

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO OKSİDİN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE
BAKIR OKSİT KATKISININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Fatih APAYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ

HAZİRAN 2004

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO OKSİDİN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE BAKIR OKSİT KATKISININ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Fatih APAYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Bu tez 10 / 06 / 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ
Jüri Başkanı



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



Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAYRAK
Jüri Üyesi



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen saygıdeğerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ ve Yrd. Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

SEM numunelerinin çekimi Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümü Elektron Mikroskobu Laboratuvarında yapılmıştır. Büyük titizlik ve uğraşla numunelerin çekimini gerçekleştiren Arş. Grv. Hakan GÜNGÜNEŞ'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca sağladığı katkıdan dolayı Teknisyen Ersan DEMİR' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım ile ilgilenen ve günlük hayatta bana yeni ufuklar açan Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a teşekkür ederim.

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ailemi şükranla anarım.

İÇİNDEKİLER

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

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

ÇİNKO OKSİT (ZnO)	4
2.1. ZnO Toz Üretimi.....	4
2.1.1. Amerikan yöntemi.....	4
2.1.2. Fransız yöntemi.....	4
2.2. ZnO'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.2.1. Renk	5
2.2.2. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı	5
2.2.3. Eriyebilirlik	5
2.2.4. Elektronik yapısı ve elektrik iletkenliği	5
2.2.5. ZnO'in kristal yapısı	7
2.3. ZnO'e Yapılan Katkıların Tane Boyutuna ve İletkenliğe Etkisi.....	8
2.4. ZnO Esaslı Lineer Olmayan Seramik Sistemleri	9
2.4.1. ZnO – Bi ₂ O ₃ ikili seramik sistemi.....	10
2.4.2. ZnO - toprak alkali metal oksit ikili seramik sistemleri.....	11
2.4.3. ZnO – Pr ₆ O ₁₁ seramik sistemi.....	12

BÖLÜM 3.

ZnO VARİSTÖRLER	13
3.1. ZnO Varistör Nedir?	13
3.2. ZnO Varistörlerin Üretilmesi	14
3.3. Varistörlerin Mikroyapısı.....	16
3.4. Çok Bileşenli ZnO Varistörlerde Kullanılan Katkılar	19
3.5. ZnO Varistörlerin Sinterlenmesi ve Mikroyapısal Analizi	20
3.6. ZnO - Bi ₂ O ₃ – Sb ₂ O ₃ Sisteminin Tane Büyümesi	22
3.7. ZnO. Varistörlerin Elektriksel Karakteristikleri	27
3.7.1. Düşük akımlı lineer bölge (ön kırılma bölgesi)	27
3.7.2. Lineer olmayan bölge	28
3.7.3. Yüksek akımda dönüş noktası (upturn).....	29
3.8. ZnO Varistörlerin Bozulması	29
3.9. ZnO Varistörlerin Kullanım Alanları	31

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. Deney Programı	34
4.2. Granülleştirme ve şekillendirme	34
4.3. Sinterleme	36
4.4. Metalografik Çalışma	38
4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS)analizi	39
4.5.1 SEM numune hazırlama	39
4.6. X- Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)	39
4.7. Tane Boyut Analizi	40

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	43
5.1. X- Işınları Difraksiyon Analizi (XRD).....	43
5.2. Metalografik Çalışma.....	53
5.3. Taramalı Elektron Mikroskop Analizi (SEM).....	61
5.4. Tane Boyut Analizi	80

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA ve ÖNERİLER 91

KAYNAKLAR..... 94

ÖZGEÇMİŞ..... 96



SİMGELER ve KISALTMALAR

- Zn_i : Arayer çinko
 V_o : Oksijen boşlukları
 V_{zn} : Çinko boşlukları
 x : Elektriksel nõtürlük
 G : ZnO ortalama tane boyutu
 K : Oran sabiti
 t : Sinterleme süresi
 n : Tane boyutu kinetik üssü
 I : Akım
 V : Voltaj
 C : Üretim prosesine bağlı katsayı
 α : Düzensizlik katsayısı
 E_k : Kırılma voltajı
 v_b : Bariyer voltajı
 n_b : Bariyer sayısı
 D : Sabit
 Py : Pyroklor
ZBS : ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃
 G_o : Başlangıç tane boyutu (μm)
 R : Gaz sabiti (kJ/mol. $^{\circ}K$)
 T : Sinterleme sıcaklığı ($^{\circ}K$)
 Q : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
 AS_nZ_n : (Mol olarak) ZnO- %99 CuO- %1
 BS_nZ_n : (Mol olarak) ZnO- %98 CuO- %2
 CS_nZ_n : (Mol olarak) ZnO- %97 CuO- %3
 DS_nZ_n : (Mol olarak) ZnO- %96 CuO- %4

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	ZnO varistörün üretiminde girdiler, özellikler, akım şeması ve oluşan fazlar	3
Şekil 2.1.	ZnO'teki kusurların elektronik enerji seviyeleri	6
Şekil 2.2a.	ZnO'in Wurtzit yapısı	7
Şekil 2.2b.	ZnO'in wurtzite kristal yapısı	8
Şekil 2.3.	ZnO – Bi ₂ O ₃ faz diyagramı	10
Şekil 2.4.	Monoklinik (α -Bi ₂ O ₃)'nin birim hücresi	10
Şekil 2.5.	Kübik (δ -Bi ₂ O ₃) birim hücresi	11
Şekil 3.1.	Değişik " α " değerlerine sahip E-J eğrileri	14
Şekil 3.2.	ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı	15
Şekil 3.3.	Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak Gösterilmesi	16
Şekil 3.4.	Ticari bir ZnO varistörün gerçek mikroyapısı	17
Şekil 3.5.	ZnO Varistörün (a) gerçek ve (b) ideal yapıları	19
Şekil 3.6.	Çok bileşenli bir varistörün X-ışınları analizi sonucunda elde edilen faz dağılımı	22
Şekil 3.7.	ZnO varistörlerin tipik E-J karakteristikleri	27
Şekil 3.8.	Bir ZnO varistöründeki tipik bozulma davranışları	30
Şekil 3.9.	Koruma amacıyla kullanılan tipik bir varistör	31
Şekil 3.10a	Genel olarak varistörlerin günlük hayatta evlerde kullanım alanları	32
Şekil 3.10b	Genel olarak varistörlerin günlük hayatta otomobillerde kullanım alanları.....	33
Şekil 4.1.	Deneysel çalışmanın akış diyagramı	35
Şekil 4.2.	Şekillendirme işleminin şematik olarak gösterilmesi	36
Şekil 4.3.	Sinterlemenin aşamaları	37
Şekil 5.1.	AS ₁ Z ₁ , 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [AS ₁ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%99 CuO-%1)].....	44

Şekil 5.2.	BS ₁ Z ₁ , 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [BS ₁ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%98 CuO-%2 45
Şekil 5.3.	CS ₁ Z ₁ , 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [CS ₁ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%97 CuO-%3] 46
Şekil 5.4.	DS ₁ Z ₁ , 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [DS ₁ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%96 CuO-%4] 47
Şekil 5.5.	AS ₄ Z ₁ , 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [AS ₄ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%99 CuO-%1] 48
Şekil 5.6.	BS ₄ Z ₁ , 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [BS ₄ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%98 CuO-%2] 49
Şekil 5.7.	CS ₄ Z ₁ , 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [CS ₄ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%97 CuO-%3] 50
Şekil 5.8.	DS ₄ Z ₁ , 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları [DS ₄ Z ₁ : (%mol olarak ZnO-%96 CuO-%4] 51
Şekil 5.9.	ZnCu ₁ , ZnCu ₂ , ZnCu ₃ , ZnCu ₄ kompozisyonlarına ait 1000 ve 1300°C sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelerin XRD analiz sonuçlarının bir arada gösterilmesi 52
Şekil 5.10.	1200 °C de 1 saat sinterlenmiş numunelerde CuO'in mikroyapıya etkisi 54
Şekil 5.11.	1300 °C de 1 saat sinterlenmiş numunelerde CuO'in mikroyapıya etkisi 56
Şekil 5.12.	1300 °C de sinterlenmiş numunelerde % 1 CuO katkılı numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi 58
Şekil 5.13.	% 3 CuO katkılı ZnO'in mikroyapısına sinterleme sıcaklığının etkisi..... 60
Şekil 5.14.	1100°C de 1 saat sinterlenmiş numunelerin mikro yapıları (a) % 1 CuO (b) % 2 CuO (c) % 3 CuO (d) % 4 CuO 63
Şekil 5.15.	1300 °C de 1 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapısı (a) % 1 CuO (b) % 2 CuO (c) % 3 CuO ve (d) % 4 CuO 65
Şekil 5.16.	% 4 CuO katkılı 1000°C de 1 saat sinterlenmiş numunenin backscatter görüntüsü ve EDX analizleri 66
Şekil 5.17.	AS ₁ Z ₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü (AS ₁ Z ₁ : ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş) 67

- Şekil 5.18. BS_1Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (BS_1Z_1 :
ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş) 67
- Şekil 5.19. CS_1Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (CS_1Z_1 :
ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş) 68
- Şekil 5.20. DS_1Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS_1Z_1 :
ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş) 68
- Şekil 5.21. AS_2Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (AS_2Z_1 :
ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1100 °C de 1 saat sinterlenmiş) 69
- Şekil 5.22. DS_2Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS_2Z_1 :
ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1100 °C de 1 saat sinterlenmiş) 69
- Şekil 5.23. AS_3Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (AS_3Z_1 :
ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1200 °C de 1 saat sinterlenmiş) 70
- Şekil 5.24. DS_3Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS_3Z_1 :
ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1200 °C de 1 saat sinterlenmiş) 70
- Şekil 5.25. AS_4Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü(AS_4Z_1 :
ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş) 71
- Şekil 5.26. BS_4Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (BS_4Z_1 :
ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş) 71
- Şekil 5.27. CS_4Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (CS_4Z_1 :
ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş) 72
- Şekil 5.28. DS_4Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS_4Z_1 :
ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş) 72
- Şekil 5.29. AS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü (AS_1Z_4 :
ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş) 73
- Şekil 5.30. BS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü (BS_1Z_4 :
ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş) 73
- Şekil 5.31. CS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü (CS_1Z_4 :
ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş) 74
- Şekil 5.32. DS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS_1Z_4 :
ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş) 74
- Şekil 5.33. AS_2Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü (AS_2Z_4 :
ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1100 °C de 5 saat sinterlenmiş) 75

Şekil 5.34.	DS ₂ Z ₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS ₂ Z ₄ : ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1100 °C de 5 saat sinterlenmiş)	75
Şekil 5.35.	AS ₃ Z ₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü (AS ₃ Z ₄ : ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1200 °C de 5 saat sinterlenmiş)	76
Şekil 5.36.	DS ₃ Z ₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS ₃ Z ₄ : ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1200 °C de 5 saat sinterlenmiş)	76
Şekil 5.37.	AS ₄ Z ₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü (AS ₄ Z ₄ : ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)	77
Şekil 5.38.	BS ₄ Z ₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü (BS ₄ Z ₄ : ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)	77
Şekil 5.39.	CS ₄ Z ₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü (CS ₄ Z ₄ : ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)	78
Şekil 5.40.	DS ₄ Z ₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü (DS ₄ Z ₄ : ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)	78
Şekil 5.41.	AS _n Z _n (% 1 CuO, %99 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi	84
Şekil 5.42.	BS _n Z _n (% 2 CuO, %98 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi	84
Şekil 5.43.	CS _n Z _n (% 3 CuO, %97 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi	85
Şekil 5.44.	DS _n Z _n (% 4CuO, %96 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi	86
Şekil 5.45.	AS _n Z _n (% 1 CuO, %99 ZnO mol) kodlu numunenin log(G ³ /t) – 10 ⁴ /T ilişkisi	87
Şekil 5.46.	BS _n Z _n (% 2 CuO, %98 ZnO mol) kodlu numunenin log(G ³ /t) – 10 ⁴ /T ilişkisi	87
Şekil 5.47.	CS _n Z _n (% 3 CuO, %97 ZnO mol) kodlu numunenin log(G ³ /t) – 10 ⁴ /T ilişkisi	88
Şekil 5.48.	DS _n Z _n (% 4 CuO, %96 ZnO mol) kodlu numunenin log(G ³ /t) – 10 ⁴ /T ilişkisi	88

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Tipik bir varistörün kompozisyonu	15
Tablo 3.2.	ZnO varistörün mikroyapısında yaygın olarak bulunan fazlar	18
Tablo 3.3.	ZnO varistörlere yapılan ilavelerin etkileri	20
Tablo 3.4.	ZnO varistörlerin tane büyümesi üzerine yapılan çalışmalar	24
Tablo 4.1	Deneyisel çalışmada kullanılan kompozisyonlar	34
Tablo 4.2	AS _n Z _n (ZnO - % 99 mol CuO - % 1 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi	37
Tablo 4.3	BS _n Z _n (ZnO - % 98 mol CuO - % 2 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi	38
Tablo 4.4	CS _n Z _n (ZnO - % 97 mol CuO - % 3 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi	38
Tablo 4.5	DS _n Z _n (ZnO - % 96 mol CuO - % 4 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi	38
Tablo 5.1	Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş ASnZn (ZnO-%99 mol CuO%1 mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu	80
Tablo 5.2	Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş BSnZn (ZnO-%98 mol CuO -%2 mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu	81
Tablo 5.3	Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş CSnZn (ZnO-%97 mol CuO -%3 mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu	82
Tablo 5.4	Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş DSnZn (ZnO-%96 mol CuO -%4 mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu	83
Tablo 5.5	Farklı kompozisyonların hesaplanan “n” değerleri	86
Tablo 5.6	Farklı kompozisyonlardan elde edilen sonuçlar	88

ÖZET

Anahtar kelimeler: Varistör, ZnO, EDS Analizi, Tane Büyüklüğü, Tane Büyümesi, SEM, X-Işınları difraksiyonu.

Elektrik enerji sistemlerinin korunması son derece özel bir tekniktir ve verimliliğe, güvenilirliğe ve fiyata göre değişen farklı yöntemleri vardır. Enerjideki dalgalanmaları bastırmada ucuzluğu, basit bileşenleriyle yaygın kullanılan ZnO varistörler koruma yöntemleri arasında başı çekmektedir.

Varistörler çok bileşenli seramik cihazlar olup, görevleri yüksek gerilim hatlarında ve elektronik devrelerde ani voltaj yükselmelerine karşı koruma sağlamaktır. Bu amaçla devrelerde aşın voltaj koruyucusu olarak kullanılırlar. Pratikte aşın voltajdan korumak için dizayn edilen cihazlar; düşük maliyet ve yüksek güvenilirliğe sahiptirler.

Varistörlerin elektriksel karakteristikleri doğrudan malzemenin mikroyapısına bağlıdır. Üretim prosesi sırasında çeşitli kimyasal elementler mikroyapıya dağılırlar ve tane sınırlarında yüksek direnç oluşurken tane içinde ise yüksek iletkenlik oluşur.

Bu çalışmada, ZnO'in mikroyapısal özelliklerine CuO katkısının etkisi incelenmiştir. CuO-ZnO kompozisyonları %1, 2, 3 ve 4'lük oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler presle şekillendirilmiştir. Bu numuneler 1000, 1100, 1200 ve 1300°C sıcaklıklarda 1, 2, 3 ve 5 saat sürelerle sinterleme yapılmıştır.

Elde edilen bu numunelere çeşitli karakterizasyon analizleri uygulanmıştır. Bu amaçla karakterizasyon çalışmaları için SEM görüntüleri, optik mikroskop çalışmaları, EDS analizleri, X-ışınları difraksiyonu, tane boyut analizi ve kinetik çalışmalar yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda CuO miktarının (%4'e kadar) artmasıyla birlikte tane boyutunda bir artış oluşmuştur. %4 katkılı numunelerde ise fazla CuO tane sınırlarında çökelmiş. Çökelen CuO taneleri sinterleme sırasında difüzyona engel olarak tane boyut büyümesini zorlaştırmıştır. Sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışla birlikte difüzyon hızlandığından birbiriyle temas halinde olan taneler arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucunda taneler arasında boyun oluşarak kenetlenme gerçekleşmiştir. Böylece tane boyutunda bir artış oluşmuştur. Tane büyüme üssü (n) %1, 2 ve 3 CuO katkılı numunelerde 3 olarak bulunmuş ve aktivasyon enerjisi 250+24 kJ/mol' den 150+13 kJ/mol' e düşmüştür. % 4 CuO katkısı içeren numunelerde tane büyüme üssü 5,5 ve aktivasyon enerjisi 155+13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

THE EFFECT OF COPPER OXIDE ON THE MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE

SUMMARY

Keywords: Varistor, ZnO, EDS Analyses, Grain Size, Grain Growth, SEM, X- Rays Diffraction.

The protection of electric power systems is a highly specialized technique and there are several ways of protection differentiating in terms of efficiency, reliability and price. The most common and cheapest passive components are surge suppressers where zinc oxide (ZnO) varistors has a leading role.

Zinc oxide varistors are electronically ceramic devices whose primary function is to sense and limit transient voltage surges and to do so repeatedly without being destroyed. The most important property of the ZnO varistor is its nonlinear current-voltage characteristic. Functionally, the varistor acts as an insulator prior to reaching a voltage known as breakdown voltage, and it acts as a conductor thereafter.

The electrical properties of varistors are directly depending on the microstructure. In the process of production, various chemical elements are distributed in the microstructure. High conductivity occurs while high resistance on the grain boundaries occurs within the grains.

In this study, the effect of CuO doping on the grain growth of ZnO is examined. The combinations of CuO and ZnO are prepared in proportions of 1, 2, 3, 4 weight percents. Those specimens are shaped by pressing, and sintered in 1000, 1100, 1200, 1300 °C in time period of 1, 2, 3, 5 hours.

Various characterization analyses are applied on the sintered specimens. In this process, SEMs, optical microscope views, EDS analyses, x- rays diffractions, grain size analysis and kinetic studies are carried out.

Isothermal sintering of ZnO doped with CuO from 1 wt. % to 4 wt. % is performed in the range of 1000° to 1300°C in air. The effect of CuO doping on the grain growth of ZnO is investigated. CuO doping up to 3 wt. % promotes ZnO grain growth during sinterings. At 4 wt. % CuO doping, grain growth of ZnO is inhibited because of the formation of Cu-rich secondary phase in grain boundaries. The grain growth exponent (n) for ZnO-x wt.% CuO (x=1, 2 and 3) is 3 and apparent activation energy is reduced from 250±24 kJ/mol to 150±13 kJ/mol. The n value and apparent activation energy for ZnO-4 wt. %CuO is 5.5 and 155±13 kJ/mol, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Toplumlar bugün elektrik enerjisine bağımlıdır ve bu bağımlılık eğilimi giderek artmaktadır. Böylece, enerji dağıtımında güvenilirliğe ve güvenlik sistemine olan ihtiyaç da artmaktadır. Bu dağıtım, enerjinin üretiminden müşteriye ulaşıncaya kadar kesintisiz bir dağıtımın olduğu bir zincir gibidir. Elektrik cihazlarının önemli bir problemi enerji süreksizliğidir. Bu enerji süreksizliği lamba, elektrik devreleri, makineler ve diğer cihazlar için son derece tehlikeli olabilecek hasarlara neden olabilir. Enerji kalitesi son zamanlarda üzerinde tartışılan önemli bir konudur.

Elektrik enerji sistemlerinin korunması son derece özel bir tekniktir ve verimliliğe, güvenilirliğe ve fiyata göre değişen farklı yöntemleri vardır. Enerjideki dalgalanmaları bastırmada ucuzluğu, basit bileşenleriyle yaygın kullanılan ZnO varistörler koruma yöntemleri arasında başı çekmektedir.

Varistör, İngilizce variable (değişken) ve resistor (direnç) kelimelerinin birleşmesi sonucu türemiş bir kelimedir [1].

Çinko oksit varistörler yüksek lineer olmayan akım-voltaj (E-J) karakteristikleri ile yarı iletken cihazlardır. Düşük voltajda yüksek direnç, tane sınırlarındaki çift Schottky hatalarının varlığından dolayıdır [2,3].

ZnO varistör malzemelerinin bileşiminde birçok değişik elementlerin bulunmasına rağmen, bu bileşimdeki ZnO oranı yaklaşık % 90 mol civarındadır ve karışımdaki diğer oksitler dengeyi sağlamak içindir. Bi₂O₃, Sb₂O₃, MnO ve CoO çok yaygın olarak kullanılan ilavelerdir. Ayrıca Be, Mg, Sr, Ba, Sn, Pr, La, V, Nd, Sm, Cu, Ag, Si, Al, Ti, Zr ve B gibi diğer katkıları da ilave edilebilir [1].

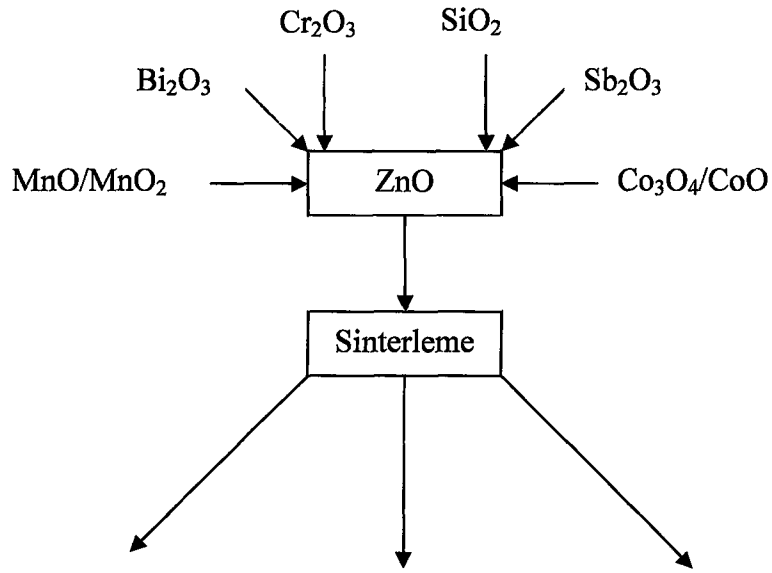
Varistörler genellikle standart seramik üretim yöntemleri ile üretilirler. Bunun için seramik tozlar önce tartılmakta ve yaş öğütme yapıldıktan sonra kurutulan karışım soğuk durumda yeşil-gövde olarak adlandırılan bir şekilde preslenerek şekillendirilmektedir. Bu şekil parçanın son şekliyle aynı şekildedir. Sinterleme işlemi ise 1000 - 1400°C arasında yapılmaktadır. Bu fırınlama işlemi, prosesin ZnO varistörün elektriksel özelliklerini etkilemesi bakımından en önemli aşamasıdır. Sinterleme esnasında ZnO varistör malzemeleri çok karmaşık reaksiyon işlemleri gösterirler. Aynı bileşime sahip varistörlerin oksit bileşenleri aynı olmasına rağmen sıcaklık, zaman ve atmosfer farkı gibi değişik sinterleme şartlarında varistörlerin farklı kristal fazlarda ve elektriksel özelliklerde olmasına neden olmaktadır. Son aşama elektrotlama işlemi olup, gümüş pasta veya plazma ile Al kaplanarak yapılmaktadır [1,3].

Ticari bir ZnO varistörün mikroyapısında başlıca dört ana faz vardır. Bunlar;

- ZnO fazı
- Spinel
- Bi'ça zengin fazlar
- Pyroklor fazı.

Pyroklor fazı yüksek sıcaklıkta spinel ve Bi₂O₃ fazlarına dönüşmektedir. Sinterleme sırasında oluşan ürünlerin kimyasal bileşimleri oldukça komplekstir ve bu komplekslik her fazda devamlı bulunan katkı elementlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 1.1.'de ZnO varistörün akım şeması ve oluşan faz dağılımları verilmektedir [2].

Varistörlerin elektriksel karakteristikleri doğrudan malzemenin mikroyapısına bağlıdır. Üretim prosesi sırasında çeşitli kimyasal elementler mikroyapıya dağılırlar ve tane sınırlarında yüksek direnç oluşurken ($\rho_{ts} \approx 10^{12} \Omega.cm$), tane içinde ise yüksek iletkenlik oluşur ($\rho_{ts} \approx 1-10 \Omega.cm$) [2-4].



Çözünen

<u>Bileşim</u>	<u>Kimyasal Formülü</u>	<u>Elementler</u>	<u>Bölgeler</u>
ZnO	ZnO	Co, Mn	Taneler
Spinel	Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂	Co, Mn, Cr	Taneler arası
Pyroklor	Bi _{3/2} ZnSb _{3/2} O ₇	Zn, Sb	Taneler arası
Bi'ce zengin fazlar	12Bi ₂ O ₃ .Cr ₂ O ₃ 14Bi ₂ O ₃ .Cr ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃ (α, β, δ, γ)		Üçlü noktalar

Şekil 1.1. ZnO varistörün üretiminde girdiler, özellikler, akım şeması ve oluşan fazlar [2]

Varistör malzemeler çok sayıda farklı oksit elementlerini katkı olarak içermektedir. Bu katkıların tek tek malzemelerin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkilerini tanımlamak için yapılan bilimsel çalışmalar, günümüzde devam etmektedir. Bu nedenle çalışmamızın temel amacı, ZnO esaslı yüksek voltaj varistörlerinin mikroyapısal özelliklerine bakır oksit katkısının etkisinin araştırılmasıdır.

Bölüm 2'de ZnO üretim yöntemleri, fiziksel ve kimyasal özellikler ile ikili ZnO, sistemleri hakkında bilgi verilmiş, Bölüm 3'te ise ZnO varistörler, geleneksel üretim yöntemleri, elektriksel özellikleri ve kullanım alanları detaylı olarak anlatılmıştır. Bölüm 4'te ise bu çalışmamızdaki deneysel çalışmalar hakkında bilgiler verilmektedir. Deneysel sonuçlar ve tartışmalar Bölüm 5'de, genel sonuçlar ve öneriler ise Bölüm 6'da sunulmuştur.

BÖLÜM 2. ÇİNKO OKSİT (ZnO)

2.1. ZnO Toz Üretimi

Çinko oksit çinko bileşenli en önemli ürünlerden birisidir. Arzu edilen tane boyutu ve şekline sahip ZnO tozu, çinko oksit buharının yakıcılar içerisinde oksitlenmesiyle elde edilir. Sıcak gaz ve oksit partiküller soğutucudan geçirilir ve ZnO ayrılır. ZnO'nun saflığı, çinko buhar kaynağına bağlıdır. Yüksek saflıkta ZnO başlıca ilaç sanayisinde ve foto iletkenlikte kullanılır. ZnO, Fransız yöntemi ve Amerikan yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde üretilmektedir. Yüksek saflıktaki ZnO, Fransız yöntemi ile üretilir. Bu yöntemle çinko buharı önceden saflaştırılmış çinko metalinden elde edilir [2,5].

2.1.1. Amerikan yöntemi

Oksitten doğrudan doğruya Amerikan yöntemi çinko oksidin üretimi 1851'de gelişti. Amerikan yöntemi beyazlığın ve saflığın önemli olmadığı alanlarda özellikle boya, seramik ve kauçuk endüstrisinde kullanılan ZnO tozlarının üretilmesinde kullanılır. Yöntemde, ZnO direkt olarak mangan oksitli ve demir oksitli bir çinko oksit cevheri olan franklinit'ten üretilir. Bu cevher, kömür ile karıştırılır ve özel olarak dizayn edilmiş fırına şarj edilir. Karbon ve CO cevherin ZnO'ünü Zn metaline indirger. İndirgenen Zn metali buharlaştırılır ve fırına hava verilerek tekrar ZnO' e oksitlenir. Kaba taneler siklonda, ince taneler ise filtrelerde tutulurken, daha büyük taneler tekrar prosese döner. Fırında kalan artık, cevherden gelen Mn ve Fe içermekte olup bu atık zaman zaman Mn alaşımı yapımında kullanılmaktadır.

2.1.2. Fransız yöntemi

Fransız yönteminde çinko oksit, çinko metalin buharlaştırılmasından ve çinko

buharının havada yakılmasından meydana gelir.

Bu proses, CO gazlı ve ısıtılmış bir rektör içerisindeki buharlaştırılmış Zn' dan ibarettir. Daha sonra, yanmalı bir oda içerisinde önceden ısıtılmış hava akışı yardımıyla hem Zn buharı hem de CO oksitlenir. Redükleyici gaz (CO) Zn'nun buharlaşmasında yardımcı olur. Yanma sırasında, Zn buharının ZnO'ye dönüşümü ile CO₂ oluşur [2].

2.2. ZnO'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.2.1. Renk

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renkte olup, ısıtıldığında sarı rengi alır. ZnO, farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı başta olmak üzere farklı renkler alabilir. Renkler kristal yapıdaki % 0.02-0.03 oranındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır [2,6].

2.2.2. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı

ZnO ergimez, bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak $1975 \pm 25^{\circ}\text{C}$ ' dir. Kısmi buharlaşma 1300°C 'nin üzerinde meydana gelir. 1458°C 'nin üzerinde buhar basıncı artar ve 1500°C 'de buhar basıncı 12 mmHg'dır. Buhar basıncı ise 1700°C 'de 760 mmHg' ya ulaşır [2].

2.2.3. Eriyebilirlik

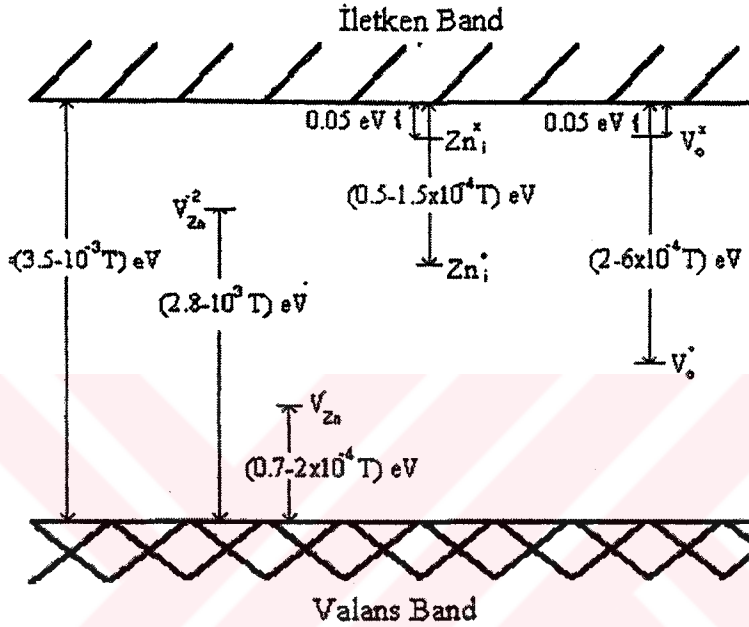
ZnO sudaki çözünürlüğü 25°C 'de 0.005 gr/lt'dir. ZnO'in, sulu amonyaktaki çözünürlüğü daha fazladır (25°C ' de % 1 'lik amonyaktaki çözünürlük 0.28 gr/lt' dir. ZnO anfoterdir; yani hem asit hem de baz içerisinde çözünür [2].

