

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃SERAMİK SİSTEMİNİN
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE MEKANİK
AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilgün KAYA KARABULUT

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

Aralık 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃SERAMİK SİSTEMİNİN
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE MEKANİK
AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilgün KAYA KARABULUT

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 12.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
H. Özkan TOPLAN
Jüri Başkanı**

**Dr.Öğr.Üyesi
Nuray CANIKOĞLU
Üye**

**Dr.Öğr.Üyesi
Fatih APAYDIN
Üye**

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃SERAMİK SİSTEMİNİN
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE MEKANİK
AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilgün KAYA KARABULUT

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

Bu tez 12.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
H. Özkan TOPLAN
Jüri Başkanı**

**Dr.Öğr.Üyesi
Nuray CANİKOĞLU
Üye**

**Dr.Öğr.Üyesi
Fatih APAYDIN
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini görsel ve yazlı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir işlem yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Nilgün KAYA KARABULUT

12.12.2018

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamı bilgi ve tecrübesiyle yönlendiren, desteğini ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmam sürecinde, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmalarımın her aşamasında yol gösteren ve yönlendirici önerileri ile katkıda bulunan, her türlü yardımı esirgemeyen Arş. Gör. Derya KIRSEVER'e, bu tez çalışmasının ortaya konmasına sağladığı katkılardan dolayı minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda bu tez çalışmasında yardımcı olan değerli eşim Aydın KARABULUT'a teşekkür ederim.

Özellikle bugünlere gelmemi sağlayan, en zor zamanlarımda yanımda olan, çalışmalarım sırasında yaşadığım sıkıntıları benimle birlikte yaşayan, anlayışını ve desteğini asla esirgemeyen aileme sonsuz saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ÇİNKO OKSİT (ZnO)	4
2.1. ZnO Kristal Yapısı	4
2.2. ZnO' in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3. Elektronik Yapısı ve Elektrik İletkenliği	6
2.4. ZnO Toz Üretimi	8
2.4.1. Amerikan yöntemi.....	8
2.4.2. Fransız yöntemi	8
2.5. ZnO' e Yapılan Katkıların Tane Boyutu ve İletkenliğe Etkisi.....	9
2.6. ZnO Esaslı Lineer Olmayan Seramik Sistemleri	9
2.6.1. ZnO – Bi ₂ O ₃ ikili seramik sistemi.....	10
2.6.2. ZnO – Cr ₂ O ₃ ikili seramik sistemi.....	11
2.6.3. ZnO-TiO ₂ ikili seramik sistemi	11
BÖLÜM 3.	
ZnO VARİSTÖRLER.....	13
3.1. ZnO Varistör Nedir?.....	13

3.2. ZnO Esaslı Varistörlerin Üretilmesi.....	14
3.3. Varistör Tozlarının Kimyasal Olarak Üretilmesi	15
3.4. Varistörlerin Şekillendirilmesi	17
3.5. ZnO Varistörlerin Sinterlenmesi ve Mikroyapısal Analizi	17
3.6. ZnO Varistörlerin Mikroyapısı.....	18
3.7. Çok Bileşenli ZnO Varistörlerde Kullanılan Katkılar.....	20
3.8. ZnO –Bi ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ Sisteminin Tane Büyümesi	22
3.9. ZnO Varistörlerin Elektriksel Karakteristik Özellikleri.....	22
3.9.1. Düşük akımlı lineer bölge (Ön kırılma bölgesi).....	23
3.9.2. Doğrusal olmayan bölge.....	23
3.9.3. Yüksek akımda dönüşüm bölgesi (Upturn).....	24
3.10. ZnO Varistörlerin Bozulması	24
3.11. ZnO Varistörlerinin Kullanım Alanları	25

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1. Deney Programı.....	28
4.2. Deney Numunelerine Uygulanan Test Yöntemler	30
4.2.1. Mekanik aktivasyon	30
4.2.2. Tek yönlü basınç (Presleme)	31
4.2.3. Sinterleme.....	32
4.2.4. X- ışınları difraksiyonu (XRD)	33
4.2.5.% Relatif yoğunluk.....	34
4.2.6.Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR	37
5.1. Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	37
5.1.1. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozların SEM ve XRD analizleri	37
5.2. Sinterlenmiş Peletlerin Karakterizasyonu	43

5.2.1. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen peletlerin XRD analizleri	43
5.2.2. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen peletlerin SEM analizleri	48
5.3. % Relatif Yoğunluk.....	51
5.3.1. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde peletlerin karşılaştırmalı % relatif yoğunlukları	51
5.4. Tane Büyümesi.....	55
5.5. Elektriksel Ölçümler	64
 BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
6.1. Genel Sonuçlar	82
6.2. Öneriler.....	82
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	: % 93,6 ZnO- % 5,4 Bi ₂ O ₃ - % 1 TiO ₂
A1	: % 93,6 ZnO- % 5,4 Bi ₂ O ₃ - % 1 TiO ₂ Mekanik aktivasyona uğramış
B	: % 93,3 ZnO- %5,4 Bi ₂ O ₃ - %1 TiO ₂ - %0,3 Cr ₂ O ₃
B1	: % 93,3 ZnO- %5,4 Bi ₂ O ₃ - %1 TiO ₂ - %0,3 Cr ₂ O ₃ Mekanik aktivasyona uğramış
BC	: Bi ₇ CrO _{12.5}
Bi	: Bi ₂ O ₃
BT	: Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
C	: % 92,7 ZnO- %5,4 Bi ₂ O ₃ - %1 TiO ₂ - %0,9 Cr ₂ O ₃
C _o	: Sabit
C1	: % 92,7 ZnO- %5,4 Bi ₂ O ₃ - %1 TiO ₂ - %0,9 Cr ₂ O ₃ Mekanik aktivasyona uğramış
D	: % 92,2 ZnO- %5,4 Bi ₂ O ₃ - %1 TiO ₂ - %1,4 Cr ₂ O ₃
D1	: % 92,2 ZnO- %5,4 Bi ₂ O ₃ - %1 TiO ₂ - %1,4 Cr ₂ O ₃ Mekanik aktivasyona uğramış
E	: Elektrik alan
E _k	: Kırılma elektrik alanı
G	: Ortalama tane boyutu
G _o	: İlk tane boyutu
I	:Akım
J	: Akım yoğunluğu
K _o	:Eşitlik sabiti
Q	: Tane büyüme aktivasyon enerjisi
R	: Direnç
R _o	: Gaz sabiti
R.Y	: Relatif Yoğunluk

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

T : Sinterleme sıcaklığı

t : Süre

V : Uygulanan voltaj

XRD : X ışınları difraksiyonu

Z : ZnO

ZC : ZnCr_2O_4

ZT : ZnTi_3O_6

Wa : Kuru numune ağırlığı

Wb : Su içerisindeki ağırlık

Wc : Hafif nemi alınmış ağırlık

α : Düzensizlik katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. ZnO varistör üretimi için akış diyagramı ve sinterleme sonucunda oluşan fazlar.....	2
Şekil 2.1. ZnO' in wurtzite kristal yapısı	5
Şekil 2.2. ZnO' teki kusurların elektronik enerji seviyeleri.....	7
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 gösterimi (A) ZnO Fazı, (B) $Zn_7Sb_2O_{12}$ fazı, (C) Bi' ça zengin faz ...	19
Şekil 3.4. ZnO varistörün (a) gerçek ve (b) ideal yapılar.....	20
Şekil 3.5. ZnO varistörlerinin E-J karakteristikleri.....	23
Şekil 3.6. Güneş pili.	26
Şekil 3.7. Transistör.	26
Şekil 3.8. LED çipi.....	26
Şekil 4.1. Deneysel çalışmaların akış diyagramı	28
Şekil 4.2. Mekanik aktive haline genelleştirilmiş gevşeme eğrisi	31
Şekil 4.3. Sinterleme sırasında meydana gelen olaylar.....	33
Şekil 5.1. Aktive edilmemiş (a) % 0 Cr_2O_3 katkısı , (b) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (c) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (d) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların Sem görüntüsü.....	38
Şekil 5.2. Aktive edilmiş (e) % 0 Cr_2O_3 katkısı , (f) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (g) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (h) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların SEM görüntüleri.	40
Şekil 5.3. Aktive edilmemiş (a) % 0 Cr_2O_3 katkısı, (b) % 1,4 Cr_2O_3 katkısı, (c) aktive edilmiş % 0 Cr_2O_3 katkısı, (d) aktive edilmiş % 1,4 Cr_2O_3 katkılı tozların XRD paternleri.	42

Şekil 5.4. ZnO düşük voltaj varistör sisteminin 1000 ⁰ C’ de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş XRD gösterimi (Z: ZnO, B:Bi ₂ O ₃ , BT: Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , ZC: ZnCr ₂ O ₄ , ZT: Zn ₂ Ti ₃ O ₆ , BC: Bi ₇ CrO _{12.5}) (a) % 0 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği, (b) % 0.3 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği, (c) % 0.9 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği, (d) % 1.4 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği.	44
Şekil 5.5. ZnO düşük voltaj varistör sisteminin 1100 ⁰ C’ de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş XRD gösterimi (Z: ZnO, B:Bi ₂ O ₃ , BT: Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , ZC: ZnCr ₂ O ₄ , ZT: Zn ₂ Ti ₃ O ₆ , BC: Bi ₇ CrO _{12.5}) (a) % 0 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği, (b) % 0.3 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği, (c) % 0.9 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği, (d) % 1.4 Cr ₂ O ₃ numunesine ait XRD grafiği.	46
Şekil 5.6. Aktive edilmemiş (a) % 0 Cr ₂ O ₃ katkısı , (b) % 0.3 Cr ₂ O ₃ katkısı, (c) % 0.9 Cr ₂ O ₃ katkısı, (d) % 1.4 Cr ₂ O ₃ katkısı tozların 1000 ⁰ C ‘ de, (e) % 0 Cr ₂ O ₃ katkısı, (f) % 0.3 Cr ₂ O ₃ katkısı, (g) % 0.9 Cr ₂ O ₃ katkısı, (h) % 1.4 Cr ₂ O ₃ katkısı tozların 1100 °C ‘ deki SEM görüntüleri.	49
Şekil 5.8. Farklı sinterleme sürelerine bağlı 1000 ⁰ C’ de aktive edilmemiş (a) ve aktive edilmiş numunelerin (b) % Cr ₂ O ₃ miktarına bağlı % Relatif yoğunluk grafiği.	52
Şekil 5.9. Farklı sinterlme sürelerine bağlı 1050 ⁰ C’ de aktive edilmemiş (a) ve aktive edilmiş (b) numunelerin % Cr ₂ O ₃ miktarına bağlı % Relatif yoğunluk değerleri grafiği.	53
Şekil 5.10. Farklı sinterlme sürelerine bağlı 1100 ⁰ C’ de aktive edilmemiş (a) ve aktive edilmiş (b) numunelerin % Cr ₂ O ₃ miktarına bağlı % Relatif yoğunluk değerleri grafiği.	54
Şekil 5.11. A (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂) kodlu % 0 Cr ₂ O ₃ katkılı aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	56
Şekil 5.12. A1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ -TiO ₂) kodlu % 0 Cr ₂ O ₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	56
Şekil 5.13. B (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - Cr ₂ O ₃) kodlu % 0,3 Cr ₂ O ₃ aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	57

Şekil 5.14. B1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - Cr ₂ O ₃) kodlu % 0,3 Cr ₂ O ₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	57
Şekil 5.15. C (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - Cr ₂ O ₃) kodlu % 0,9 Cr ₂ O ₃ aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	57
Şekil 5.16. C1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - Cr ₂ O ₃) kodlu % 0,9 Cr ₂ O ₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	58
Şekil 5.17. D (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - Cr ₂ O ₃) kodlu % 1,4 Cr ₂ O ₃ aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	58
Şekil 5.18. D1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - Cr ₂ O ₃) kodlu % 1,4 Cr ₂ O ₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.....	58
Şekil 5.19. A (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂) kodlu aktive edilmemiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	60
Şekil 5.20. A1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂) kodlu aktive edilmiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	60
Şekil 5.21. B (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - % 0,3 Cr ₂ O ₃) kodlu aktive edilmemiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	60
Şekil 5.22. B1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - % 0,3 Cr ₂ O ₃) kodlu aktive edilmiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	61
Şekil 5.23. C (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - % 0,9 Cr ₂ O ₃) kodlu aktive edilmemiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	61
Şekil 5.24. C1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - % 0,9 Cr ₂ O ₃) kodlu aktive edilmiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	61
Şekil 5.25. D (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - % 1,4 Cr ₂ O ₃) kodlu aktive edilmemiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	62
Şekil 5.26. D1 (ZnO- Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ - % 1,4 Cr ₂ O ₃) kodlu aktive edilmiş numunenin log (G ⁿ /t)- 10 ⁴ /T ilişkisi.....	62
Şekil 5.27. A numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm ² grafiği.	66
Şekil 5.28. A numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm ² grafiği.....	66
Şekil 5.29. A numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm ² grafiği.....	66
Şekil 5.30. A numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm ² grafiği....	67

Şekil 5.31. A1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.	67
Şekil 5.32. A1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.	67
Şekil 5.33. A1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	68
Şekil 5.34. A1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	68
Şekil 5.35. B numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği..	68
Şekil 5.36. B numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.....	69
Şekil 5.37. B numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.....	69
Şekil 5.38. B numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği....	69
Şekil 5.39. B1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.	70
Şekil 5.40. B1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği..	70
Şekil 5.41. B1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	70
Şekil 5.42. B1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	71
Şekil 5.43. C numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.	71
Şekil 5.44. C numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği....	71
Şekil 5.45. C numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.....	72
Şekil 5.46. C numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği....	72
Şekil 5.47. C1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.	72
Şekil 5.48. C1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	73
Şekil 5.49. C1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	73
Şekil 5.50. C1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	73
Şekil 5.51. D numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği..	74
Şekil 5.52. D numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.....	74
Şekil 5.53. D numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği....	74
Şekil 5.54. D numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği.....	75
Şekil 5.55. D1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği	75
Şekil 5.56. D1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde $V/mm-mA/cm^2$ grafiği...	75

Şekil 5.57. D1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm ² grafiği...	76
Şekil 5.58. D1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm ² grafiği...	76
Şekil 5.59. A numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	77
Şekil 5.60. A1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	78
Şekil 5.61. B numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	78
Şekil 5.62. B1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	78
Şekil 5.63. C numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	79
Şekil 5.64. C1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	79
Şekil 5.65. D numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	79
Şekil 5.66. D1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.	80

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. ZnO' in fiziksel özellikleri.....	6
Tablo 3.1. Tipik bir varistörün kompozisyonu.....	14
Tablo 3.2. ZnO varistörün mikroyapısında yaygın olarak bulunan fazlar	19
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan kompozisyonlar.....	29
Tablo 5.1. Farklı kompozisyonlara ait “n” değerleri (n= Kinetik üssü).	59
Tablo 5.2. Farklı kompozisyonlara ait aktivasyon enerji (Q) değerleri.	63
Tablo 5.3. Sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme sürelerine göre aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerin kırılma voltaj değerleri.	77

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit, varistör, mekanik aktivasyon

Bu çalışmada kimyasal yöntemlerden biri olan sulu ortamda karıştırılarak üretilen $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ varistör sisteminin mikroyapısal ve elektriksel özellikleri üzerine Cr_2O_3 etkisi incelenmiştir. Başlangıç kimyasalları olarak ZnO , Bi_2O_3 , TiO_2 ve Cr_2O_3 ilave edilmiştir. Sulu ortamda karıştırılan kimyasallar 1 gün süre ile etüvde 100°C ' de kurutulmuştur. Kurutulan tozların bir kısmı ile mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon işleminde toz boyutlarının küçülmesi ve daha homojen olması sağlanmıştır. Tozlar pelet haline getirilmiştir. Pelet haline getirildikten sonra farklı sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme sürelerinde sinterlenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen peletlere çeşitli karakterizasyon analizleri uygulanmış ve elektriksel özellikleri test edilmiştir.

ZnO varistörlerin elektriksel özelliklerinin optimize edilebilmesi için üretim sırasında tane boyutunun ve tane boyut dağılımının kontrolü oldukça önemlidir. Mikroyapı kontrolü tüm ileri teknoloji seramiklerin pratikte uygulamaları için gereklidir. ZnO tane boyutunu; başlangıç toz şekli, katkıları, safsızlıklar, başlangıç tozlarının yüzey yapısı ve sinterleme şartları gibi pek çok faktörler etkiler. Bu sebeple mikroyapının kontrolü için tüm bu faktörlerin çok iyi tanımlanması ve kontrol edilmesi gerekmektedir.

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Cr₂O₃ CERAMIC SYSTEM

SUMMARY

Keywords: Zinc oxide, varistor, mechanical activation

In the present study, effect was investigated Cr₂O₃ on the microstructural and electrical properties of the ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ varistor system produced by mixing in aqueous media, one of the chemical methods, was investigated. ZnO, Bi₂O₃, TiO₂ and Cr₂O₃ were added as starting chemicals. The chemicals mixed in the aqueous medium were dried at 1000 C for 1 day. Some of the dried powders were mechanically activated. It is ensured that powder sizes are smaller and more homogeneous in the mechanical activation process. The powders were pelletized. After pelletization, sintering was carried out at distinct sintering temperatures and sintering times. Diverse characterization analyzes were performed on the pellets obtained and their electrical properties were tested.

In order to optimize the electrical properties of ZnO varistors, control of grain size and grain size distribution during production is very important. Microstructure control is necessary for practical application of all high-tech ceramics. ZnO grain size; many factors such as initial powder shape, additives, impurities, surface structure of starting powders and sintering conditions. For this reason, all these factors need to be well defined and controlled to control the microstructure.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

ZnO katkılı varistörler, elektriksel ve elektronik devre bileşenleri aşırı gerilime karşı korumak için büyük çoğunlukta kullanılan doğrusal olmayan seramik dirençlerdir. En doğrusal olmayan keşfedilen malzemeler arasında bulunan bu varistörler, $I(V)$ kuvvetli lineer olmayan özelliklerinden dolayı yıldırım tutucularında kullanılırlar [1].

