microstructure and Electrical Behaviour of Zinc Oxide Ceramic" Manchester Materials Science Center University of Manchester and UMIST, August 1992.
- [17] SENDA, T., BRADT, R.C., "Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide – Antimony Oxide Ceramics" J. Am. Ceramic Soc., 74 [6], 1296-1302, 1991.
- [18] TOPLAN, H.Ö., KARAKAŞ, Y., "Processing and Phase Evolution in Low Voltage Varistor Prepared by Chemical Processing", Ceramics International, 27, pp.761-765, 2001.
- [19] TOPLAN, H.Ö., KARAKAŞ, Y., "Kontrollü Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile ZnO Varistör Tozu Üretimi", 2. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı, ODTÜ Ankara, pp.387-392, 15-17 Eylül 1999.
- [20] TOPLAN, H.Ö., KARAKAŞ, Y., "ZnO Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özellikleri", TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, No:125, pp.19-23, 1999.
- [21] KINIKOĞLU, S., "İleri Teknoloji Seramik Malzemeler", Yıldız Teknik Üniversitesi, 1993.
- [22] GEÇKİNLİ, E., "İleri Teknik Seramikler", İTÜ Rektörlük Matbaası, 1992.
- [23] HAN, J., SENOS, A.M.R., MANTAS, P.Q., "Varistor Behaviour of Mn-Doped ZnO Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 22, pp.1653-1660, 2002.
- [24] ZHOU, Z., KATO, K., KOMAKI, T., YOSHINO, M., YUKAWA, H., MORINAGA, M., "Effects of Dopants and Hydrogen on the Electrical Conductivity of ZnO", Journal of the European Ceramic Society, 24, pp.139-146, 2003.
- [25] HAN, J., MANTAS, P.Q., SENOS, A.M.R., "Defect Chemistry and Electrical Characteristics of Undoped and Mn-Doped ZnO", Journal of the European Ceramic Society, 22, pp.49-59, 2002.
- [26] TOPLAN, H.Ö., GÜNAY, V., ÖZKAN, O.T., "Grain Growth in the MnO

- Added ZnO-6 wt% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic System”, *Ceramics International*, 23, pp.251-255, 1997.
- [27] TOPLAN, H.Ö., ÖZKAN, O.T, “ZnO-ağ %6 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seramik Sisteminin Mikroyapısına MnO Katkısının Etkisi”, 3. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, pp.284-289, 22-25 Ekim 1996.
- [28] ZHANG, C., HU, Y., LU, W., CAO, M., ZHOU, D., “Influence of TiO<sub>2</sub> / Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on ZnO Varistor Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, pp.61-65, 2002.
- [29] BONNELL, D., “Physical Properties of Ceramics”, MSE 566, 1995.
- [30] SENDA, T., BRADT, R.C., Grain growth of zinc oxide during the sintering zinc oxide-Antimony Oxide Ceramics” *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (6) (1991) 1296-1302.
- [31] LEE, J.R., CHIANG, Y.M., CEDER, G., “Pressure-Thermodynamic Study of Grain Boundaries: Bi Segregation in ZnO”, *Acta Metallurgica Inc.*, 45, pp. 1247-1257, 1997.
- [32] HAN, J.H., KIM, D.Y., “Fabrication of Dense ZnO-Varistors by Atmosphere Sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, pp.765-770, 1998.
- [33] SOUSA, V.C., MORELLI, M.R., KIMINAMI, H.G., “Combustion Process in the Synthesis of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Ceramic International*, 26, pp.561-564, 2000.
- [34] HNG, H.H., HALIM, L., “Grain Growth in Sintered ZnO-1 mol % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramics”, *Materials Letters*, 57, pp.1411-1416, 2003.
- [35] HNG, H.H., CHAN, P.L., “Effects of MnO<sub>2</sub> Doping in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- Doped ZnO Varistor System”, *Materials Chemistry and Physics*, 75, pp.61-66, 2002.
- [36] HOON, H.H., “Multi-Component Vanadium-Doped Zinc Oxide Varistors”, Nanyang Technical University
- [37] PFEIFFER, H., KNOWLES, K.M., “Effects of Vanadium and Manganese Concentrations on the Composition, Structure and Electrical Properties of ZnO-Rich MnO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO Varistors”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003.
- [38] TOPLAN, H.Ö., KARAKAŞ, Y., “Grain Growth in TiO<sub>2</sub>-Added ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-MnO Ceramics Prepared by Chemical Processing”, *Ceramics International*, 28, pp.911-915, 2002.
- [39] LEVIN, E.M., ROBBİNS, C., F. McMurdie, *Phase Diagrams for*