2.2.4. Elektronik yapısı ve elektrik iletkenliği

ZnO, n-tipi bir yarı iletken olup, hareketli elektronlar elektrik iletimini ($\text{Zn}_{(1+x)}\text{O}$)

sağlarlar. ZnO'nin elektrik iletimi Li₂O ve Al₂O₃ gibi bazı oksitlerin değişik miktarlarda ilavesiyle değişim göstermektedir [6].

ZnO'nin elektronik yapısı, tamamen dolu bir 2p (O²⁻) bandı ve boş bir 4s bandı (Zn²⁺) içermektedir. Yasak bölgenin genişliği ise yaklaşık olarak 3.3 eV'tur [7].



Şekil 2.1. ZnO'deki kusurların elektronik enerji seviyeleri [2]

Şekil 2.1' de, yasak bölgenin genişliği ve ZnO'deki kusurların elektronik enerji seviyeleri şematik olarak gösterilmektedir. Kusurların yerleri sıcaklıkla bağlantılıdır. Şekil 2.1 'de Zn_i, arayer çinkosunu, V_o ve V_{Zn} oksijen ve çinko boşluklarını göstermektedir. x, ise elektriksel nötrlüğü ifade etmektedir. ZnO'nin 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.

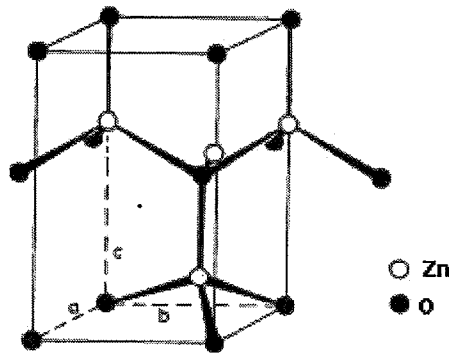


Bununla birlikte, ZnO'teki kusurların üzerine yapılan araştırmaların pek çoğu, ana kusurun $Zn_{(1+x)}O$ formülü ile gösterilen stokiometrik olmayan Zn fazlası sonucu oluşan arayer Zn olduğunu göstermektedir [2].

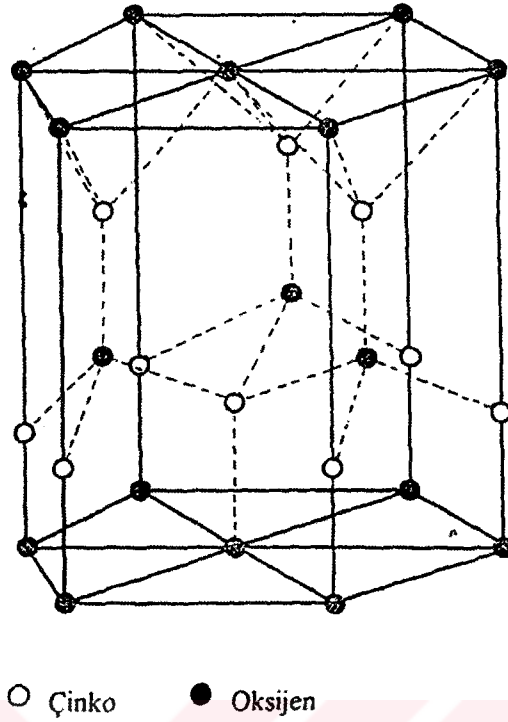
2.2.5. ZnO'in kristal yapısı

ZnO wurtzite kristal yapısına sahiptir. Burada, oksijen atomları, Zn atomları ile tetragonal sitenin yarısını dolduracak şekilde hegzagonal sıkı paket içerisinde düzenlenir. Zn ve O atomları birbirleri ile koordinelidir ve eşit pozisyona sahiptir. Böylece, ZnO yapı tetrahedral köşelerin yarısı ve oktahedralin tümünün boş olmasıyla oldukça açıktır. Bu yüzden, varistörlerde olduğu gibi ZnO latis içerisine dışarıdan ilavelerin bileşik oluşturması oldukça kolaydır. Bu açık yapı, difüzyon mekanizmasını ve yapı hatalarını doğrudan etkilemektedir. Ana latis sabitleri, $a=3,250 \text{ \AA}$ ve $c=5,206 \text{ \AA}$ dır, bu stokometrik sapmada zayıf bağlıdır. c/a oranı 1,60 olan bu değer, ideal değer olan 1,633 değerinden çok az derecede küçüktür. Zn-O mesafesi $1,992 \text{ \AA}$ dır, c - eksenine paralel olan diğer komşu taneler arası Zn-O mesafesi ise $1,973 \text{ \AA}$ dır. Şekil 2.2a ve b'de wurtzite kristal yapısı görülmektedir [6].

ZnO'nun özgül ağırlığı $5,72 \text{ gr/cm}^3$ olup her cm^3 'de benzer $4,21 \times 10^{22}$ molekül vardır[6].



Şekil 2.2a. ZnO'in Wurtzit yapısı [6].



Şekil 2.2b. ZnO'in wurtzite kristal yapısı [2.]

2.3. ZnO'e Yapılan Katkıların Tane Boyutuna ve İletkenliğe Etkisi

ZnO için tane boyutu kinetiği aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir:

$$G = K \cdot t^n \quad (2.5)$$

Eşitlikteki G, tane boyutunu; K, oran sabitesini; t, zamanı; n, tane boyutu kinetik üssünü göstermektedir [2].

ZnO'e düşük miktarlarda diğer iyonlar ilave edildiğinde, çözünürlük iyonik yarıçapa bağlıdır. İyonik yarıçapları, Zn^{+2} 'nin yarıçapından daha büyük olan katkıların latis içerisinde çözünmesi sınırlıdır ve normal olarak tane sınırlarında ayrılacaklardır. Bununla birlikte iyonik yarıçapı Zn^{+2} 'in yarıçapından küçük ise iyonlar ZnO latis içerisinde çözünecektir [2, 8].

Alkali oksit ilavesi tane boyutunu sınırlamaktadır. Bunun nedeni; tane sınırında oluşan yapının tane sınırı hareketini sınırlamasıdır [9].

ZnO'te Bi_2O_3 ilavesi tane boyutunu artırmaktadır. Bunun nedeni tane boyutundaki artış mekanizmasının Bi_2O_3 'çe zengin sıvı faz ile ZnO arasındaki fazın sınır reaksiyonu tarafından kontrol edilmesidir [10].

Senda ve Bradt, ZnO - Sb_2O_3 sistemi için yaptıkları diğer bir çalışmada, Sb_2O_3 'ün tane büyümesini sınırladığını göstermişlerdir. Araştırmacılar, ZnO – Sb_2O_3 sisteminin tane boyutunu sınırlama mekanizmasını iki şekilde açıklamışlardır :

- ◆ Tane boyutu sınırlanması, tane sınırlarında oluşan baskın $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel partiküllerinden kaynaklanmaktadır.
- ◆ Hemen hemen her ZnO tane sınırında oluşan ikizlenmeler, tane sınırının hareketini sınırlamaktadır [2,11].

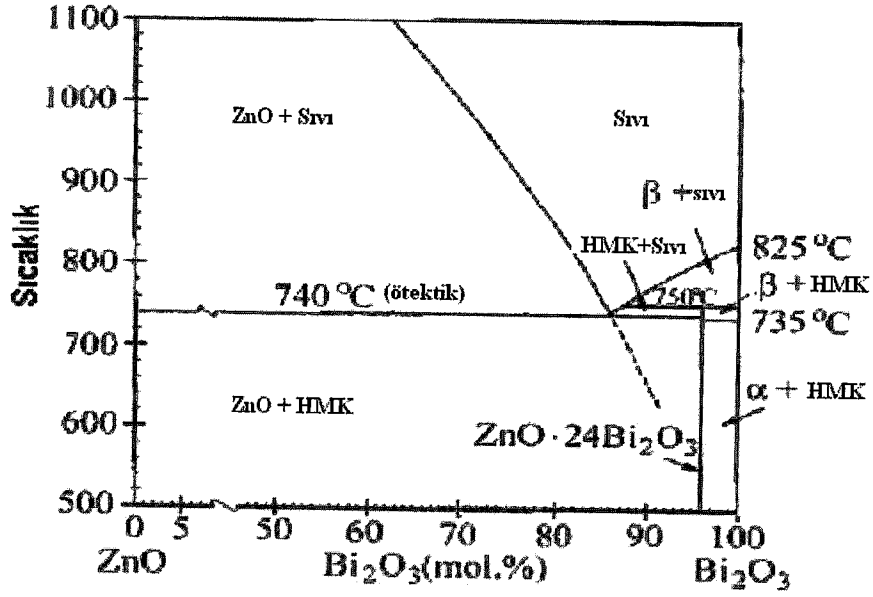
ZnO n-tipi bir yarı iletkenidir. Oluşan ekstra elektronlar, ZnO'in iletkenliğinin artmasını sağlarlar. Üç değerlikli iyonların yarıçapları Zn^{+2} iyonlarının yarıçapından daha büyük olduğunda, Bi^{+3} ve Pr^{+3} olduğu gibi, ZnO tane sınırlarında çökerek ikinci bir faz oluştururlar. Bu katkılar lineer olmayan iletimi artırır. Ba^{+2} (1.34 Å) ve Sr^{+2} (1.12 Å) gibi iki değerlikli iyonların yarıçapları Zn^{+2} 'nin yarıçapından büyük olduğu için, benzer şekilde tane sınırlarında çökerek lineersizliği artırır [1].

2.4. ZnO Esaslı Lineer Olmayan Seramik Sistemleri

Saf ZnO, lineer akım voltaj karakteristiğine sahip, stokiometrik olmayan n-tipi bir yarı iletken seramiktir. Fakat ZnO'e düşük miktarlarda Bi_2O_3 ve BaO gibi metal oksitler ilave edildiğinde, malzeme lineer olmayan akım voltaj karakteristiğine sahip olur [2].

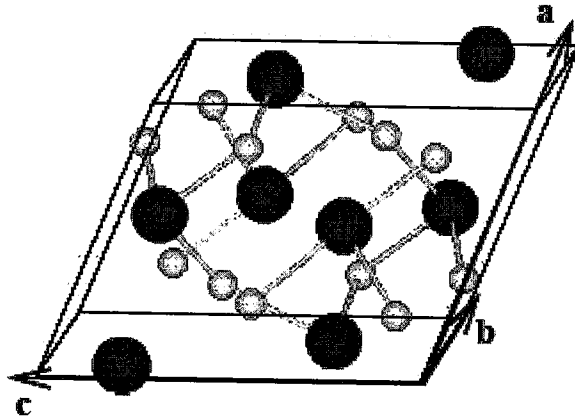
2.4.1. ZnO – Bi_2O_3 ikili seramik sistemi

Bi_2O_3 , varistörlerde en önemli ilavedir ve diğer bir çok uygulamalarda da kullanılır. ZnO- Bi_2O_3 ikili sistemi üzerine pek çok araştırmalar yapılmıştır. ZnO- Bi_2O_3 faz diyagramı Şekil 2.3 de gösterilmiştir[12].

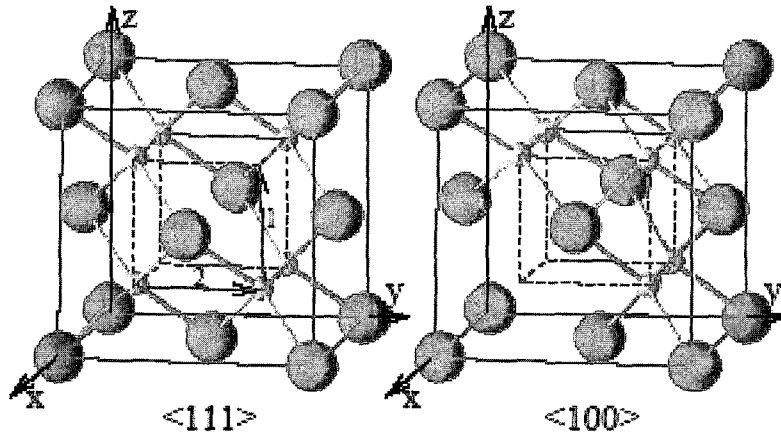


Şekil 2.3 ZnO – Bi₂O₃ faz diyagramı [12]

Bi₂O₃ oda sıcaklığında monoklinik (α -Bi₂O₃) bir yapıya sahiptir. 730±5°C'nin üzerine ısıtıldığında, kübik bir yapıya (δ -Bi₂O₃) dönüşür ve 835°C de ise ergir. Bi₂O₃ diğer yapıları olan, tetragonal yapıdaki β -Bi₂O₃ ve hacim merkezli kübik yapıda olan γ -Bi₂O₃ kontrollü soğutma ile oluşturulur [12]. Şekil 2.4 ve Şekil 2.5' de sırasıyla monoklinik (α -Bi₂O₃) ve kübik yapı (δ -Bi₂O₃) gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Monoklinik (α -Bi₂O₃)'nin birim hücresi. Siyah atomlar Bizmut atomunu beyaz atomlar ise Oksijen atomunu simgeler [12]



Şekil 2.5 Kübik (δ - Bi_2O_3) birim hücresi [12].

ZnO'e düşük miktarlarda Bi_2O_3 (mol % 0.5 Bi_2O_3) ilave edildiğinde, sinterleme oranı saf ZnO' ten daha yavaştır. Bununla birlikte, 1200°C ' de 1 saat sinterleme sonrası teorik yoğunluk %98'e ulaşır. Saf ZnO için sinterleme, 600°C 'de başlar, fakat ZnO - Bi_2O_3 sistemi için başlangıç $700 - 800^\circ\text{C}$ 'dir. Sıvı faz 740°C 'nin üzerinde oluşur ve ZnO tane büyümesini artırır.

ZnO taneler ve taneler arası Bi_2O_3 fazı, ZnO varistörlerin temel yapısını oluşturmaktadır. Tane sınırındaki Bi_2O_3 ağı ZnO tane sınırlarında potansiyel bariyerler oluşturmaktadır [2].

2.4.2. ZnO - toprak alkali metal oksit ikili seramik sistemleri

Bazı araştırmacılar, toprak alkali metal oksit ZnO ikili seramik sisteminin ohmic olmayan özelliklerini ve mikroyapısını incelemişlerdir. BeO ve MgO katkılı seramik sisteminin lineer akım voltaj karakteristiği gösterdiğini bulmuşlardır. Buna küçük çaplı ilavelerin ($\text{Be}^{+2} = 0,35 \text{ \AA}$. ve $\text{Mg}^{+2} = 0,66 \text{ \AA}$) neden olduğu söylenebilir. Tane sınırlarında ayrılmış ikinci fazlar yoktur. Bununla birlikte, CaO, SrO ve BaO gibi daha büyük iyonik yarıçaplı ilaveler ($\text{Ca}^{+2} = 0,99 \text{ \AA}$, $\text{Sr}^{+2} = 1,12 \text{ \AA}$ ve $\text{Ba}^{+2} = 1,34 \text{ \AA}$) lineer olmayan akım voltaj karakteristiği göstermişlerdir. Sinterleme sırasında bu katkılar, tane sınırında taneler arası fazı oluşturmak için ayrılmışlar ve taneler arası potansiyel bariyerler oluşturmuşlardır. İyonik yarıçap büyüdükçe α değeri de artmaktadır. ZnO - % 0.5 mol CaO sisteminde α değeri 3'ten düşük, ZnO - % 0.5

SrO ve ZnO - % 0.5 mol BaO sistemlerinde sırası ile 5 ve 8'in üzerindedir. SrO ve BaO ilavesi Bi_2O_3 'e benzer etkiler gösterir, fakat ZnO - SrO ve ZnO - BaO bazlı seramik sistemlerin gelişmesi ZnO - Bi_2O_3 sistemine göre daha azdır [2].

2.4.3. ZnO – Pr_6O_{11} seramik sistemi

Pr_6O_{11} stokiometrik olmadığı için, sinterleme sırasında oksijen çıkarmaktadır ve aşağıdaki reaksiyona göre trivalent metal oksite indirgenmektedir.



ZnO'e, Pr_6O_{11} ve Co_2O_3 birlikte ilave edildiğinde akım voltaj karakteristiği değişmektedir. α değeri, ZnO- Bi_2O_3 bazlı çok bileşenli seramik sistemlerle karşılaştırıldığında 40'ı aşmaktadır. Bu yüzden ZnO- Pr_6O_{11} varistör sistemi pratik öneme sahip bir ZnO seramik sistemidir [13].

BÖLÜM 3. ZnO VARİSTÖRLER

3.1. ZnO Varistör Nedir?

Varistörler çok bileşenli seramik cihazlar olup, görevleri yüksek gerilim hatlarında ve elektronik devrelerde ani voltaj yükselmelerine karşı koruma sağlamaktır. Bu amaçla devrelerde aşırı voltaj koruyucusu olarak kullanılırlar. Pratikte aşırı voltajdan korumak için dizayn edilen cihazlar; düşük maliyet ve yüksek güvenilirliğe sahiptirler [2,14].

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 dizayn 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 koruyucu 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 [1].

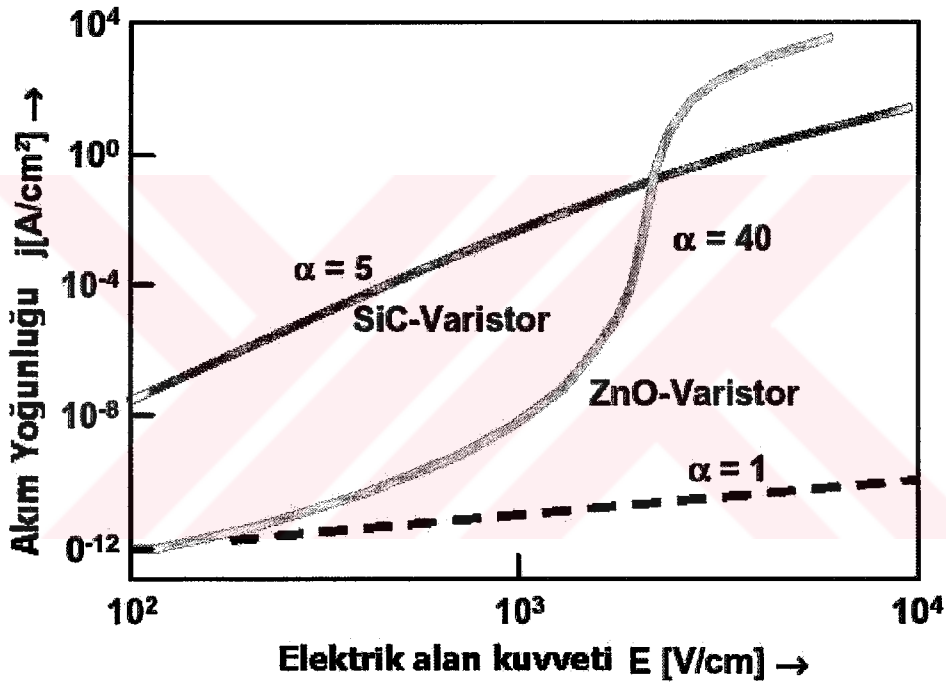
ZnO varistörler bu lineer olmayan E-J karakteristikleri ile zener diotlarına benzer cihazlardır. Fakat daha yüksek akım voltaj geçirim kabiliyetleri vardır [2].

Bir varistörün E-J karakteristiği aşağıdaki eşitliğe göre tanımlanır:

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

Buradaki: “ α ” değeri varistörün lineersizlik katsayısını ifade etmektedir. “V” voltajı 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 “ α ” değeri sonsuz ise malzeme ideal bir varistör olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu ZnO varistör sistemlerindeki “ α ” değeri 35-100 arasında değişmektedir. Bu lineersizlik aynı zamanda sıcaklık ve basınç gibi iki faktöre de bağımlıdır [1,2,8,11,]. Şekil 3.1.’de varistörler için bazı E-J karakteristik eğrileri ve farklı “ α ” değerleri verilmiştir [15] .



Şekil 3.1 Değişik “ α ” değerlerine sahip E-J eğrileri [2]

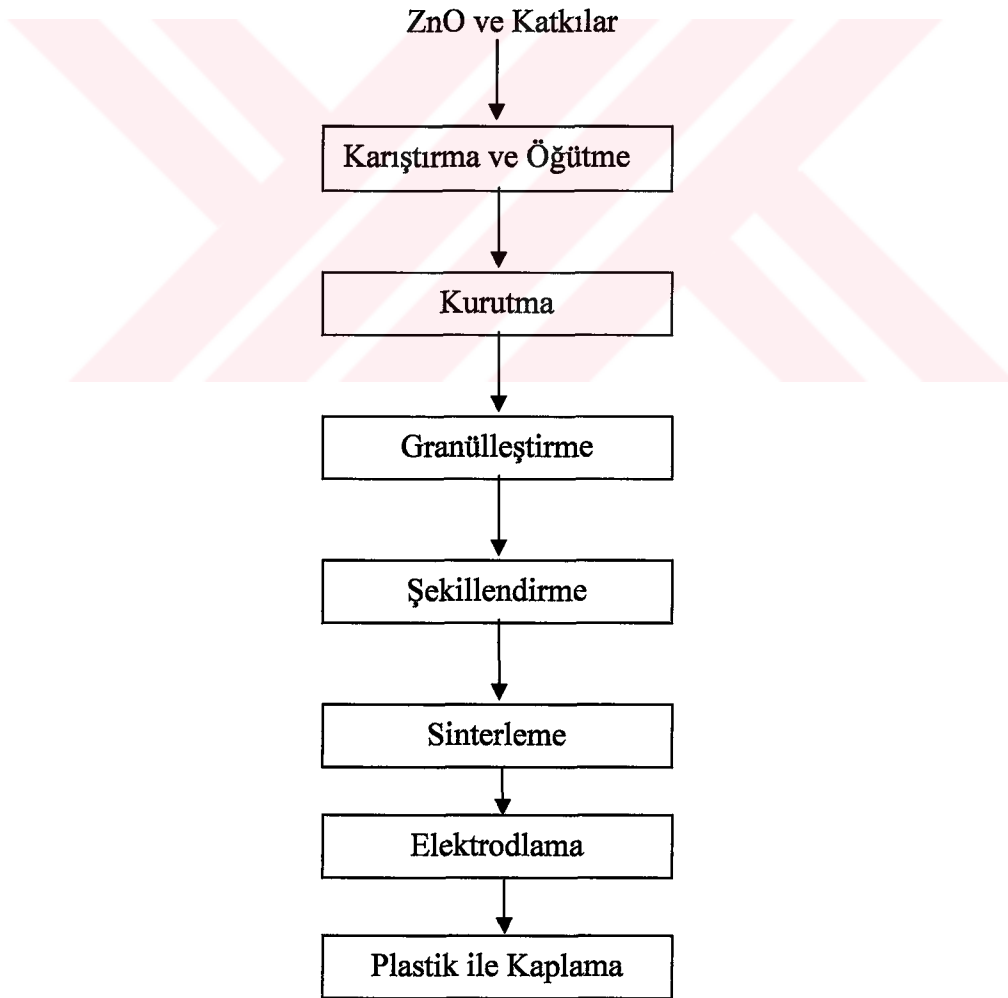
3.2. ZnO Varistörlerin Üretilmesi

Çok bileşenli oksit seramiklerin lineer olmayan elektriksel özellikleri hem malzemenin mikroyapısına hem de ZnO’in tane sınırlarında oluşan ürünlerin yapısına bağlıdır [1,2,6]. Varistörlerin ana bileşeni ZnO’tir. Ancak varistör olarak kullanılabilmesi için ZnO’e çok sayıda farklı metal oksit katkıların yapılması gerekmektedir. Tablo 3.1’de tipik bir varistörün bileşimi verilmektedir. Her ilave kırılma voltajı, düzensizlik katsayısı gibi bir veya bir kaç parametreyi etkilemektedir [1,2].

Tablo 3.1. Tipik bir varistörün kompozisyonu [2]

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

ZnO varistörler; genellikle geleneksel seramik üretim yöntemi olan, metal oksit tozlarının karıştırılması ile üretilirler Şekil 3.2’de bu varistörün üretiminin basitleştirilmiş akış diyagramı verilmektedir [1,2,6,12].



Şekil 3.2. ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı [2,6]

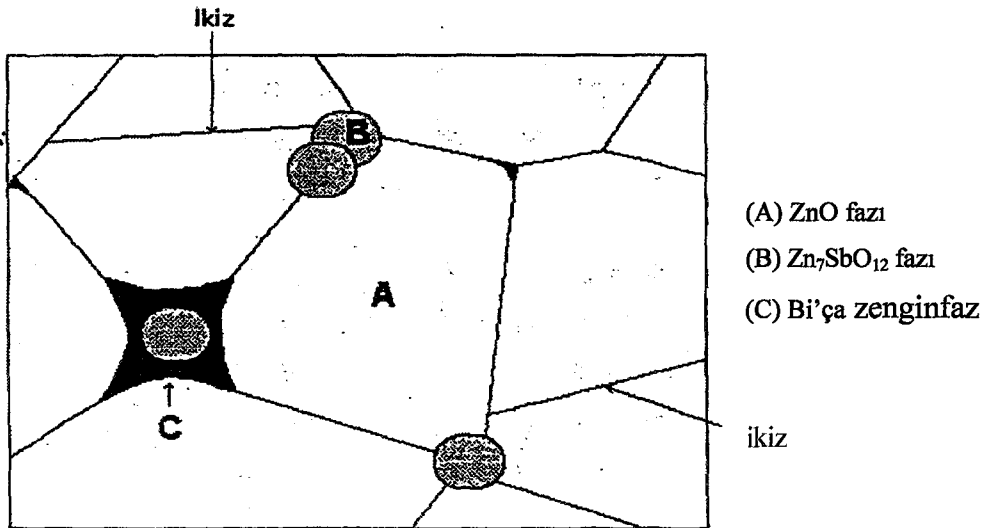
ZnO ve diğer metal oksit ilaveler yaş olarak öğütülürler ve homojen olarak karışımları sağlanır. Öğütme işleminden sonra karışım kurutulur ve granüle hale getirilir Daha sonra karışım istenilen şekil verilmek üzere preslenmekte ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir. Tipik sinterleme sıcaklığı 1000-1400°C arasında varistörün bileşimine göre değişmektedir. Sinterlenen malzemeler elektrolanmakta ve bu işlem için genellikle gümüş kullanılmaktadır [6].

3.3. Varistörlerin Mikroyapısı

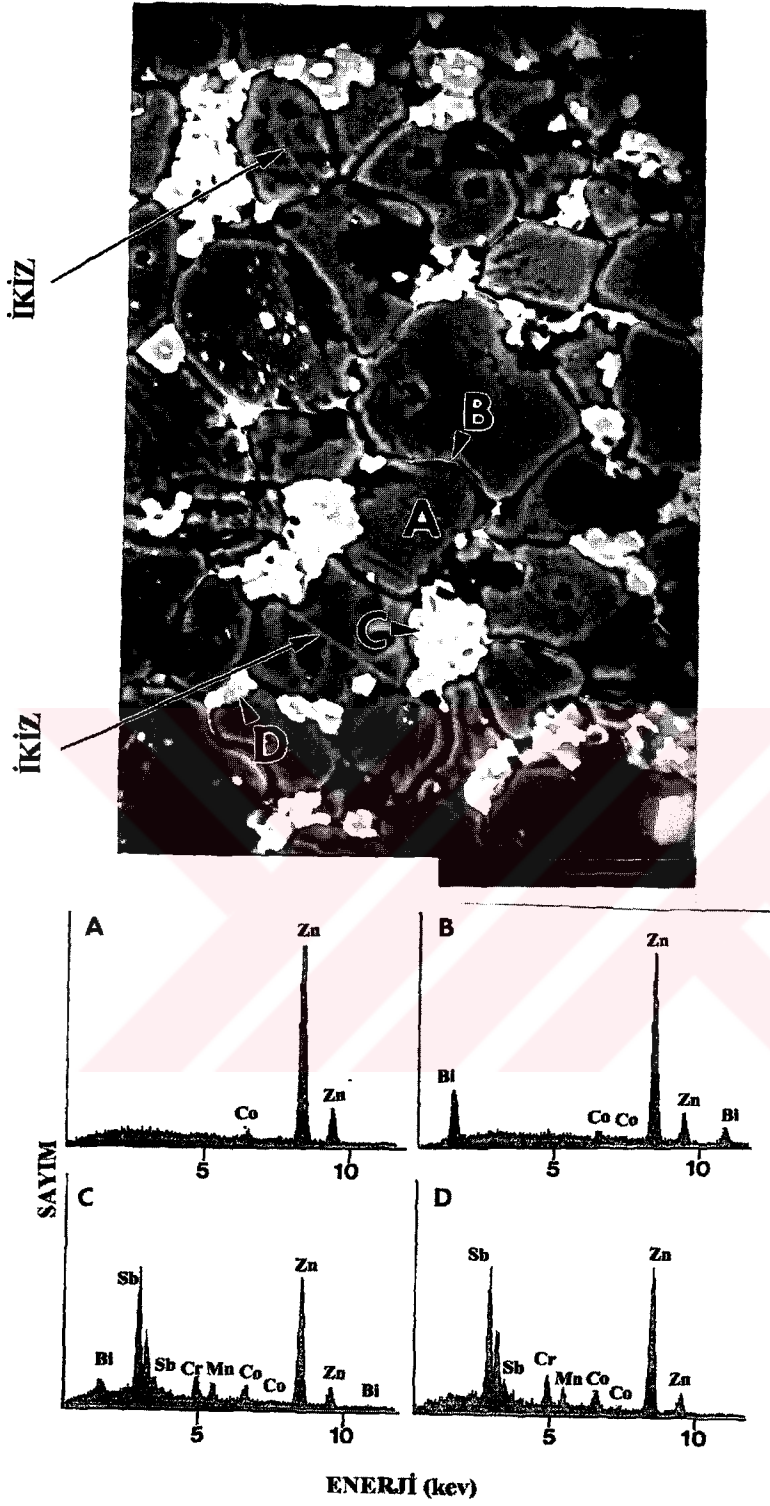
Şekil 3.3'te ve Tablo 3.2'de, mikroyapısal analiz sonucunda yapıda bulunan başlıca fazlar özetlenmiştir. Şekil 3.4'te ise ticari bir ZnO varistörün gerçek mikroyapısı görülmektedir. ZnO varistörlerde başlıca dört ana faz vardır [6]. Bunlar;

- ◆ ZnO fazı
- ◆ Spinel
- ◆ Bi'ça zengin fazlar
- ◆ Pyroklor fazı

Pyroklor (Py) fazı hariç diğer fazların hepsi Şekil 3.3 ve 3.4'te gösterilmektedir. Py fazı yüksek sıcaklıkta spinel ve Bi_2O_3 fazlarına dönüştüğü için görülemez. Sinterleme sırasında oluşan ürünlerin kimyasal bileşimleri oldukça kompleksdir ve komplekslik her fazda devamlı bulunan katkı elementlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.3. Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterilmesi [2].