Metal oksit varistörlerden biri olan ZnO lineer olmayan akım-voltaj karakteristiğine sahip yarı iletken seramiktir. n- tipi yarı iletken seramik grubunda yer almaktadır. Zn ve O atomları birbiri ile koordineli bir yapı içerisinde. ZnO wurtzite kristal yapısına sahiptir [2].

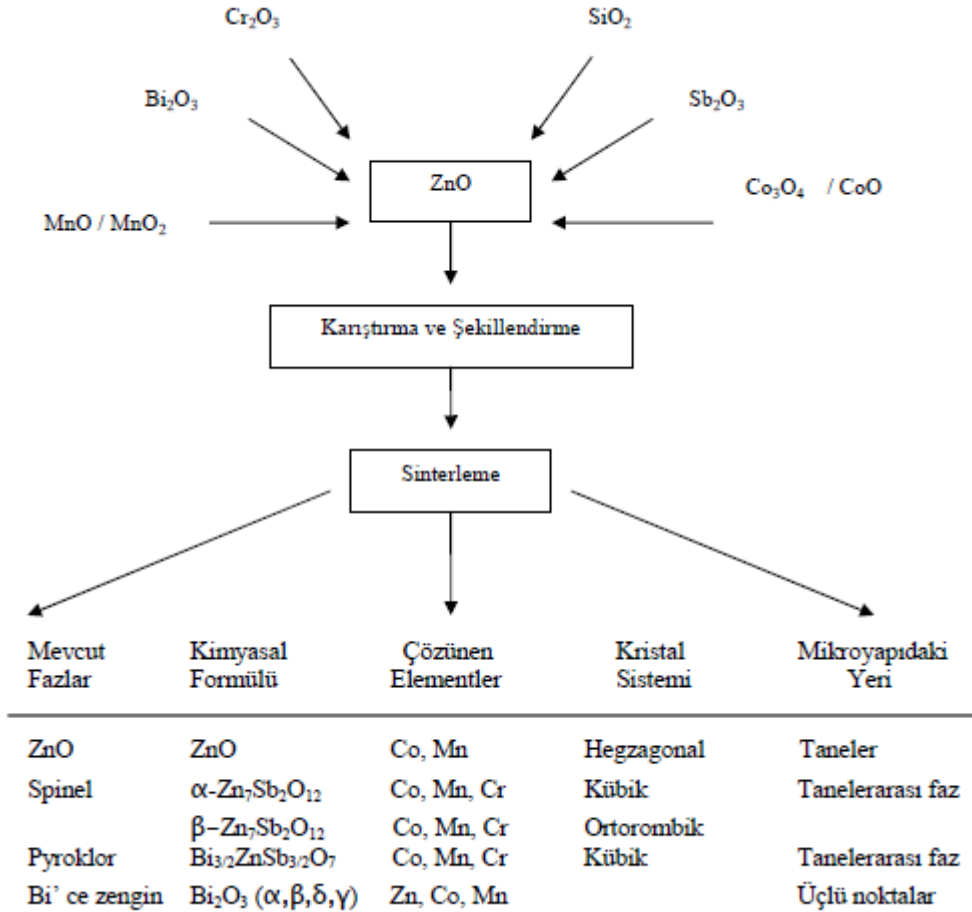
Çinko oksit varistörler yüksek doğrusal olmayan akım-voltaj (E-J) eğrileri ile yarı iletken cihazlardır. Bu cihazlar elektronik devreleri ve elektronik cihazları korumak için kullanılmaktadırlar [3].

Tipik bir varistör kompozisyonu, % 97 mol ZnO ve çeşitli oranlarda Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO, MnO ve Cr_2O_3 içerir. Varistörler genellikle seramik üretim yöntemleri ile üretilirler. Bunun için seramik tozlarının önce tartılması, sonrasında yaş olan tozlar sırasıyla kurutma işlemine tabi tutulması gerekir. Sinterleme işlemi genellikle 1000 ile $1400^{\circ}C$ arasında gerçekleştirilmektedir. Elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için elektrodlama sırasında gümüş solüsyon veya alüminyum kaplanması gerekmektedir [3,4].

ZnO esaslı varistör mikroyapısında başlıca dört temel faz yer almaktadır [5]. Bunlar;

1. ZnO fazı,
2. Spinel faz,
3. Bizmut fazları,
4. Pyroklar fazı yer almaktadır.

Pyroklar fazları yüksek sıcaklıklarda spinel yapı ve Bi_2O_3 esaslı fazlara dönüşürler. Sinterleme esnasında oluşan yapıların kimyasal içerikleri karmaşıktır [6]. Şekil 1.1.'de ZnO varistörün akım şeması ve oluşan faz dağılımları verilmiştir.



Şekil 1.1. ZnO varistör üretimi için akış diyagramı ve sinterleme sonucunda oluşan fazlar (Toplan H.Ö., 2000).

Varistörlerin elektriksel karakteristikleri direkt olarak malzemenin mikroyapısına bağlıdır. Üretimleri sırasında çeşitli kimyasal elementler mikroyapıya dağılırlar, tane sınırlarında yüksek direnç oluşurken tane içinde ise yüksek iletkenlik oluşur [7].

Ticari varistörün bileşiminde pek çok oksit vardır ve katkıların her biri kırılma voltajı, düzensizlik katsayı gibi birden fazla durumu kontrol eder. Örneğin; Bi_2O_3 tane büyümesini arttırırken, CoO ve MnO_2 ise düzensizliği arttırırlar. Sb_2O_3 genellikle varistörler içerisine kırılma voltaj değerlerini arttırması için ilave edilmektedir. Ayrıca Sb_2O_3 , ZnO varistörlerin yoğunluğunu ve tane büyümesini sınırlamaktadır [8].

ZnO varistörlerin ohmik özelliklerinin iyi olmamasından dolayı üretimleri gerçekleştirilmektedir. Elektrik güç jeneratörlerinde voltaj dalgalanmalarına karşı koruyucu görev almaktadırlar. Yüksek voltajdan koruma için tasarlanan sistemlerde düşük maliyet, yüksek güvenilirlik içeren sistemler 120 V üzerindeki uygulamalar için kullanılırlar [22].

Varistör malzemeler farklı oksit elementlerini katkı olarak içermektedir. Son yıllarda ticari varistörlerin farklı kimyasal yöntemlerle üretilmesi mümkündür ve bunun üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı aslında bilindiği üzere ZnO varistör sistemlerine çeşitli katkılar ilave edilerek mikroyapısal ve elektriksel özellikleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Aynı zamanda mekanik davranışlarının da incelenmesini sağlayabilmektedir. Çalışmada ZnO varistör sistemine farklı oranlarda Cr_2O_3 katkı edilerek mikroyapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Ticari varistöre yakın bir kompozisyon olan;

1. Kompozisyon % 93,6 ZnO- % 5,4 Bi_2O_3 - % 1 TiO_2
2. Kompozisyon % 93,3 ZnO- %5,4 Bi_2O_3 - %1 TiO_2 - %0,3 Cr_2O_3
3. Kompozisyon % 92,7 ZnO- %5,4 Bi_2O_3 - %1 TiO_2 - %0,9 Cr_2O_3
4. Kompozisyon % 92,2 ZnO- %5,4 Bi_2O_3 - %1 TiO_2 - %1,4 Cr_2O_3 kullanılmıştır.

Üretilen 4 kompozisyonun her biri belli oranlarda mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyonun amacı katı yapısındaki durağan değişimler sebebiyle reaksiyona girme yeteneğini arttırılmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra toz içerisinde tanelerin homojen dağılmasına imkân vermektedir.

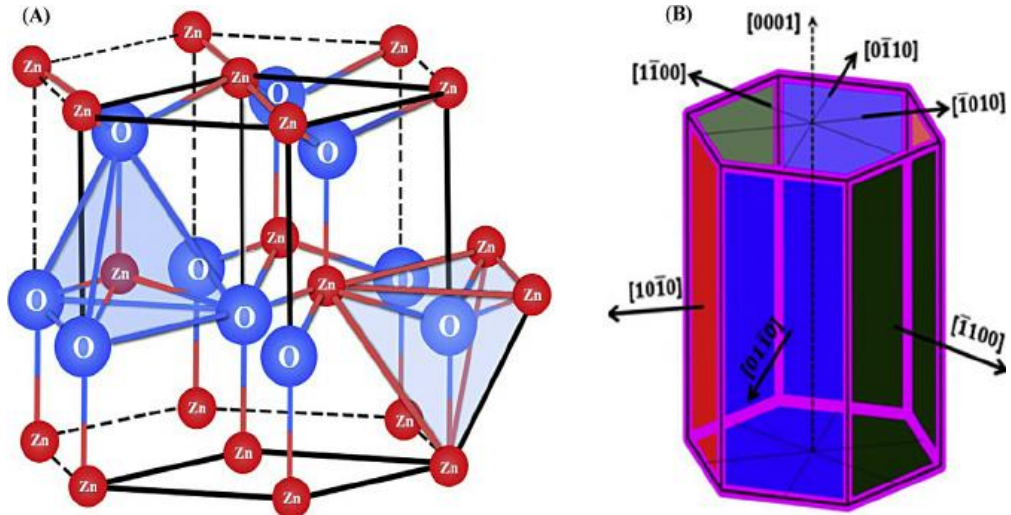
BÖLÜM 2. ÇİNKO OKSİT (ZnO)

2.1. ZnO Kristal Yapısı

ZnO kristal yapısı gereği çinko (Zn) ve oksijen (O) atomlarından oluşmaktadır. ZnO, hekzagonal wurtzide kristal yapıdan meydana gelmiştir ve yarı iletken bir özelliğe sahiptir. ZnO 'in kafes boşlukları içine yabancı atomlar girdiği zaman kristal yapısı içerisinde değişimler görülür. İlave edilen katkılar ZnO 'e istenen ve yeterli miktarlarda katkı ilavesi yapılmasıyla elektriksel özelliklerinde iyileşmeler yapılabilmektedir.

ZnO'in kullanım alanları: akustik dalga cihazları, kimyasal sensörler, iletkenlik elektrotları, güneş pilleri ve fotoelektrik cihazlar, ısı aynaları, düz panelli diyotlar ve mikro cihazlardır. Bunun yanı sıra ZnO televizyon tüpleri, floresan lambaları için fosfor üretiminde yarıiletken olarak tercih edilirler.

ZnO ile gaz sensörleri, kimyasal ve biyolojik sensörler de yer almakla beraber yeni elektriksel ve yarıiletkenlerin üretiminde önemli bir yere sahiptir [2,3]. Yapılan çalışmaların tamamında ZnO, saf metaller ile düşük değerlerde ve özel yöntemlerle katkı ilaveleri ilave edilerek kullanılmıştır [12].



Şekil 2.1. ZnO' in wurtzite kristal yapısı

2.2. ZnO' in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko oksit, doğada en çok zinkit minerali hâlinde yer alır. Simitsonit ve blend minerallerinden de elde edilebilir. Laboratuvar ortamlarında çinko metalinin yakılmasıyla ve çinko hidroksitin ısıtılması ile üretilirler. Çinko oksit ısındığında sarı, soğuduğunda beyaz renkte bir maddedir. Amfoterik özelliğe sahiptir. Çinko oksit, kömürle ısıtıldığında kolaylıkla çinko metaline indirgenebilir. Çinko oksit, krom oksitle karıştırıldığında su gazı ve hidrojenden metil alkol elde edilir ve katalizör olarak görev alır. Çinko oksit, çinko beyazı veya Çin beyazı olarak adlandırılır ve beyaz boya olarak kullanım yerleri mevcuttur. Ayrıca birçok plastik ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak merhem ve boya yapımında çinko oksit kullanımı tercih edilmektedir [10]. ZnO' in örgü parametrelerine bakıldığında, bir yarıiletkenin örgü parametreleri genelde şu faktörlere bağlıdır.

1. İletim bandında bulunan elektronların konsantrasyonu
2. Yabancı atom ve kusurların konsantrasyonu
3. Dış zorlamalar (örn: Hidrostatik basınç)
4. Örgü sıcaklığı

Herhangi bir kristalin örgü parametreleri genellikle en doğru bir şekilde yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction) kullanılarak ölçülür. Örgünün

genleşmesindeki en önemli faktör serbest elektron konsantrasyonudur. Noktasal ve çizgisel kusurlar ise ikincil dereceden faktörlerdir [11]. Tablo 2.1.'de ZnO' in fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

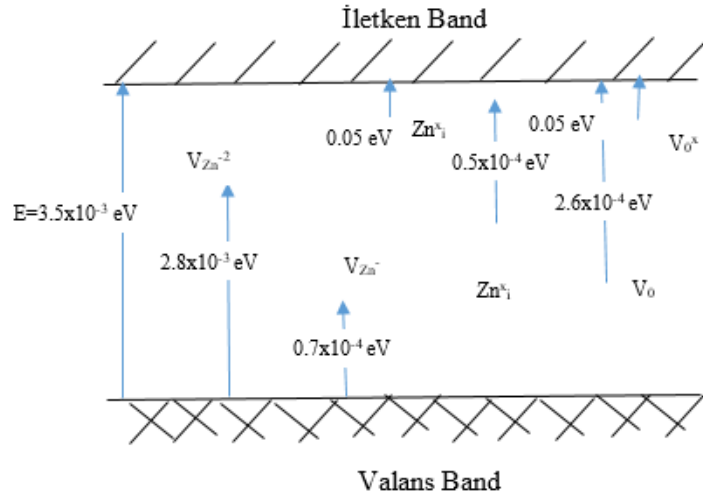
Tablo 2.1.ZnO' in fiziksel özellikleri

Özellik	Değerler
Örgü Yapısı	Hegzagonal Wurtzit
Örgü Sabiti	$a=3,24 \text{ Å}$, $c=5,13 \text{ Å}$ $c/a=1,60$
Molekül Ağırlığı	$Zn=65,38$ $O=16$ $ZnO=81,38$
Yoğunluğu	$5,66 \text{ gr/cm}^3$
Erime Noktası	1975°C
Yasak Enerji Aralığı	$3,436 \text{ eV} - 3,20 \text{ eV}$
Eksiton Bağlanma Enerjisi	60 meV
Elektron Mobilitesi	$200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 K)
Elektron Etkin Kütlesi	$0,24 m$
Boşluk Mobilitesi	$5,50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 K)
Boşluk Etkin Kütlesi	$0,59 m$
Örgü Enerjisi	965 Kcal/mol

2.3. Elektronik Yapısı ve Elektrik İletkenliği

ZnO, yapıyı oluşturan atomlardan Zn' nin elektronik konfigürasyonuna bakılırsa 12 ve O' nun elektronik konfigürasyonuna bakılırsa 6 tane değerlik elektronu olduğu görülür. ZnO' nun toplam 18 değerlik elektronu vardır. Pauli ilkesi gereği bu elektronlar dolu seviyeleri ikili gruplar halinde dolduracaklarından toplam 9 dolu seviye olmalıdır. $T=0^\circ\text{K}$ de elektronik band yapısında, değerlik bandları iletkenlik bandlarından bir boşlukla ayrılırlar. Bu boşluğa enerji band aralığı denir. Genelde değerlik bandlarından en yüksek enerjiye sahip olanın enerjisi sıfır alınarak, diğer bandlar buna göre hesaplanır [11].

ZnO, n tipi bir yarı iletken olup, hareketli elektronlar elektrik iletimini sağlarlar. ZnO' in elektrik iletimi Li_2O ve Al_2O_3 gibi bazı oksitlerin farklı oranlarda ilave edilmesiyle değişim gösterebilmektedir [1]. ZnO' in elektronik yapısı dolu bir 2p (O^{2-}) ve boş bir 4s bandı (Zn^{+2}) içermektedir. Yasak bölgenin eni ise yaklaşık olarak 3.3 eV değerindedir.



Şekil 2.2. ZnO' teki kusurların elektronik enerji seviyeleri (Palanisamy, 1983).

Şekil 2.1.'de yasak bölgenin genişliği ve ZnO' teki kusurların elektronik enerji seviyeleri şematik olarak gösterilmektedir. Kusurların yerleri sıcaklıkla bağlantılıdır. Şekil 2.1.'de $Zn_i^{\cdot}$, arayer çinkosunu, V_0 ve V_{Zn} oksijen ve çinko boşluklarını göstermektedir. X, ise elektriksel nötrlüğü ifade etmektedir. ZnO' in 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. Eşitlik 2.1 ve 2.2' de gösterilmiştir.



Ayrıca, eşitlik 2.3 ve 2.4' deki reaksiyonlara göre ikinci bir adımda iyonizasyon meydana gelmektedir.



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.

2.4. ZnO Toz Üretimi

Arzu edilen tane boyutu ve şekline sahip ZnO tozu, çinko oksit in yakıcılar içerisinde oksitlenmesiyle oluşur. Sıcak gaz ve oksit partiküller soğutma sisteminden geçirilir ve ZnO şeklinde ayrışır. ZnO' in saflığı, çinko buhar kaynağına göre değişir. Saf bir ZnO genel olarak ilaç sanayinde ve foto iletkenlik gerektiren yerlerde tercih edilirler. Üretim yöntemi olarak ZnO, Fransız yöntemi ve Amerikan yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki ZnO, Fransız yöntemi ile üretimi en çok tercih edilenler arasındadır. Bu yöntemde çinko buharı ilk olarak saflaştırılır, çinko metalinden elde edilir [9].

2.4.1. Amerikan yöntemi

Beyazlık ve saflık önemli olan alanlarda (özellikle araba lastiğı sanayisinde) tercih edilen ZnO tozları bu yöntemle üretilmeleri mümkündür. Yönteme göre, ZnO direkt olarak mangan oksitli veya demir oksitli bir çinko oksit yapı olan franklinit' ten elde edilirler. Bu yapı, kömür ile karıştırılır ve özel olarak dizayn edilmiş fırına şarj edilir. Karbon ve CO cevherin ZnO' in Zn meteline indirger. İndirgenen Zn metali buharlaştırılır ve fırına hava verilerek tekrar ZnO' e oksitlenir. Kaba taneler siklon içerisinde, ince taneler ise filtreler içerisinde tutulurken, daha büyük taneler ise tekrar proses içerisine geri dönüşü sağlanır. Fırında kalan artık ise yapı içerisinde gelen Mn ve Fe içermekte olup atık durumunda Mn alaşımı yapımında kullanılmaktadır [9].