Ceramics, The American Ceramic Society Inc., Columbus OH, 1965. p.12

- [40] SENDA, T., BRADT, R.C., Grain growth of zinc oxide during the sintering zinc oxide-Antimony Oxide Ceramics” Journal of the American Ceramic Society, 74 (6) (1991) 1296-1302.
- [41] BELLINI, J.V., MORELLI, M. R. and R.H. KIMINAMI., G. A. “Ceramic System Based on ZnO-CuO Obtained by Freze-Drying” Mater. Lett. 57, 3775, 2003.
- [42] KIM, C-H. and KIM, J-H., “Microstructure and Electrical Properties of ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Mn) Varistors” Journal of The European Ceramic Society, 24, 2004, 2537-46.
- [43] OLIVERIA, A. P. and TOREM, M. L., “The Influnc of Precipitation Variables on Zirconia Powders Synthesis” Powder Technology, 119, 2001, pp. 181-193.
- [44] SOUZA, F.L. GOMES, J.W. BUENO, P.R. CASSIA-SANTOS, M.R. ARAUJO, A.L. LEITE, E.R. LONGO, E. VARELA J.A.” Effect of the addition of ZnO seeds on the electrical proprieties of ZnO-based varistors” Materials Chemistry and Physics 80 512–516, 2003.
- [45] CARLSSON, J. M.” A First-Principles Study of Interface Systems: Electronic properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials” Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, Experimental physics, School of Physics and Engineering Physics, Chalmers University of Technology and Göteborg University, Gothenburg, Sweden 2002.
- [46] HARLOFF, J.” Physical Properties of Ceramics, Zinc Oxide Varistors” Term Paper, MSE 566, 1995.
- [47] EDA, K., IGA, A. and MATSUOKA, M.” Degradation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramic” J. Apply Phys. 52 (6), p.4104, 1991.
- [48] BERNIK, S., ZUPANCIC, P., KOLAR, D., “Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping on Low- Voltage Varistor Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, 19, pp.709-713, 1999.
- [49] LOOK, D.C., “Recent Advances in ZnO Materials and Devices”, Materials Science and Engineering, B80, pp. 383-387, 2001.
- [50] SMITH, F.,W., Çeviren: KINIKOĞLU,G.,N., “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, Yıldız Teknik Üniversitesi, pp.573-575, 2001 .
- [51] <http://www.math.duke.edu/education>
- [52] ÖZKAN, O.T.,KINIKOĞLU, S., TAŞAR, M.S. “Seramik Hammaddelere Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları” TÜBİTAK Marmara Bil.

ve End. Arş. Ün. Proje No: 03-1601-7801, 1979.

- [53] ALP, A., YILDIZ, K. ve AYDIN, A.O., "Termal Analiz Yöntemleri" Metalurji Müh. Odası Dergisi, Cilt:21, No:108, 1997.
- [54] ARCASOY, A., "Seramik Teknolojisi" Marmara Üni. Güzel Sanatlar Fak. 1983.
- [55] Coordinator: WHAN, RUTH E., "ASM Handbook, Materials Characterization", volume 10, pp.490-491, 1996.
- [56] GÜNER, Y., "Seramik", pp. 34-35.
- [57] <http://www.photometrics.net/sem.html>
- [58] GRUPTA, T.K., and Coble R.L., "Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth" Am. Ceram. Soc., Vol.51, No:9, pp521-525, 1968.
- [59] GRUPTA, T.K., and Coble R.L., "Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth During The Final Stage Of The Process" Am. Ceram. Soc., Vol.51, No:9, pp525-528, 1968.
- [60] SENDA, T., BRADT, R.C., "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics" J.Am.Ceram.Soc.73,[1], 106-114, 1990.
- [61] DEY, D., and BRADT, R.C., "Grain Growth of ZnO During Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Liquid Phase Sintering" J.Am.Ceram.Soc. 75,[9], pp2529-34, 1992.
- [62] ÖZKAN, O.T., AVCI, M., OKTAY, E. And ERKALFA, H., "Grain Growth in MnO -Added ZnO-6wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ceramic System" Ceramic International, 24,151-156, 1998.
- [63] <http://www.avxcorp.com>
- [64] CANIKOĞLU N., TOPLAN N., YILDIZ, K., 'Densification and grain growth of SiO<sub>2</sub>-doped ZnO' Ceramic International , 32 pp.127-132, 2006.
- [65] APAYDIN, F., TOPLAN, H.Ö., YILDIZ, K., "The Effect of CuO Grain Growth of ZnO" Journal of Materials Science 40(2005) 677-682
- [66] YANG, S.C., GERMAN, R.M., "Grain Growth Kinetics in Liquid-Phase-Sintered Zinc Oxide-Barium oxide Ceramics" J.Am.Ceram.Soc.74,[12], pp 3085-90, 1991.
- [67] WU, L., SHEN, C.Y., CHEN, Y.C., WEI, Y.F., CHEN, M.H. and HUANG, K.C., "The Microstructure of ZnO Varistor Doped with Antimony Oxide" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.30, No:11A, November , pp2850-2856, 1991.
- [68] SENDA, T., BRADT, R.C., "Twinning in ZnO Ceramics with Additions

- Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" Nippon Seramikusu Kyahai Gakujutsu Ronbunski,99,[9],pp,721-33, 1991.
- [69] NUNES, S.I. and BRADT, R.C., "Grain Growth of ZnO in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions" J.Am.Ceram.Soc.,78,[9], 2469-74, 1995.
- [70] TANAHASHI, M., ITO, M., MURAO M.and IGA, A., "Effects of Al Doping on The Grain Growth of ZnO" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.36, pp.L573-76, 1997.
- [71] SUZUKI, H., BRADT, R.C., ., "Grain Growth of ZnO in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with TiO<sub>2</sub> Additional" J.Am.Ceram.Soc.78,[5], 1354-60,1995.
- [72] ALPAUT, O., "Teorik Analitik Kimya" Hacattepe Üni. Yayınları, 1990.
- [73] TRONTELJ, M., KOLAR, D. and KARASEVEC, V., "Properties of ZnO Ceramics Containing TiO<sub>2</sub>" Electrical Ceramics by B.C.H Steele, British Ceramic Proceedings No:36, pp143-151, 1985.
- [74] SUNG, G.Y. and KIM, C.H., "Anisotropic Grain Growth of ZnO Grain in The Varistor System ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-TiO<sub>2</sub>" Advenced Ceramic Materials, Vol.3, No:6, 604-606, 1996.

## ÖZGEÇMİŞ

Bürkey KONAK TUNCEL 1981 yılında Trabzonda doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'un Maçka ilçesinde tamamladı.1999 yılında Trabzon Affan Kitapçioğlu Süper lisesinden mezun oldu. 1999 yılında kazandığı Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümünde 2003 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2003 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı ve halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.