A) ZnO tane B) Bi'çe zengin tane sınırı

C) Bir spinel fazın üzerine kaplanmış Bi'çe zengin tane D) Spinel tane

Şekil 3.4. Ticari bir ZnO varistörün gerçek mikroyapısı [2]

Tablo 3.2. ZnO varistörün mikroyapısında yaygın olarak bulunan fazlar [2]

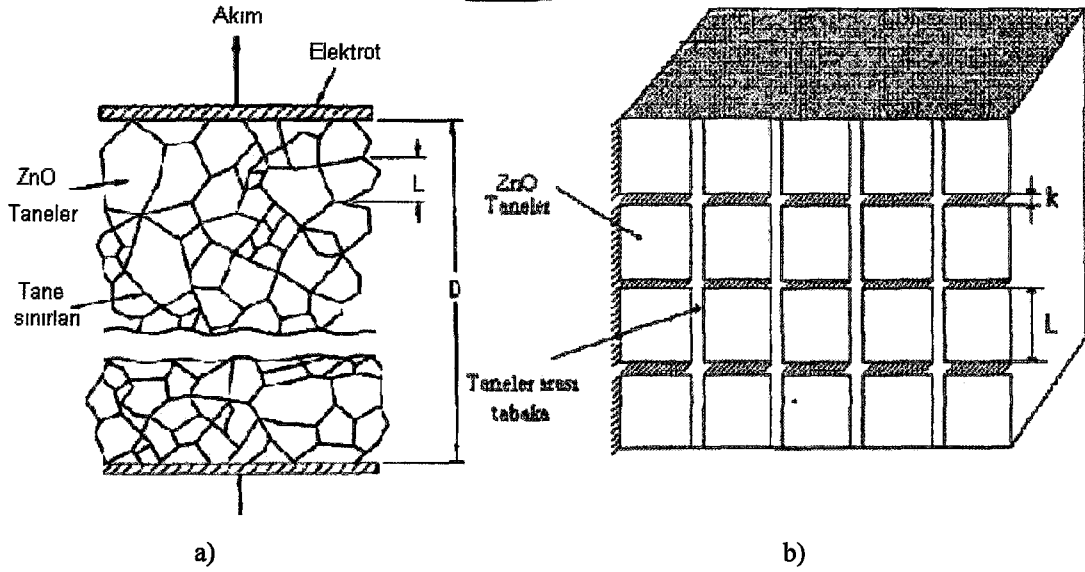
Mevcut	Kimyasal Formülleri	Katkılar	Kristal Sistemi	Mikroyapıdaki Yen
Çinko Oksit	ZnO	Co, Mn	Hegzagonal	Taneler
Spinel	α -Zr ₇ Sb ₂ O ₁₂	Co, Mn, Cr	Kübik	Taneler arası faz
	β -Zr ₇ Sb ₂ O ₁₂	Co, Mn, Cr	Ortorombik	Taneler arası faz
Pyroklor ,	Bi _{3/2} Zn ₇ Sb _{3/2} O ₇	Co, Mn, Cr	Kübik	Taneler arası faz
Bi ₂ O ₃ 'çe zengin fazlar($\alpha,\beta,\delta,\gamma$)		Zn, Co, Mn	-	Üçlü noktalar
Bi ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ bileşikleri		-	-	-

Ticari ZnO varistörlerdeki tane boyutu 5 ile 20 μm arasındadır [1,2,12] ve tane sınırların da ikizlenmeler görülmektedir. Saf ZnO'nin mikroyapısında ikizlenmeler yoktur ve Sb ilavesi ikizlenmelerin oluşumuna neden olur [1,2,12], Spinel fazının tane büyümesini sınırladığı bilinmektedir.

Varistörlerin elektriksel karakteristiği, doğrudan malzemenin mikroyapısına bağlıdır. Sinterleme sonrası oluşan ZnO varistörlerin mikroyapısı blok model ile temsil edilmektedir (Şekil 3.5). Modelde yapı "k" kalınlığındaki yalıtkan alanlar ile birbirinden ayrılmış "L" boyutundaki iletken ZnO taneler şeklinde karakterize edilmektedir. Bu nedenle malzemeye voltaj uygulandığında varistör taneler arasında yer alan yalıtkan fazlardan dolayı akımı iletmemektedir. Akım ancak bu fazların voltaja dayanım noktası olarak tanımlanan ve "kırılma voltajı" olarak bilinen bir voltaj değerinden sonra akımı iletmektedir. Bu nedenle varistörün elektriksel özellikleri ZnO tanelerin büyüklüğüne ve ana fazların miktarına bağlıdır. Kırılma voltajı ise şu şekilde ifade edilebilir [2,4];

$$E_k = n_b \cdot V_b = D \cdot \frac{V_b}{L} \quad (3.2)$$

Burada "E_k" kırılma voltajı, "n_b" bariyer sayısı, "L" ZnO tane boyutunu, "V_b" bariyer voltajı ve "D" sabiti ifade etmektedir.



Şekil 3.5. ZnO Varistörün (a) gerçek ve (b) ideal yapıları [2,6]

3.4. Çok Bileşenli ZnO Varistörlerde Kullanılan Katkılar

1971 yılında Matsuoka tarafından ZnO varistorler geliştirildiğinde, performansı artırmak için ZnO ile birlikte pek çok katkı kullanıldı. Bununla birlikte, bunların en kullanışlı olanı ZnO - Bi₂O₃ bazlı seramiklerdi. Çünkü bu sistem hem basit hem de varistör olarak çalışan bir mikroyapıya sahip sistemdi.

ZnO-Bi₂O₃ ikili sistemlerinin α değeri yüksektir (>10), fakat potansiyel bariyerler yüksek ohmic olmayan özellikler gösterecek kadar yeterince uygun değildir. CoO ve MnO gibi geçiş metal oksitlerinin ilavesi ile ohmic olmayan davranış oldukça artar ve α değeri 40'a ulaşır. Geçiş metal oksitler, taneler arası fazların ve bariyerlerin oluşumunu içerirler ve böylece yüksek ohmic olmayan davranışa katkıda bulunurlar. ZnO - Bi₂O₃ - CoO - MnO seramik sistemine Sb₂O₃ ilavesi tane boyutunu düşürür ve düzensizlik katsayısı artırır. Ayrıca, E-J karakteristiği elektriksel gerilime karşı daha kararlı hale gelir ve kırılma voltajı artar. Bu varistör malzemelerin pratik uygulamalarında çok önemlidir. Sb₂O₃'ün iki önemli rolü vardır. Birincisi Zn₇Sb₂O₁₂ oluşumu ile tane büyümesini sınırlar ve Bi'çe zengin faz içerisindeki Zn gibi iyonların çözünübilirliğini artırır. İkinci rol ise soğutma sırasında tane sınırlarındaki dağılım kusurlarının kontrolü açısından önemlidir. Sb, Co, Mn ve Bi ilaveleri tarafından belirlenen potansiyel bariyerler yüksek ohmic olmayan özelliklere sahiptirler. Li ve Al gibi 1⁺ ve 3⁺

valanslı ilaveler potansiyel banyerleri etkilerler ve ZnO içerisinde E-J karakteristiğinin belirlenmesinde alıcı veya vericilerdir. Tablo 3.3'de ilaveler ve etkilen görülmektedir [2].

Ticari olarak üretilen ZnO - Bi₂O₃ esaslı varistörlerde ZnO'e ek olarak dört temel oksit ilave edilir, bunlar; Bi₂O₃, CoO, MnO ve Sb₂O₃ tır. Son yıllarda araştırmacılar ikili, üçlü hatta dördü sistemler üzerine çalışmalar yapmaktadırlar.

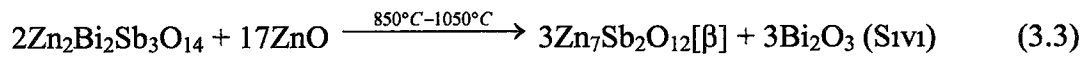
Tablo 3.3. ZnO varistörlere yapılan ilavelerin etkileri [2]

İlaveler	Etkileri
Bi, Pr > Ba, Sr, Pb, U	ZnO taneleri arasında yalıtkan fazların oluşmasını ve tane sınırlarında gerekli elementlerin (O ₂ , Co, Mn, Zn.vb) teminini sağlarlar.
Co, Mn > Sb	Düzensizlik katsayısını (α)arttırır, ara yüzey yapılarının oluşmasını sağlar.
Al, Ga > F, Cr	Düzensizlik katsayısını (α)arttırır
Sb, Si, Al, K	Tane büyümesini sınırlar.
Be > Ti, Ba > Bi, Pr, Sn	Tane büyümesini artırır.

">" sembolü ilavelerin yaklaşık olarak etki derecelerini göstermektedir.

3.5. ZnO Varistörlerin Sinterlenmesi ve Mikroyapısal Analizi

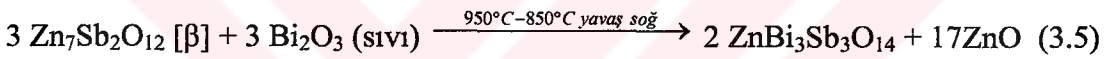
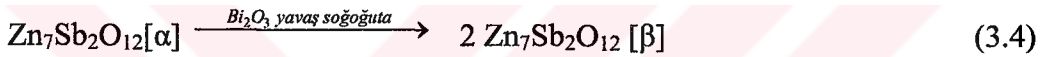
ZnO esaslı seramikler çok bileşenli seramik cihazlardır. İlk kez en yüksek lineer olmayan kompozisyon Matsuoka, tarafından verilmiştir. Inada , varistör sisteminin faz oluşumu üzerine çalışmıştır. Araştırmacı, çok bileşenli ZnO seramiklerin oluşum mekanizmasını ZnO - Bi₂O₃ - Sb₂O₃ (ZBS) üçlü sistemindeki ısıtma ve soğutma sırasında oluşan reaksiyonlardan ve sistemdeki ilavelerin etkilerinden anlaşılabilirliğini göstermiştir. Saf ZBS sistemindeki Py fazı (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄) 650°C'nin üzerinde oluşur ve 1280°C'ta ergir. Aşağıdaki reaksiyona göre ZnO ile Py reaksiyona girer ve serbest sıvı Bi₂O₃ ile β -spinelini oluşturur [2].



α -spinel ise ZnO ve serbest Sb_2O_3 'ten 900°C 'nin üzerinde oluşur ve $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ arasında β -spinel'e dönüşür. Cr, Mn ve Co ilavesi 800°C 'nin üzerinde β -spinel'e dönüşüm olmaksızın kararlı α -spinel oluşturur, β -spinel ve α -spinel küçük partiküller halinde tane sınırlarında yer alırlar.

Sıvı Bi_2O_3 , ZnO ve $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ' den küçük bir miktar Sb ve oldukça büyük miktar Zn çözerek sıvı faz sinterlemesine yardımcı olur. Sb/Bi molar konsantrasyon oranı 1'den az ise fazla sıvı Bi_2O_3 miktarı Py fazını oluşturur. Sıvı faz, Bi_2O_3 ergidiği sıcaklık olan 740°C 'de oluşur.

Soğutma hızına ve sıvı Bi_2O_3 varlığına bağlı olarak soğutma işlemi sırasında meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmektedir.



Sıvı Bi_2O_3 , β ve δ - Bi_2O_3 olarak kristalleşir. Bu görünüm ticari varistörlerde kullanılan oksit ilaveler ile oldukça kompleks hale gelir. Co, Mn ve Cr büyük oranda Py ve spinel faz içerisinde çözünür [2,6,8], Co ve Mn ise ZnO latis içerisinde girer ve Bi_2O_3 'ça zengin faz içerisinde de çözünür. İlave edilen SiO_2 , Bi_2O_3 içerisinde çözünür ve sıvının viskozitesini artırır, böylece sıvı faz sinterleme mekanizmasını kontrol eder.

Şekil 3.6'da çok bileşenli bir varistör sisteminde x-ışınları sonucunda elde edilen faz dağılımı gösterilmektedir. $400\text{-}600^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında Sb_2O_3 , Sb_2O_4 'e dönüşmektedir. $600\text{-}650^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda α - Bi_2O_3 , γ - Bi_2O_3 'e dönüşür. Bu faz 750°C 'de ergir ve $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ (Py) fazının oluşumu başlar. 800°C 'nin üzerinde α -spinel oluşumunun x-ışınları pikleri görülmektedir. 900°C 'nin üzerinde Py ile ZnO reaksiyona girerek α -spinel ve sıvı Bi_2O_3 fazları oluşur.

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, “G₀” başlangıç tane boyutunu, “n” tane büyümesi kinetik üssünü, “K” sabiti, “R” gaz sabitini, “t” sinterleme süresini ve “T” sinterleme sıcaklığını ifade etmektedir [9].

İlk kez ZnO’in 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 [2].

Sb₂O₃, ZnO seramik varistörlere yaygın olarak ilave edilen düşük ergime sıcaklığına sahip bir oksittir. ZnO’te Sb₂O₃ ilavesi ZnO tane büyümesini oldukça sınırlamıştır. Bu sınırlama Sb₂O₃ miktarına bağlıdır ve Sb₂O₃ oranı arttıkça ZnO tane boyutu da düşmektedir. Tane büyümesi tane sınırlarında oluşan spinel faz ve ikizlenmeler tarafından sınırlanmaktadır [9].

Tablo 3.4. ZnO varisliörlerin tane büyümesi üzerine yapılan çalışmalar [2]

Sistem	Araştırmacılar	Bileşim (% ağı) (Sıcaklık Aralığı)	logK _o	n	Q (kJ/mol)
Saf ZnO	Nicholson	%100ZnO(900-1100°C)	-	3	409
	Wong	% 100ZnO(1100-1400°C)	-	6	243142
	Senda ve Bradt	%100ZnO(900-1400°C)		3	224±16
ZnO - Bi ₂ O ₃	Wong	% 99.43 ZnO - % 0.57 Bi ₂ O ₃ (1000-1400°C)	-	-	190
		% 97.2 ZnO - % 2.8 Bi ₂ O ₃ (1000-1400°C)	-	-	165
	Senda ve Bradt	% 99.5 ZnO - % 0.5 Bi ₂ O ₃ (900-1400°C)	12,85	5	150±125
		% 99 ZnO - % 1 Bi ₂ O ₃ (900-1400°C)	12,96	5	148±131
		% 98 ZnO - % 2 Bi ₂ O ₃ (900-1400°C)	13,19	5	153±148
		% 96 ZnO - % 4 Bi ₂ O ₃ (900-1400°C)	13,19	5	156±130
ZnO-Bi ₂ O ₃ -MnO	Senda ve Bradt	%93 ZnO-% 6 Bi ₂ O ₃ - %1 MnO (1 100-1 200- 1300°C)	12,95	4	206
		%92 ZnO-% 6 Bi ₂ O ₃ - %2 MnO (1 100- 1200-1 300°C)	12,79	4	215
	Avcı ve Özkan	%91 ZnO-% 6 Bi ₂ O ₃ - %3 MnO (1 100-1200-1300°C)	13,39	4,40	226
		%90 ZnO-% 6 Bi ₂ O ₃ - %4 MnO (1 100-1200-1300°C)	13,49	4,4	234
		%89 ZnO-% 6 Bi ₂ O ₃ - %5 MnO (1 100-1200-1300°C)	13,98	4,4	252
		%93.9 ZnO-%6 Bi ₂ O ₃ -%0.1 Al ₂ O ₃ (900 -1400°C)	18	4,4	399±147
ZnO-Bi ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Nunes ve Bradt	%93.7 ZnO-%6 Bi ₂ O ₃ -%0.2 Al ₂ O ₃ (900 -1400°C)	19	4	398±126
		%93.5 ZnO-%6 Bi ₂ O ₃ -%0.4 Al ₂ O ₃ (900 -1400°C)	19	4,2	416±178
		%93.3 ZnO-%6 Bi ₂ O ₃ -%0.8 Al ₂ O ₃ (900 -1400°C)	18	4,5	395±134

Tablo 3.4 Devam

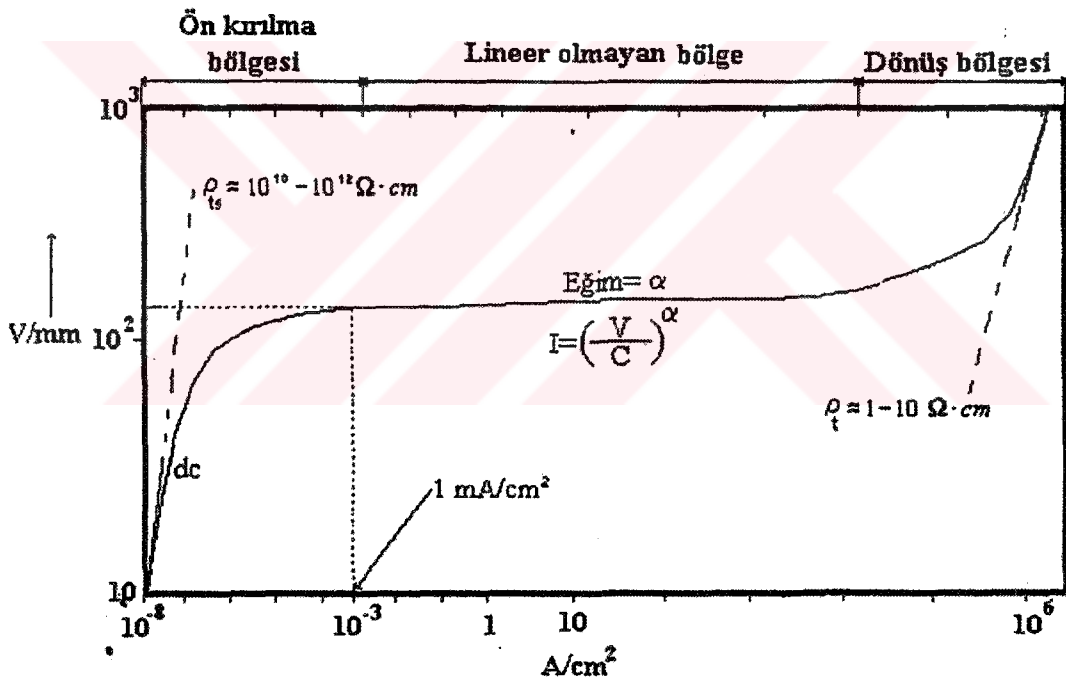
Sistem	Araştırmacılar	Bileşim (% ağı) (Sıcaklık Aralığı)	logK ₀	n	Q (kJ/mol)
ZnO - Bi ₂ O ₃ -TiO ₂	Suzuki ve Bradt	% 93.932 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.068 TiO ₂ (900-1030°C)	13	3	288±25
		% 93.86 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.14 TiO ₂ (900-1030°C)	15	3	377±47
		% 93.73 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.27 TiO ₂ (900-1030°C)	14	3	304±118
		% 93.45 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.55 TiO ₂ (900-1030°C)	14	3	300±14
		% 93.932 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.068 TiO ₂ (1192-1400°C)	19	6	330±40
		% 93.86 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.14 TiO ₂ (1192-1400°C)	20	6	354±29
ZnO-Sb ₂ O ₃	Senda ve Bradt	% 93.73 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.27 TiO ₂ (1192-1400°C)	21	6	297±122
		% 93.45 ZnO - % 6 Bi ₂ O ₃ - % 0.55 TiO ₂ (1192-1400°C)	20	6	52±20
		% 99.21 ZnO - % 0.29 Sb ₂ O ₃ (1 106-1400°C)	29.87	6	672±48
		% 99.42 ZnO - % 0.58 Sb ₂ O ₃ (1 106-1400°C)	30.50	6	698±95
		% 98.82 ZnO - % 1.18 Sb ₂ O ₃ (1106-1400°C)	25.50	6	563±39
		% 97.62 ZnO - % 2.38 Sb ₂ O ₃ (1 106-1 400°C)	26.17	6	617±173
ZnO-Sb ₂ O ₃ -MnO	Toplan, Günay ve Özkan	% 93 ZnO - % 6 Sb ₂ O ₃ - % 1 MnO (1 000-1 300°C)	22.87	6	560
		% 92 ZnO - % 6 Sb ₂ O ₃ - % 2 MnO (1 000-1 300°C)	22.8	5	560
		% 91 ZnO - % 6 Sb ₂ O ₃ - % 3 MnO (1 000-1 300°C)	19.39	4	470
		% 90 ZnO - % 6 Sb ₂ O ₃ - % 4 MnO (1000-1300°C)	19.89	4	480
		% 89 ZnO - % 6 Sb ₂ O ₃ - % 5 MnO (1000-1300°C)	20.04	4	490

Tablo 3.4 Devam

Sistem	Araştırmacılar	Bileşim (% ađ) (Sıcaklık Aralığı)	logK ₀	n	Q (kJ/mol)
ZnO- ilaveler	Chen ve arkadaşları	%97 mol ZnO - %1 mol Sb ₂ O ₃ - %0.5 mol Cr ₂ O ₃ - %0.5 mol Bi ₂ O ₃ - %0.5 mol Co ₂ O ₃ - %0,5 mol MnO (1200-1280°C) %97 mol ZnO - %1 mol Sb ₂ O ₃ - %0.5 mol Cr ₂ O ₃ - %0.5 mol Bi ₂ O ₃ - %0.5 mol Co ₂ O ₃ - %0,5 mol MnO (1200- 1300T)		6	230±21
				6	301±35

3.7. 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 malzemenin yüksek akım geçmeye başlamakta ve eğri bir plato göstermektedir. Eğrinin bu konumdaki eğimi malzemenin özelliği hakkında bilgi vermektedir. Bu eğim " $1/\alpha$ " olarak ifade edilmektedir ve burada, α malzemenin düzensizlik katsayısıdır. Düzensizlik katsayısı 1 olduğunda malzeme için ohm kanunu geçerlidir. ZnO varistörlerin, lineer olmayan E-J karakteristikleri Şekil 3.7'de verilmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi eğride üç önemli bölge vardır [2,6,7,12].



Şekil 3.7. ZnO varistörlerin tipik E-J karakteristikleri [2,6,7,12]

3.7.1. 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 [2].

3.7.2. 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 [2,4,5];

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

α = 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 [6,12].

Kırılma alanının diğer ilginç ve önemli özelliği de sıcaklık , kimyasal kompozisyon ve üretim yöntemlerinden etkilenmemesidir [12].

3.7.3. Yüksek akımda dönüş noktası (upturn)

Akım, lineer olmayan bölgenin limitlerinden daha yüksek ise (bu limit varistörün tipine bağlıdır) E-J 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 E-J karakteristiği aşağıdaki gibi tanımlanabilir;

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

Burada, “ r_t ” ZnO tane öz direncidir [2,6].

3.8 ZnO Varistörlerin Bozulması

Bozulmanın yapısı üzerine DC (doğru akım), AC (alternatif akım) ve artı elektrik alanı altında pek çok çalışmalar yapılmıştır [6]. 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:

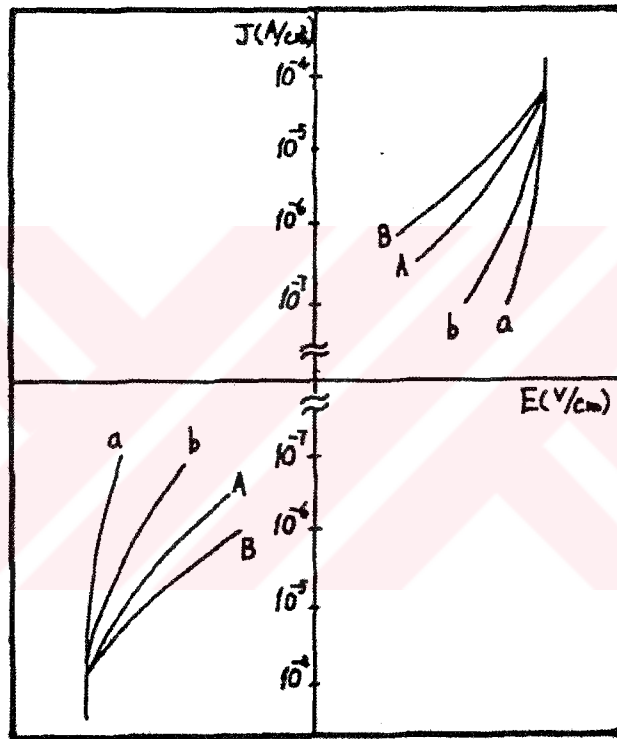
1. Bozulma bir tane sınırı olayıdır.
2. Bozulma, iyon göçünün bir sonucudur.
3. Göç eden iyonlar baskın arayüz çinkolardır.

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, E-J karakteristikleri bozulur. Kırılma voltajı (E_k) düşer ve kaçak akımlar (I_k) artar. Kaçak akımın artmasıyla varistörün ısı da artar. Böylece yüksek sıcaklıkta daha fazla kaçak akım oluşur. Bu yüzden ZnO varistörlerin pratik uygulamalarda E-J 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, E-J karakteristiği Şekil 3.7’de olduğu gibi

simetriktir. Eğer elektrik gerilimi DC ise E-J karakteristiği simetrik değildir (Şekil 3.8) [2,16].

Eda ve arkadaşlarına [2,16] göre; AC ve DC bozulmalarının her ikisi içinde başlıca neden iyon göçüdür ve oksijen iyonları ve arayer Zn iyonları bozulmaya neden olabilirler.

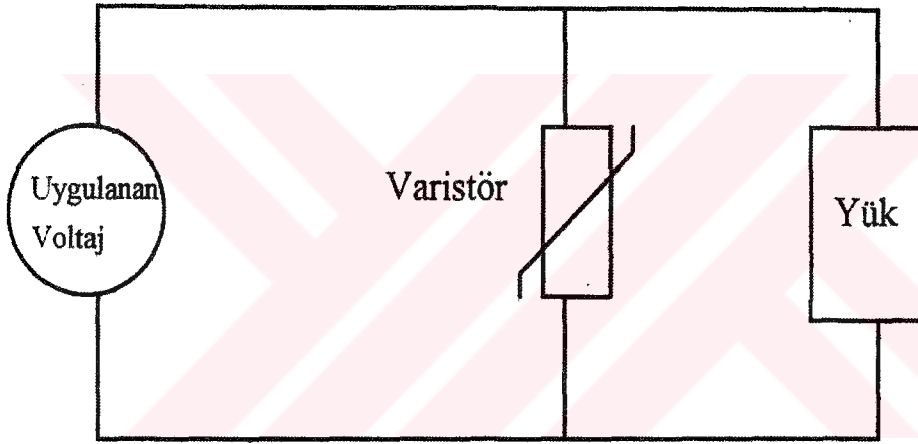


Şekil 3.8. Bir ZnO varistöründeki tipik bozulma davranışları [2]
 (a) ilk AC E-J eğrisi (b) AC bozulmasından sonraki
 (A) İlk DC E-J eğrisi (B) DC bozulmasından sonraki

ZnO varistörlerin bozulmaları üzerine yapılan araştırmalar, ZnO kararlılığının kompozisyona ve üretim şartlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, ısıtma işlemi ile ZnO varistörlerinin kararlılığını artırmışlar, fakat sonuçta kırılma voltajının da (E_k) bir düşme meydana gelmiştir. Bu değişimlerin nedeninin taneler arası Bi_2O_3 'çe zengin fazlardaki β -fazından γ -fazına dönüşümünün olabileceğini belirtmiştir. β -fazının oksijen iletkenliği γ -fazına göre daha fazladır ve bu yüzden oksijen iyonları

elektrik alan kuvveti altındaki Bi_2O_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 ısıl işlem 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 [2].

3.9. ZnO Varistörlerin Kullanım Alanları

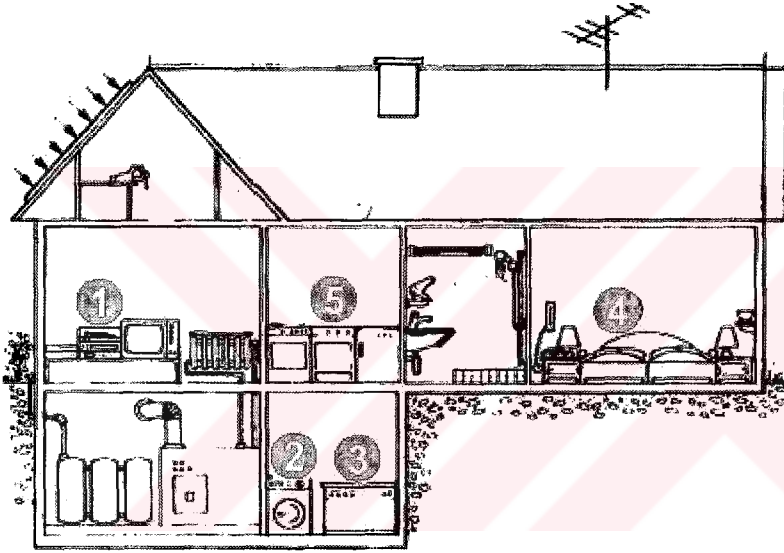


Şekil 3.9. Koruma amacıyla kullanılan tipik bir varistör [1]

Varistörün kullanım amacı, bir devreyi ani voltaj yükselmelerine karşı korumaktır. Bu amaçla, varistör korunacak yüke paralel halde güç kaynağının karşısına direkt olarak bağlanmaktadır (Şekil 3.9). Burada dikkat edilmesi gereken durum, seçilecek varistörün kırılma voltajının korunmak istenen sisteme uygulanacak en yüksek dizayn voltajından daha yüksek olmasının gerektiğidir. Varistör normalde yalıtkan gibi davranmaktadır. Yüke uygulanan voltaj, varistörün kırılma voltajının üstüne geçici olarak çıktığında varistör akımı Şekil 3.7 teki akım voltaj eğrisi boyunca artmakta ve sistemi kısa devre ederek korumaktadır [1,2,3].

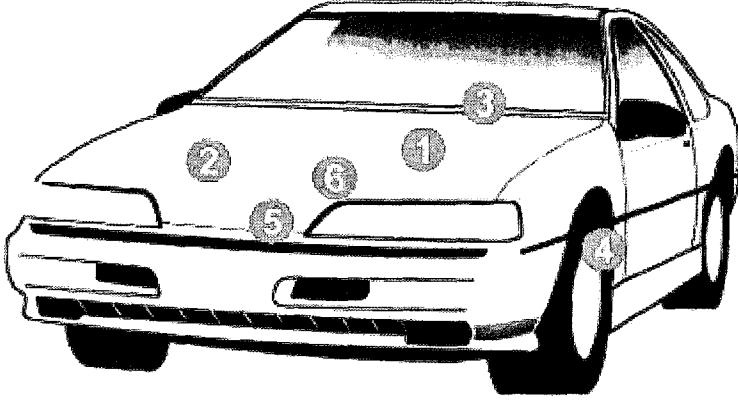
Elektronik devrelerin korunmasına ek olarak ZnO varistörlerin bir başka uygulama alanı da elektrik dağıtım ve geçirim sistemleridir. Bu uygulamalarda, mega joul'deki enerjiyi absorblamak ve megavolt'tan daha yüksek voltajlarda sistemin güvenilir çalışabilmesi gerekmektedir. Büyük hacimlerdeki varistörler bu amaç için kullanılır. Büyük dalga tutucusu seri halde bulunan birbirine bağlanmış ZnO disklerini içerir.