2.4.2. Fransız yöntemi

Bu üretim yöntemi, CO gazlı ve ısıtılmış yapı içerisindeki buharlaştırılmış Zn' dan ibarettir. Daha sonrasında, yanmalı bir sistem içerisinde daha önceden ısıtılmış hava akışını etkisiyle hem Zn buharı hemde CO oksit yapıyı oluşturur. Redükleyici gaz (CO) Zn' nun buharlaşmasında yardımcı görev alır. Yanma esnasında, Zn buharının ZnO' e dönüşümü ile CO₂ oluşumu gerçekleşir [9].

2.5. ZnO' e Yapılan Katkıların Tane Boyutu ve İletkenliğe Etkisi

ZnO' e düşük miktarlarda diğer iyonlar ilave edildiğinde, çözünübilirlik iyonik yarıçapa bağlıdır. İyonik yarıçapları, Zn^{+2} nin yarıçapından daha büyük olan katkıların latis içerisinde çözünmesi sınırlıdır ve normal olarak tane sınırlarında ayrıcalıklardır. Bununla birlikte iyonik yarıçapı, Zn^{+2} in yarıçapından küçük ise iyonlar ZnO latis içerisinde çözünebilir [9].

ZnO için tane boyutu kinetiği 2.5' deki eşitliğe göre hesaplanabilir:

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

G, tane boyutunu, K, oran sabitesini, t zamanı, n ise tane boyutu kinetik üssünü göstermektedir [8].

ZnO n-tipi bir yarı iletkenidir. Oluşan ekstra elektronlar, ZnO'in iletkenliğinin artmasını sağlar. 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 arttırırlar. Ba^{+2} (1,34 °A) ve Sr^{+2} (1,12 °A) gibi iki değerlikli iyonların yarıçapları Zn^{+2} nin yarıçapından büyük olduğu için benzer şekilde tane sınırlarında çökerek lineersizliği arttırırlar [9].

2.6. ZnO Esaslı Lineer Olmayan Seramik Sistemleri

Saf ZnO, lineer akım voltaj özelliğine sahip, kütsel veya hacimsel olmayan n-tipi yarı iletken seramiklerdir. Fakat ZnO' e düşük miktarlarda (Bi_2O_3 ve BaO) metal oksitler ilave edildiği zaman malzeme lineer olmayan akım voltaj karakteristiğine sahip olur.

ZnO tabanlı düşük voltajlı varistörlerinde, mikroyapının doğrusal olmayan tepkisini belirleyen iki temel özellik vardır. Bunlardan ilki Bizmutça (Bi) zenginleştirilmiş aktif taneli sınırların yanı sıra ikincil spinel tipi fazlarla kontrollü bir ZnO tanecik

boyutudur. Bunun dışında mikroyapı sinterlenme sırasında da katkı konsantrasyonundan da kuvvetle etkilenmektedir [13].

2.6.1. ZnO – Bi₂O₃ ikili seramik sistemi

Ticari ZnO varistörlerin başlıca bileşeni Bi₂O₃ olduğu için, ZnO – Bi₂O₃ ikili sistemi üzerine pek çok araştırmacılar çalışmalar yapmışlardır [9].

ZnO-Bi₂O₃ ikili sistemlerinin α değeri oldukça yüksektir (>10). Potansiyel engeller yüksek ohmik olmayan nitelikler gösterecek kadar uygun yapı içerisinde yer almazlar. CoO ve MnO gibi geçiş metal oksitlerinin ilave edilmesi ile doğrusal özellik göstermeyen davranışları artar ve α değeri yaklaşık 40' a kadar ulaştığı görülür. Geçiş metalleri, taneler arası fazların ve engelleyicilerin oluşumunu içerirler ve böylece yüksek doğrusal olmayan davranışa katkıda sağlarlar. ZnO- Bi₂O₃-CoO-MnO seramik sistemi içerisine Sb₂O₃ ilave edildiğinde tane boyutunu azaltır, düzensizlik katsayı değerini ve kırılma voltaj değerini arttırdığı görülür. Bu yapılar varistörlerin kolay uygulamalarında çok önemli yerlere sahiptirler. Sb₂O₃' ün iki önemli görevi yer almaktadır. Birinci görevi; Zn₇Sb₂O₁₂ oluşumu ile tane büyümesini engeller ve Bizmutça zengin faz içerisinde ki Zn gibi iyonların çözünübilirliğini artırır. İkinci görevi ise soğutma sırasında tane sınırlarındaki dağılım kusurlarının kontrolü açısından önemli bir yere sahiptir. Sb, Co, Mn ve Bi ilaveleri tarafından belirlenen potansiyel bariyerler yüksek doğrusal olmayan özelliklere sahiptirler. Li ve Al gibi +1 ve +3 değerli katkılar potansiyel engelleri etkilerler ve ZnO içerisinde E-J eğrisinin belirlenmesinde önemli etkiye sahiptirler [6].

Bi₂O₃ oda sıcaklığında monoklinik (α - Bi₂O₃) bir yapıya sahiptir. 730 $\pm$ 5⁰C' nin üzerine ısıtıldığında kübik bir yapıya (δ - Bi₂O₃) dönüşür ve 835⁰C' de ise ergir. Bi₂O₃ diğer yapıları olan tetragonal yapıdaki β - Bi₂O₃ ve hacim merkezli kübik yapıda olan γ - Bi₂O₃ kontrollü soğutma ile oluşturulur [14].

ZnO' e düşük miktarlarda Bi₂O₃ (mol % 0.5 Bi₂O₃) ilave edildiğinde, sinterleme oranı saf ZnO' ten daha yavaştır. Bununla birlikte, 1200⁰C' de 1 saat sinterleme sonrasında

teorik yoğunluk % 98' e ulaşır. Saf ZnO sinterleme 600°C ' de başlar. ZnO- Bi_2O_3 sistemi için başlangıç $700- 800^{\circ}\text{C}$ ' dir. Sıvı faz 740°C ' nin üzerinde oluşur ve ZnO tane büyümesini arttırır. 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 [9].

2.6.2. ZnO – Cr_2O_3 ikili seramik sistemi

Ticari ZnO varistörlerin başlıca bileşeni Cr_2O_3 olmamasına rağmen, ZnO- Cr_2O_3 ikili sistemi üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Genellikle katkı malzemesi olarak kullanılmıştır ve tane büyüme kinetiği üzerine çalışmalar ele alınmıştır.

Xiangkai ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalara göre; ZnO- Bi_2O_3 ikili sisteminin içerisine Cr_2O_3 katkısı yapılarak mikro yapı özellikleri incelenmiştir. Cr_2O_3 spinel fazların oluşmasında önemli rol oynamıştır. 1200°C ' ye kadar Cr_2O_3 katkısında tane büyümesi esas alınmıştır. Pyroklar fazının oluşmasında da önemli bir yere sahiptir. Mikroyapı üzerinde de Cr_2O_3 etkisi dikkate alınmıştır. Özellikle 985°C ' de Cr_2O_3 katkısı halinde düşük sinterleme sıcaklıklarına göre yüksek sinterleme sıcaklıklarında tane büyümesini teşvik ettiği saptanmıştır [15].

Zhijun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; ZnO varistör sistemine Cr katkısı yapılmıştır. Burada Cr_2O_3 katkısının elektriksel uyarılar anlamında oldukça olumlu etkiler gözlenmiştir [16].

2.6.3. ZnO- TiO_2 ikili seramik sistemi

ZnO tabanlı seramik sistemlerinde TiO_2 etkisini belirlemek için Skidan ve arkadaşlarının çalışmasında; ZnO düşük voltaj varistörleri TiO_2 katkılı kırılma voltajları 8-10 V/mm olarak ölçülmüştür. Kırılma değerinin düşük çıkması büyük tanelerin homojen olmamasından kaynaklanmıştır. Tüm tane sınırlarının aktif olmadığını göstermiştir. Homojen olmayan mikro yapı muhtemelen TiO_2 katkı maddesinin ve sınırlı miktardaki sıvı fazın uygulandığı kombine etkiden

kaynaklanmıştır. Sinterleme sırasında titanyum iyonları sıvı faz içerisinde hızla dağılmıştır ve ZnO parçacıklarına göre kimyasal aktiviteyi arttırmıştır. Buna bağlı olarak da mikroyapının büyümesini hızlandırmıştır [17].



BÖLÜM 3. ZnO VARİSTÖRLER

3.1. ZnO Varistör Nedir?

ZnO seramikler 1968' den beri üretim yöntemlerinde çok fazla gelişme göstermiştir. Bu gelişmeler neticesinde üretim yöntemleri; kütle tipi, yüzey tipi ve bağlantı tipi şeklinde 3' e ayrılabilirler.

Varistörler birden çok yapı içeren seramik cihazlar olup, oynadıkları en büyük rol yüksek gerilim hatlarında ve elektronik devre sistemlerinde ani voltaj yükselmesi ve alçalmasına karşı koruma sağlamaktır. Bu amaçla devre sistemlerinde çok fazla voltaj koruyucusu olarak kullanırlar. Pratik olarak aşırı voltaj değerlerinden korunmak için üretilen cihazlar; düşük maliyet ve yüksek güvenilirlik sağlamaktadırlar.

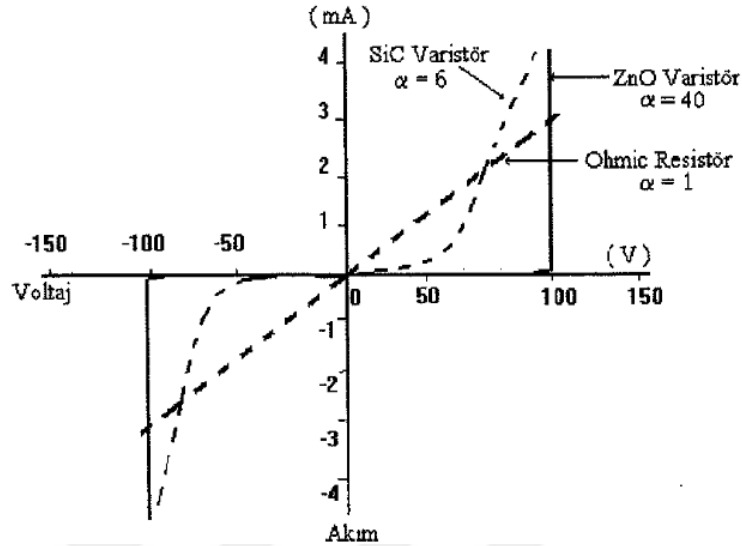
Doğrusal olmayan akım voltaj (E-J) eğrilerine sahip birden fazla bileşenli ZnO varistörler ilk kez Japonya' da geliştirilmiştir. 1972 yılına kadar Amerika' da patent altında kullanılmıştır. ZnO varistörler doğrusal olmayan E-J eğrileri ile zener diotlarına yakın cihazlardır. Ancak daha yüksek değerlerde akım voltaj geçirim kabiliyetleride söz konusudur.

Herhangi bir varistörün E-J karakteristiği 3.1' deki 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. Düzensizlik katsayısı sabit bir değer değildir. Voltaja bağlıdır. Düzensizlik katsayısı ne kadar yüksek ise malzeme o kadar iyi bir varistördür ve “ α ” değeri sonsuza giderken malzeme ideal yapıya sahip varistör olarak tanımlanması mümkündür. Kullanılan

varistör sistemleri içerisinde “ α ” 25 ile 50 arasında değişim göstermektedir. Şekil 3.1.’de varistörler için bazı E-J karakteristik eğrileri ve farklı “ α ” değerleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Değişik “ α ” değerlerine sahip E-J eğrileri (Palanisamy, 1983).

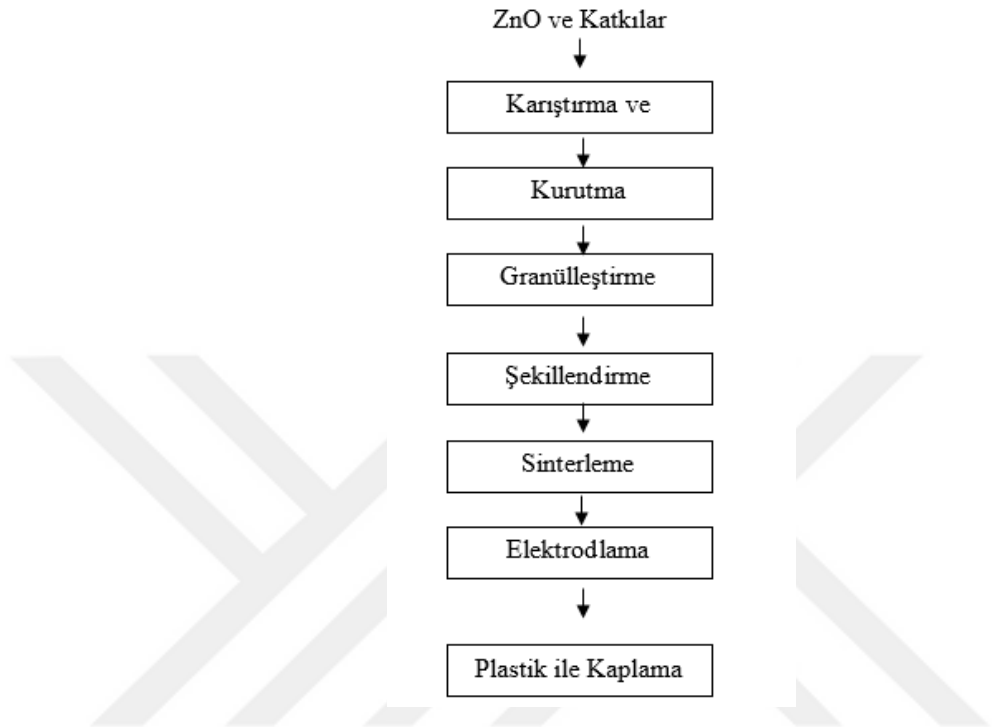
3.2. ZnO Esaslı Varistörlerin Üretilmesi

Birden fazla bileşen içeren oksit seramikler doğrusal olmayan elektriksel özellikleri hem malzemenin mikroyapısına hem de ZnO’ın tane sınırlarında oluşan ürünlerin yapısına bağlı olarak değişim gösterir. Varistörlerin temel bileşeni ZnO’ ten oluşur. Varistör olarak kullanılabilmesi için ZnO’ e çok sayıda farklı metal oksit (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , CoO , Cr_2O_3) katkıların yapılması gerekmektedir. İlave edilen katkılar kırılma voltajı, düzensizlik katsayısı gibi bir veya birden fazla özellikleri etkilemektedir [18]. Tablo 3.1.’de tipik bir varistörün bileşimi verilmektedir. Her ilave kırılma voltajını, düzensizlik katsayısı gibi bir veya birkaç parametreyi etkilemektedir [9].

Tablo 3.1. Tipik bir varistörün kompozisyonu (Toplan H.Ö., 1998).

Bileşenler	% Mol
ZnO	98
Bi_2O_3	0.5
$\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$	0.5
MnO/MnO_2	0.5
Sb_2O_3	0.5

ZnO varistörler; genel olarak geleneksel seramik üretim yöntemi olan, metal oksit tozlarının karıştırılması sonucu üretimleri gerçekleştirilir. Şekil 3.2.'de bir ZnO varistörün üretiminin basitleştirilmiş akış diyagramı verilmektedir [9,18].



Şekil 3.2. ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı (Palanisamy, 1983).

ZnO ve farklı metal oksit katkıları ile yaş öğütme ve homojen olarak karıştırılırlar. Öğütme işlemi sonrasında karışımın kurutulması ve granüle hale getirilmesi sağlanır. Karışıma istenilen şekil verilmek üzere presleme işlemi gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıkta sinterleme gerçekleştirilmektedir. Tipik sinterleme sıcaklığı 1000 ve 1400°C arasında varistörün içerdiği katkılara göre değişiklik göstermektedir. Sinterlenen yapılara elektrodlanmakta yapılmaktadır. Elektrodlama için genellikle gümüş veya alüminyum solüsyonu tercih edilmektedir [9].

3.3. Varistör Tozlarının Kimyasal Olarak Üretilmesi

ZnO varistörler geleneksel seramik üretim yöntemleri ile üretilmektedir. Ticari bir varistör %98 ZnO, %0.5' er Bi₂O₃, MnO, Sb₂O₃, CoO ve Cr₂O₃ bileşimine sahip olup, önce harmanlanır, yaş öğütme sonrası kurutulur, presleme işleminden sonra ısıtma hızı

kontrollü bir fırında sinterleme işlemi gerçekleştirilir [19]. Katkıların her biri kırılma voltaj değerini, düzensizlik katsayısı değerini bir veya birkaç parametreyi kontrol edilmesine imkan sağlar.

ZnO' in üretiminde geleneksel seramik üretim yöntemleri kullanılır. Genel olarak metaloksit tozların karıştırılması ile üretimleri gerçekleştirilir. ZnO ve metaloksit katkıları yaş öğütme tercih edilirler. Birbiri ile uyumlu karışımlar sağlanır. Öğütme işlemi sonrasında karışım istenilen şeklin verilmesi için preslenme sağlanmaktadır ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir. Tipik sinterleme sıcaklığı 1000 ve 1400°C arasında varistörün bileşimine göre değişiklik göstermektedir. Sinterlenen malzemeler elektrodlanma işlemi gerçekleştirilmekte ve elektrodlama için gümüş veya alüminyum solüsyonu tercih edilmektedir [30].

ZnO varistörler klasik olarak metal oksit tozlarının karıştırılmasıyla üretilirler. Elde edilen karışım ilk olarak şekillendirilir. Sonrasında sinterleme işlemi gerçekleştirilir. ZnO ve diğer metal oksitlerin homojen bir şekilde dağılması istenir. Sulu kimyasal proseslerin avantajları; reaksiyona dahil olan iyonların yayılması ve düşük sinterleme koşullarında yüksek saflıkta varistör tozlarının üretilmesidir. Bununla beraber; ince tane boyutu, homojen yapı, homojen faz dağılımı ve iyi bir mikroyapı elde edilmesidir.

Kimyasal olarak üretilen varistörlerin mikroyapısı daha homojendir. Kimyasal üretim dışında çeşitli üretim yöntemleri de vardır. Bunlar;

1. Solüsyonun Buharlaştırılarak Ayrışması Tekniği (EDS),
2. Tepkimeli Püskürtme Yöntemi,
3. Jel Oluşumuyla Varistör Üretimi,
4. Sitrik Jel Oluşumu ile Varistör Üretimi,
5. Amin Yöntemi,
6. Yüksek Alan Yöntemi,
7. Yüksek Alan Varistörlerinin Kimyasal Çöktürülmesi,
8. Üre Yöntemi,
9. Sol- Jel Yöntemi ile Varistör Üretimi

10. Kolloidal Jel Tozları,
11. Sulu Tuz Çözeltilerinden Buharlaştırma,
12. Yaş Kimyasal Yöntem İle Üretim,
13. Kimyasal Oksit Çöktürme Yöntemi İle Üretim olarak sıralanabilir [9].

3.4. Varistörlerin Şekillendirilmesi

Seramik malzemelerin üretiminde hazırlanan karışımlar istenen biçimde şekillendirilmesi için uygulanan farklı yöntemler vardır. Bunlar;

1. Kuru Presleme: Küçük basit şekiller
2. İzostatik Presleme: Kompleks ve büyük şekiller
3. Ekstrüzyon: Kesitli uzun parçalar
4. Enjeksiyon: Küçük ve kompleks şekiller
5. Slip döküm: Yuvarlak şekilli parçalar
6. Şerit döküm: İnce şerit şeklinde parçaların üretimi sağlanır.

3.5. ZnO Varistörlerin Sinterlenmesi ve Mikroyapısal Analizi

Sinterleme toz hammaddeden üretim sırasında yer alan basamaklardan sonuç ürünün özelliklerine etkisi açısından en önemli aşamasıdır. Üretilen ürünün mekanik, elektrik, optik ve manyetik özelliklerinin sinterleme basamağında yer alan sıcaklık, ısıtma ve soğutma hızı ile ilişkisi vardır.

ZnO esaslı seramikler çok bileşenli seramik sistemlerdir. İlk kez en yüksek lineer olmayan kompozisyon Matsuoka [9] tarafından verilmiştir. Saf ZBS sistemindeki Py fazı ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) 650°C ' nin üzerinde oluşur ve 1280°C ' de ergir. ZnO ile Py reaksiyona girdiğinde ve serbest sıvı Bi_2O_3 ile β - spinelini oluşturur.

α - spineli ise ZnO ve serbest Sb_2O_3 ' ten 900°C ' nin üstünde oluşur ve 1000 ve 1300°C arasında β -spinel yapısına dönüşümü sağlanır. Cr, Mn, Co katkıları ile 800°C ' nin

üstünde β -spinel'ine dönüşüm olmaksızın kararlı bir α -spinel yapısını oluşturur. β -spinel ve α -spinel ufak partiküller halinde tane sınırlarında yer alırlar [9].

Choon ve ark. çalışmasında Co, Cr, La, Y ZnO- PrO seramik sisteminde varistör özellikleri, mikro özellikleri incelenmiştir. Sinterleme süreleri 1, 2 ve 3 saat olarak belirlenmiştir. Sinterlenme süresinin artmasıyla sinterlenmiş pelet yoğunlukları artmıştır. Ortalama pelet yoğunlukları 5 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Ortalama tane büyüklüğü $6.1 \mu\text{m}$ olarak incelenmiştir. En ideal sinterlenme 2 saat sinterlenme süresi belirlenmiştir.

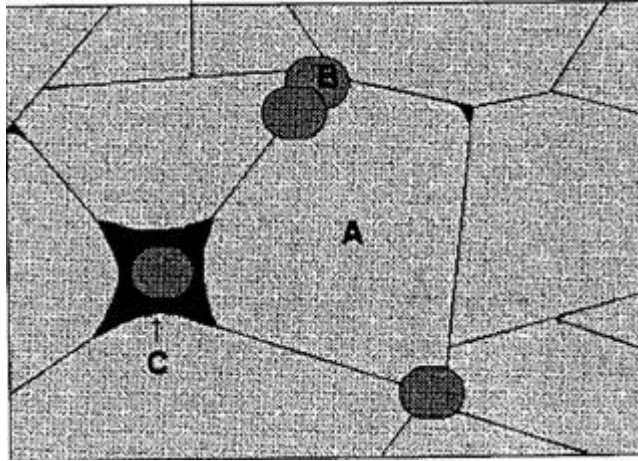
3.6. ZnO Varistörlerin Mikroyapısı

Varistörlerin mikroyapısı, tane sınırlarında çökelen ilave katyonlar (Bi, Sb vb.) ile zengin oldukça ince tabaka ile çevrilmiş “d” boyutundaki tanelerden oluşmaktadır. Akım elektrodlar arasından akmaktadır. Tipik tane boyutu (d) yaklaşık olarak $10 \mu\text{m}$ ve öz direnç (ρ) 1 ohm-cm ’ dir. Yalıtkan alan ($t=1000 \text{ nm}$) her ZnO alanından oluşmaktadır [19,20].

ZnO varistör yapısının gerçekte mikroyapısı oldukça karmaşıktır. Mikroyapı dört ana fazdan oluşmaktadır:

1. ZnO taneler,
2. Taneler arası bizmutça zengin fazlar,
3. Pyroklar fazı ve
4. Spinel fazdır.

Pyroklar (Py) fazı hariç diğer fazların hepsi Şekil 3.3.’te gösterilmektedir. Pyrok fazı yüksek sıcaklıklarda spinel yapı ve Bi_2O_3 faz yapılarına dönüşümü gerçekleştiği için görülmez. Sinterleme esnasında meydana gelen yapıların kimyasal bileşimleri oldukça karmaşıktır. Bu komplekslik her fazda devamlı bulunan katkı elementlerinden ileri gelmektedir.

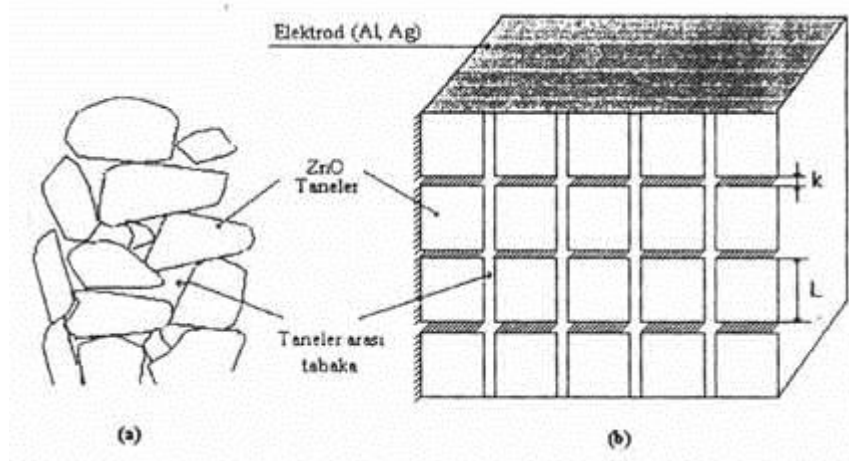


Şekil 3.3. Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterimi (A) ZnO Fazı, (B) Zn₇Sb₂O₁₂ fazı, (C) Bi' ça zengin faz [9,18]

Tablo 3.2. ZnO varistörün mikroyapısında yaygın olarak bulunan fazlar (Toplan H.Ö, 1998).

Mevcut Fazlar	Kimyasal Formülleri	Dopants	Kristal Sistemi	Mikroyapıdaki Yeri
Çinko Oksit	ZnO	Co,Mn	Hegzagonal	Taneler
Spinel	α - Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂	Co, Mn, Cr	Kübik	Taneler arası faz
	β - Zn ₇ Sb _{3/2} O ₁₂	Co, Mn, Cr	Ortorombik	Taneler arası faz
Pyroklar	Bi _{3/2} ZnSb _{3/2} O ₇	Co, Mn, Cr	Kübik	Taneler arası faz
Bi ₂ O ₃ ’ çe zengin fazlar (α , β , δ , γ)		Zn, Co, Mn	-	Üçlü noktalar
Bi ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ bileşikleri		-	-	-

Ticari ZnO varistörlerde ki tane boyutu 5 ile 20 μm ’ dir. Saf ZnO’ in mikroyapısında ikizlenmeler yoktur ve Sb ilavesi ikizlenmelerin oluşumuna neden olur. Spinel fazının tane büyümesini sınırladığı bilinmektedir.



Şekil 3.4. ZnO varistörün (a) gerçek ve (b) ideal yapıları (Toplan H.Ö, 2000).

Varistörlerin elektriksel özellikleri, doğrudan malzemenin mikroyapısı ile ilişkilidir. Sinterleme sonrasında oluşan ZnO varistörlerin mikroyapısı blok model yapısı ile gösterilmektedir (Şekil 3.4.). Model içerisinde yapı “k” kalınlığındaki yalıtkan bölgeler ile birbirinden ayrılmış “L” boyutlarındaki iletken ZnO taneler şeklinde ayrımı sağlanmaktadır. Bu sebeple malzemeye voltaj uygulandığı zaman varistör taneler arasında yer alan yalıtkan fazlar yüzünden akımı iletmekte zorlanmaktadır. Akım ancak bu fazlar içerisinde voltaja dayanım noktası olarak tanımlanabilen ve “kırılma voltajı” olarak bilinen bir voltaj değerinden sonra akımı iletmeleri sağlanmaktadır. Bu yüzden varistörün elektriksel özelliği ZnO tanelerin büyüklüğü ve ana faz içerisindeki miktarına bağlıdır. Kırılma voltajı ise 3.2’deki gibi ifade edilir.

$$E_k = n_b \cdot v_b = D \cdot v_b / L \quad (3.2)$$

Burada “ E_k ” Kırılma Voltajı, “ n_b ” bariyer sayısı, “L” ZnO tane boyutu, “ v_b ” bariyer voltajı ve “D” sabiti ifade etmektedir [6,9].

3.7. Çok Bileşenli ZnO Varistörlerde Kullanılan Katkılar

ZnO esaslı varistörler temelde Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 katkılarına ilaveten MnO_2 , CoO , ve Cr_2O_3 gibi oksitleri de içerir. Kullanılan her bir katkı varistörlerin belli bir özelliğini etkilemektedir. Buna göre katkılar üç gruba ayrılmaktadır.

Varistörlerin lineer olmayan akım/voltaj karakteristiğini arttırmak için Sb_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 gibi oksitlerde kullanılmaktadır. Tane sınırında homojen bir şekilde yayılmaktadırlar. Cr_2O_3 , NiO gibi oksitler ise taneler arası fazların stabilitesini sağlamaktadır. Aynı zamanda varistörlerin dış etkenlere karşı güvenilirliğini arttırmaktadır [19].

Zhijun ve ark. yapmış oldukları çalışmada; ZnO - Bi_2O_3 - MnO_2 (ZBM) bileşimli varistör karışımına Cr_2O_3 ilave edilmiştir. ZnO tane büyümesini hızlandırdığı görülmüştür. ZBM üçlü seramik sisteminin içerisine >1 ' den fazla miktarda ilave edildiği takdirde büyüme olumsuz etkilenmiştir [16].

Rezq ve ark. yapmış oldukları çalışmada ZnO nanopartikül içerisine %5 ve %10 oranlarında ilave edilmiş Cr katkısını elektriksel ve manyetiksel olarak tane büyümelerindeki katkısı incelenmiştir. Sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Cr ilavesinin tane büyümesini hızlı bir şekilde etkilediği gözlenmiştir [20].

Filho ve ark. yapmış oldukları çalışmada lineer olmayan SnO_2 , ZnO , CoO , ve Ta_2O_5 varistör içerisine Cr_2O_3 katkısını incelemiştirler. Bu yapıya farklı oranlarda Cr_2O_3 katkılanmış, oksijen atmosferinde 1400°C ' de 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Isıtma ve soğutma hızları $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak belirlenmiştir. Araştırmalar sonucu göstermiştir ki SZCT sisteminde Cr ' un yüksek miktarda yoğunlaşma sağlanmıştır. Cr_2O_3 katkısı arttıkça tane büyümesinde azalma görülmüştür [21].

Bunlara benzer birçok çalışma olmakla beraber çeşitli varistör sistemleri içerisine Cr_2O_3 katkısı ilave edilmektedir. Ancak her sistemde katkı miktarları değişiklik göstermektedir. Bunun yanı sıra elektriksel özellikler, mikroyapısal özellikler de çeşitlilik gösterir. Yapılan her çalışma birbirinden çok uzak olmamakla birlikte yakın sonuçlar almamıza olanak sağlamaktadır.

3.8. ZnO –Bi₂O₃- Cr₂O₃ Sisteminin Tane Büyümesi

ZnO – Bi₂O₃ – Cr₂O₃ sisteminin tane büyümesi için birçok araştırmalar mevcuttur. Canikoğlu ve ark. yapmış olduğu çalışmada ZnO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, MnO, CoO, Cr₂O₃, Al₂O₃ varistör sisteminin tane büyüme kinetiği incelenmiştir. Başlangıçta varistör tozu üretilmiştir [22].

Matsuoka' nın yaptığı çalışmada, ZnO içerisine % mol cinsinden Bi₂O₃(0.5), Sb₂O₄(0.5), Bi₂O₃-CoO (0.5), Bi₂O₃-MnO (0.5), Bi₂O₃-CoO-MnO, Bi₂O₃-CoO-MnO-Cr₂O₃, Bi₂O₃-CoO-MnO-Cr₂O₃-Sb₂O₃(0.5 ve 1) şeklinde katkıları ilave edilmiştir. Sinterleme sıcaklıkları 1150- 1250 ve 1350⁰C olarak belirlenmiştir. Ortalama tane büyüklüğü ise Cr₂O₃ varlığında 20 µ olarak belirlenmiştir [23].

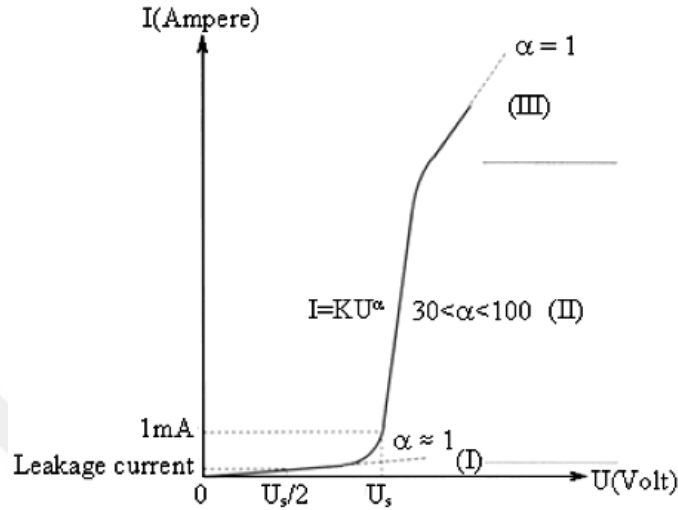
ZnO tane büyüme hızı artan sinterleme sıcaklığına göre artış gösterir. Uygulanmış elektrodlar arasındaki bariyer sayılarını belirleyen ZnO; tane boyutu kompozisyonu, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme zamanından etkilenir. Sinterleme esnasından oluşan sıvı fazın hacimsel oranı artan Bi₂O₃ içeriği ile artış gösterir. Fakat bu tane büyüme hızını önemli bir şekilde etkilemez. Gerçekte, Bi₂O₃ miktarının artışı tane büyüme hızını düşürür. Bi₂O₃' ün mikroyapı üzerine etkilerinin anlaşılması özellikle bu oksitin varistör seramiklere ohmik olmayan elektriksel özellikleri kazandırması nedeniyle önemlidir [19].

Xiangkai ve ark. yaptığı çalışmada; ZnO- Bi₂O₃ varistör seramik sistemi üzerine Cr₂O₃' in etkisini incelerken Cr₂O₃ içeriğinin artması yoğunluk artmasını sağladığı gözlenmiştir [15].

3.9. ZnO Varistörlerin Elektriksel Karakteristik Özellikleri

Varistör belirli bir voltaj değerine kadar iletken olmayıp kırılma voltaj değerlerinde iletken yapıya dönüşmektedir. Sonrasında çok küçük voltaj artışına sebep olan malzemeden yüksek akım geçmesiyle ve düz olmayan bir yapı göstermektedir. Eğri diye adlandırılan bu eğim malzemenin özelliği hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu eğim

“ $1/\alpha$ ” olarak ifade edilmektedir ve α malzemenin düzensizlik katsayısını göstermektedir. Düzensizlik katsayısı 1 olduğunda malzeme için ohmik kanun geçerli durumdadır. ZnO varistörlerin 3 önemli bölgeden oluşmaktadır [9].



Şekil 3.5. ZnO varistörlerinin E-J karakteristikleri (I= Ön kırılma bölgesi, II= Doğrusal olmayan bölge, III= Dönüşüm bölgesi.) [24]

3.9.1. Düşük akımlı lineer bölge (Ön kırılma bölgesi)

Bu bölge düşük akım alanı olarak adlandırılmaktadır. Uygulamalar için oldukça önemli bir bölgedir. Bu bölge yüksek voltaj değerlerinin olmadığı varistör uygulamaları için önemlidir. Bu alan da çok az da olsa bir düzensizlik yer alabilmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte kaçak akımı arttırmaktadır. Örnek olarak oda sıcaklığı 25°C ' den 125°C ' ye çıkıldığında kaçak akım $1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ den $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ' ye artmaktadır. Yani kaçak akımlar ısı olarak artmakta ve ZnO varistörün elektriksel özelliklerini engellemektedir [6].

3.9.2. Doğrusal olmayan bölge

Düzensizlik katsayısı sabit bir değer olmayıp voltaja bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu değer ne kadar çok yüksek ise malzeme o kadar tercih edilme sebebidir. Düzensizlik katsayısı sonsuz ise malzeme ideal bir varistör yapısı içerisinde

bulunmaktadır. Fakat kullanılan varistör sistemleri içerisinde düzensizlik katsayısı 25 ile 50 değerleri arasında değişim göstermektedir.