Genel olarak varistörlerin günlük hayatta evlerde ve otomobillerde kullanıldığı yerler Şekil 3.10a ve Şekil 3.10b de gösterilmiştir



1. Televizyon, video, PC,... için aydınlatma koruması
2. Çamaşır makinesi
3. Derin dondurucu
4. Telefon
5. Toplam koruma

Şekil 3.10a Genel olarak varistörlerin günlük hayatta evlerde kullanım alanları [15]



1. Merkez elektrik sistemini koruma
2. Elektronik ateşlemenin aşırı voltajından korunma
3. Airbag
4. ABS
5. Yol Bilgisayarı
6. Birleşik koruma

Şekil 3.10b Genel olarak varistörlerin günlük hayatta otomobillerde kullanım alanları [15]

BÖLÜM 4 . DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Programı

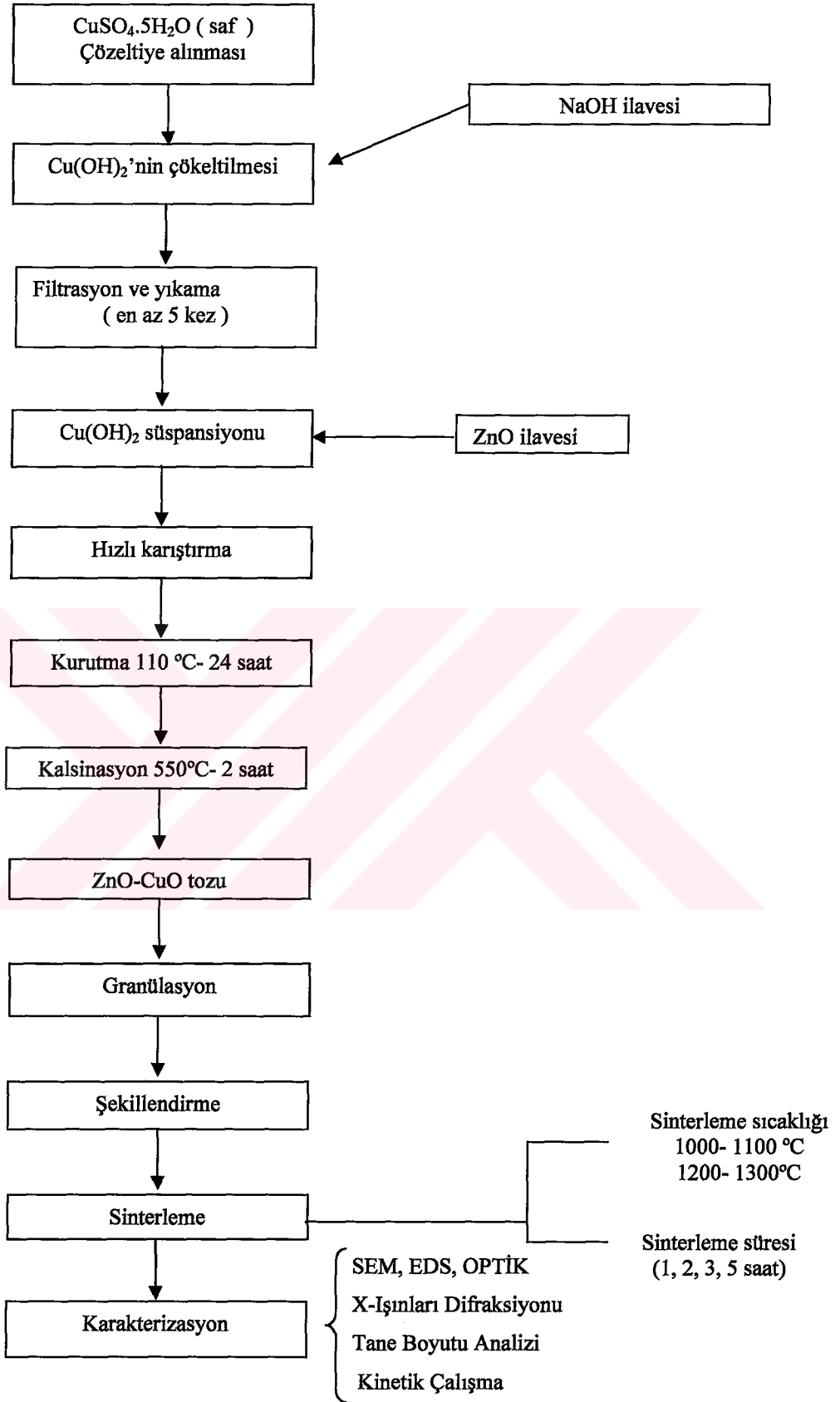
Bu çalışmada, ZnO'in mikro yapısına CuO'in etkisi incelenmiştir. Çalışmanın akış diyagramı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 4.1'de çalışmada kullanılan kompozisyonlar görülmektedir.

Tablo 4.1 Deneysel çalışmada kullanılan kompozisyonlar

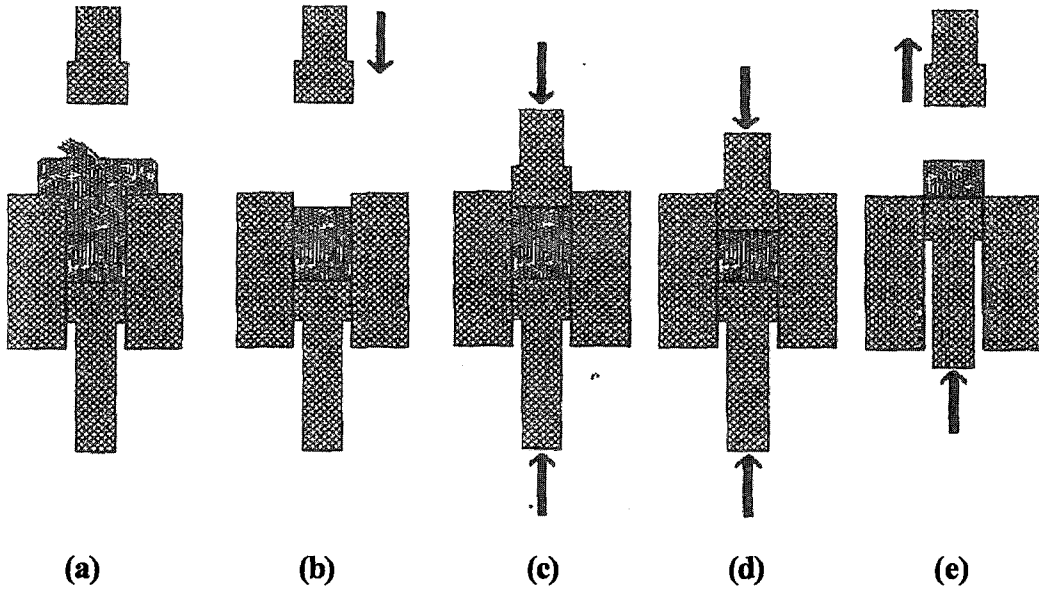
% Ağırlık	A	B	C	D
% ZnO	99	98	97	96
% CuO	1	2	3	4

4.2 Granülleştirme ve şekillendirme

Üretilen ZnO-CuO varistör bileşimi 100 Mesh'lik bir elek yardımı ile granülleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra kuru pres yardımıyla şekillendirilmiştir. Şekillendirme işlemi için St-60 çeliğinden yapılan kalıplar kullanılmış ve 10 Mpa (1000 kg/cm^2) bir basınç uygulanarak, ortalama 10 mm çapında ve 2 gr ağırlığında numuneler elde edilmiştir. Şekillendirme işlemi şematik olarak Şekil 4.2 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmanın akış diyagramı



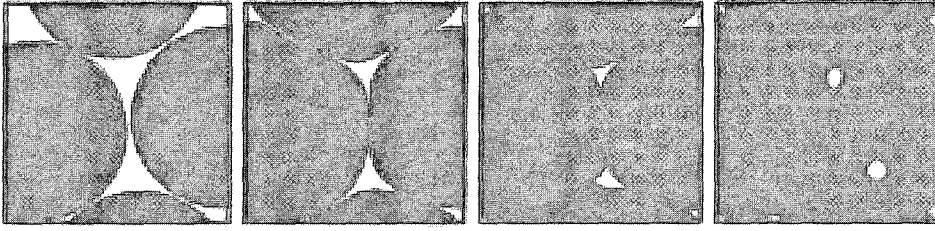
Şekil 4.2. Şekillendirme işleminin şematik olarak gösterilmesi

4.3 Sinterleme

Pişirme ile gerçekleşen sinterleme, bir seramik bünyede birbirleriyle temas halinde bulunan tanelerin yüksek sıcaklıklarda birbirlerine bağlanarak kaynaşması ile bünyenin boyut ve yoğunluklarında meydana gelen değişimdir.

Seramik tozları, şekillendirme sırasında sıkışarak malzemedeki gözenek miktarı azalmaktadır. Kurutma sonucunda fiziksel suyun uzaklaşması ile taneler birbiri ile temas eder. Ancak, taneler arasında boşluklar mevcuttur. Mukavemetin ve yoğunlaşmasının artırılması için, yapıdaki mevcut gözeneklerin giderilmesi gerekmektedir. Pişirmede, difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halinde olan taneler arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucunda taneler arasında boyun oluşarak kenetlenme gerçekleşmektedir. Sinterleme sırasında bünyede oluşan değişimler aşağıda verilmiştir. Bu aşamalar Şekil 4.3 de gösterilmiştir.

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



Şekil 4.3 Sinterlemenin aşamaları [17]

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanmakta ve atomların difüzyonu (yüzey ve hacim) ile vizkoz akışı kapsamaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça malzemenin taşınımı (difüzyon) artmakta ve yoğunlaşma sağlanmaktadır. Sinterlemeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır [17].

Hazırlanan bileşim için 1000 – 1100 – 1200 – 1300 °C olmak üzere 4 farklı sinterleme sıcaklığı seçilmiştir ve bu sıcaklıklarda 1 – 2 – 3 ve 5 saat olmak üzere 4 farklı sinterleme sürelerinde numuneler sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında sinterleme fırınının ısıtma hızı 10 °C/dak'dır. Sinterleme işlemi için Heraeus1.8i Tipi fırın kullanılmıştır. Soğutma hızı ise ≈ 8 °C/dak dır.

Çalışma süresince sinterleme sonrası kullanılan kodlama sistemi Tablo 4.2 – 5'de verilmiştir.

Tablo 4.2 AS_nZ_n (ZnO - % 99 mol CuO - % 1 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi

A	Zaman (Saat)			
Sıcaklık (°C)	1	2	3	5
1000	AS_1Z_1	AS_1Z_2	AS_1Z_3	AS_1Z_4
1100	AS_2Z_1	AS_2Z_2	AS_2Z_3	AS_2Z_4
1200	AS_3Z_1	AS_3Z_2	AS_3Z_3	AS_3Z_4
1300	AS_4Z_1	AS_4Z_2	AS_4Z_3	AS_4Z_4

Tablo 4.3 BS_nZ_n (ZnO - % 98 mol CuO - % 2 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi

B	Zaman (Saat)			
Sıcaklık (°C)	1	2	3	5
1000	BS ₁ Z ₁	BS ₁ Z ₂	BS ₁ Z ₃	BS ₁ Z ₄
1100	BS ₂ Z ₁	BS ₂ Z ₂	BS ₂ Z ₃	BS ₂ Z ₄
1200	BS ₃ Z ₁	BS ₃ Z ₂	BS ₃ Z ₃	BS ₃ Z ₄
1300	BS ₄ Z ₁	BS ₄ Z ₂	BS ₄ Z ₃	BS ₄ Z ₄

Tablo 4.4 CS_nZ_n (ZnO - % 97 mol CuO - % 3 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi

C	Zaman (Saat)			
Sıcaklık (°C)	1	2	3	5
1000	CS ₁ Z ₁	CS ₁ Z ₂	CS ₁ Z ₃	CS ₁ Z ₄
1100	CS ₂ Z ₁	CS ₂ Z ₂	CS ₂ Z ₃	CS ₂ Z ₄
1200	CS ₃ Z ₁	CS ₃ Z ₂	CS ₃ Z ₃	CS ₃ Z ₄
1300	CS ₄ Z ₁	CS ₄ Z ₂	CS ₄ Z ₃	CS ₄ Z ₄

Tablo 4.5 DS_nZ_n (ZnO - % 96 mol CuO - % 4 mol) kompozisyonunun kodlama sistemi

D	Zaman (Saat)			
Sıcaklık (°C)	1	2	3	5
1000	DS ₁ Z ₁	DS ₁ Z ₂	DS ₁ Z ₃	DS ₁ Z ₄
1100	DS ₂ Z ₁	DS ₂ Z ₂	DS ₂ Z ₃	DS ₂ Z ₄
1200	DS ₃ Z ₁	DS ₃ Z ₂	DS ₃ Z ₃	DS ₃ Z ₄
1300	DS ₄ Z ₁	DS ₄ Z ₂	DS ₄ Z ₃	DS ₄ Z ₄

4.4 Metalografik Çalışma

Mikroyapının incelenmesi ve tane boyutunun ölçülebilmesi için yapılan metalografik çalışma için, 800 mesh'lik zımpara yardımıyla zımparalama ve sırasıyla 6 µm ve 1 µm'luk alümina pasta ile parlatma yapılmıştır. Daha sonra numuneler %10 HCl çözeltisiyle dağlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Mikroyapı incelenmesinde Olympus BHM-313U tipi optik mikroskop kullanılmıştır.

4.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi

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 mikroskobunun çalışma prensibini oluşturur [1].

Taramalı elektron mikroskobu, enerji dispersif x-ışınları dedektörü ile birlikte kullanıldığında numunede incelenen alan içerisindeki farklı elementlerin dağılımlarını veya belli bölgelerin yarı kantitatif kimyasal analizlerini verir.

ZnO-CuO sisteminin mikroyapısının incelenmesi ve EDS analizinin yapılabilmesi için, Sirius 10 SI x-ray detector dispersif spektrometresi (EDS) ile donatılmış, JSM 5600(30kV) Scanning Electron Mikroskobu taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

4.5.1 SEM numune hazırlama

Metalografik çalışma için hazırlanan numuneler, metalografik çalışmayı takiben yüzeylerden kırılmıştır. Kırık yüzeyler numunelerin iletken hale gelmesi için Polaron Sputter Coater makinesi ile altın kaplanmıştır. Altın kaplanmış pürüzlü yüzeylerden numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır.

4.6. X- Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

Bu yöntemde, mineralin kristal yapısının incelenmesi ile mineralojik bileşimi saptanır. 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, maddenin kristal yapısı saptanmış olur [20].

Sinterleme sonrası numunede oluşan fazlar x-ışınları difraksiyon analiz yöntemi ile SHIMADZU XRD-6000 model difraktometre cihazı ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda=1.5405$ Angstrom) kullanılarak tespit edilmiştir.

Tane Boyut Analizi

Tane boyutu metalurjistler için çok önemli olmasına karşın, ölçümünde pek çok zorluklarla karşılaşılır. Problemlerin çoğu tanelerin üç boyutlu olmasına karşın ölçümlerin iki boyutlu düzlemler üzerinde yapılmasından kaynaklanmaktadır. Genellikle, tane boyutu bir düzlemde ölçülerek bulunur ve bunların gerçek üç boyutlu tanelerle olan ilişkilerine girilmez [2,18].

Pratikte, tane boyutu ölçümü için çeşitli metotlar vardır [2.19].

- ASTM Tane Boyutu
- Lineer Kesişme Yöntemi
- Kırık Tane Boyutu
- Planimetrik Metod
- Snyder-Graff Kesişme Metodu
- Tane Boyut Dağılım Metodu

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

Lineer Kesişme Yöntemi, Ortalama lineer kesişme rasgele çizilen bir çizgi üzerinde, iki tane arasındaki ortalama uzunluktur. Uzunluğu bilinen bir çizgi üzerinde taneler , saymakla bulunabileceği gibi, aynı çizgi üzerinde tane sınırların üzerinde kesişimi ölçülerek de bulunabilir. Genellikle, doğru çizgiler kullanılarak hesaplamalar yapılır. Bu durumda, mikrometrik çizikler bulunan özel ölçümler kullanılarak ölçümler yapılır. 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 [2,19]. Elde edilen bu değerler (4.4) formülünde 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 [2,21].

$$G = 1,56 \cdot \bar{L} \quad (4.4)$$

tane boyutu kinetiğinin, zaman ile tane boyutu ilişkisi aşağıdaki gibi verilmiştir.

(Başlangıç tane boyutu, $G \gg G_0$ olduğu için ihmal edilir):

$$G^n = D \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.5)$$

$$n(\log G) = \log D + \log t + 0,434(-Q/RT) \quad (4.6)$$

logG ve sabit sıcaklıkta $\{0,434(-Q/RT)\}$ sabit olduğu için (4.7) eşitliği yazılabilir:

$$\frac{d(\log G)}{d(\log t)} \approx \frac{1}{n} \quad (4.7)$$

G: Tane Boyutu (μm)

D: Oran Sabiti

n: Tane Boyutu Kinetik Üssü

t: Zaman (saat)

Q: Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)

R: Gaz Sabiti (kJ/mol.°K)

T: Sıcaklık (°K)

Tane boyutu kinetik üssü (log G)- (log t) eğrisinin eğiminin tersine eşittir.

Aktivasyon enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\frac{G^n}{t} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.8)$$

$$\log\left(\frac{G^n}{t}\right) = \log D - 0,434\left(\frac{Q}{RT}\right) . \quad (4.9)$$

$$\text{Eğim} = -0,434\left(\frac{Q}{R}\right) \quad (4.10)$$

Log(G^n/t)- $10^4/T$ arasındaki ilişki lineerdir ve bu eğrinin eğimi aktivasyon enerjisini verir.



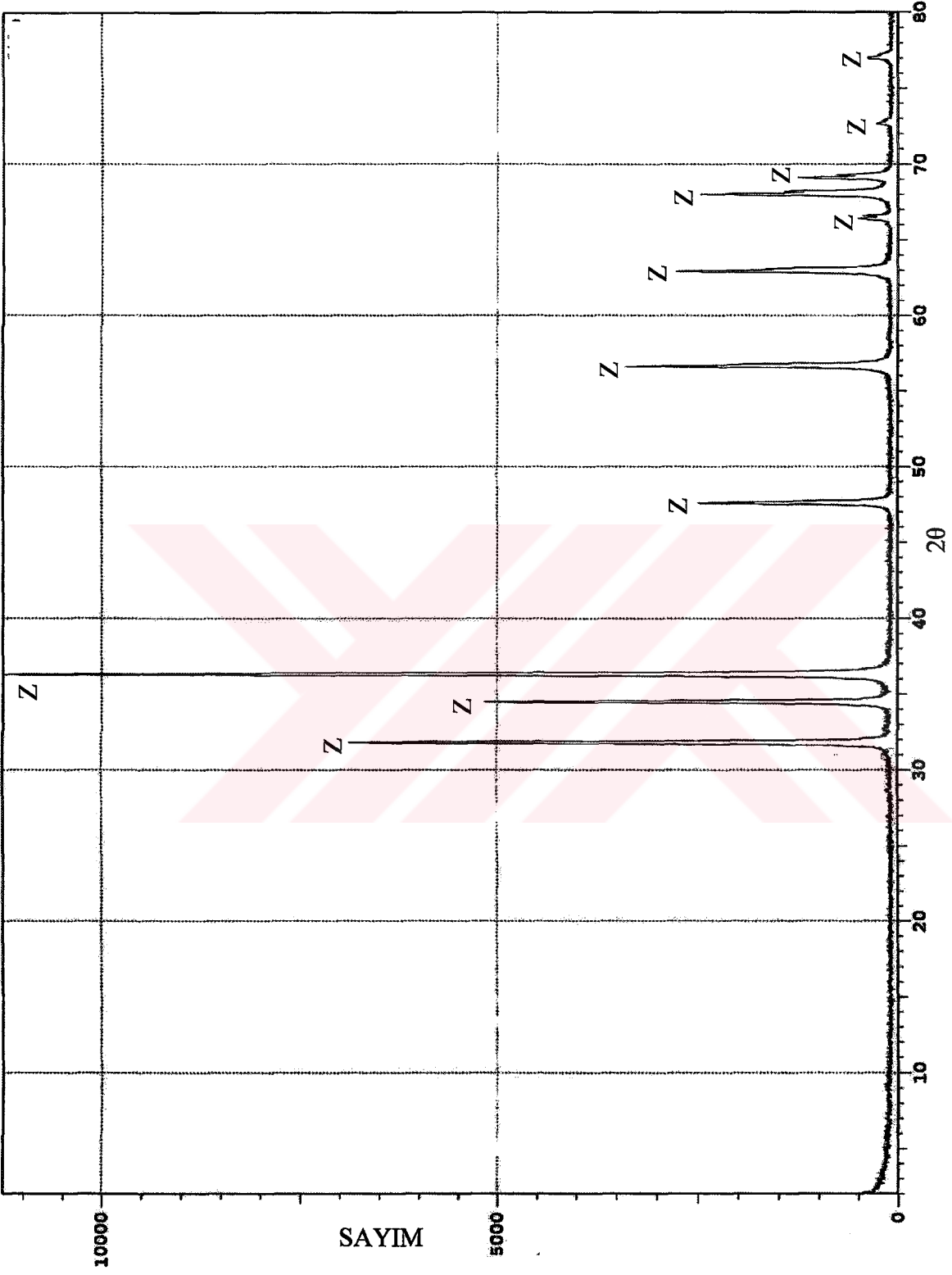
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

X- Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

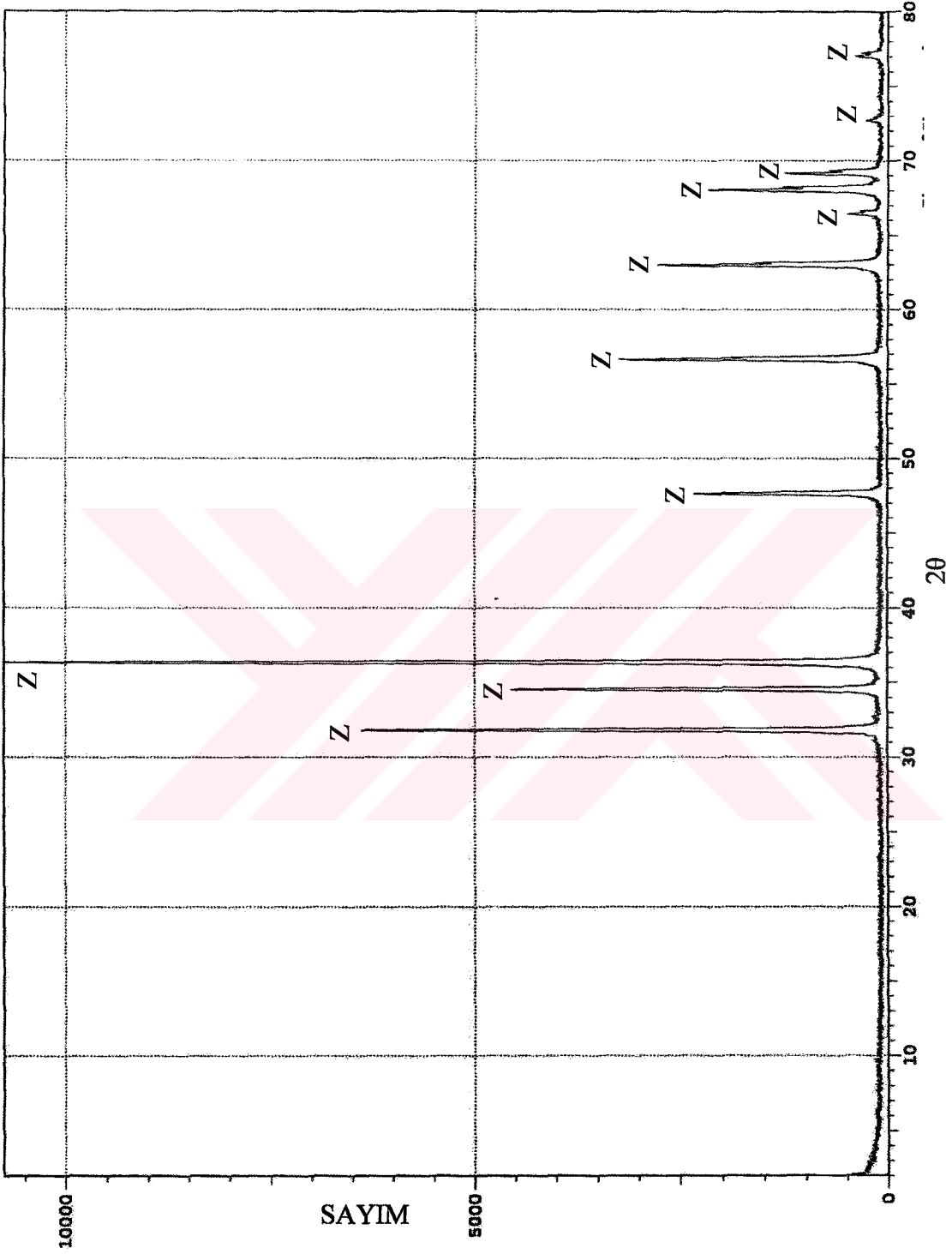
ZnO-CuO varistör sistemine uygulanan x-ışınları difraksiyon analizi sonucunda elde edilen pikler şekiller halinde verilmiştir. X-ışınları analizinde monokromatik CuK_α ($\lambda=1.5405$ Angstrom) x-ışınları demeti kullanılmıştır. Şekillerde, numunelerde bulunan fazlar ve bu fazlara ait ASTM numaraları verilmiştir. X-ışınları paternlerinin çözümünde Bragg kanunu kullanılarak "d" (düzlemler arası mesafe, Å) değerleri hesaplanmış ve ASTM kartları yardımıyla fazlar tespit edilmiştir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

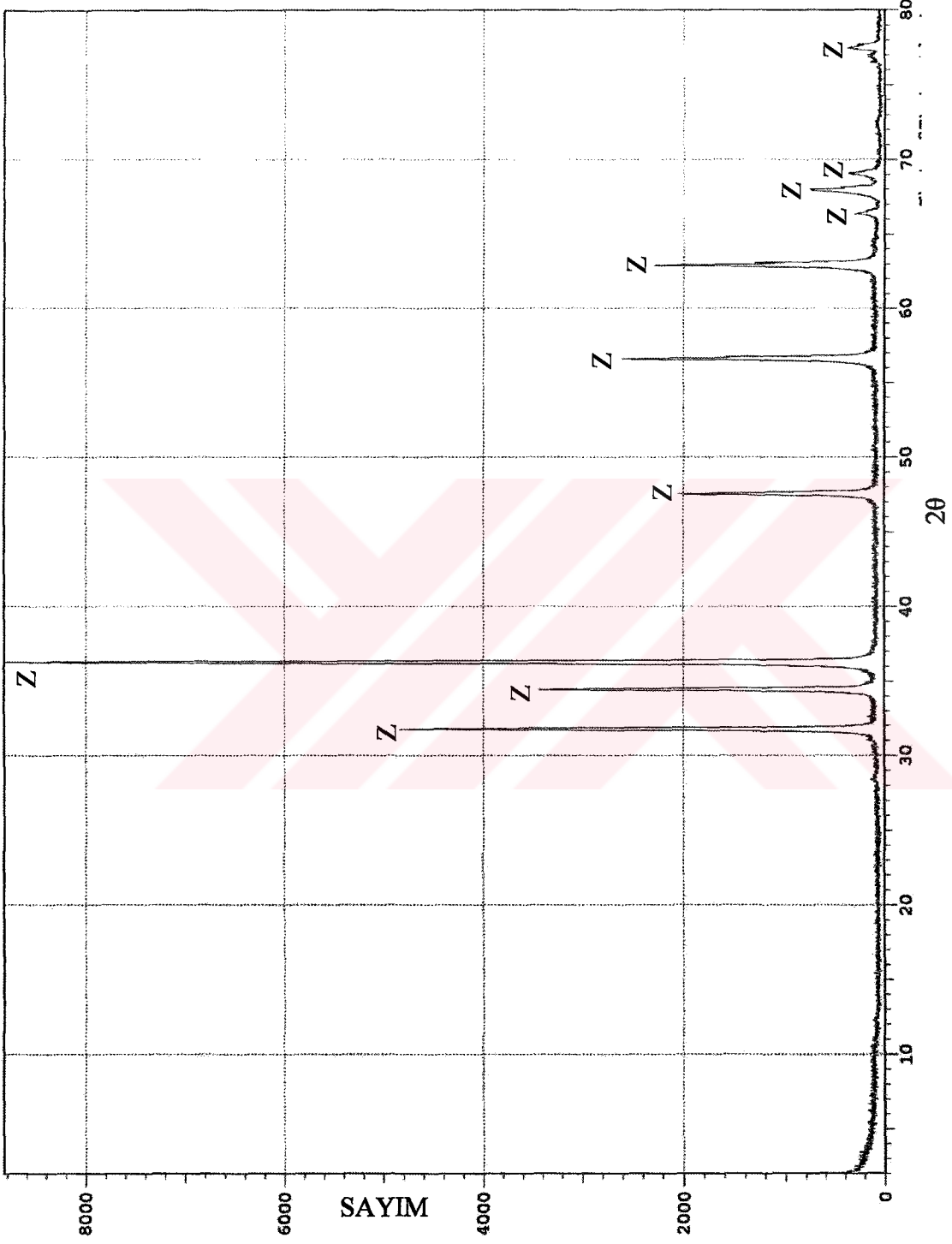
1000°C ve 1300°C de birer saat sinterlenmiş farklı kompozisyonlara sahip numunelerin X-ışınları sonuçları Şekiller 5.1-8 de verilmiştir. Şekil 5.1-4'te ZnO'e %1,2,3 ve 4 CuO katkılı numunelerin X-ışınları paternleri sonuçları görülmektedir. Şekillerden de anlaşıldığı gibi %1, 2 ve 3 katkılı numunelerde sadece ZnO (ASTM no 36-1451) fazı mevcuttur, bununla birlikte %4 CuO katkılı numunelerde ise ZnO (ASTM no 36-1451) ve CuO (ASTM no 5-0661) fazları mevcuttur. Aynı durum 1300°C de 1 saat sinterlenmiş numunelerde de mevcuttur (Şekil 5.5-8). X-ışınları difraksiyon sonucunda CuO katkısı başlangıçta (%4'e kadar) ZnO içerisinde çözünmekte olup fazla miktarda CuO tane sınırlarında çökmektedir. Bu durum Bellini ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayla paralellik göstermektedir[22].