Kırılma bölgesinin bir diğer önemli bir unsuru ise sıcaklık, kompozisyon ve üretim yöntemlerinden etkilenmemesidir [9]

3.9.3. Yüksek akımda dönüşüm bölgesi (Upturn)

Akım, doğrusal olmayan bölgenin limitlerinde çok yüksek ise (bu limit varistörün tipine bağlı olarak değişim gösterir) E-J eğrisi düşük akım bölgesinde olduğu gibi tekrar doğrusal hale alır ve voltaj ile birlikte akım hızla artış göstermeye başlamaktadır. Böylece bu nokta dönüşüm noktası olarak ifade edilir. Bu dönüşüm bölgesi ZnO tanelerin öz direnci ile kontrolü sağlanır ve E-J eğrisi 3.3’ deki gibi gösterilebilir.

$$V = r_t \cdot I \quad (3.3)$$

Burada, “ r_t ” ZnO tane öz direncini göstermektedir [9].

3.10. ZnO Varistörlerin Bozulması

Bozulmanın yapısı üzerine doğru akım (DC), alternatif akım (AC) ve artı elektrik alanı altında pek çok çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar bozulma mekanizmasının elektron tuzakları, çift kutup yöntemleri, iyon göçleri ve oksijen çıkışı olarak verilebilir. Bunların arasında iyon göçünün daha önemli etkisi olduğu bulunmuştur. Varistör ile yapılan çalışmalar aşağıdaki sonuçları vermiştir:

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

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

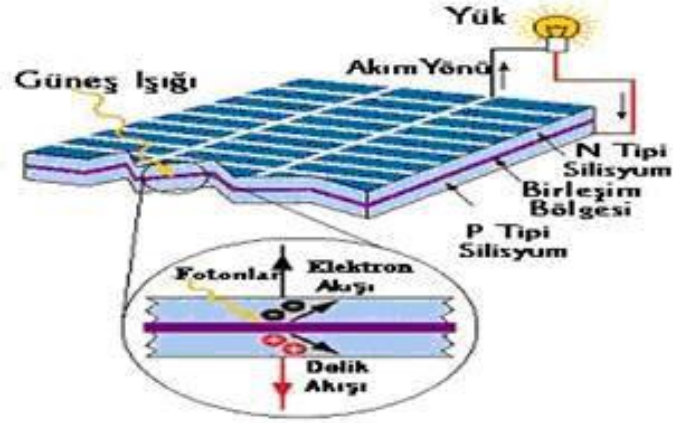
Bozulmanın yapısı ve mekanizması ilk kez Matsuoka ve arkadaşlarının tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar, bozulma davranışının elektriksel gerilimin cinsine bağlı olduğunu bulmuşlardır.

ZnO varistörlerin bozulmaları üzerine yapılan pek çok araştırmalar, ZnO kararlılığının kompozisyona ve üretim şartlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, ısıtma işlemi ile ZnO varistörlerinin kararlılığını arttırmışlar, fakat sonuçta kırılma voltajının da (E_k) bir düşme meydana gelmiştir. Matsuoka ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bu değişimlerin nedeni taneler arası Bi_2O_3 ' e zengin fazlardaki β - fazından γ - fazına göre daha fazladır ve bu yüzden oksijen iyonları elektrik alan kuvveti altındaki Bi_2O_3 ' e zengin fazda bulunan pozitif bölgelere göç edebilirler. Bu da Schottky bariyerlerinin deformasyonuna neden olur. ZnO varistörlerinin kararlılığı için cam ve metal oksit ilaveleri artırılabilir [9,25,26].

3.11. ZnO Varistörlerinin Kullanım Alanları

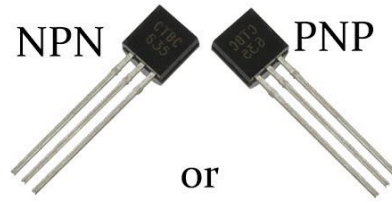
Elektronik sanayinin gelişmesinde önemli bir yeri olan yarı iletkenler birçok alanda tercih edilmektedir. Varistörlerin kullanım amacı, bir devreyi ani voltaj yükselmelerine karşı korumaktır. Yarı iletken malzemelerin uygulama alanları;

Güneş Pilleri: Güneş pilleri yarı iletkenlerden yapılırlar.



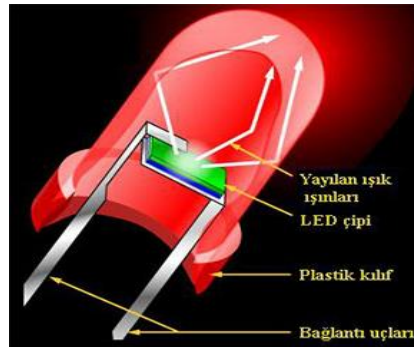
Şekil 3.6. Güneş pili.

Transistörler: Transistörler küçük ve sağlamdır, bir flaman ısıtma devresine ihtiyacı yoktur, çalışma gerilimleri alışılmış gerilimler değildir aksine küçük gerilimler ile çalışılabilirler.



Şekil 3.7. Transistör.

LED: Ledler elektrik enerjisinin ışığa dönüşümünü sağlayanyarı iletken devre elemanları olarak bilinir. LED' in en önemli bölümü yarı iletken malzemedan oluşan ve ışık yayan LED çipi olarak bilinmektedir.



Şekil 3.8. LED çipi.

Çinko oksit varistörler yaygın olarak UV ışık filtrelerinde, gaz sensörlerinde, güneş pillerinde elektrot olarak kullanımları yaygındır. Günümüz içerisinde çinko oksite Zn^{+2} iyonundan yüksek valanslı Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} gibi ilaveler ile iletkenliğinin arttırılmasına çalışmalar sağlanmaktadır [9].



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Programı

Kimyasal olarak üretilen Cr_2O_3 katkılı (ağ % 0, 0.3, 0.9, 1.4) ZnO - Bi_2O_3 - TiO_2 sisteminin mikroyapısal özelliklerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmanın akış diyagramı Şekil 4.1.'de görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.1.'de çalışmada kullanılan kompozisyonlar verilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmaların akış diyagramı

Tablo 4.1.Çalışmada kullanılan kompozisyonlar

	A	B	C	D
	% ağı.	% ağı.	% ağı.	% ağı.
ZnO	93,6	93,3	92,7	92,2
Bi ₂ O ₃	5,4	5,4	5,4	5,4
TiO ₂	1	1	1	1
Cr ₂ O ₃	-	0,3	0,9	1,4

Çalışmamızda kullanılan tozlar %99,9 saflıkta olup sulu ortamda bilyalı değirmende bir saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlanan tozların 24 saat süreyle 100°C VACUCELL etüvde kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi tamamlanan toz karışımları elekten geçirilerek homojen tane boyut dağılımı elde edilmeye çalışılmıştır. 100' er gram oluşan kompozisyonların 50' er gramı aktive edilmiştir. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş sekiz farklı toz kompozisyonlarından 10 mm çapa sahip peletler, kuru presleme yöntemiyle şekillendirilmiştir. Aktivasyon işlemi FRITSCH PULVERISETTE cihazında gerçekleştirilmiştir. Tungsten karbür kap ve aynı malzemeden oluşan 10 mm çapındaki bilyalar kullanılmıştır. Kabın içine konulan toz miktarı 1/15 gr' dır. Dönme hızı 600 rpm şeklinde 60 dakika süre boyunca mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sekiz farklı bileşime ait peletler, 1000, 1050 ve 1100 °C' de 0,5-1-2-4 saat boyunca sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Fırının ısıtma hızı 3 °C/dk'dır. Sinterleme işlemi NABERTHERM P330 fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Numunelerin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapının incelenmesi ve tane boyutu ölçülebilmesi için metalografik çalışma yapılmıştır. Metalografik çalışma için 800-1000-1200 Mesh' lik zımparalama ve alumina solüsyonu ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ölçüm için her bir numunenin 800-1000-1200 Mesh' lik zımpara ile iki yüzeyleride zımparalanmıştır. Zımparalanan numuneler 100°C' de 30 dakika süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numunelerin iki yüzeyine gümüş solüsyon sürülmüştür. 850°C' de 30 dakika kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonrasında elektriksel ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.2. Deney Numunelerine Uygulanan Test Yöntemler

4.2.1. Mekanik aktivasyon

Mekanik aktivasyon malzemelerin kimyasal özelliklerindeki iyileştirici etkiye sahip durumlar için toz teknolojisinde çok fazla sıklıkta tercih edilmektedir. Mekanokimya Thiessen adında araştırmacı tarafından ilk model olan Magma- Plazma Modeli ile ileri sürülmüştür. Bu modelde birlikte karşılıklı olarak temas eden partiküllerin değme noktalarında yüksek miktarlarda enerji ortaya çıkmaktadır. Bu enerji katı maddenin üstünde bir enerji seviyesine çıkmış bölgelerinin, elektron ve fotonların yayılmasıyla karakterize olan özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır. Birbirlerine temas eden tozların yüzeyi oldukça düzensiz yapıdadır. Bölgesel sıcaklık değeri ise 1000°C ' nin üstüne çıkabilir [31].Yüksek enerjili öğütme sağlanan işlemlerde, bir araya gelmiş süreçlerin tamamını kapsar; başlıca malzemenin deformasyonu, deformasyon olan malzemenin yeni yüzey oluşumu, ince öğütme ve tamamen benzersiz bir yapıya sahip oluşu ile yeni bir malzeme oluşumuna imkan vermesi olmak üzere dört bölüm içermektedir. Bununla birlikte mekanik ve kimyasal olarak işlemler en fazla geleceğe yön veren düşük sıcaklıktaki sentez metotlarından birisi olarak tercih edilmektedir. Çekirdeklenmeler oda sıcaklığında başlar. Geleneksel katı hal yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha uyumlu dağılım daha geniş özel yüzey alanı ve daha küçük boyutlara imkan sağlanmaktadır [32].

Mekanik aktivasyon değişmeden kalan bir katının tepkimeye girme kabiliyetinde bir artış içeren proses olarak tanımlanabilir. Yapıda yada kompozisyon içerisinde bir değişim olursa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durum mekanik aktivasyon reaksiyonunu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir. Mekaniksel enerjinin etkisi üç farklı şekilde açıklanabilir. Bunlar yapıda oluşan düzensizlik, yapıdaki gevşeme ve yapısal hareketlilik durumudur. Gerçek şartlar altında bu üç farklı durum bir katının reaktifliğine eşit bir şekilde etki sağlamaktadır [31].



Şekil 4.2. Mekanik aktive haline genelleştirilmiş gevşeme eğrisi (Balaz P., 2000).

Katıların reaktivitesinde yapısal gevşeme önemli bir yere sahiptir. Şekil 4.2.'de mekanik aktive halinin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi verilmiştir. Burada eğrinin farklı kısımları farklı karakteristik zamanlarda gevşeme olan durumlara karşılık gelir.

Mekanik aktivasyon için farklı çalışma sistemlerine sahip ekipman kullanılabilir. Genellikle değirmen olarak adlandırılır. Aktivasyon işlemi için temel gerilim türleri; sıkıştırma, kesme (aşınma), çarpma ve çapışmadır.

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar; değirmen tipi, öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vb.), öğütme malzemesi, öğütme atmosferi, öğütme türü, bilya / aktive olacak malzeme boyutu oranı, bilya / aktive olacak malzeme ağırlık oranı, öğütme sıcaklığı, değirmen hızı ve öğütme zamanıdır [31].

4.2.2. Tek yönlü basınç (Presleme)

Presleme; kalıp boşluğuna doldurulmuş tozlara tek yönlü veya çift yönlü olarak basınç uygulayarak şekillendirme esasına dayanmaktadır. Çeşitli yöntemler kullanılarak toz haline getirilmiş olan elementel veya ön alaşımlandırılmış tozlar ile tozların şekillendirilmesini kolaylaştıracak katkı maddelerinin harmanlanmasından oluşan seramik hammaddesi çelik kalıp boşluğuna yerleştirilir ve hidrolik veya mekanik preslerde alt ve/veya üst pistonlar vasıtası ile basınç uygulayarak istenen mamul şekli

verilir. Kuru preslemede, presleme öncesi tozlar %1-8 arasında su + bağlayıcı karışımı ile rutubetlendirilerek preslenir. Bu yöntem, basit ve kolayca uygulanabilen bir yöntem olup genellikle küçük ve basit parçaların seri olarak üretimi için kullanılmaktadır. Yer ve duvar kaplamaları, elektro-porselen ve çeşitli süs eşyaları kuru presleme ile üretilmektedir. Bu yöntem seçilirken seramik tozlarının yüksek sertlikte olduğu kalıplanan şeklin boyut hassasiyeti ve sürtünme nedeniyle kalıbın ömrü dikkate alınmalıdır [32].

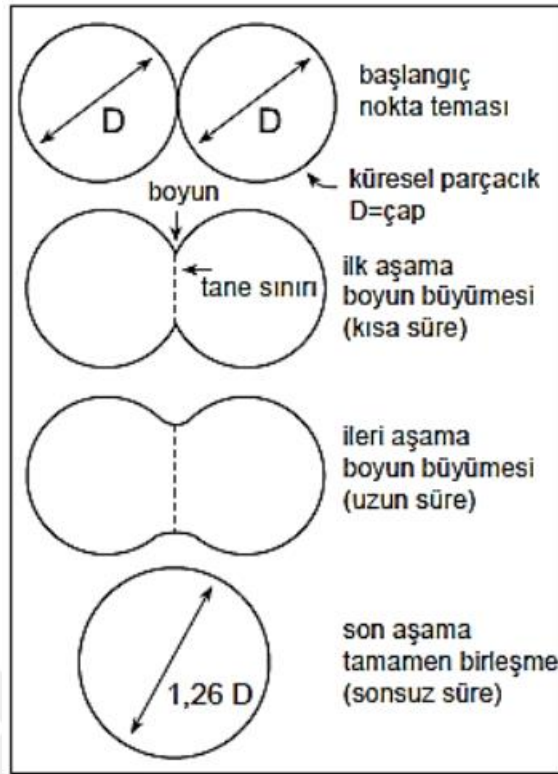
4.2.3. Sinterleme

Sıkıştırılmış ham parçanın mukavemeti çok düşüktür. Ham mukavemetten beklenen, kalıptan sağlamca çıkartabilme ve bazı manipulosyanlara (taşıma) müsaade etmesidir. Ham parça hiçbir zaman yük taşıyacak bir mukavemete sahip değildir. Parçanın mukavemetini arttırmak için pişirilmesi gerekir. Şekillendirilmiş toz karışımının ana bileşiminin, ergime sıcaklığının altında ısıtılması ile tozlar arasında bağ oluşturulması işlemine “sinterleme” adı verilir. Sinterlemenin itici gücü toplam yüzey alanının azaltılması ile sistemin toplam serbest enerjisinin azaltılmasıdır.

Sinterlemenin temel nedeni; sertlik, mukavemet, yorulma ömrü, elektrik iletkenliği, ısıl genleşme, manyetik doyumluk veya korozyon direnci gibi parka özelliklerini iyileştirmektir. Bu özelliklerden herbirinin sinterleme derecesine duyarlılığı oldukça farklı olabilir. Ama genellikle yoğunlaşma derecesi ile artarlar.

Sinterleme sırasında bünyede oluşan değişimler aşağıda verilmiştir:

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



Şekil 4.3. Sinterleme sırasında meydana gelen olaylar

Sinterleme işleminin ilerlemesi ile birbirine yaklaşan parçacıklar arasındaki bağlar büyür hatta birleşme görülür.

Sinterleme mekanizması üçe ayrılır:

1. Katı hal sinterlemesi
2. Buhar- faz sinterlemesi
3. Sıvı faz sinterlemesi [32,33].

4.2.4. X- ışınları difraksiyonu (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), ayrı ayrı her bir kristalin fazın kendine göre atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik olarak bir düzen içerisinde kırması esasına göre çalışma gösterir. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. XRD analizi sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar.

Uygulama alanları;

1. Jeoloji biliminde minerallerin ve kayaçların tanımlanabilmesinde,
2. Metallerin ve alaşımların analizinde,
3. Seramiklerin ve çimentoların sanayi bölgelerinde,
4. İnce film kompozisyonu belirlenmesinde,
5. Polimerlerin tespitinde,
6. İlaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki polimorfların ve safsızlıkların analizlerinde,
7. Arkeolojide tarihi yapıları oluşturan malzemelerin belirlenmesinde kullanılır [32].

4.2.5. % Relatif yoğunluk

Sinterlenmiş peletlenmiş numunelerin % relatif yoğunluk değerleri Arshimed Prensibi esasına göre hesaplanmıştır. Hesaplar için eşitlik 4.1 ve eşitlik 4.2 kullanılmıştır.

$$\rho_B(\text{g/cm}^3) = \frac{W_a}{W_c - W_b} \cdot d_{su} \quad (4.1)$$

W_a = Kuru numune ağırlığı

W_b = Su içindeki numune ağırlığı

W_c = Hafif nemi alınmış numune ağırlığı

d_{su} = 1 gr/cm³

$$\% R.Y = \frac{\text{Yoğunluk değeri}}{\text{Teorik Yoğunluk}} \times 100 \quad (4.2)$$

4.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) işlemi elektronlardan oluşan demetin kullanıldığı çok güçlü bir görüntülü analiz tekniğidir. SEM yüksek çözünürlüklü görüntü oluşturmak için havası alınmış ortamda oluşturulan ve aynı ortam içerisinde elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demetleri ile incelenecek malzemeyi

analiz etme imkânı sağlar. Mikroskopta oluşturulan görüntüler, elektron demetinin malzeme ile olan etkilişiminden ortaya gelen ışınlamalar ya da geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Bunlar ikincil elektron yansımaları geri yansımaya uğramış elektronlar karakteristik x ışınları, Auger elektronları vs. resim bilgisi yanında, ilave donanım ile kimyasal analiz yeteneği kazandırılmıştır. 25X ile 300.000X arasında büyütme yapabilir. 5 nm' ye kadar detayları tanımlayabilir. Yaygın olarak vakum altında çalışmaktadır. Son yıllarda ortam şartlarında çalışabilen cihazlar geliştirilmiştir. İncelenen numunelerin iletken olması, iletken değilse iletken hale dönüştürülmesi sağlanmalıdır. Biyolojik malzemelerin incelenmesi için özel teknikler geliştirilir. Malzeme mühendisliği çalışmalarının çoğunda 15-20 kV uyarma gerilimi altında işlemler gerçekleştirilir. SEM kullanılabilecek numuneler; vakuma dayanıklı (buharlaşmamalı), katı yapıda temiz yüzeyli, iletken yapıda olmalıdır [32].

4.2.7. Elektriksel ölçüm

Sinterlenen numunelerin her biri 800- 1000- 1200 Mesh' lik zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalanan numuneler etüvde 100 °C' de 30 dakika kurutulmuştur. Kurutulan numunelerin her iki yüzeylerine gümüş pasta sürülmüştür. Gümüş sürülen yüzeylerin kurutulması için de fırın içerisinde 850 °C' de 30 dakika bekletilmiştir. Gümüşlenen yüzeylerde daha sonrasında elektriksel ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazda iki ucunda bakır uçlar vardır. Numuneler tek tek bu iki bakır uç arasına koyularak sabitlenmiştir. 5 ile 110 Volt arası volt değeri verilmiştir. Bu verilen volt değerlerine karşılık akım değerleri elde edilmiştir. Volt ve akım değerleri bilinen numunelerin alan değerleri de hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile Volt/mm – mAmp/cm² grafikleri çizilmiştir.

4.2.8. Tane büyüme kinetiği

Farklı sinterleme sıcaklıklarında ve sürelerindeki numunelerin SEM görüntüleri yardımıyla lineer kesişme yöntemi kullanılarak tane boyutu değerleri hesaplanmıştır. Lineer kesişme yöntemi, çizilen bir çizgi üzerinde taneler arasındaki ortalama uzunluğu ifade etmektedir. Uzunluk değeri ortalama L ile gösterilmektedir.

$$G = 1,56. L \quad (4.3)$$

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

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

$\log G$ ve sabit sıcaklıkta $\{ 0,434 (-Q/RT) \}$ sabit olduğundan dolayı;

$$\frac{d(\log G)}{d(\log t)} = \frac{1}{n} \text{ eşitliği yazılabilir.} \quad (4.6)$$

Tane boyutu kinetik üssü $\log G - \log t$ eğrisinin eğiminin tersine eşittir.

Bu eşitliklerden faydalanılarak aktivasyon enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$G^n/t = D_0. \exp (-Q/RT) \quad (4.7)$$

$$\log (G^n/t) = \log D - 0,434 (Q/RT) \quad (4.8)$$

$$\text{Eğim} = -0,434 (Q/RT) \quad (4.9)$$

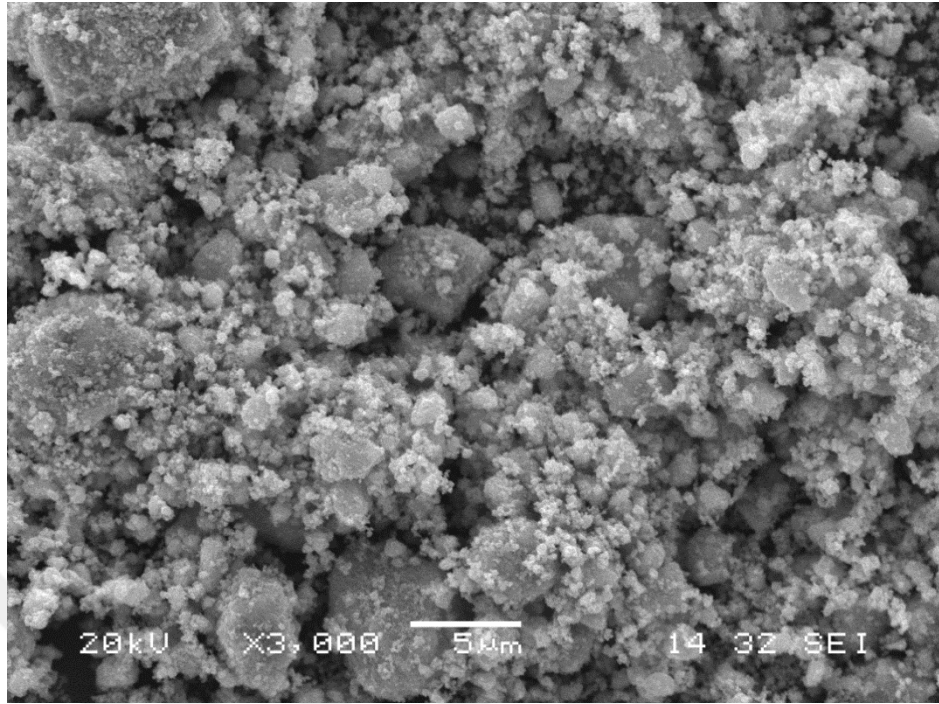
$\log (G^n/t) - 10^4/T$ arasındaki ilişki lineer olduğundan; bu eğrinin eğimi aktivasyon enerjisini verir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

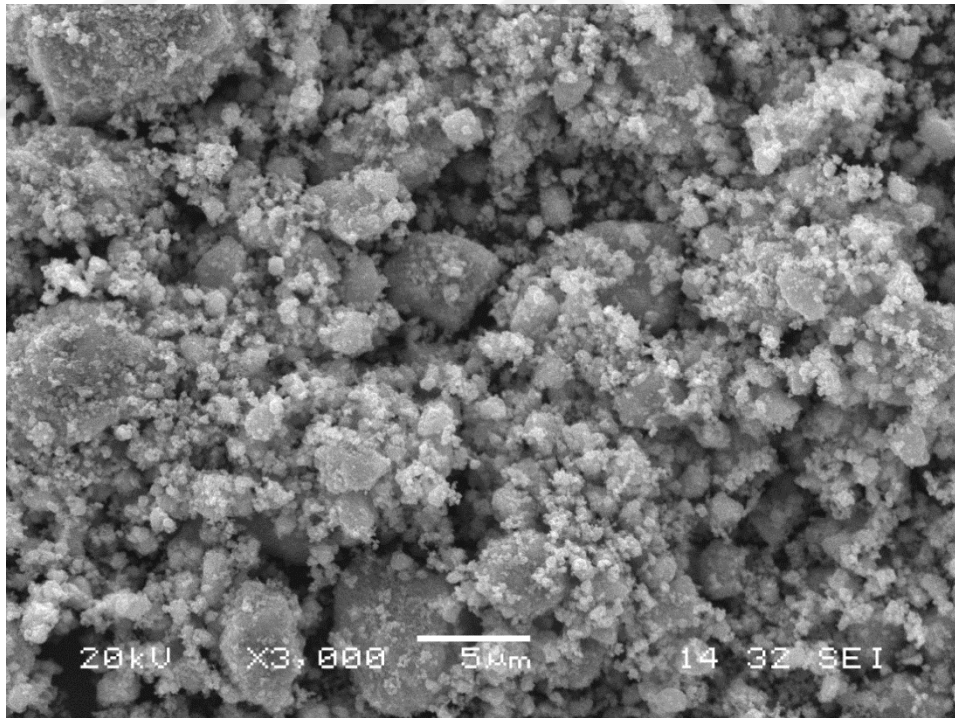
5.1. Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

5.1.1. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozların SEM ve XRD analizleri

Kompozisyona ait aktive edilmemiş ve aktive edilmiş(0 - 0,3 – 0,9 – 1,4 %) Cr_2O_3 katkısı, tozların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de verilmiştir. Görüntülerden anlaşılabacağı üzere irili ufaklı tozlar yer almaktadır. Toz şekilleri küresele yakındır. Aktive edilmiş tozların tane boyutlarında incelmeler görüldü. Chong Phui Fah ve John Wang [45] yapmış oldukları çalışmada yüksek enerjili mekanik aktivasyonun ZnO esaslı varistörlerin mikroyapısı ve elektriksel özellikleri üzerine etkisini yaptıkları çalışmada incelemişlerdir. Küresel olmayan ZnO partikülleri elde etmişlerdir. Ayrıca partiküllerde belli olarak aglomerasyon gözlemlenmiştir.

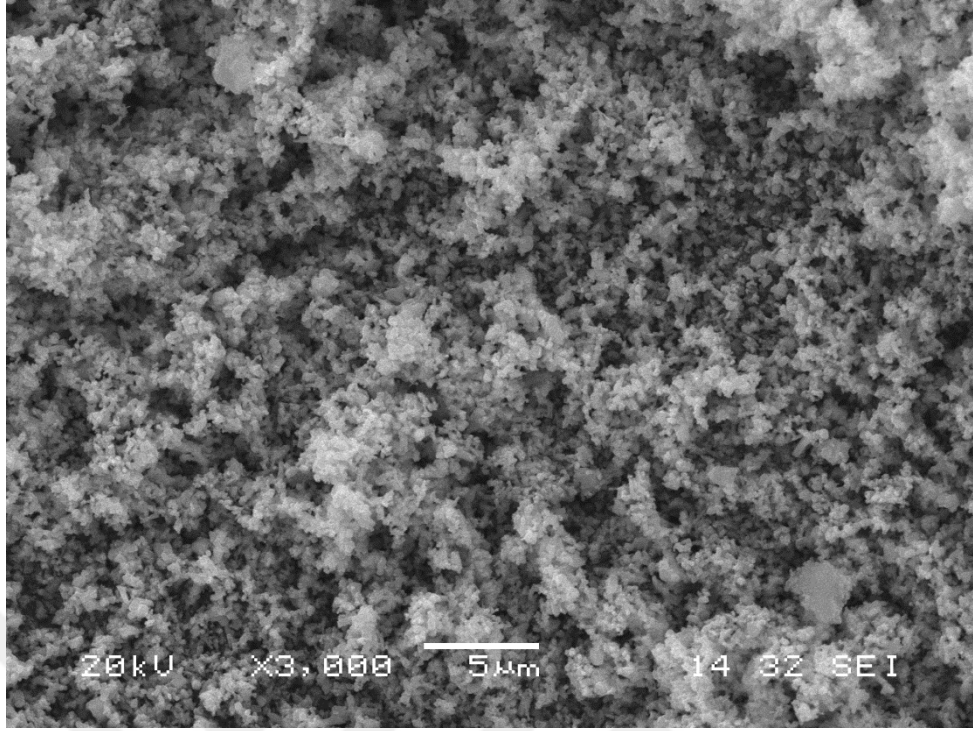


(a)

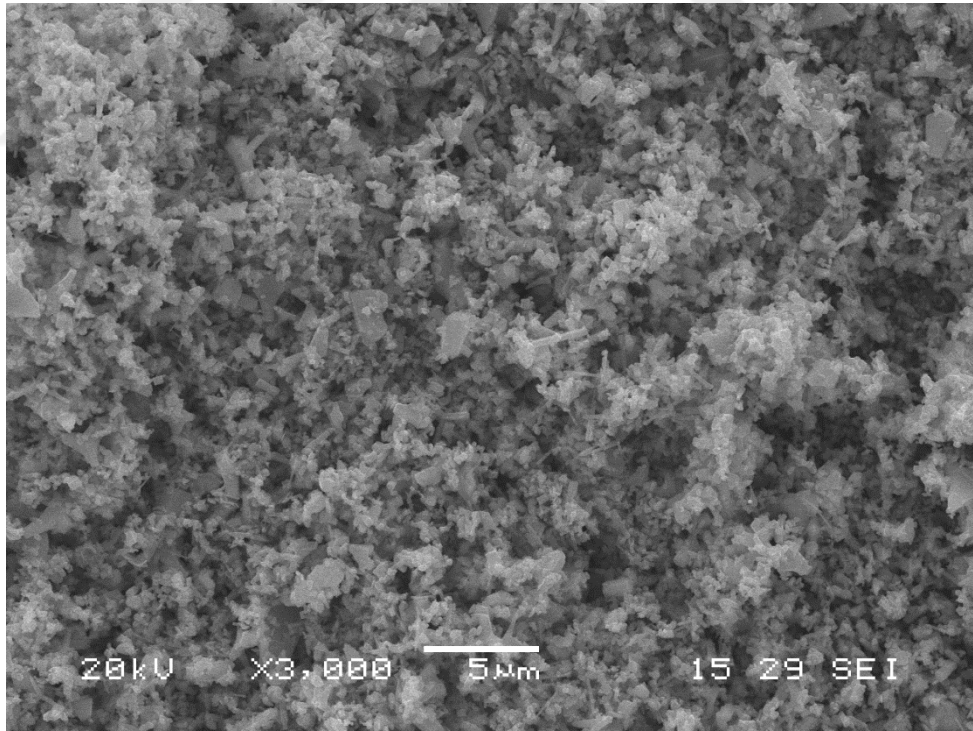


(b)

Şekil 5.1. Aktive edilmemiş (a) % 0 Cr_2O_3 katkısı, (b) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (c) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (d) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların Sem görüntüsü

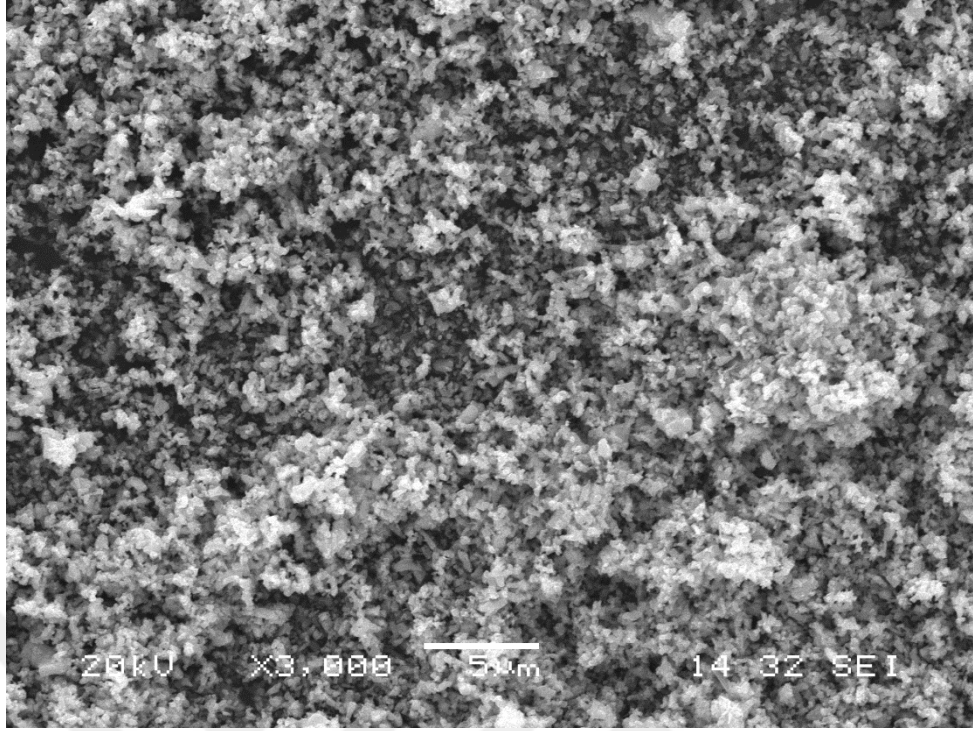


(c)

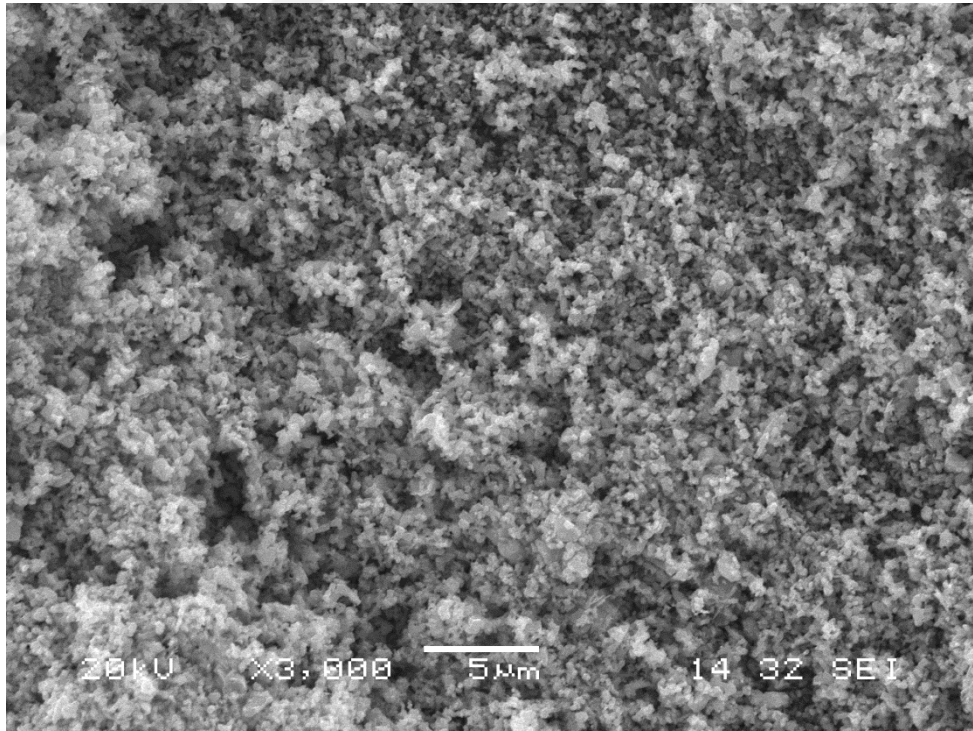


(d)

Şekil 5.1. Aktive edilmemiş (a) % 0 Cr_2O_3 katkısı, (b) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (c) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (d) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların Sem görüntüsü (devamı)