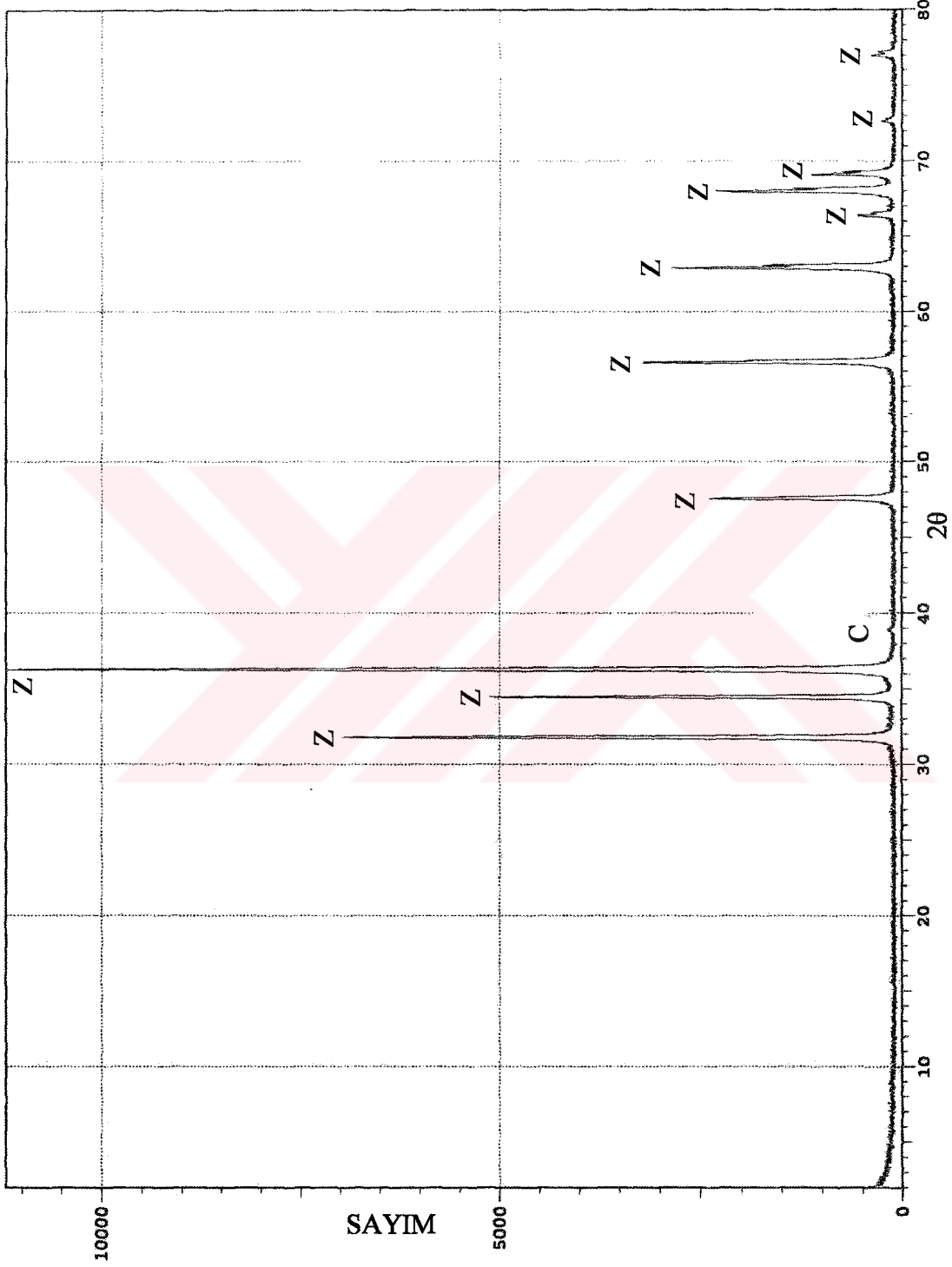
Şekil 5.1 AS₁Z₁, 1000°C de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
[AS₁Z₁: (%mol olarak ZnO-%99 CuO-%1)]



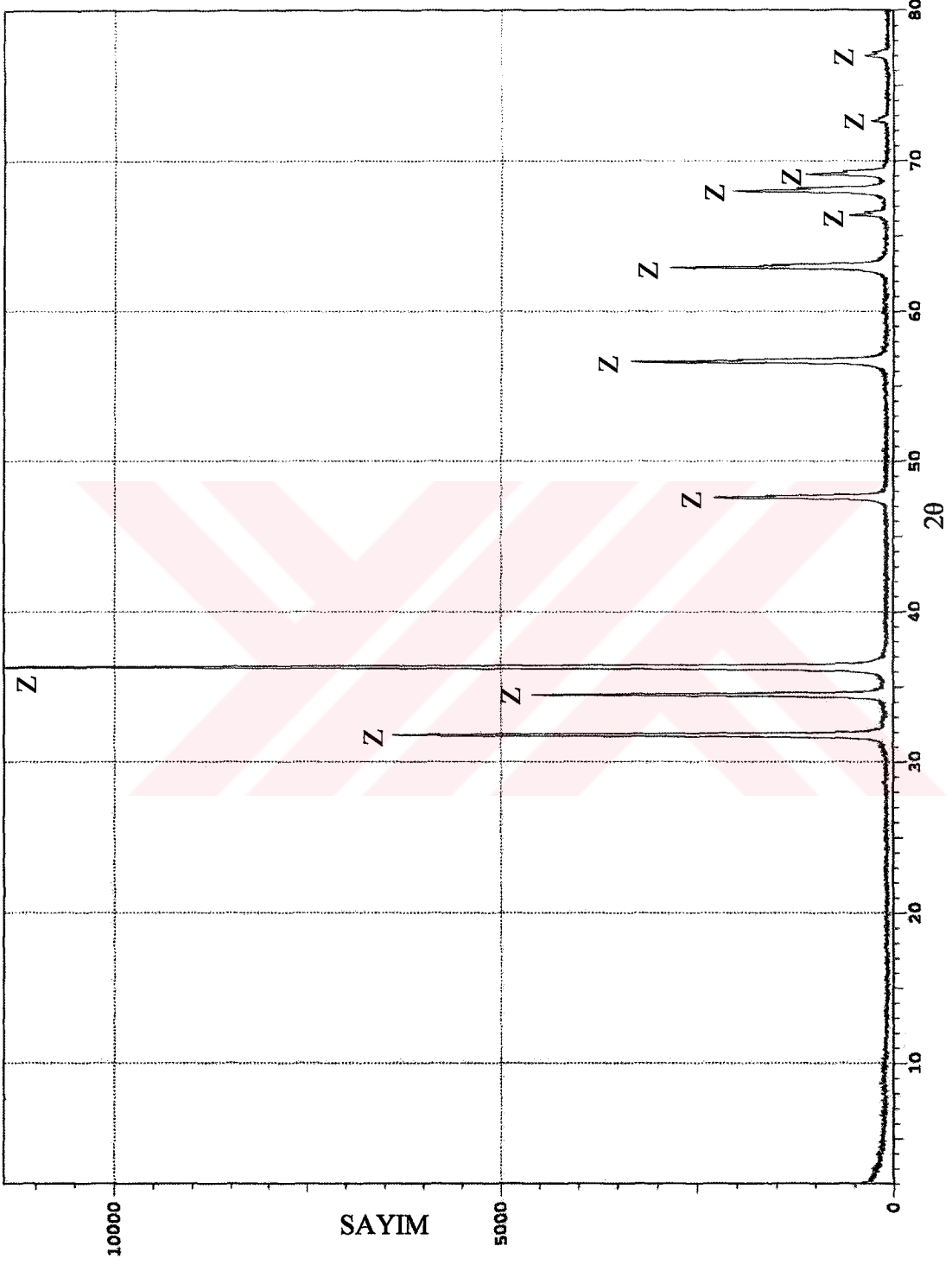
Şekil 5.2 BS₁Z₁, 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
[BS₁Z₁: (%mol olarak ZnO -%98 CuO-%2)]



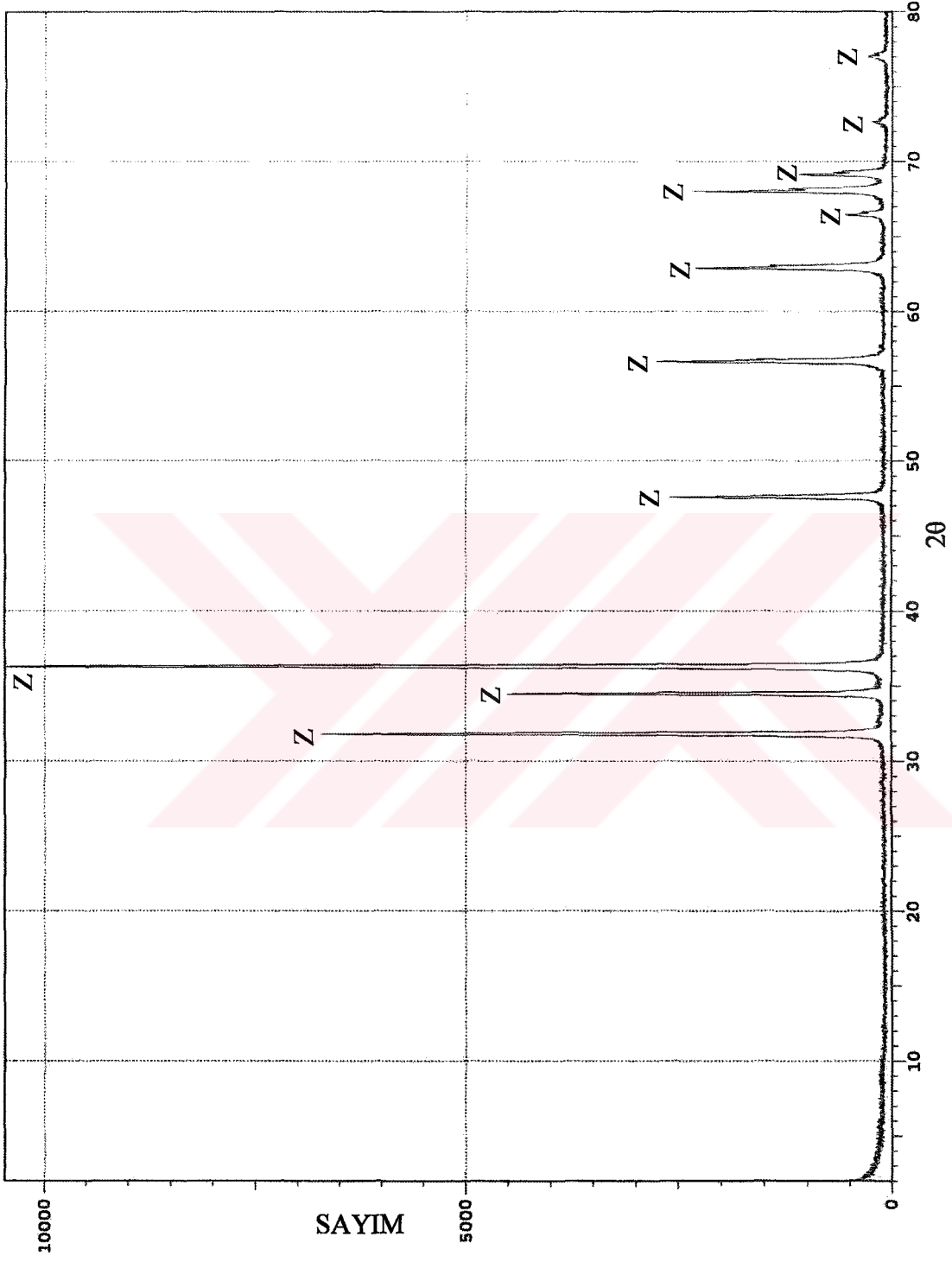
Şekil 5.3 CS₁Z₁, 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
[CS₁Z₁: (%mol olarak ZnO -%97 CuO-%3)]



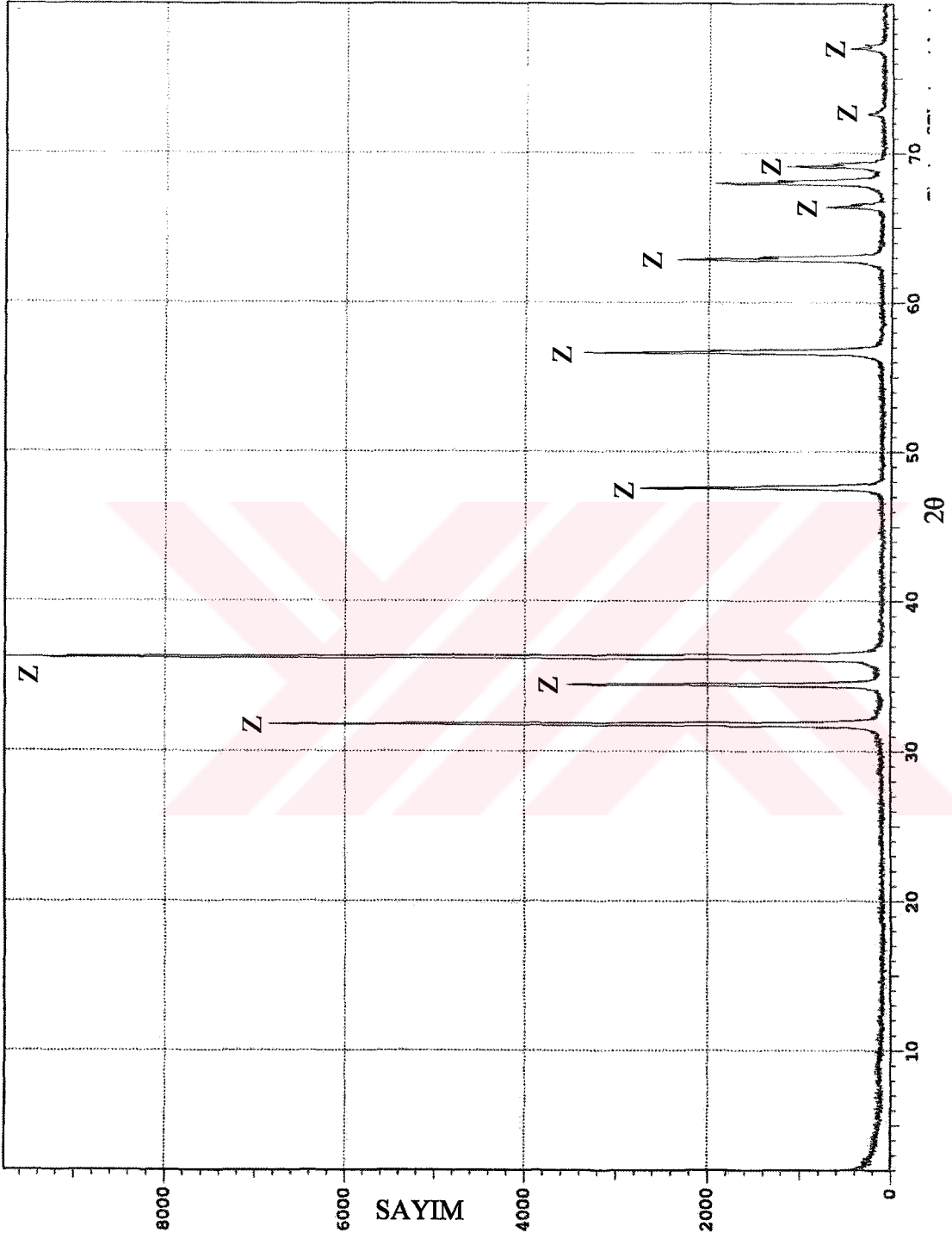
Şekil 5.4 DS₁Z₁, 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
[DS₁Z₁: (%mol olarak ZnO-%96 CuO-%4)]



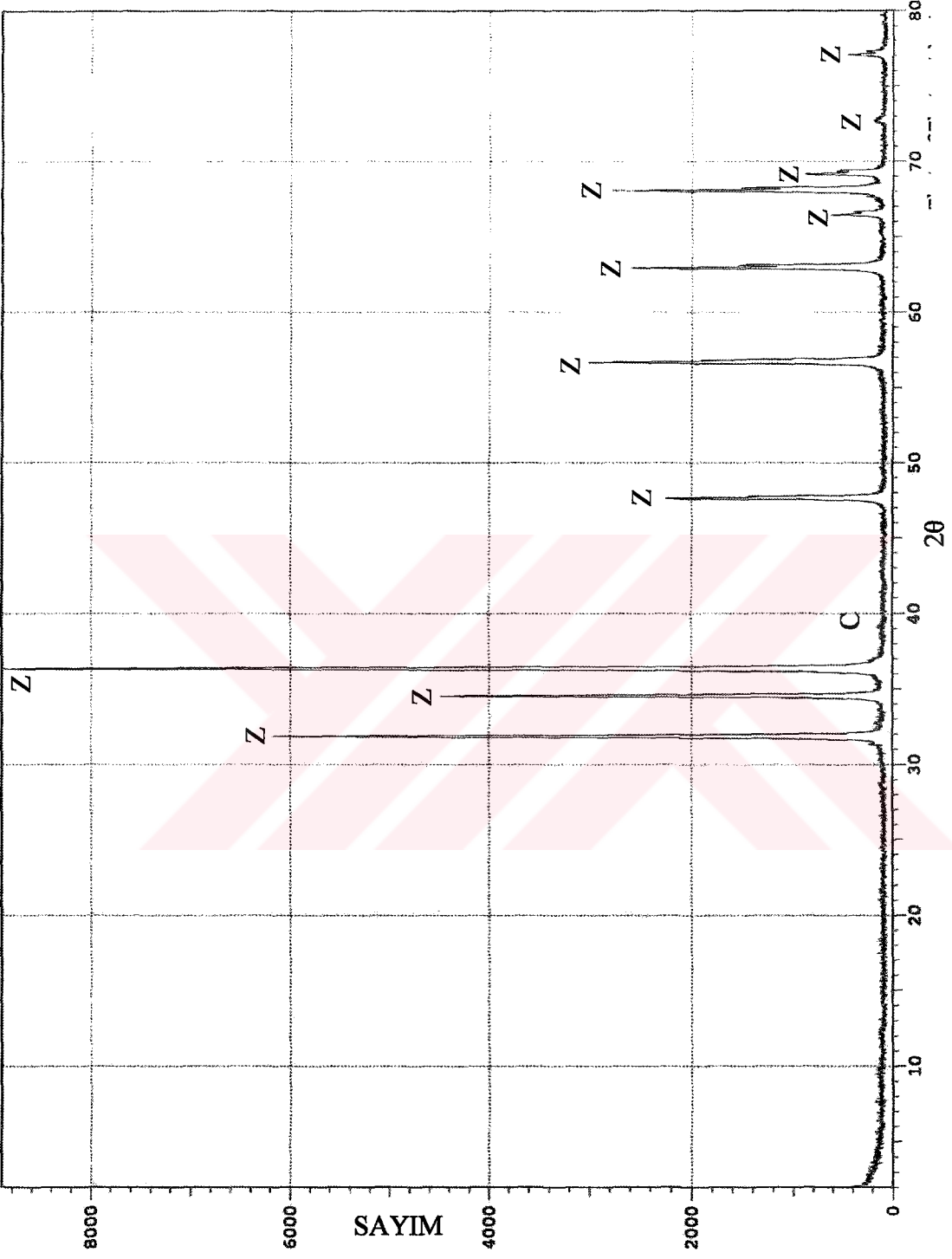
Şekil 5.5 AS₄Z₁, 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
 [AS₄Z₁: (%mol olarak ZnO -%99 CuO-%1)]



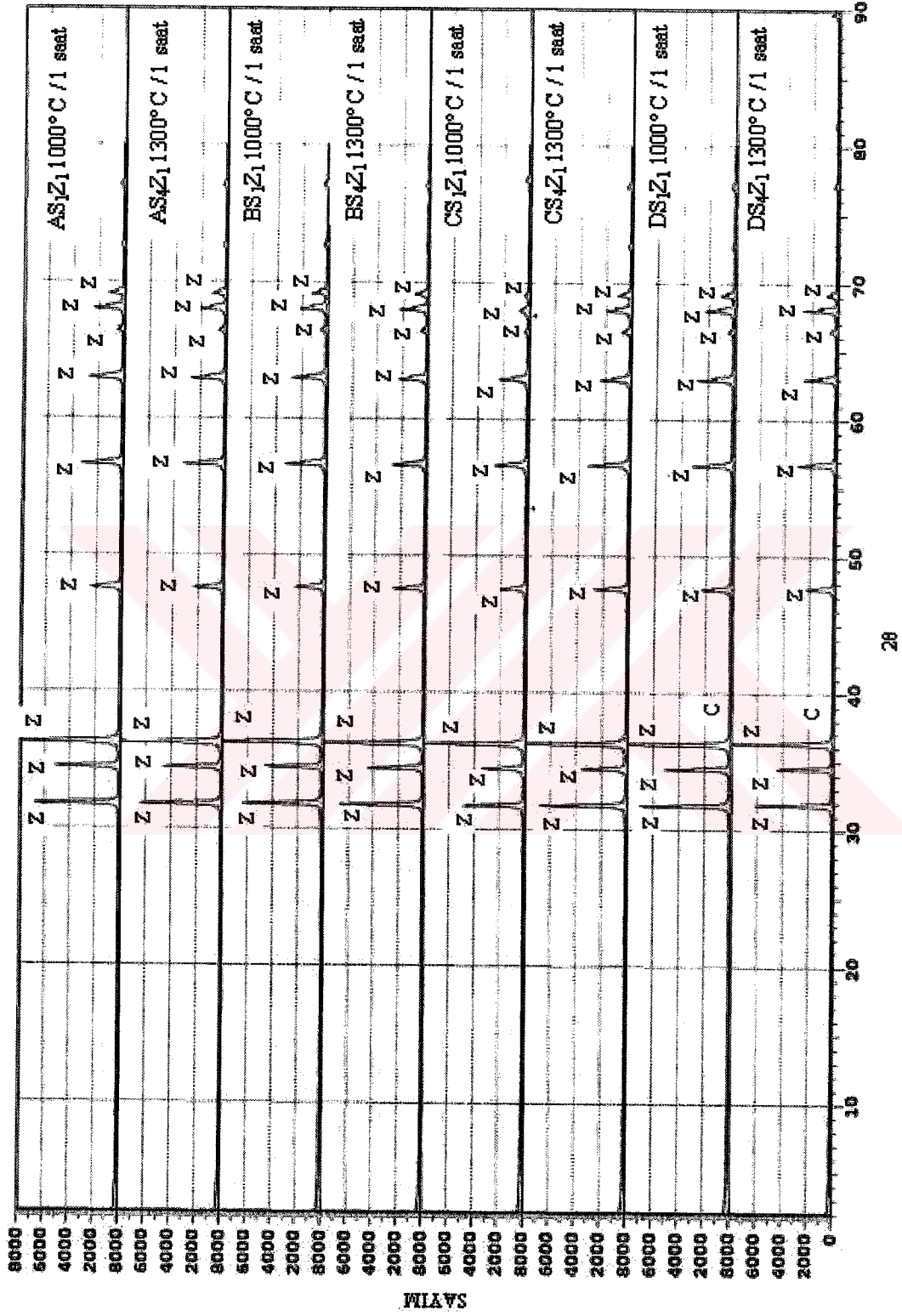
Şekil 5.6 BS₄Z₁, 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
 [BS₄Z₁: (%mol olarak ZnO -%98 CuO-%2)]



Şekil 5.7 CS₄Z₁, 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
[CS₄Z₁: (%mol olarak ZnO -%97 CuO-%3)]



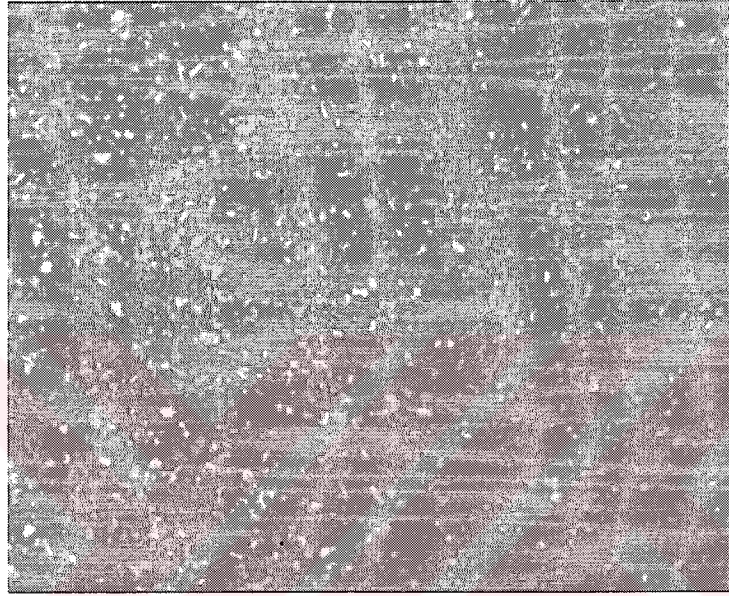
Şekil 5.8 DS₄Z₁, 1300°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, C: CuO)
 [DS₄Z₁: (%mol olarak ZnO-%96 CuO-%4)]



Şekil 5.9 AS₁Z₁, AS₄Z₁, BS₁Z₁, BS₄Z₁, CS₁Z₁, CS₄Z₁, DS₁Z₁, DS₄Z₁ sırasıyla ZnCu1, ZnCu2, ZnCu3, ZnCu4 kompozisyonlarına ait 1000 ve 1300°C sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelerin X RD analiz sonuçlarının bir arada gösterilmesi [(Z: ZnO, C: CuO)]

5.1 Metalografik Çalışma

Numuneler zımparalama ve parlatma kademelerinden sonra % 10'luk HCl asidi ile dağlandı. % 1 ve % 2 CuO katkılı numunelerde tane boyutları optik mikroskobun ayırım gücünün altında kaldığı için bu kompozisyonların 1000 ve 1100 °C de sinterlenmiş numunelerinden görüntüler alınamamıştır.



(a)

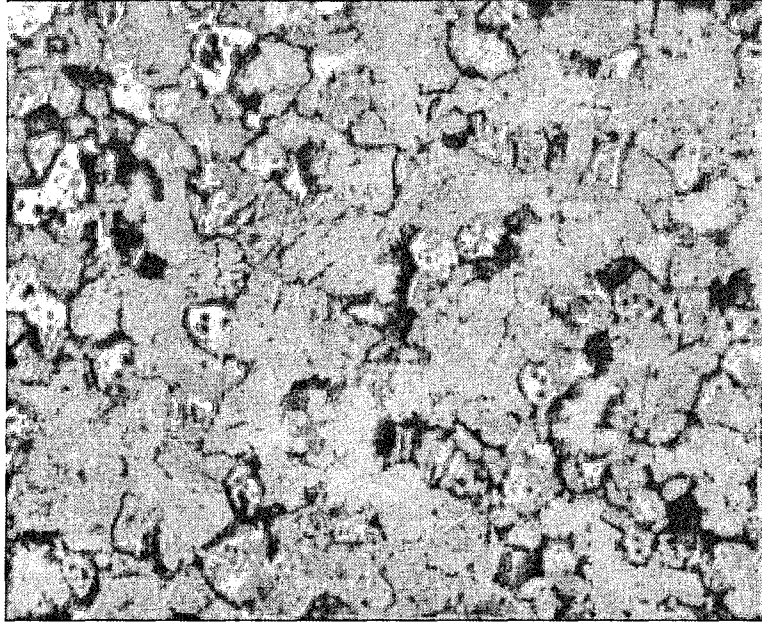
100μm



(b)

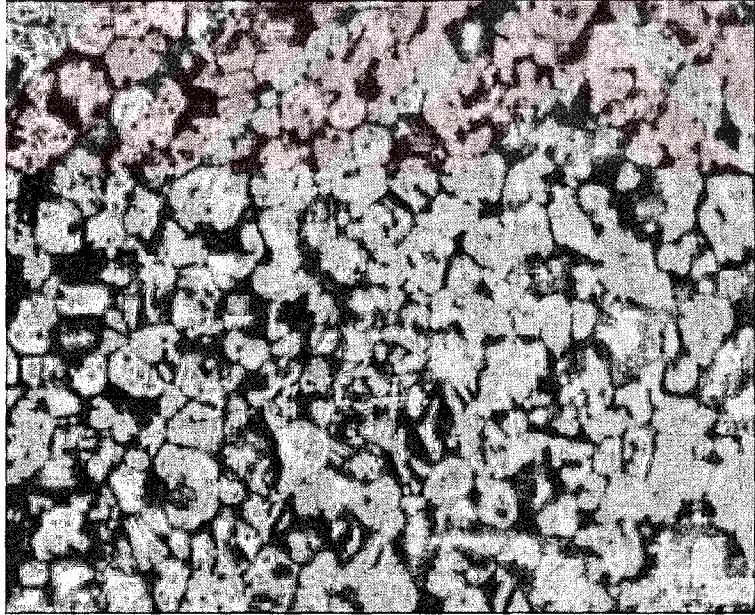
100μm

Şekil 5.10. 1200 °C de 1 saat sinterlenmiş numunelerde CuO'in mikroyapıya etkisi görülmektedir.
(a) ZnCu1 (b) ZnCu2 (c) ZnCu3 (d) ZnCu4



(c)

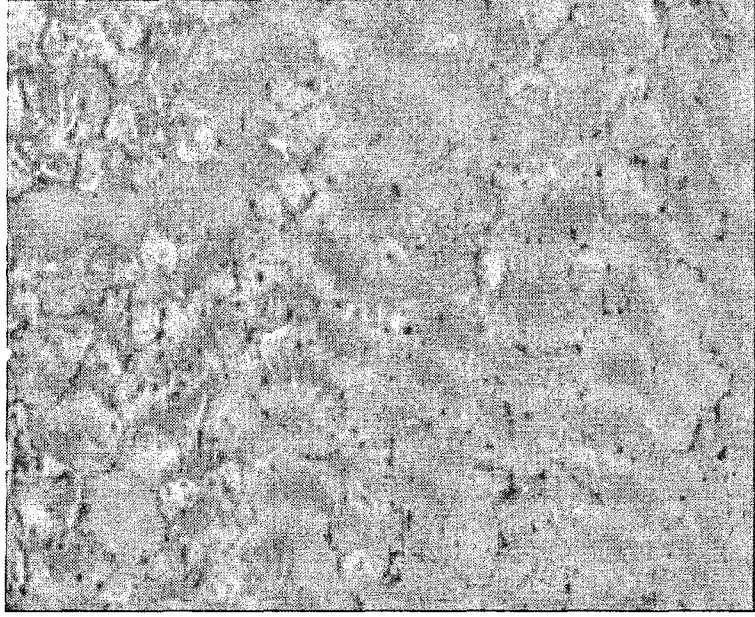
100µm



(d)

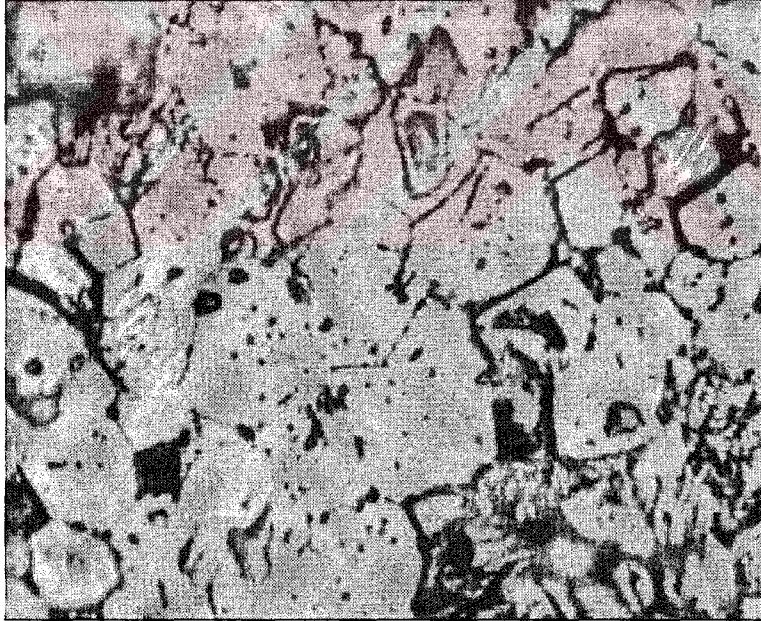
100µm

Şekil 5.10 (Devamı)



(a)

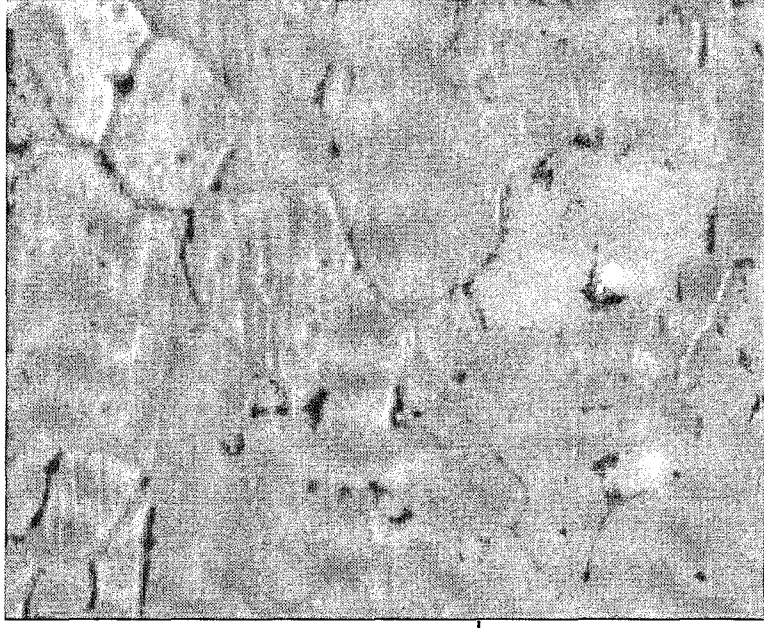
50 μm



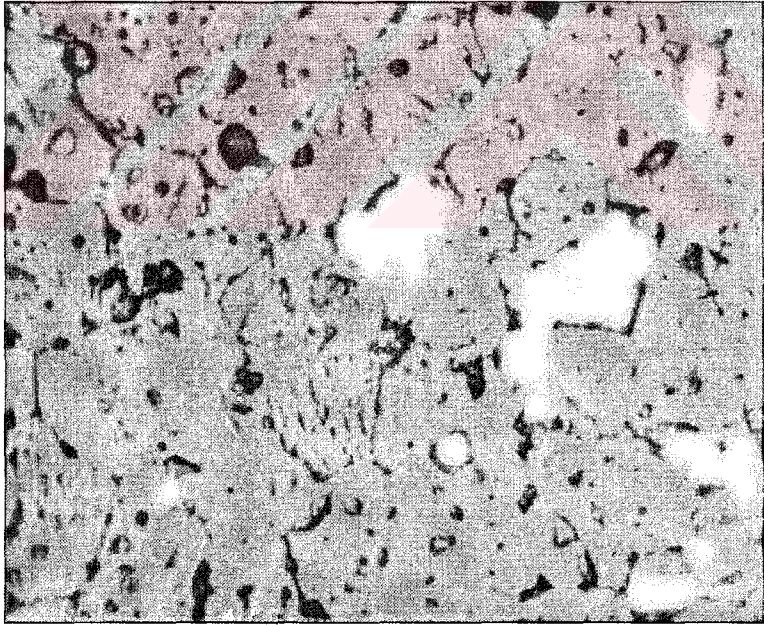
(b)

50 μm

Şekil 5.11. 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş numunelerde CuO'in mikroyapıya etkisi görülmektedir.
(a) ZnCu1 (b) ZnCu2 (c) ZnCu3 (d) ZnCu4 x50

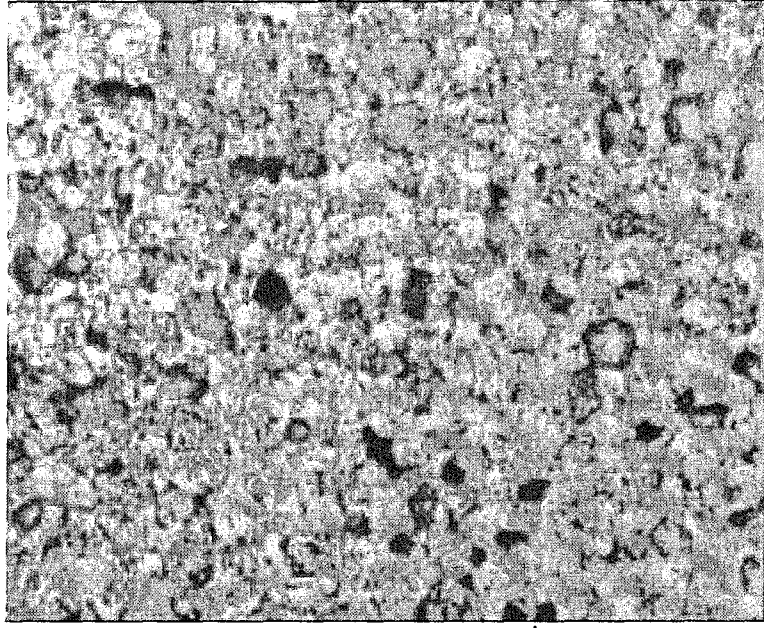


(c)



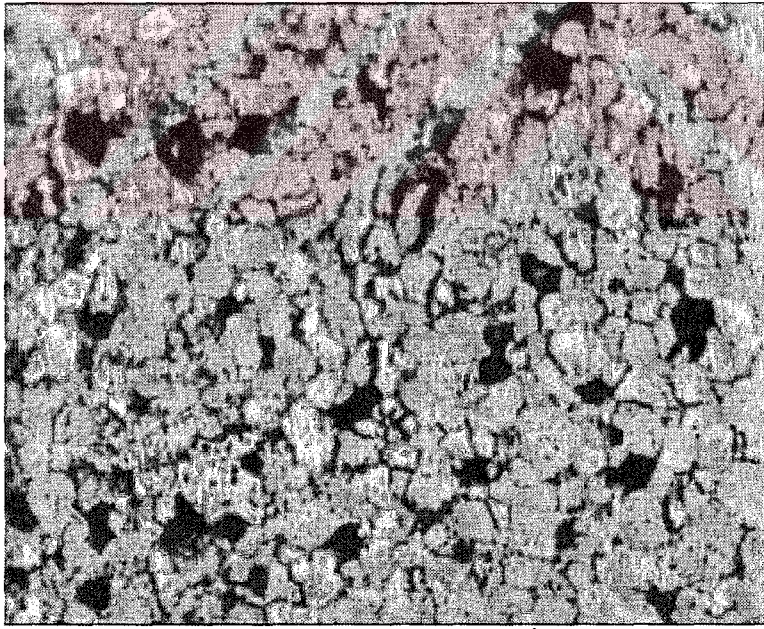
(d)

Şekil 5.11 (Devamı)



(a)

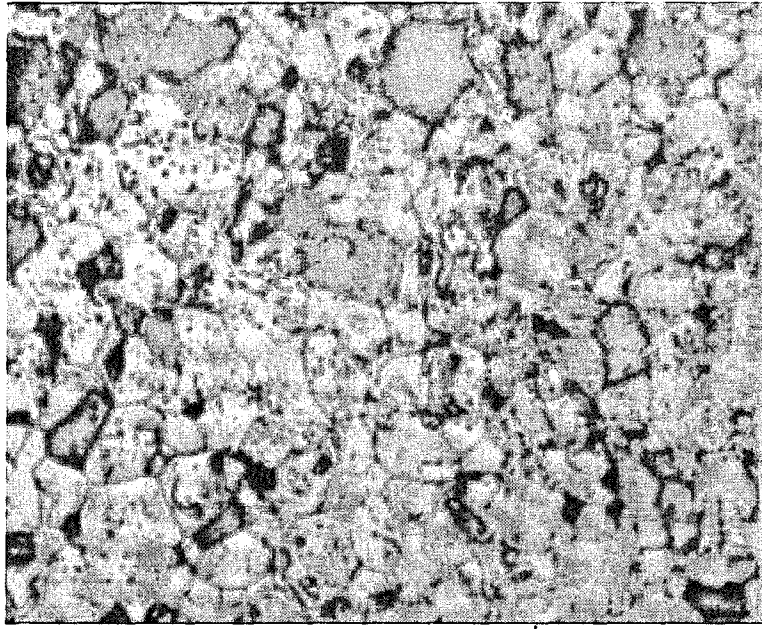
100μm



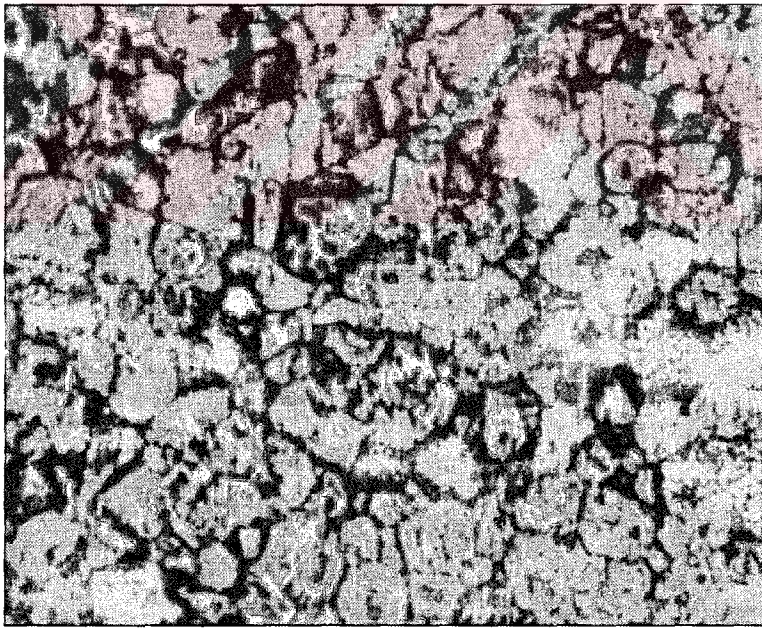
(b)

100μm

Şekil 5.12. 1300 °C de sinterlenmiş numunelerde % 1 CuO katkılı numunelerde sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi görülmektedir. (a) 1 saat (b) 2 saat (c) 3 saat (d) 5 saat

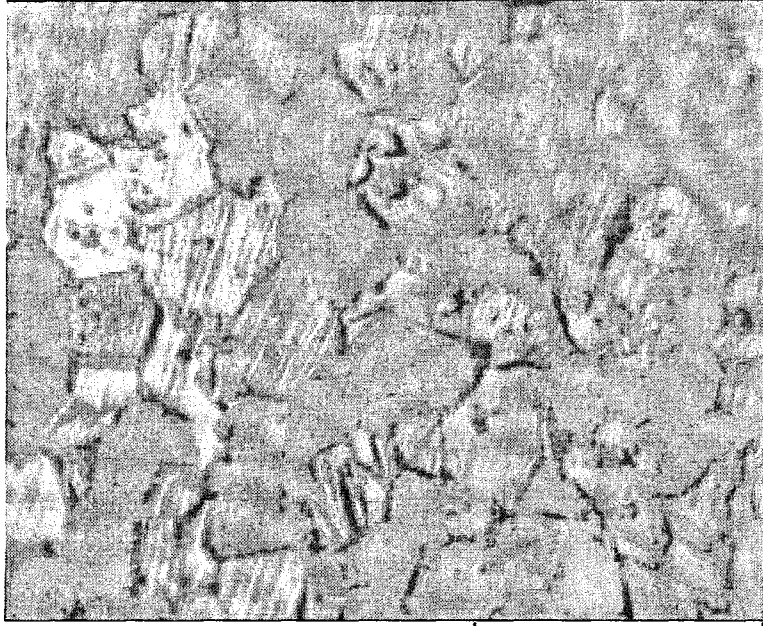


(c)

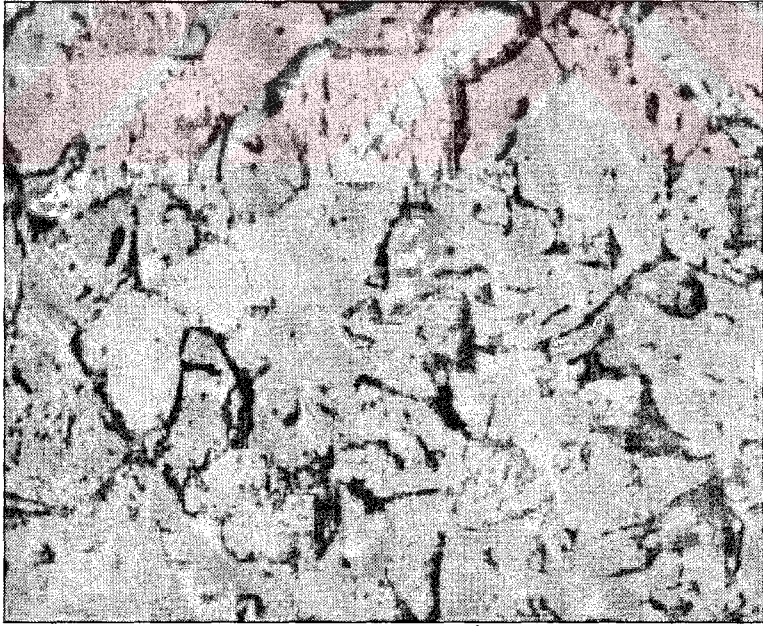


(d)

Şekil 5.12 (Devamı)

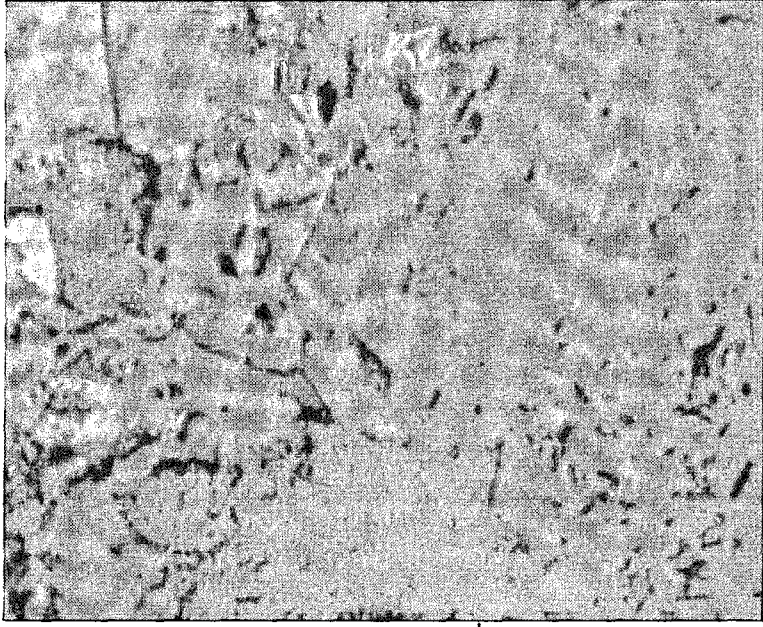


(a)

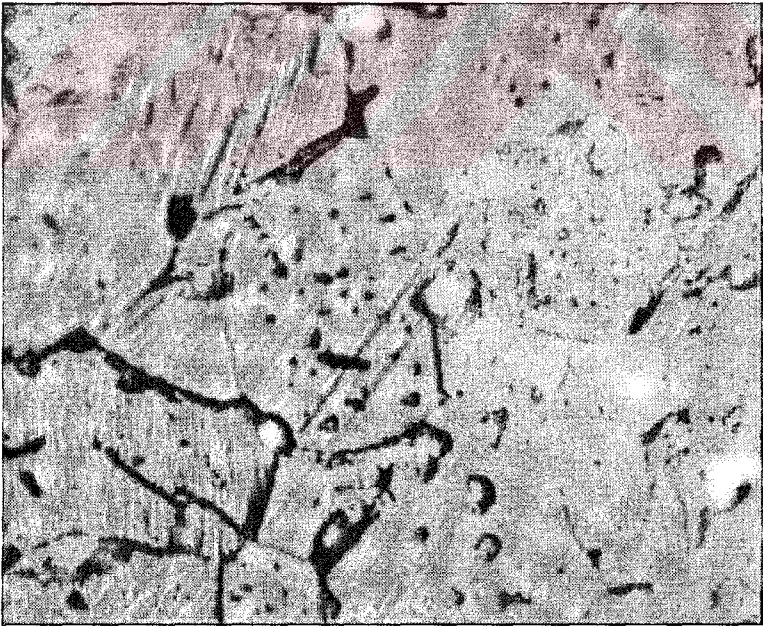


(b)

Şekil 5.13. % 3 CuO katkılı ZnO'in mikroyapısına sinterleme sıcaklığının etkisi
(a) 1000°C de 5 saat (b) 1100°C de 5 saat (c) 1200°C de 5 saat (d) 1300°C de 5 saat



(c)



(d)

Şekil 5.13 (Devamı)

Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de farklı sinterleme sıcaklıklarında birer saat sinterlenmiş numunelerin optik görüntüleri verilmiştir. Fotoğraflardan da görüleceği gibi CuO miktarının (%4’e kadar) artmasıyla birlikte tane boyutunda bir artış söz konusudur. %4 katkılarda ise tane boyut büyümesi zorlaşmaktadır.

Şekil 5.12 ve Şekil 5.13 de sinterleme sıcaklıkları ve sürenin mikroyapıya etkileri görülmektedir. Sinterleme sırasında sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışla 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.

5.2 Taramalı Elektron Mikroskop Analizi (SEM)

Numunelerin yüzeyleri altınla kaplanarak elektron mikroskopunda farklı kompozisyonlardaki kırık yüzeylerinde görüntüler alınmıştır.

Şekil 5.14 de 1100°C de 1 saat sinterlenmiş farklı kompozisyonlardaki numunelerin mikro yapıları, Şekil 5.15 de ise 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş farklı kompozisyonlara sahip numunelerin yapıları, Şekil 5.16 de % 4 CuO katkılı 1000°C de 1 saat sinterlenmiş numunenin backscatter görüntüsü ve EDX analizleri ve Şekil 5.14 de % 1 ve % 2 CuO katkılı numunelerde sinterlemenin tam oluşmadığı görülmektedir. Bununla birlikte tane boyutu % 4’e kadar artmakta % 4’te zorlaşmaktadır. Şekil 5.15 de ise tane oluşumu açık ve net bir şekilde görülmektedir. Tane büyümesi ise Şekil 5.14 deki gibidir. Şekil 5.16 da tane sınırlarında ikincil faz görülmektedir. Ayrıca ikincil fazın mevcudiyeti X-ışınları analiziyle de gösterilmiştir. EDX analizleri ile bu ikincil faz teyit edilmektedir.

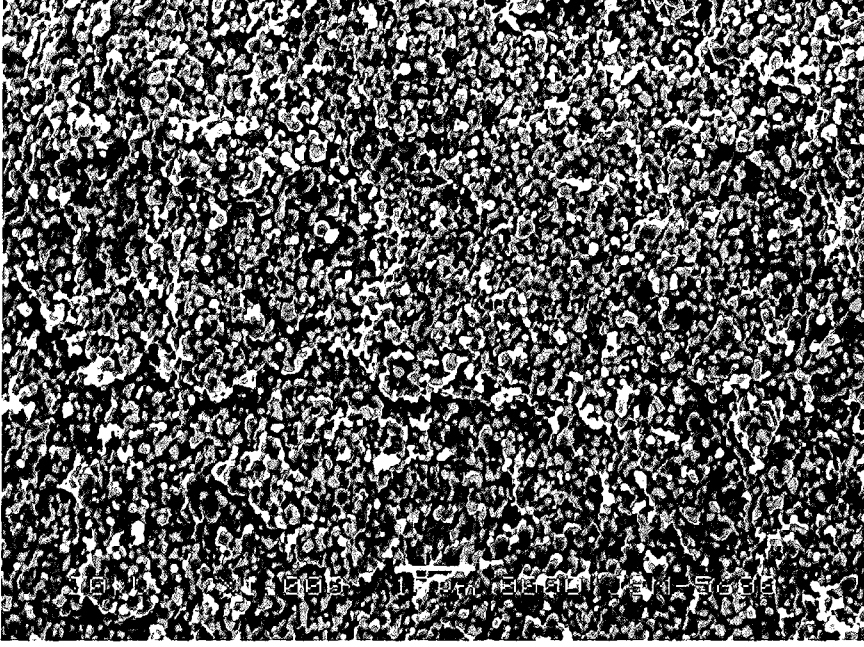
Düşük sinterleme sıcaklığında CuO’in tane boyutuna etkisi net olarak birlikte yüksek sıcaklıklarda CuO’in artışıyla birlikte (%4 CuO ilavesine kadar) tane boyutu artışı net olarak belli olmaktadır. İlave edilen CuO %4’e kadar ZnO içerisinde çözünmektedir. Başlangıçtaki CuO’in artışıyla birlikte tane boyutundaki artış ZnO’in içerdiği yapısal hatalarla açıklanabilir. ZnO ara yerlerde nötr Zn atomlarını içerir. Bu yapı Krüger-Vink yöntemine göre [23];



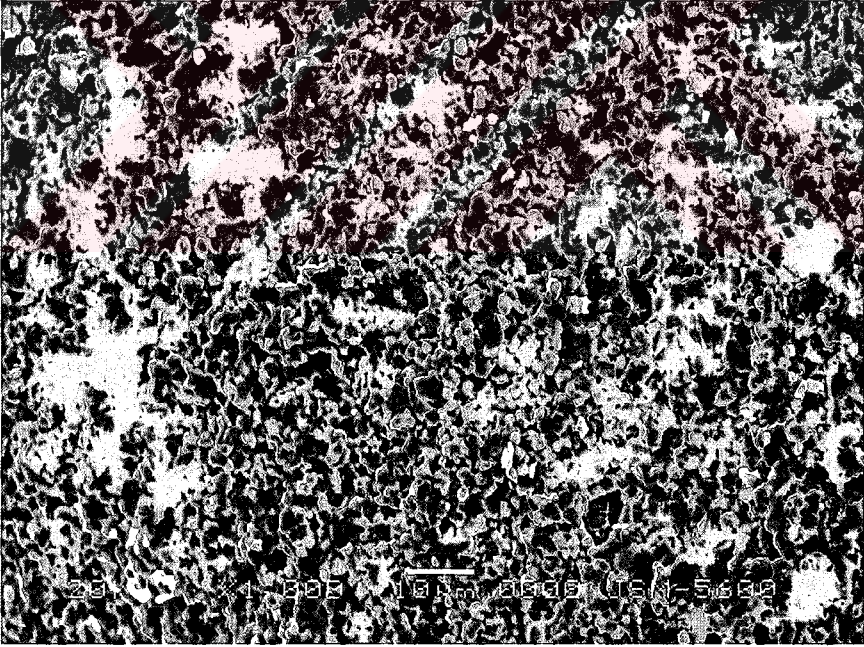
olarak gösterilir. Nötr arayer M_i , Zn atomu yüksek voltajlarda,



formülüne göre iyonize olarak ortama 1 elektron verir. Bu nedenle ZnO elektrik iletimi n tipidir. Sisteme Cu^{+2} katılmasıyla birlikte (5.3) formülüne göre daha fazla ZnO atomunun arayer kaymasına ve bu da elektrik iletiminin kolaylaşmasına neden olur. Ayrıca arayerde çinko atomunca zengin oksijen boşluklarının olmasına neden olur. Bu da sinter sırasında hızlı tane büyümesine neden olmaktadır. Sistemde fazla CuO (ZnO içerisinde çözünmeyen) tane sınırlarında çökerek sinterleme sırasında difüzyona engel olmakta ve tane büyümesi zorlaşmaktadır.

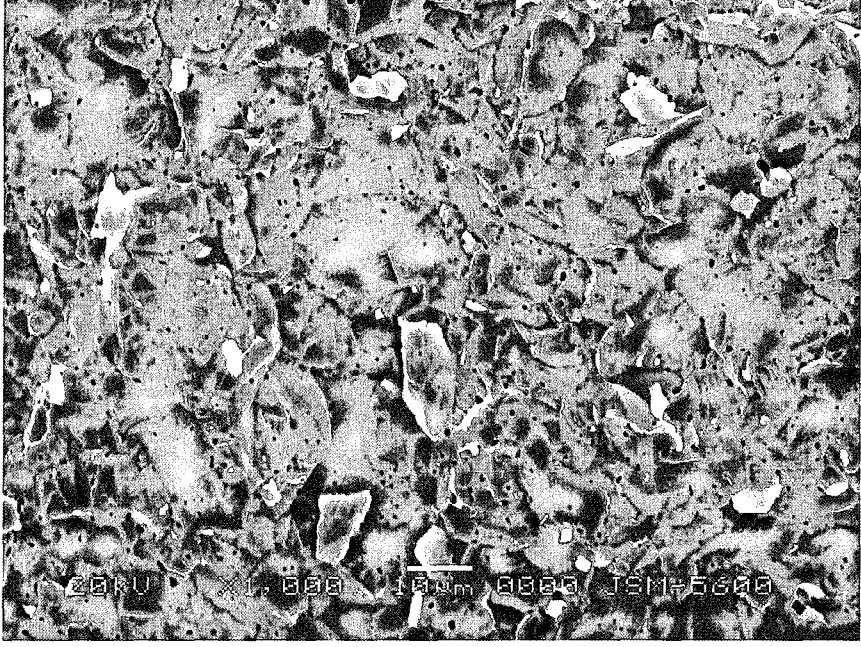


(a)

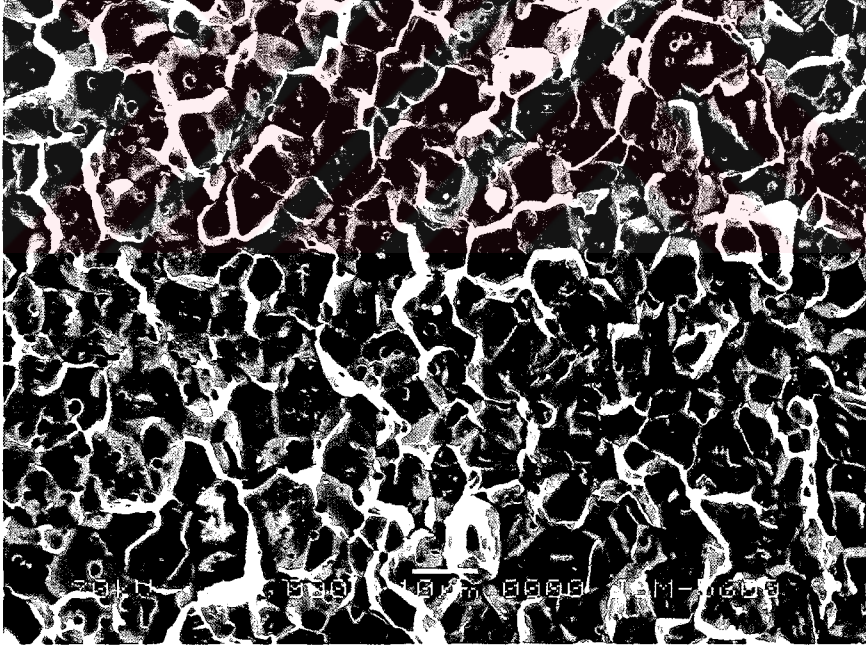


(b)

Şekil 5.14. 1100°C de 1 saat sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri
(a) % 1 CuO (b) % 2 CuO (c) % 3 CuO (d) % 4 CuO

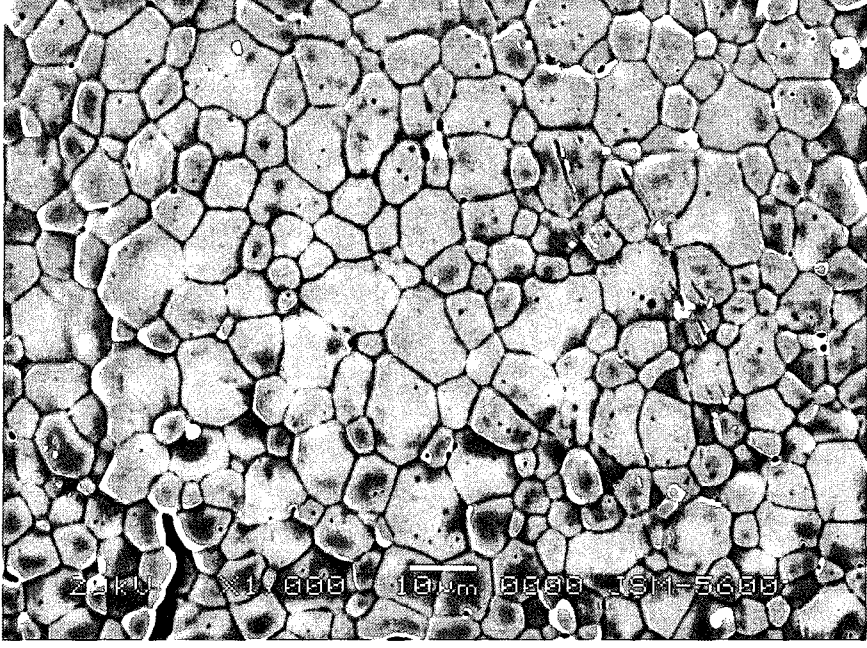


(c)



(d)

Şekil 5.14 (Devam)



(a)



(b)

Şekil 5.15. 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri
(a) % 1 CuO (b) % 2 CuO (c) % 3 CuO ve (d) % 4 CuO



(c)

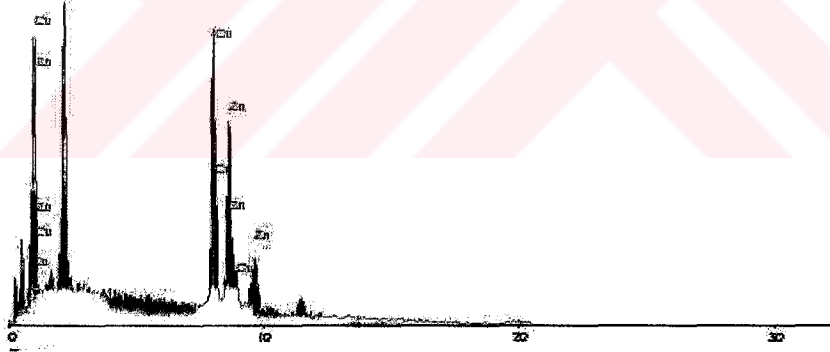


(d)

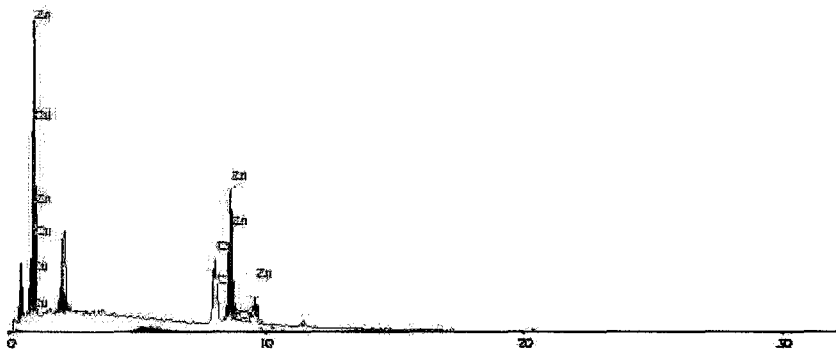
Şekil 5.15 (Devam)