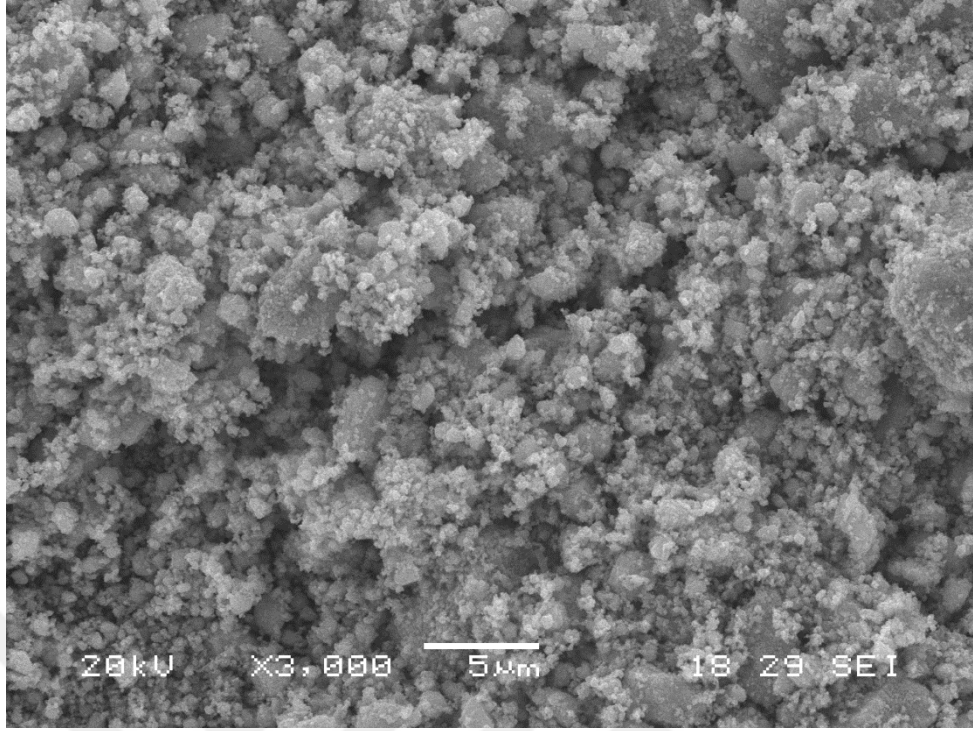


(e)

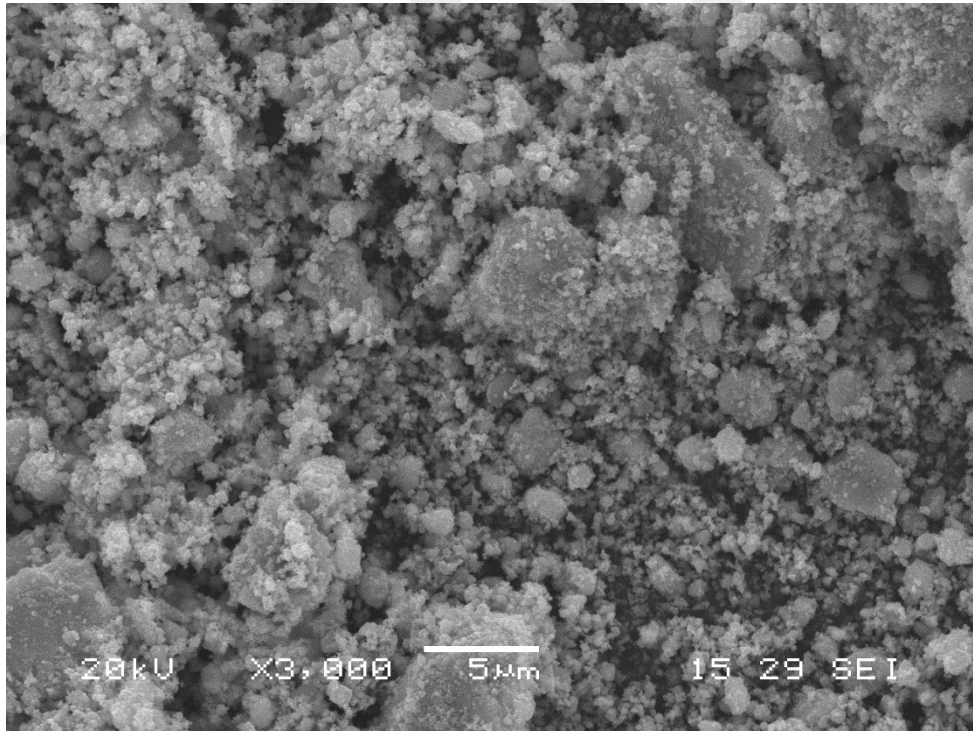


(f)

Şekil 5.2. Aktive edilmiş (e) % 0 Cr_2O_3 katkısı , (f) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (g) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (h) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların SEM görüntüleri.



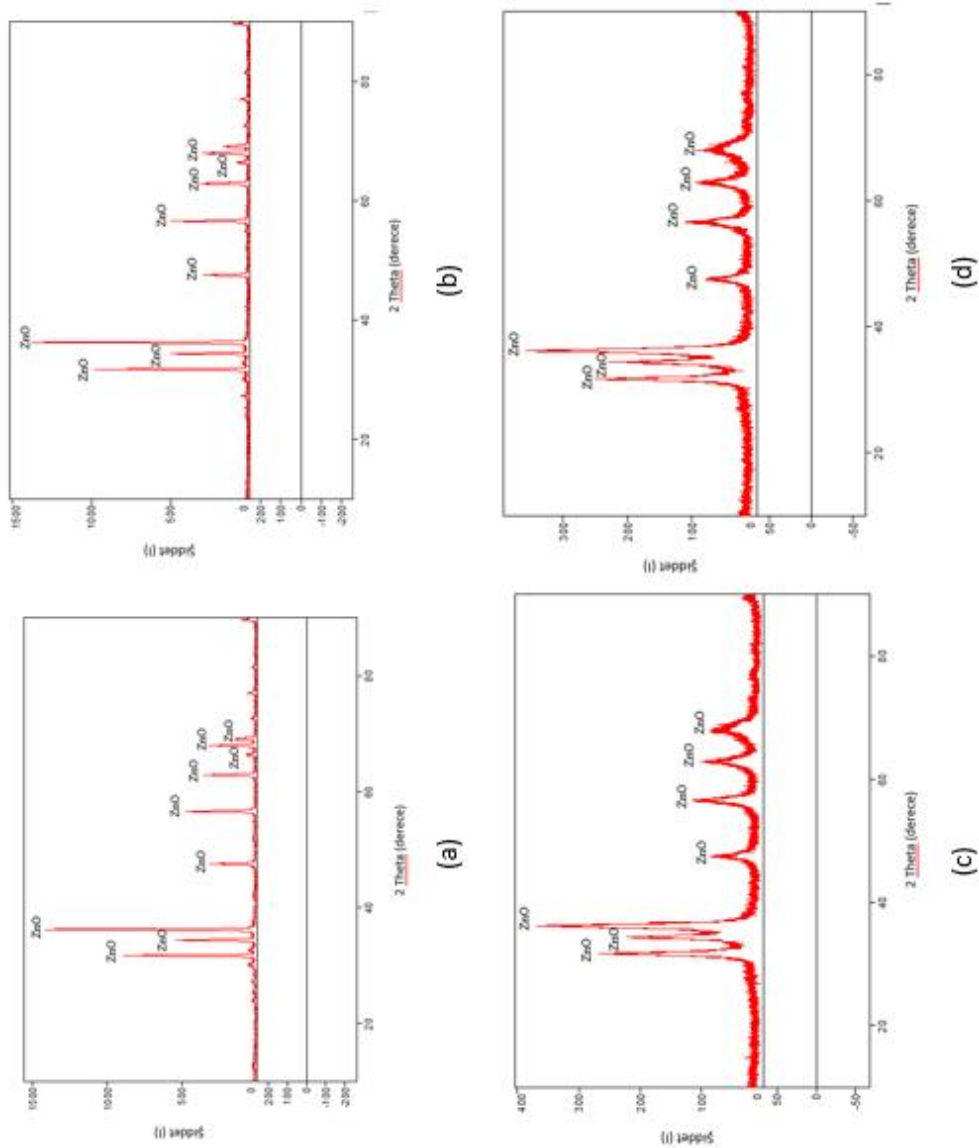
(g)



(h)

Şekil 5.2. Aktive edilmiş (e) % 0 Cr_2O_3 katkısı , (f) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (g) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (h) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların SEM görüntüleri. (devamı)

Aktive edilmemiş tozların görüntülerini incelediğimizde ortalama tane boyutları $\sim 5\mu\text{m}$ 'nin altında olduğu görülmüştür. Mekanik aktivasyon işlemi görmemiş tozların boyutları daha iridir. Mekanik aktivasyon işlemi görmüş tozların boyutları ise küçülme görülmüş ve tozlarda aglomerasyona rastlanmıştır. Şekil 5.2.'de toz boyutunun küçüldüğü görülmüştür.



Şekil 5.3. Aktive edilmemiş (a) % 0 Cr₂O₃ katkısı, (b) % 1,4 Cr₂O₃ katkısı, (c) aktive edilmiş % 0 Cr₂O₃ katkısı, (d) aktive edilmiş % 1,4 Cr₂O₃ katkısı tozların XRD paternleri.

Şekil 5.3.'de aktive edilmemiş (a) % 0 Cr₂O₃ katkısı ve (b) % 1,4 Cr₂O₃ katkısı; (c) aktive edilmiş % 0 Cr₂O₃ ve (d) aktive edilmiş % 1,4 Cr₂O₃ katkılı tozların XRD

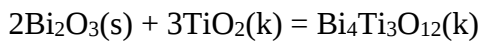
paternleri verilmiştir. XRD analizleri sonuçları incelendiğinde ZnO fazının ağırlıklı olduğu ve küçük piklerin Bi₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂' e ait olduğu görülmektedir. Bununla birlikte fazlardaki kristalin yapının mekanik aktivasyon işleminden sonra kristal yapının bozulduğu görülmüştür.

5.2. Sinterlenmiş Peletlerin Karakterizasyonu

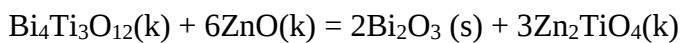
5.2.1. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen peletlerin XRD analizleri

Farklı bileşimlere sahip aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlardan üretilen peletlerin karşılaştırmalı XRD paternleri sonucu Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'de verilmiştir. % Cr₂O₃ katkısız XRD analizlerinde ZnO, Bi₂O₃ ve Bi₄Ti₃O₁₂ fazları gözlenirken, Cr₂O₃ katkılı numunelerde ZnCr₂O₄ ve Bi₇CrO_{12,5} fazlarına rastlanmıştır.

Yapılan çalışmalara göre ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ sisteminde sıvı faz sinterlemesinin başlangıçta TiO₂' nin düzenli olarak Bi₂O₃ zengin sıvı faz içerisinde çözünmekte olduğunu ve Bi₂O₃ ile reaksiyona girdiğini ve Bi₄Ti₃O₁₂ fazının oluştuğu görülmüştür.



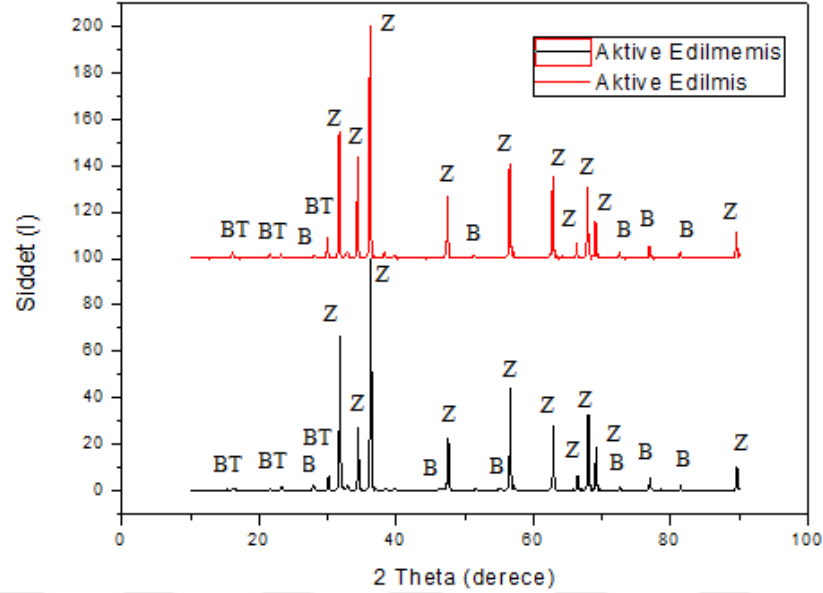
Katı Bi₄Ti₃O₁₂ aşağıdaki reaksiyona göre 1050⁰C' de katı ZnO taneleri ile tepkimeye girmektedir.



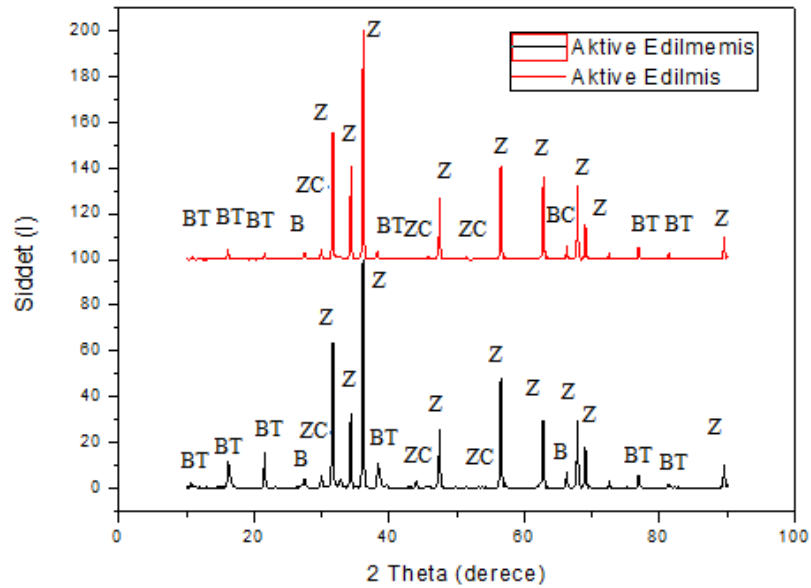
Dolayısıyla ZnO' e TiO₂ ilave edildiğinde ilk olarak düşük sinterleme sıcaklıklarında Bi₄Ti₃O₁₂ fazı oluşmaktadır.

H.H.Hng ve P.L Chan [40] yapmış oldukları çalışmalarında, Cr₂O₃ katkısının ZnO- % 0.5 mol V₂O₅ varistör seramikleri incelemiştir. Cr₂O₃ katkısının mekanik aktivasyon ile ZnCr₂O₄ oluşumunu arttırdığını gözlemlemiştir. Benzer sonuçlar Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'de görülmüştür.

Zhijun Xu ve ark. [16] yapmış oldukları çalışmasında ZnO – Bi₂O₃ varistör seramik sisteminde Bi-Cr- O çoklu fazlarının mikroyapı ve elektriksel özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada yeralan XRD sonuçları ile elde edilen Şekil 5.4.’de ki XRD sonuçları benzerlik göstermiştir.

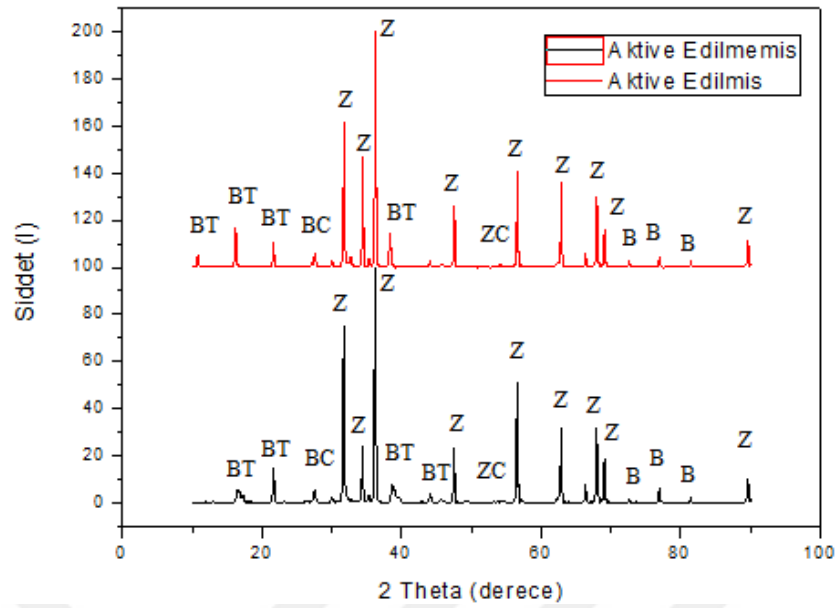


(a)

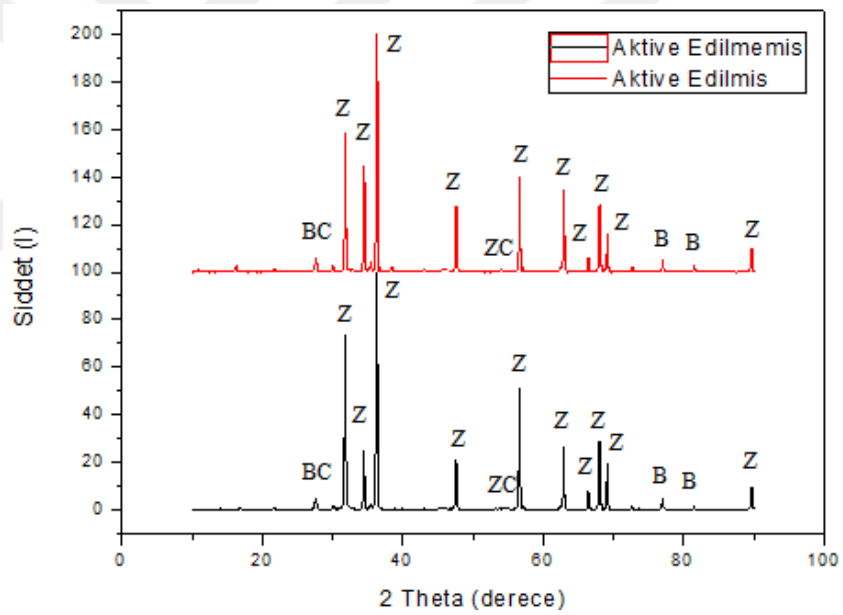


(b)

Şekil 5.4. ZnO düşük voltaj varistör sisteminin 1000°C’ de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş XRD gösterimi (Z: ZnO, B:Bi₂O₃, BT: Bi₄Ti₃O₁₂, ZC: ZnCr₂O₄, ZT: Zn₂Ti₃O₆, BC: Bi₇CrO_{12.5}) (a) % 0 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (b) % 0.3 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (c) % 0.9 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (d) % 1.4 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği.