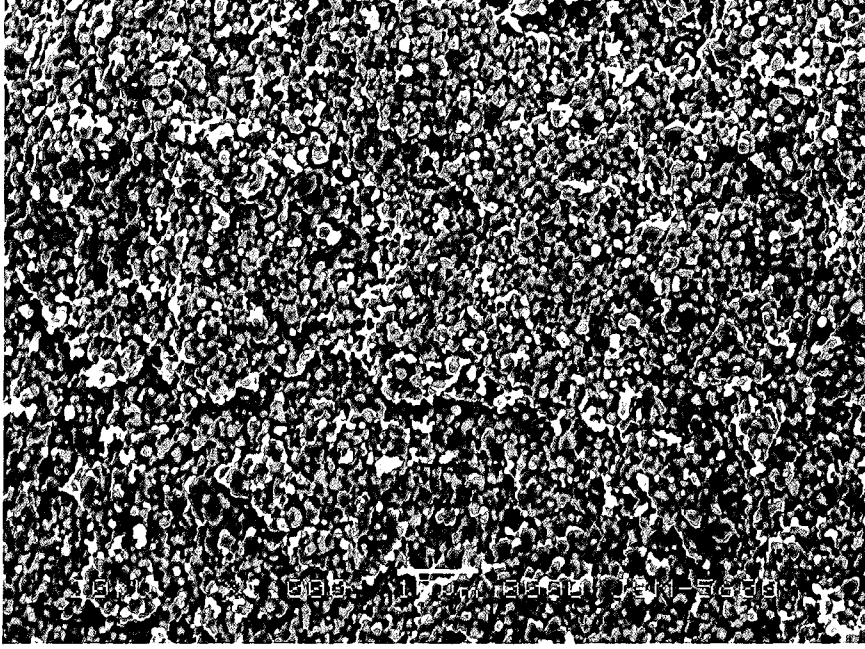
Spectrum: e-a



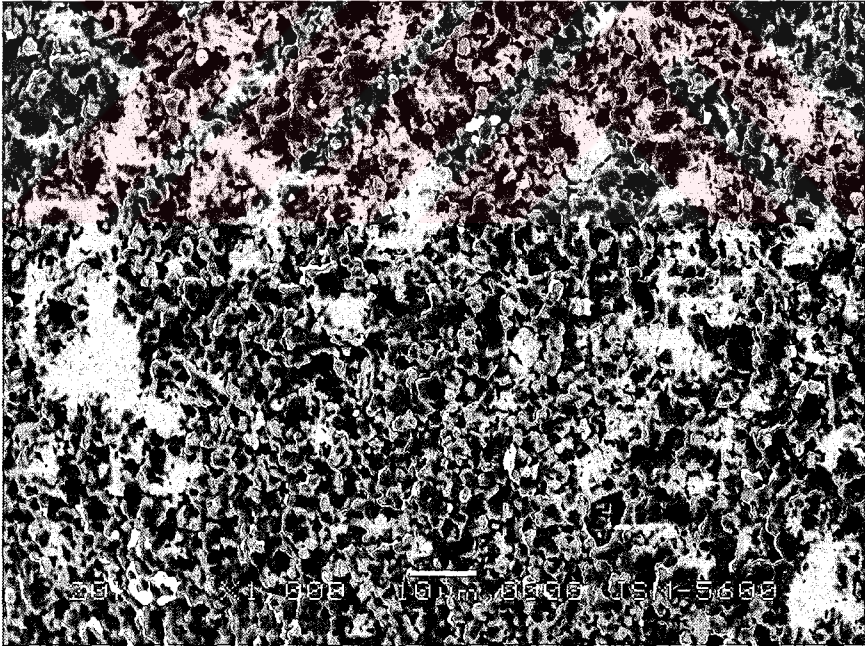
Spectrum: e-b



Şekil 5.16. % 4 CuO katkılı 1000°C de 1 saat sinterlenmiş numunenin backscatter görüntüsü ve EDX analizleri



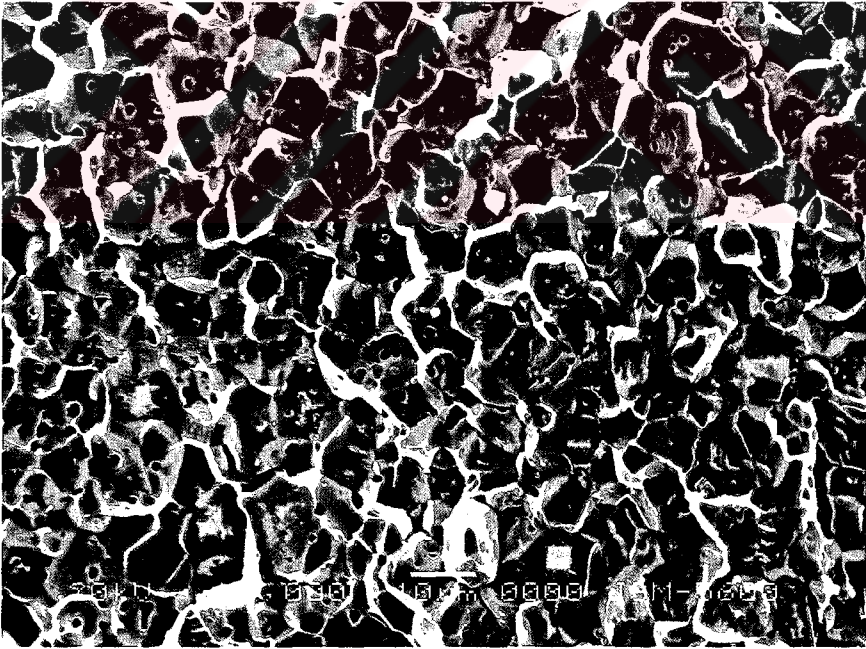
Şekil 5.17. AS₁Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS₁Z₁: ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş)



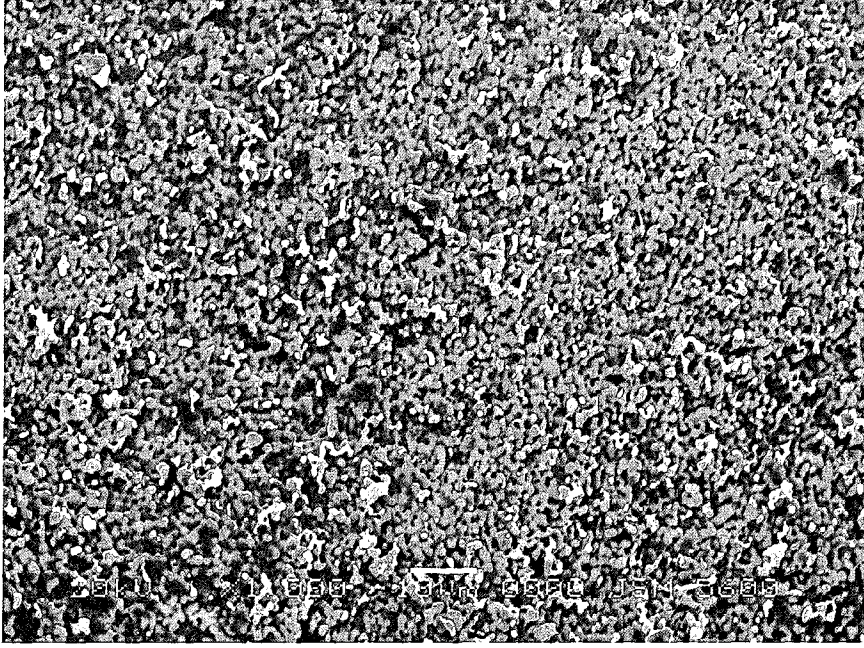
Şekil 5.18. BS₁Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(BS₁Z₁: ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş)



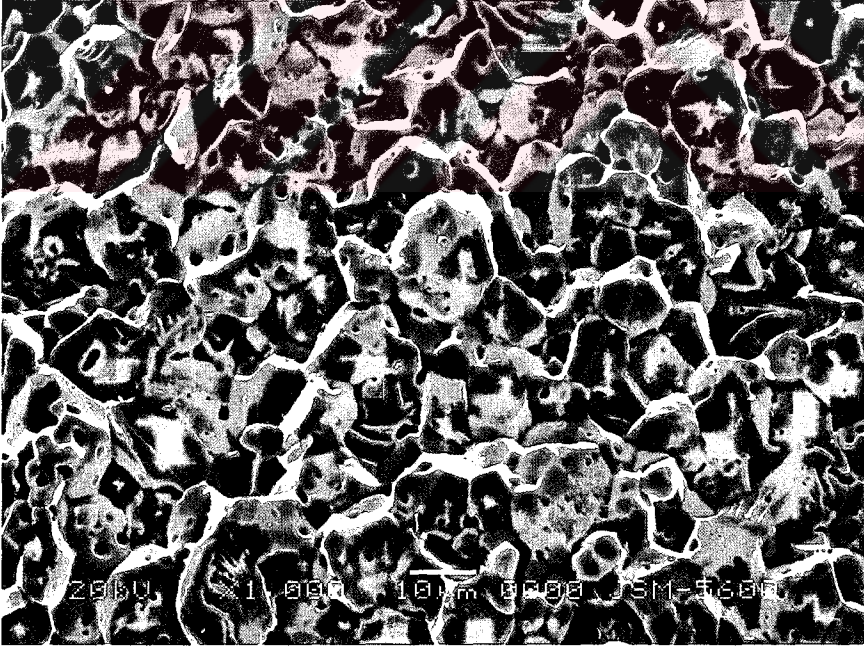
Şekil 5.19. CS₁Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(CS₁Z₁: ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş)



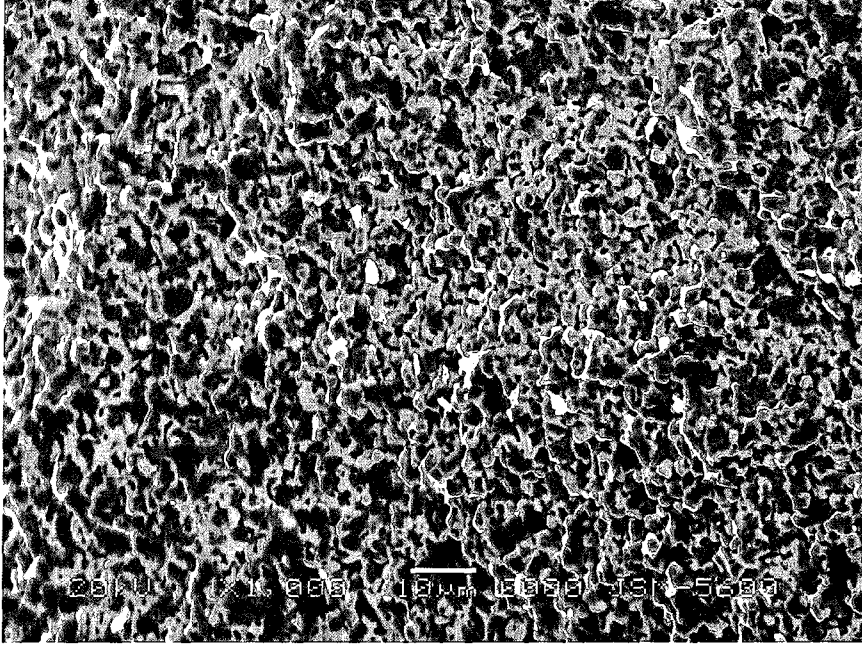
Şekil 5.20. DS₁Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS₁Z₁: ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1000 °C de 1 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.21. AS₂Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS₂Z₁: ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1100 °C de 1 saat sinterlenmiş)



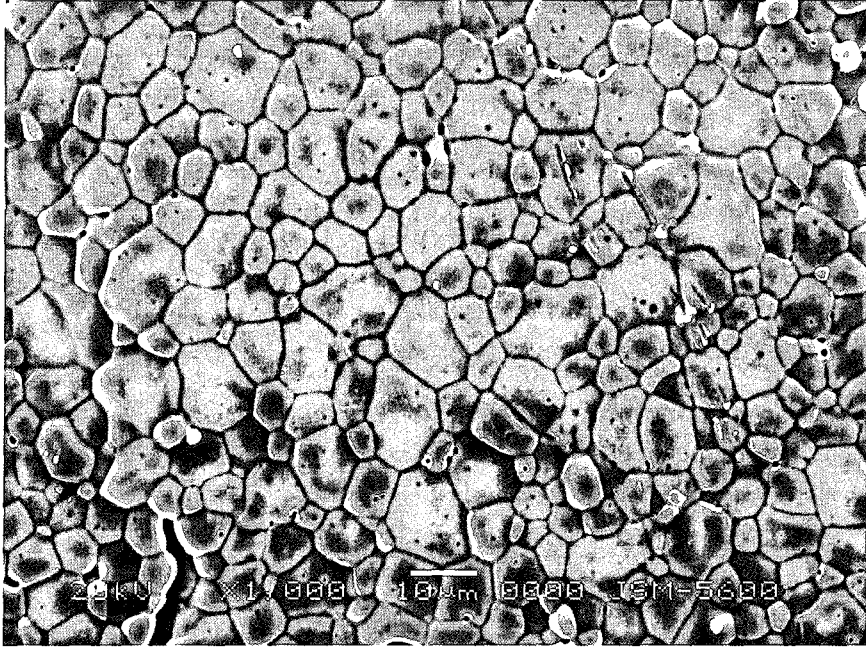
Şekil 5.22. DS₂Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS₂Z₁: ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1100 °C de 1 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.23. AS₃Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS₃Z₁: ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1200 °C de 1 saat sinterlenmiş)



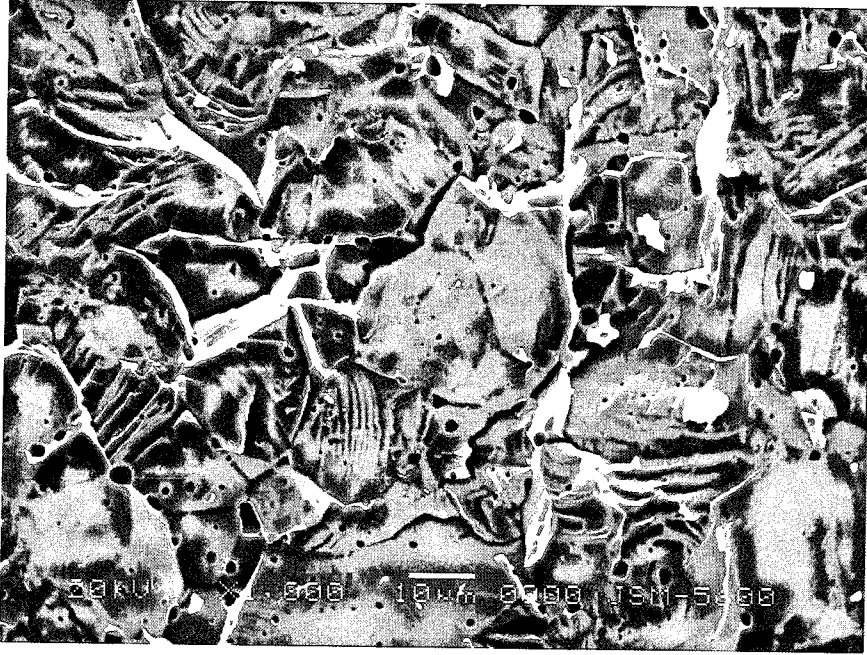
Şekil 5.24. DS₃Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS₃Z₁: ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1200 °C de 1 saat sinterlenmiş)



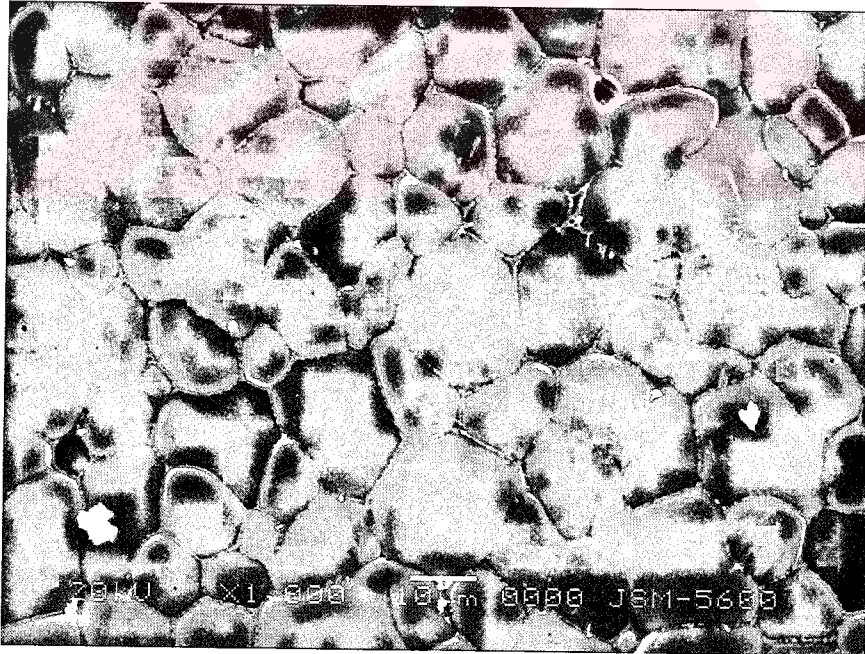
Şekil 5.25. AS_4Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS_4Z_1 : ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş)



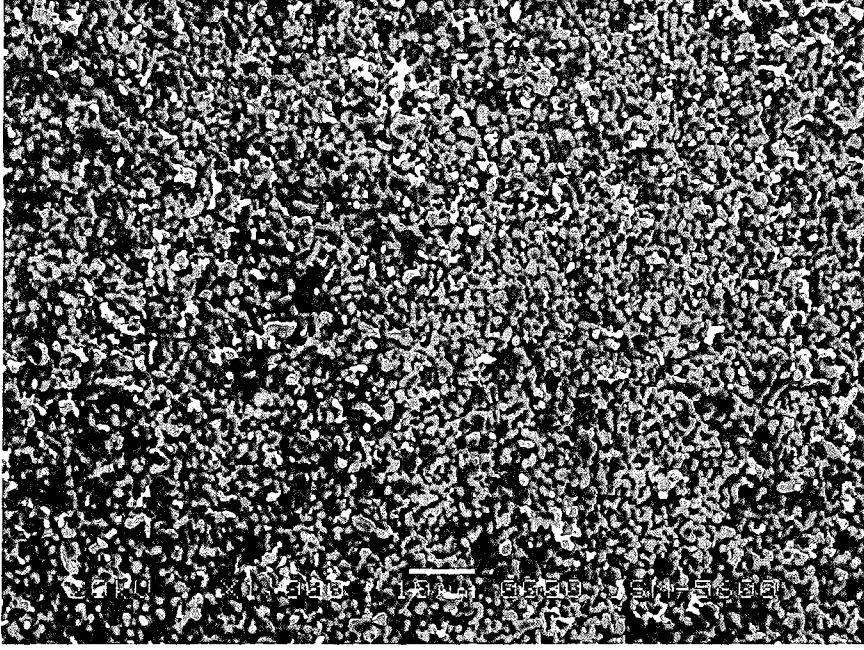
Şekil 5.26. BS_4Z_1 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(BS_4Z_1 : ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş)



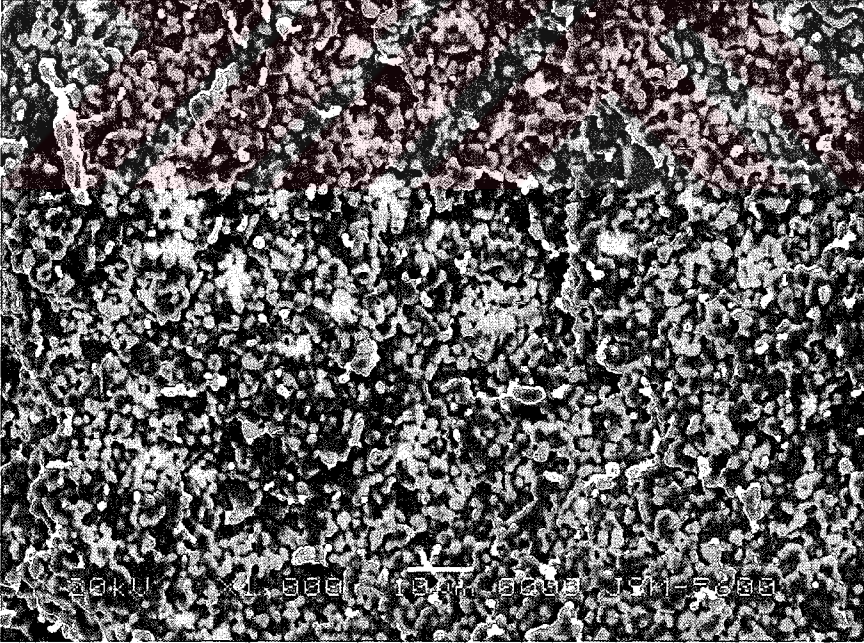
Şekil 5.27. CS₄Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(CS₄Z₁: ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş)



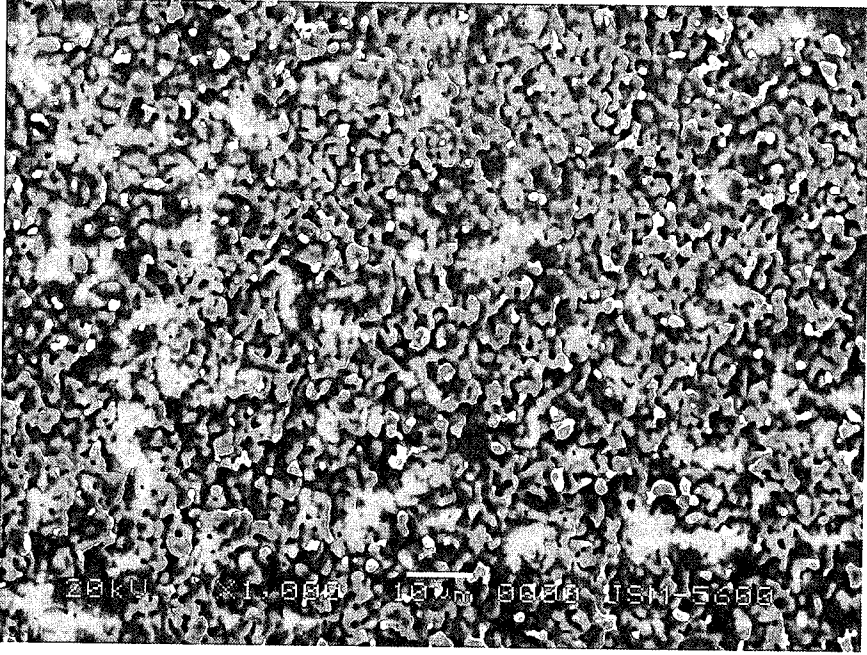
Şekil 5.28. DS₄Z₁ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS₄Z₁: ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1300 °C de 1 saat sinterlenmiş)



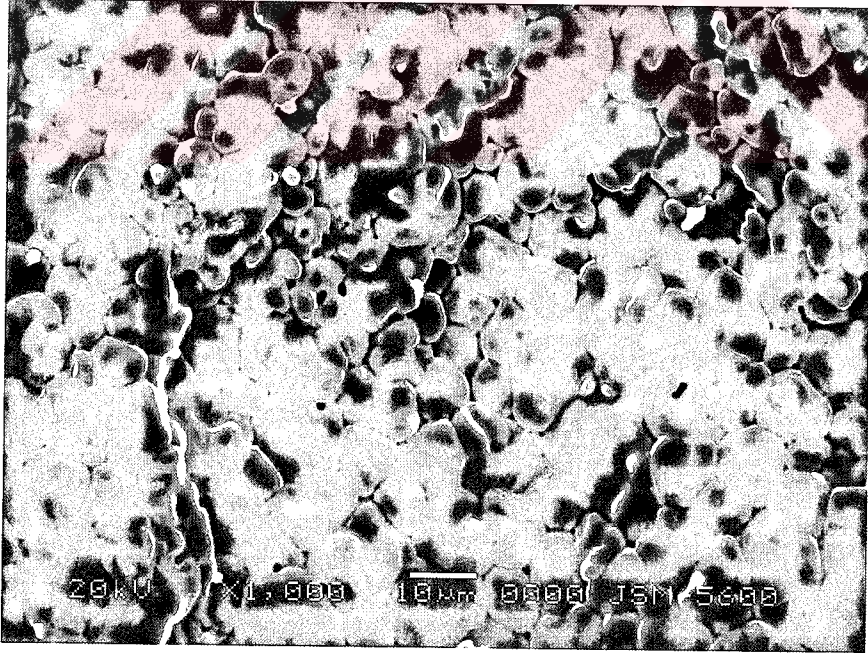
Şekil 5.29. AS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS_1Z_4 : ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş)



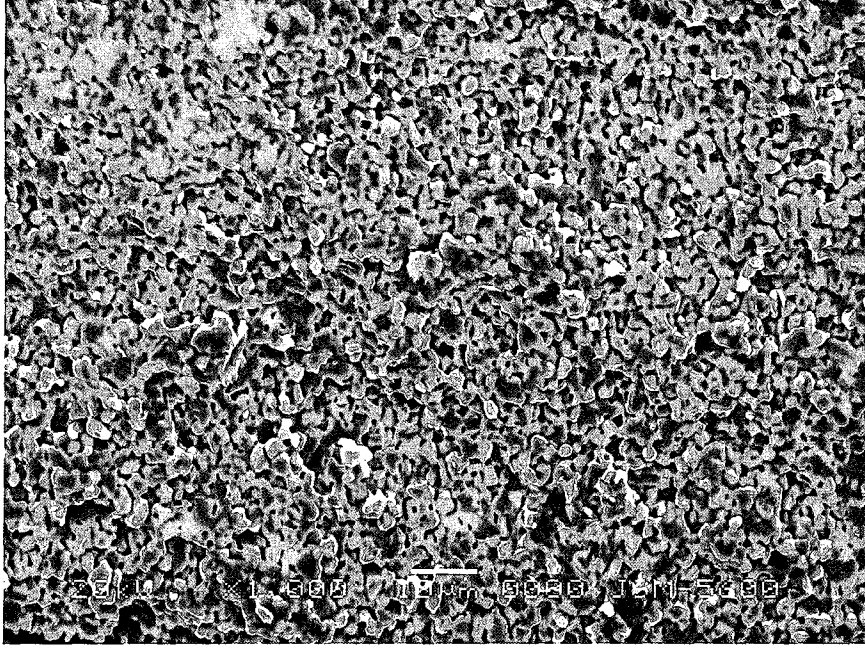
Şekil 5.30. BS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(BS_1Z_4 : ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş)



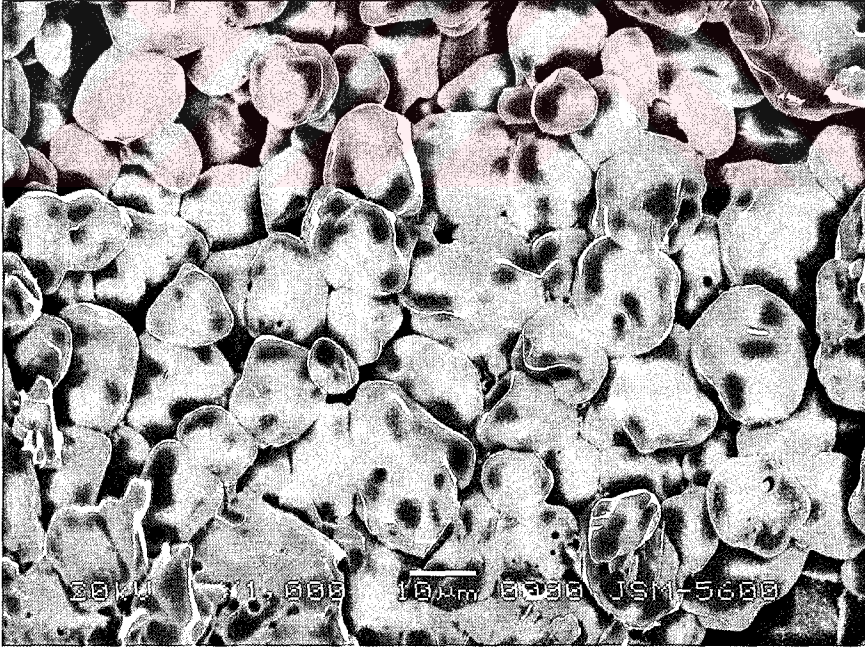
Şekil 5.31. CS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(CS_1Z_4 : ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.32. DS_1Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS_1Z_4 : ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1000 °C de 5 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.33. AS₂Z₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS₂Z₄: ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1100 °C de 5 saat sinterlenmiş)



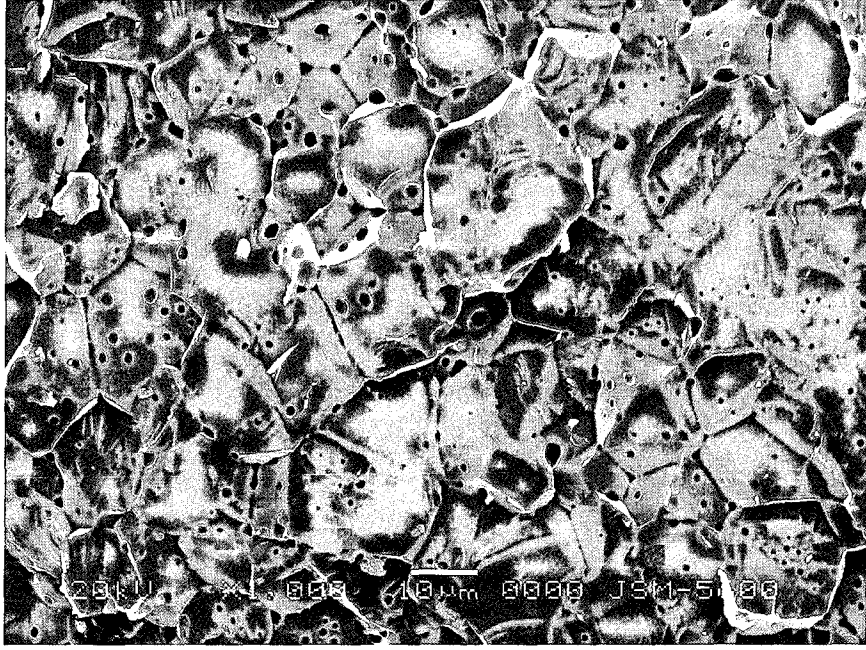
Şekil 5.34. DS₂Z₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS₂Z₄: ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1100 °C de 5 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.35. AS_3Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS_3Z_4 : ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1200 °C de 5 saat sinterlenmiş)



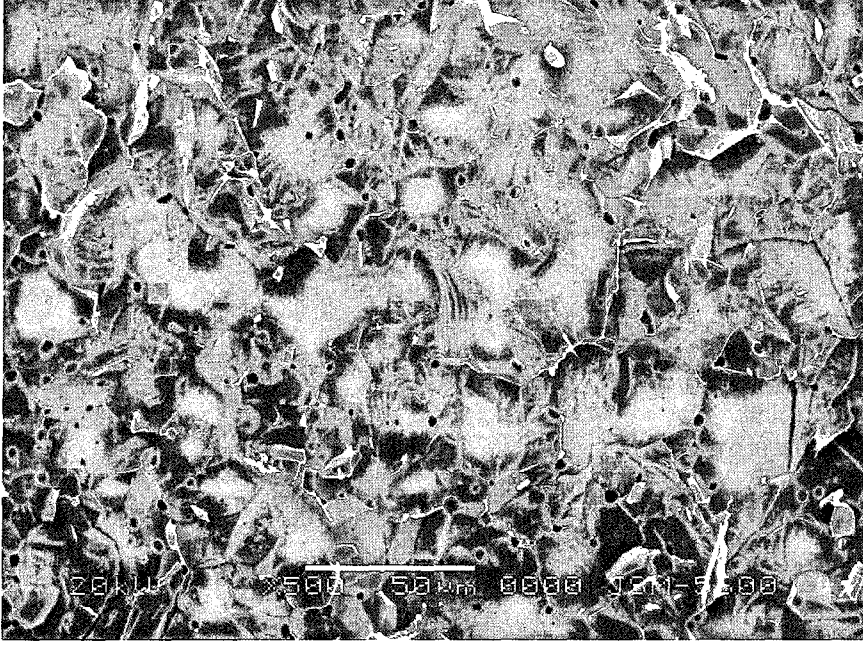
Şekil 5.36. DS_3Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS_3Z_4 : ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1200 °C de 5 saat sinterlenmiş)



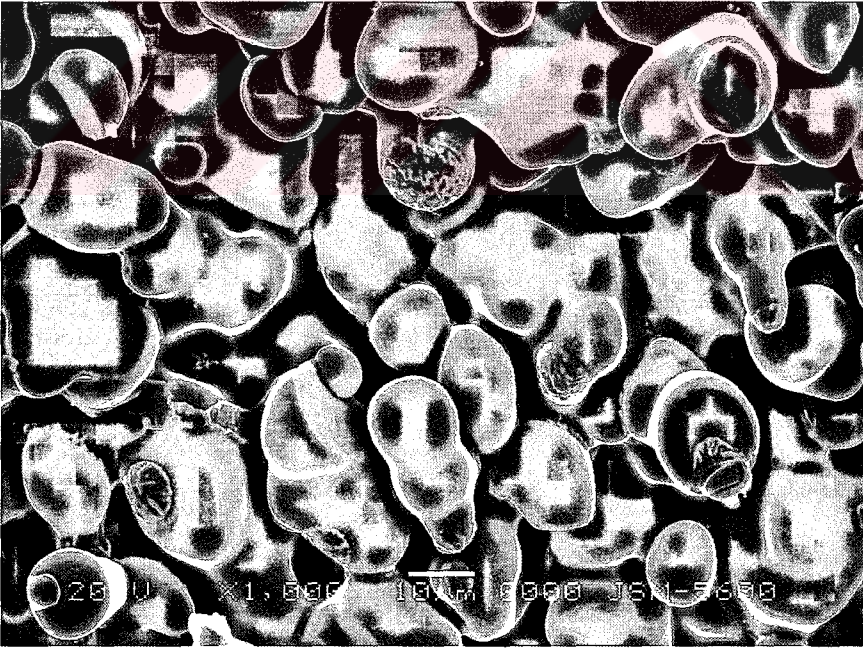
Şekil 5.37. AS_4Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(AS_4Z_4 : ZnO - %99 mol CuO - % 1 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.38. BS_4Z_4 kodlu numunenin SEM görüntüsü
(BS_4Z_4 : ZnO - %98 mol CuO - % 2 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.39. CS₄Z₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(CS₄Z₄: ZnO - %97 mol CuO - % 3 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)



Şekil 5.40. DS₄Z₄ kodlu numunenin SEM görüntüsü
(DS₄Z₄: ZnO - %96 mol CuO - % 4 mol 1300 °C de 5 saat sinterlenmiş)

5.3 Tane Boyut Analizi

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin optik ve SEM görüntülerinde tane boyutları ölçülmüştür. Tane boyutları lineer intersept yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar denklem (5.2) verilip yerine konularak tane boyutları hesaplanmıştır.

$$\bar{G} = 1,56\bar{L} \quad (5.2)$$

Numunelere ait tane boyutları Tablo 5.1 de verilmiştir.

Tane boyut kinetiğinin zaman ile tane boyutu ilişkisi aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$G^n = D.t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.3)$$

$$n(\log G) = \log D + \log t + 0,434(-Q/RT) \quad (5.4)$$

$\log G$ ve sabit sıcaklıkta $\{0,434(-Q/RT)\}$ sabit olduğu için (5.5) eşitliği yazılabilir:

$$\frac{d(\log G)}{d(\log t)} \approx \frac{1}{n} \quad (5.5)$$

G: Tane boyutu (μm)

D: Oran sabiti

n: Tane boyutu kinetik üssü

t: Zaman (saat)

Q: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

R: Gaz Sabiti (kJ/mol. $^{\circ}\text{K}$)

T: Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

Farklı bileşimlerin, $\log(\text{tane boyutu})$ ile $\log(\text{zaman})$ arasındaki ilişkileri Şekil 5.41-44 de gösterilmiştir. Tane boyutu kinetik üssü ($\log G$)- ($\log t$) eğrisinin eğiminin tersine eşittir. Bu eğrilerden elde edilen “n” değerleri Tablo 5.5’de verilmektedir.

Tablo 5.1 Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş $ASnZn$ (ZnO -%99 mol CuO -%1 mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu

Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme Süresi	Ortalama Tane Boyutu (μm)
1000 °C	1 saat	Tane sayılamadı
1000 °C	2 saat	Tane sayılamadı
1000 °C	3 saat	Tane sayılamadı
1000 °C	5 saat	Tane sayılamadı
1100 °C	1 saat	Tane sayılamadı
1100 °C	2 saat	Tane sayılamadı
1100 °C	3 saat	6,4268
1100 °C	5 saat	6,546
1200 °C	1 saat	7,3282
1200 °C	2 saat	9,1201
1200 °C	3 saat	14,521
1200 °C	5 saat	16,98
1300 °C	1 saat	13,274
1300 °C	2 saat	16,368
1300 °C	3 saat	23,768
1300 °C	5 saat	24,547

Tablo 5.2 Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş $B\text{SnZn}$ ($\text{ZnO}-\%98$ mol $\text{CuO}-\%2$ mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu

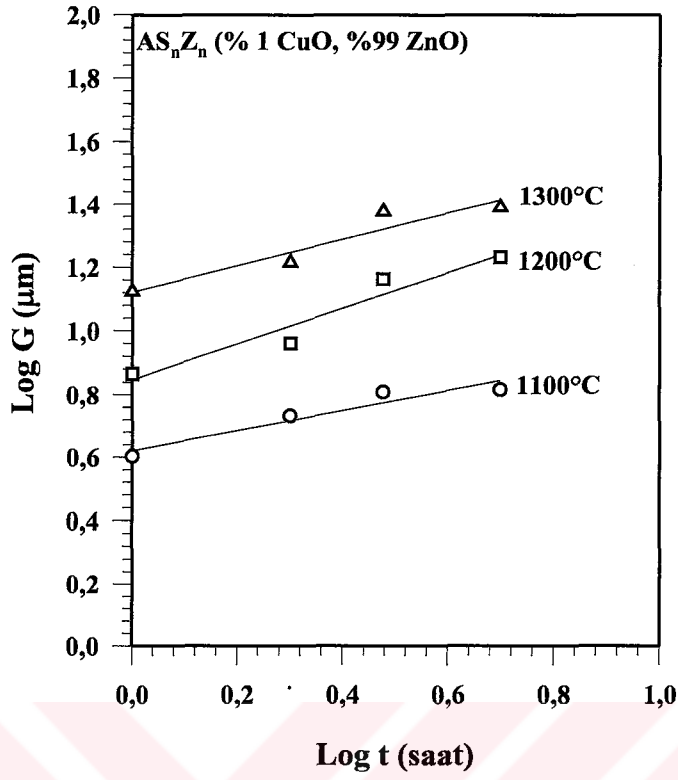
Sinterleme sıcaklığı	Sinterleme Süresi	Ortalama Tane Boyutu
1000 °C	1 saat	Tane sayılamadı
1000 °C	2 saat	Tane sayılamadı
1000 °C	3 saat	Tane sayılamadı
1000 °C	5 saat	Tane sayılamadı
1100 °C	1 saat	7,499
1100 °C	2 saat	8,299
1100 °C	3 saat	11,298
1100 °C	5 saat	13,932
1200 °C	1 saat	12,853
1200 °C	2 saat	14,454
1200 °C	3 saat	17,579
1200 °C	5 saat	25,704
1300 °C	1 saat	18,03
1300 °C	2 saat	23768
1300 °C	3 saat	25,468
1300 °C	5 saat	28,112

Tablo 5.3 Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş CSnZn (ZnO -%97 mol CuO -%3 mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu

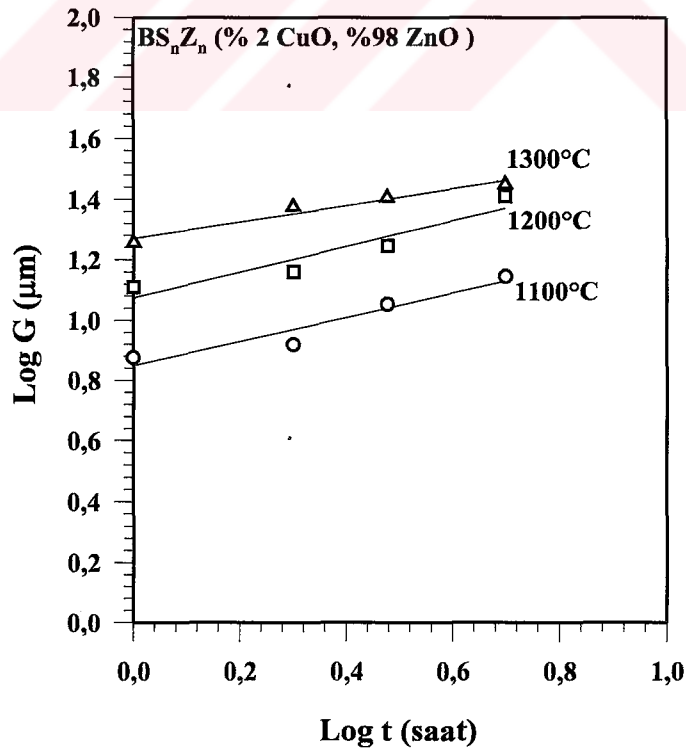
Sinterleme sıcaklığı.	Sinterleme Süresi	Ortalama Tane Boyutu
1000 °C	1 saat	10,914
1000 °C	2 saat	14,06
1000 °C	3 saat	16,519
1000 °C	5 saat	19,275
1100 °C	1 saat	16,596
1100 °C	2 saat	21,135
1100 °C	3 saat	24,547
1100 °C	5 saat	25,942
1200 °C	1 saat	22,856
1200 °C	2 saat	27,542
1200 °C	3 saat	38,904
1200 °C	5 saat	44,668
1300 °C	1 saat	28,84
1300 °C	2 saat	37,154
1300 °C	3 saat	39,811
1300 °C	5 saat	53,456

Tablo 5.4. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş DSnZn (ZnO-%96 mol CuO -%4 mol) kompozisyonuna sahip numunelerin ortalama tane boyutu

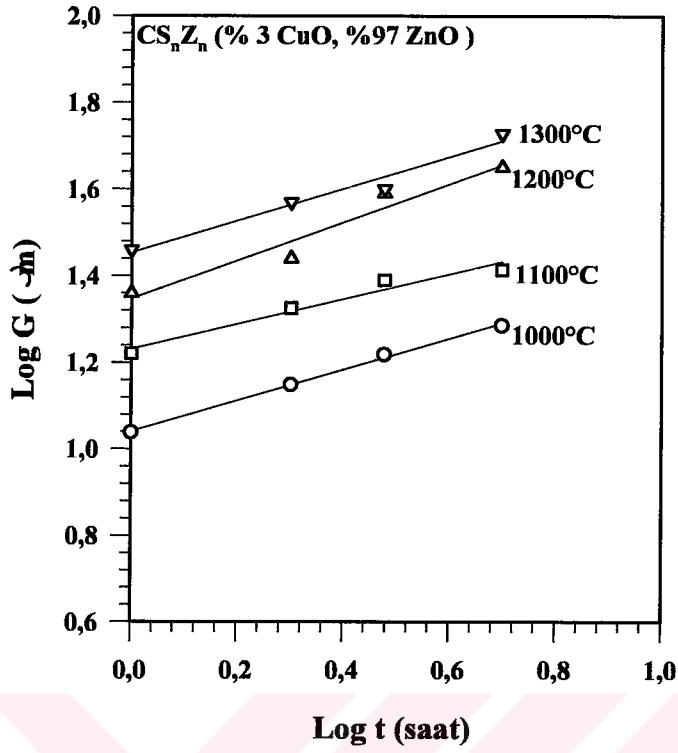
Sinterleme sıcaklığı.	Sinterleme Süresi	Ortalama Tane Boyutu
1000 °C	1 saat	11,614
1000 °C	2 saat	13,183
1000 °C	3 saat	14,454
1000 °C	5 saat	15,488
1100 °C	1 saat	13,490
1100 °C	2 saat	16,982
1100 °C	3 saat	19,953
1100 °C	5 saat	21,379
1200 °C	1 saat	17,378
1200 °C	2 saat	19,498
1200 °C	3 saat	20,09
1200 °C	5 saat	23,014
1300 °C	1 saat	19,054
1300 °C	2 saat	23,014
1300 °C	3 saat	26,061
1300 °C	5 saat	27,861



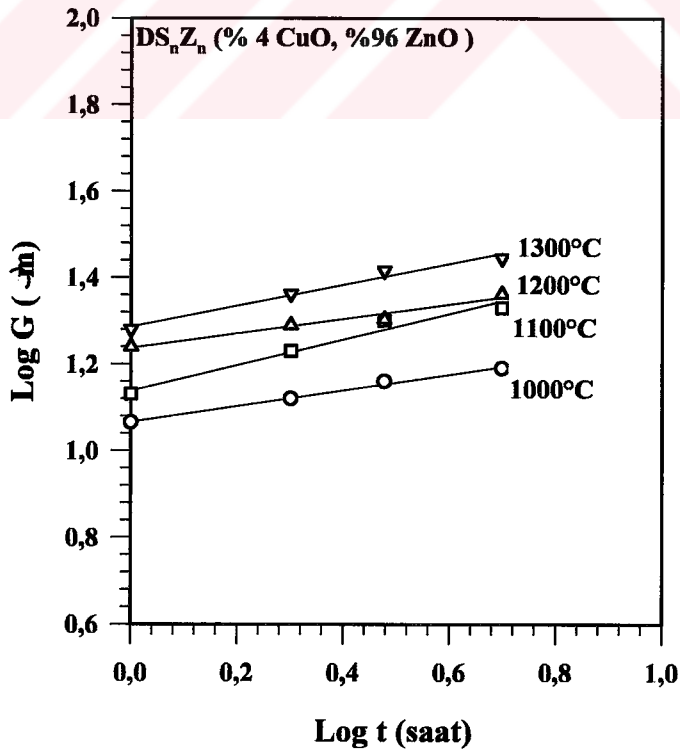
Şekil 5.41. AS_nZ_n (% 1 CuO, %99 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi



Şekil 5.42. BS_nZ_n (% 2 CuO, %98 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi



Şekil 5.43. CS_nZ_n (% 3 CuO, %97 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi

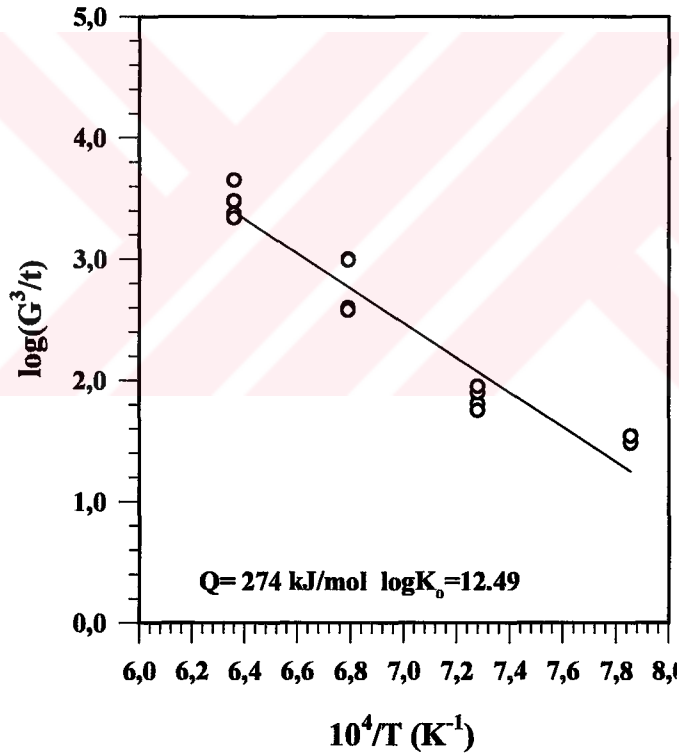


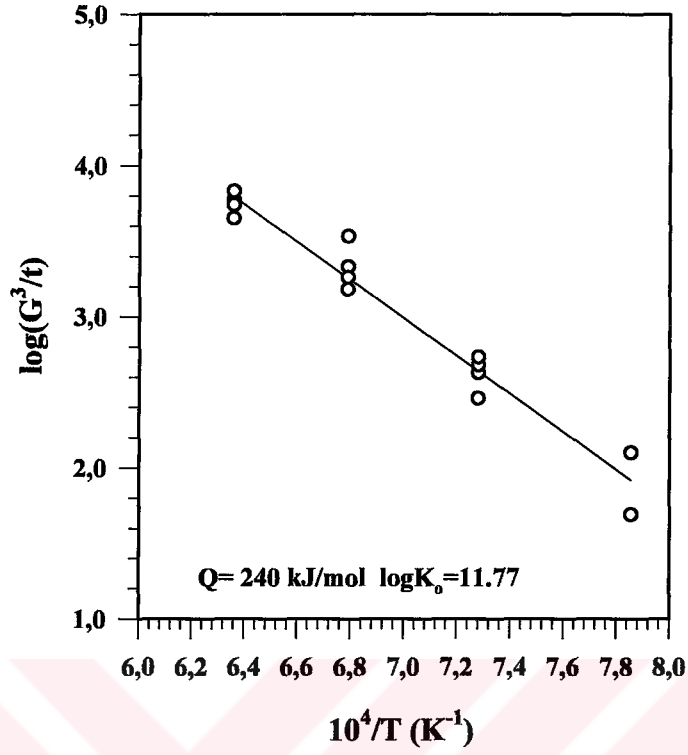
Şekil 5.44. DS_nZ_n (% 4CuO, %96 ZnO ağırlık) kodlu numunenin Log G – Log t ilişkisi

Tablo 5.5. Farklı kompozisyonların hesaplanan “n” değerleri

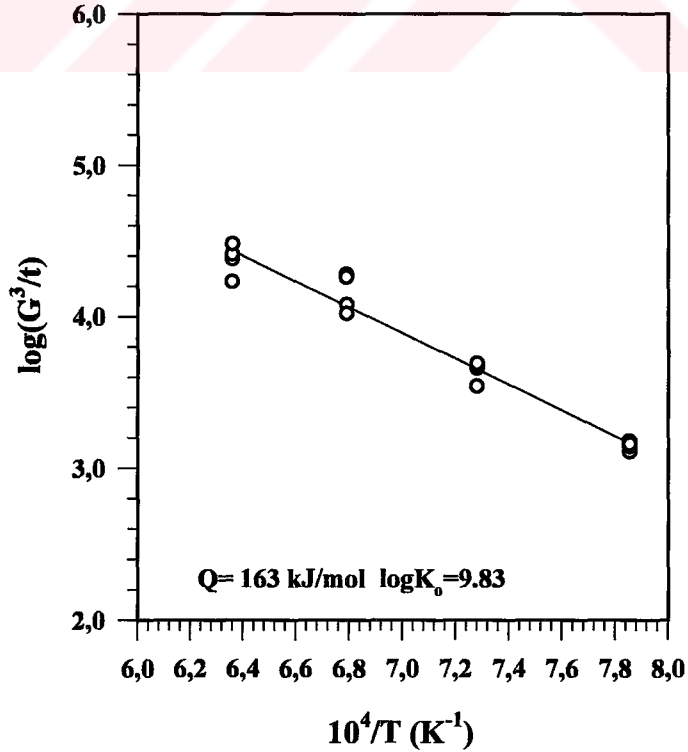
	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	Ortalama “n” değeri
AS _n Z _n		3,3	1,9	2,6	≈3
BS _n Z _n		2,6	2,3	3,6	≈3
CS _n Z _n	2,8	3,6	2,4	2,6	≈3
DS _n Z _n	5,6	3,5	5,7	4,2	≈5,5

Log(G^n/t) ile $10^4/T$ arasındaki ilişki lineerdir ve eğrinin eğimi aktivasyon enerjisini vermektedir. Şekil 5.45-48’de farklı numunelerin log (G^n/t) ile $10^4/T$ ilişkileri verilmektedir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.6 da verilmektedir.

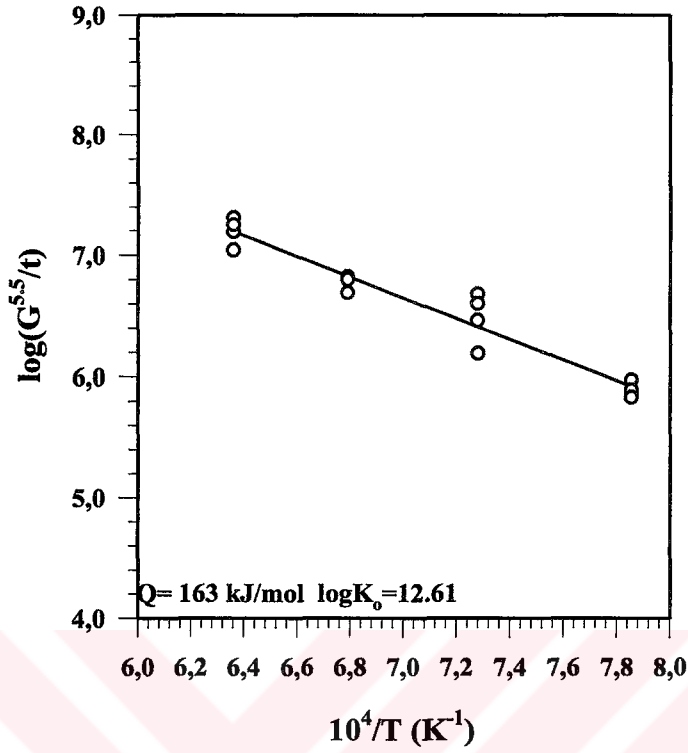
Şekil 5.45. AS_nZ_n (% 1 CuO, %99 ZnO mol) kodlu numunenin log(G^3/t) – $10^4/T$ ilişkisi



Şekil 5.46. BS_nZ_n (% 2 CuO, %98 ZnO mol) kodlu numunenin $\log(G^3/t) - 10^4/T$ ilişkisi



Şekil 5.47. CS_nZ_n (% 3 CuO, %97 ZnO mol) kodlu numunenin $\log(G^3/t) - 10^4/T$ ilişkisi



Şekil 5.48. DS_nZ_n (% 4 CuO, %96 ZnO mol) kodlu numunenin $\log(G^3/t) - 10^4/T$ ilişkisi

Tablo 5.6. Farklı kompozisyonlardan elde edilen sonuçlar

Bileşim	Ortalama "n" değeri	Log K ₀	Q (kj/mol)
AS _n Z _n	3	12,49	250±24
BS _n Z _n	3	11,47	220±20
CS _n Z _n	3	9,83	150±13
DS _n Z _n	5,5	12,61	155±13

Sonuç olarak, tüm kompozisyonlar için tane büyümesinin açık formülleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\text{AS}_n\text{Z}_n \text{ için } G^3 = (t) \cdot (3,09 \times 10^{12}) \left(e^{-\frac{250}{0,00831 \times T}} \right) \quad (5.6)$$

$$\text{BS}_n\text{Z}_n \text{ için } G^3 = (t) \cdot (5.888 \times 10^{11}) \left(e^{-\frac{220}{0,00831 \times T}} \right) \quad (5.7)$$

$$\text{CS}_n\text{Z}_n \text{ için } G^3 = (t). (6.760 \times 10^9) (e^{\frac{150}{0,00831 \times T}}) \quad (5.8)$$

$$\text{DS}_n\text{Z}_n \text{ için } G^{5.5} = (t). (4.073 \times 10^{12}) (e^{\frac{155}{0,00831 \times T}}) \quad (5.9)$$



BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın temel amacı; varistörün temel bileşeni olan ZnO'in mikroyapısına CuO'in etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla çeşitli üretim kademelerinden geçirilerek hazırlanan numuneler, 1000, 1100, 1200 ve 1300°C sinterleme sıcaklıklarında, 1, 2, 3 ve 5 saat sinterleme sürelerinde sinterlendikten sonra mikroyapısal özellikleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar;

1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen, farklı kompozisyonlara sahip numuneler ile yapılan X-ışınları difraksiyon analizi sonucunda %4'e kadar CuO içeren numunelerde sadece ZnO fazı oluşurken %4 CuO içeren numunelerde ise ZnO ve CuO fazı oluşmuştur.
2. Tane boyutu ölçümlerinde, lineer kesiştirme yöntemi kullanılmıştır. Tane boyut ölçümleri sadece 1200 ve 1300 °C'da sinterlenen numunelerden alınabilmektedir. 1000 ve 1100 °C'da sinterlenen numuneler ise optik mikroskobun ayırım gücünün altında kaldığı için görüntü alınamamış ve dolayısıyla ölçüm yapılamamıştır.
3. Gerek optik mikroskoptan alınan görüntülerden gerekse yapılan ölçüm sonuçlarından, tane boyutunun sinterleme sıcaklığı ve süresiyle arttığı tespit edilmiştir. Sinterleme süresinin artmasıyla tane boyutunda meydana gelen artış; tane içindeki difüzyonun hızlanması ve büyük tanelerin büyüyerek küçük taneleri yutmasıyla açıklanabilir.
4. Optik mikroskoptan alınan ve SEM'den alınan görüntüler ile yapılan ölçüm sonuçları; CuO miktarının % 4'e kadar artmasının tane boyutunu artırdığını göstermiş. %4 CuO ilavesinde ise tane büyümesini zorlaştırmış. Bunun nedeni sistemde fazla CuO (ZnO içersinde çözünmeyen) tane

sınırlarında çökelerek difüzyona engel olmakta ve tane büyümesi zorlaşmaktadır.

5. Elde edilen tane boyut ölçüm sonuçları değerlendirilerek $\log(G)$ - $\log(t)$ ilişkileri çizilerek bu eğrilerin eğimleri " $1/n$ " eşitlenmiş ve tane boyutu üssel katsayısı (n) hesaplanmıştır, " n " değeri AS_nZ_n (ZnO-ağ %1 CuO), BS_nZ_n (ZnO-ağ %2 CuO), CS_nZ_n (ZnO-ağ %3 CuO) kompozisyonu için ortalama 3 olarak hesaplanırken DS_nZ_n (ZnO-ağ %4 CuO) için ise 5.5 olarak hesaplanmıştır.
6. Aktivasyon enerjileri ise AS_nZ_n (ZnO-ağ %1 CuO) için 250 ± 24 kJ/mol, BS_nZ_n (ZnO-ağ %2 CuO) için 220 ± 20 kJ/mol, CS_nZ_n (ZnO-ağ %3 CuO) için 150 ± 13 kJ/mol ve DS_nZ_n (ZnO-ağ %4 CuO) için ise 155 ± 13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

ÖNERİLER

1. Yapılan çalışma sonucunda CuO'in tane boyutuna etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın bir adım ilerisi CuO etkisinin elektriksel özelliklere etkisi olmalıdır.
2. Varistörlerde ZnO- Bi_2O_3 - Sb_2O_3 sistemi temel sistemdir. Dolayısıyla CuO'in üçlü ve dörtlü kombinasyonları ilave edilerek mikroyapısal ve elektriksel özelliklere etkileri incelenmesi yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1]. 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.
- [2]. TOPLAN, H. Ö." Kimyasal Yöntemlerle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi" Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Eylül 1998.
- [3]. TULLER, L. H." ZnO Grain Boundaries: Electrical Activity and Diffusion" Journal of Electroceramics 4:S1, 33-40, 1999.
- [4]. 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 properties of ZnO-based varistors" Materials Chemistry and Physics 80 512–516, 2003.
- [5]. BRANKOVIĆ, Z. BRANKOVIĆ, G. POLETI D. VARELA, J.A." Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases" Ceramics International 27 115-122, 2001.
- [6]. HARLOFF, J." Physical Properties of Ceramics, Zinc Oxide Varistors" Term Paper, MSE 566, 1995.
- [7]. LOOK, D.C." Recent advances in ZnO materials and devices" Materials Science and Engineering B80 383–387, 2001.
- [8]. 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.
- [9]. WATARI, T. And BRADT, R.C.," Grain Growth of Sintered ZnO with Alkali Oxide Additions" Journal of Ceramic Society of Japan, 1085-89, 1993.
- [10]. SENDA, T., BRADT, R.C.," Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics" J. Am. Ceramic Soc. 73, [1], 106-114, 1990.

- [11]. 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.
- [12]. 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.
- [13]. CHIANG, Y. M., WANG, J., LEE, R., "HREM and STEM of intergranular films at zinc oxide varistor grain boundaries" Journal of Microscopy, Vol.191, Pt 3, pp. 275-285, September 1998.
- [14]. BANERJEE, A., RAMAMOCHANB, T.R., PATNIB, M.J., " Smart technique for fabrication of zinc oxide varistor", Materials Research Bulletin 36, 1259–1267, 2001.
- [15]. M&D." Nonlinear Resistors. PPT" Insitut für Werkstoffe der Electrotechnik, slides, 2002.
- [16]. EDA, K., IGA, A. and MATSUOKA, M." Degradation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramic" J. Apply Phys. 52 (6), p.4104, 1991.
- [17]. ALP, A., "Ekstraktif Metalurji", Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Müh. Böl. Lisans Prog. Ders Notları 1998.
- [18]. TÜRKELİ, A., " Metalografi" Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Müh. Böl. Lisans Prog. Ders Notları, 1992.
- [19]. VANDER VORT, G. F., "Metalograph Principles and Practice" McGraw-Hill Book Company USA 1984.
- [20]. CULLITY, B. D., " Elements of X-Ray Diffraction" 2 nd. Ed.
- [21]. "Metals Handbook" Vol. 8, 8. Edition American Society for Metals, USA, 1973.
- [22]. PRISCHING, D, PECINA A., H." Temperature Behaviour of ZnO varistors before and after post sintering heat treatment" Materials Letters 43 (2000) 295–302, May 2000.
- [23]. GUPTA, T.K., " Application of Zinc Oxide Varistor" J. Am. Ceram. Soc. 73 [7], 1817-1840, 1990.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Kırıkkale'de doğdu. İlk orta öğrenimini Kırıkkale'de tamamladı. Kırıkkale Lisesini 1995 yılında bitirdi. 1996 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 2001 bahar yarıyılında mezun oldu. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