(c)

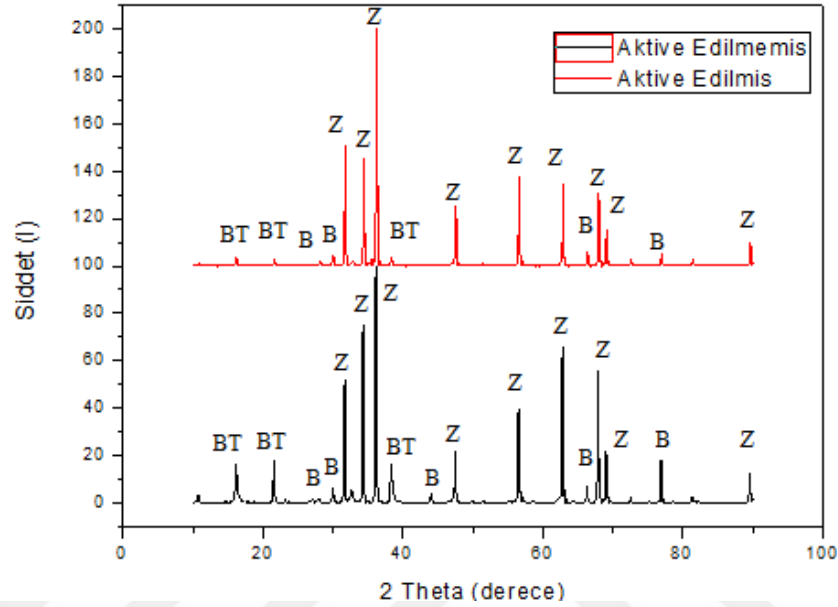


(d)

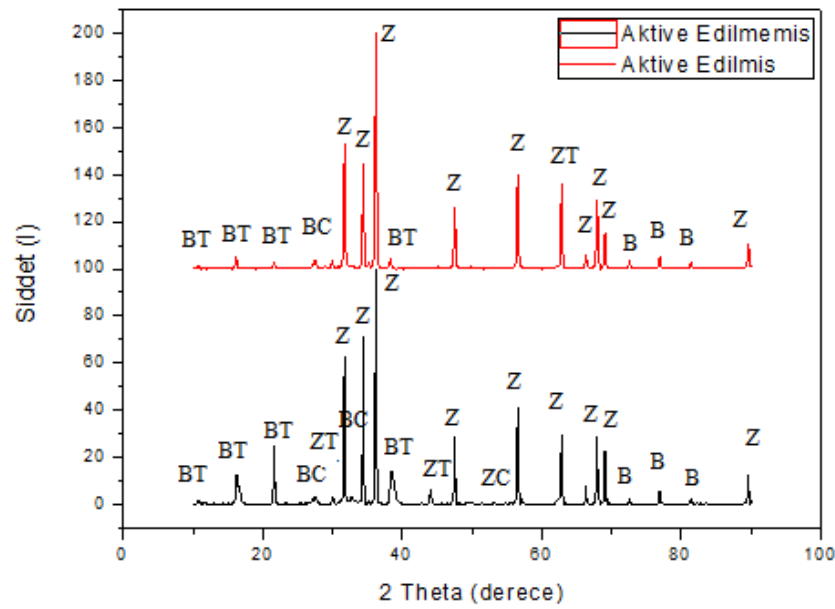
Şekil 5.4. ZnO düşük voltaj varistör sisteminin 1000°C’ de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş XRD gösterimi (Z: ZnO, B:Bi₂O₃, BT: Bi₄Ti₃O₁₂, ZC: ZnCr₂O₄, ZT: Zn₂Ti₃O₆, BC: Bi₇CrO_{12.5}) (a) % 0 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (b) % 0.3 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (c) % 0.9 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (d) % 1.4 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği. (devamı)

ZnO düşük voltaj varistör sisteminin,% Cr₂O₃ miktarına bağlı olarak aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlarda üretilen peletlerin 1000 °C ve 30 dakika sinterleme sonrasında ki karşılaştırmalı XRD sonuçları Şekil 5.4.’de verilmiştir. % 0 Cr₂O₃ (a) numunesinin XRD grafiğinde ZnO, Bi₂O₃ ve Bi₄Ti₃O₁₂ fazları tespit edilmiştir. % 0.3

Cr_2O_3 (b) numunesinin XRD grafiğinde ZnO ve $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazları oldukça fazladır. % 0.9 Cr_2O_3 (c) numunesine ait XRD grafiği aynı şekilde ZnO ve $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazları daha belirgindir. % 1.4 Cr_2O_3 (d) numunesine ait XRD grafiği ZnO , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_7\text{CrO}_{12.5}$ fazları görülmüştür.

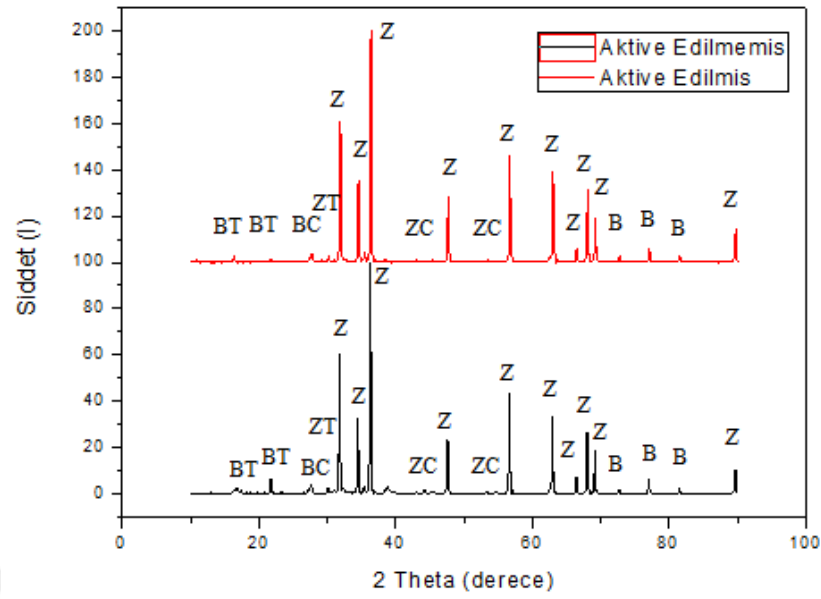


(a)

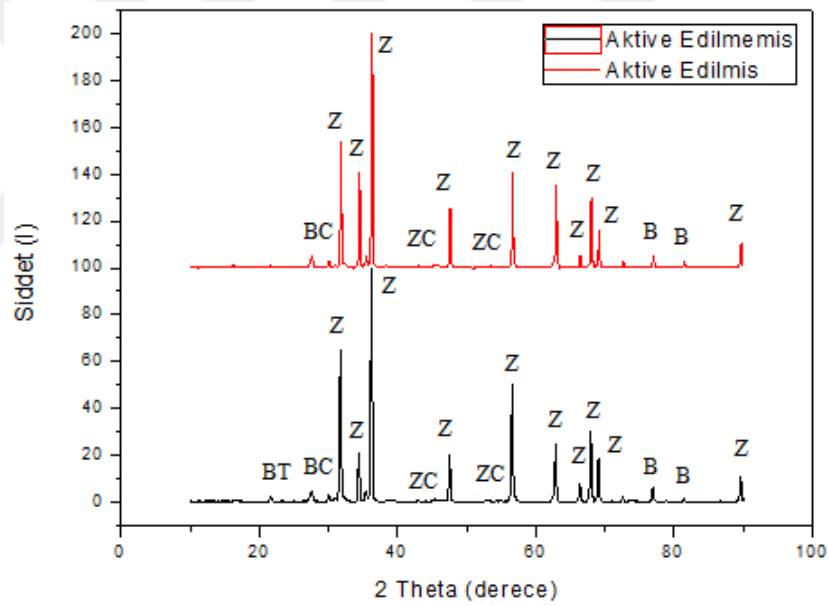


(b)

Şekil 5.5. ZnO düşük voltaj varistör sisteminin 1100°C ' de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş XRD gösterimi (Z: ZnO , B: Bi_2O_3 , BT: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ZC: ZnCr_2O_4 , ZT: $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_6$, BC: $\text{Bi}_7\text{CrO}_{12.5}$) (a) % 0 Cr_2O_3 numunesine ait XRD grafiği, (b) % 0.3 Cr_2O_3 numunesine ait XRD grafiği, (c) % 0.9 Cr_2O_3 numunesine ait XRD grafiği, (d) % 1.4 Cr_2O_3 numunesine ait XRD grafiği.



(c)



(d)

Şekil 5.5. ZnO düşük voltaj varistör sisteminin 1100°C’ de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş XRD gösterimi (Z: ZnO, B:Bi₂O₃, BT: Bi₄Ti₃O₁₂, ZC: ZnCr₂O₄, ZT: Zn₂Ti₃O₆, BC: Bi₇CrO_{12.5}) (a) % 0 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (b) % 0.3 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (c) % 0.9 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği, (d) % 1.4 Cr₂O₃ numunesine ait XRD grafiği (devamı).

ZnO düşük voltaj varistör sisteminin,% Cr₂O₃ miktarına bağlı olarak aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlarda üretilen peletlerin 1100 °C ve 30 dakika sinterleme sonrasındaki karşılaştırmalı XRD sonuçları Şekil 5.5.’de verilmiştir. % 0 Cr₂O₃ (a) numunesinin XRD grafiğinde ZnO, Bi₂O₃ ve Bi₄Ti₃O₁₂ fazları tespit edilmiştir. % 0.3

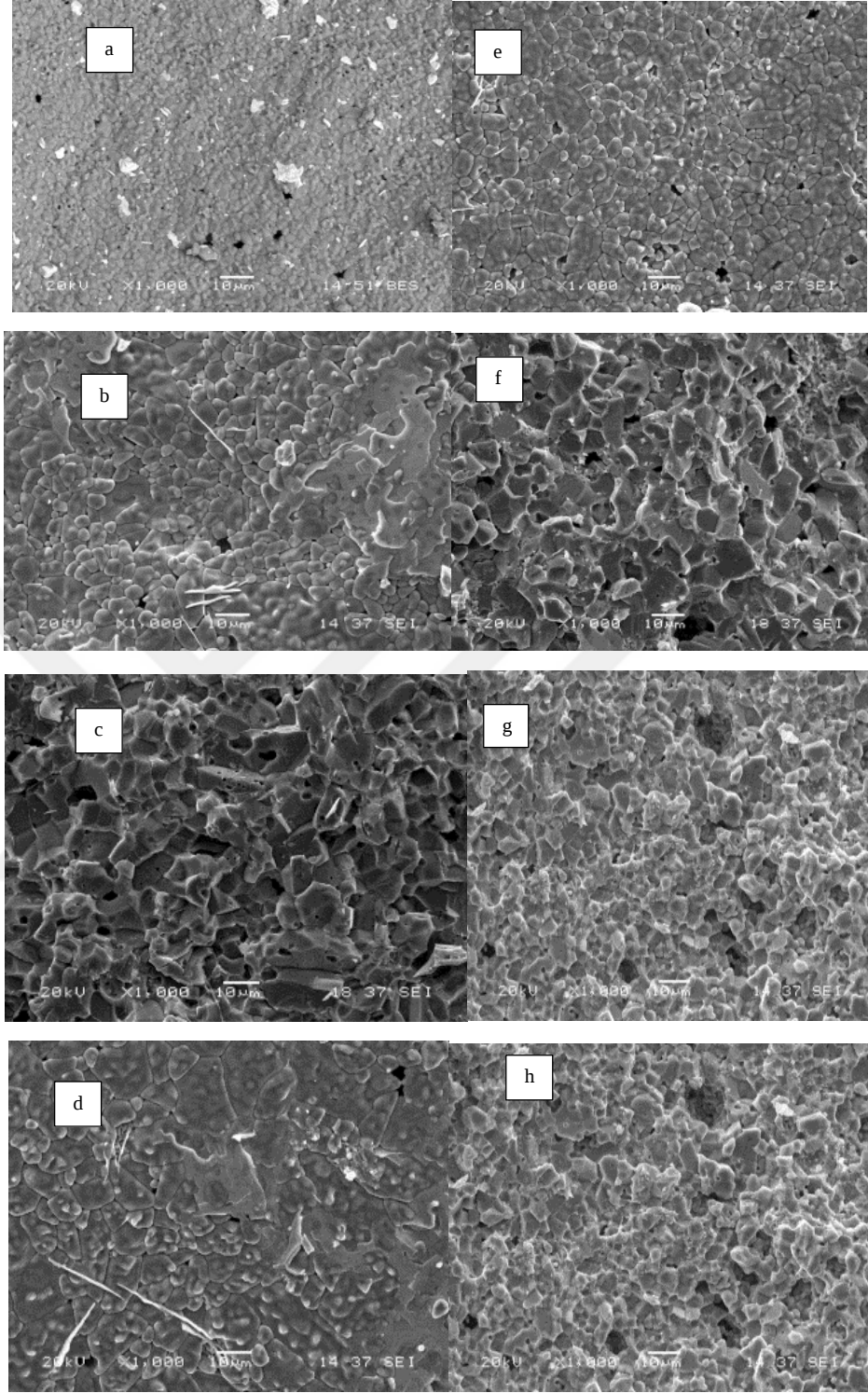
Cr_2O_3 (b) numunesinin XRD grafiğinde ZnO , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_7\text{CrO}_{12.5}$ fazları belirlenmiştir. % 0.9 Cr_2O_3 (c) numunesine ait XRD grafiği aynı şekilde ZnO ve $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazları daha belirgin, aynı zamanda $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_6$ fazıda görülmüştür. % 1.4 Cr_2O_3 (d) numunesine ait XRD grafiği ZnO , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_7\text{CrO}_{12.5}$ fazları görülmüştür.

5.2.2. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen peletlerin SEM analizleri

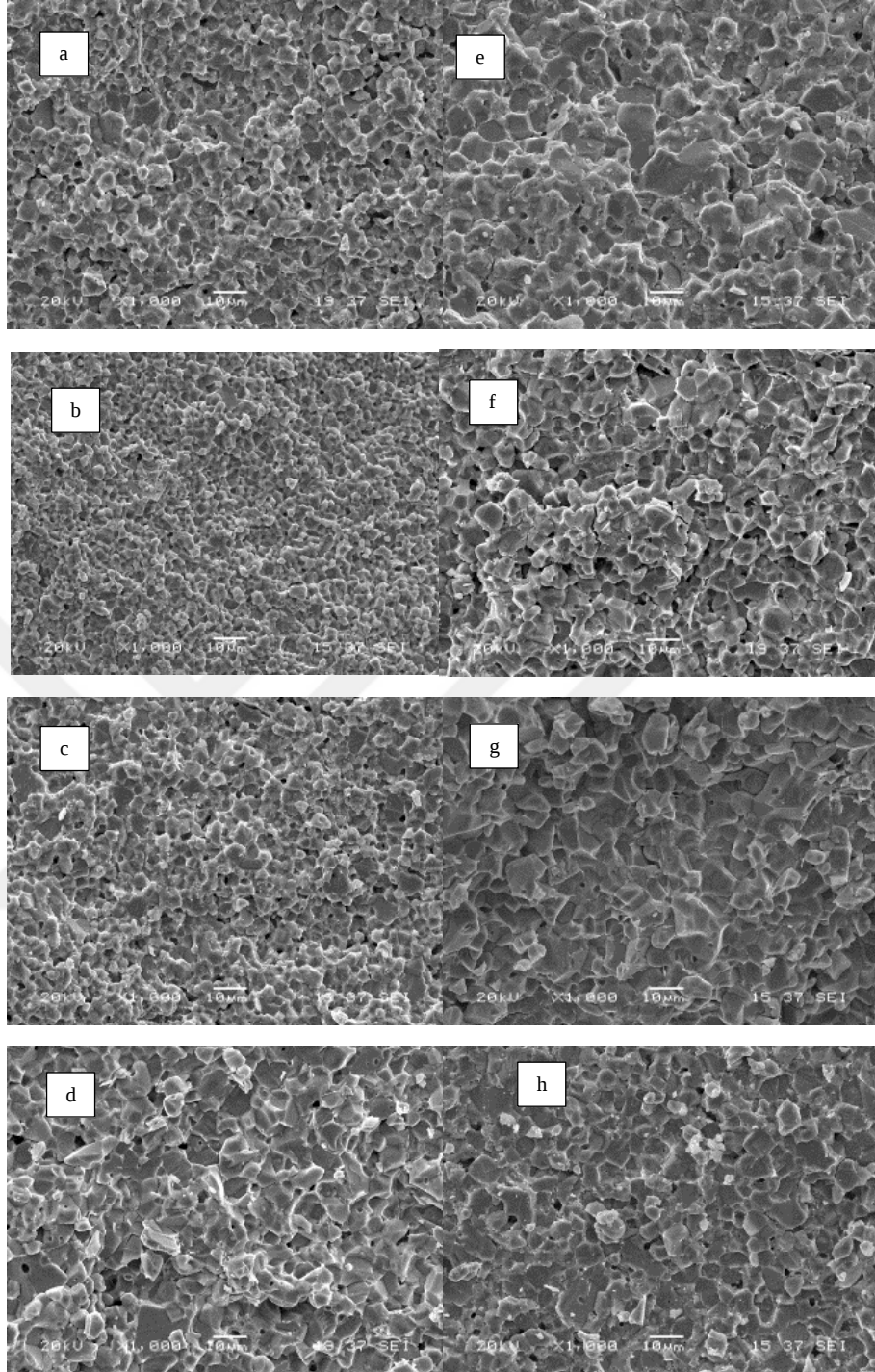
Cr_2O_3 katkılı aktive edilmemiş ve aktive edilmiş tozlardan üretilmiş 1000°C ve 1100°C ' de sinterleme sıcaklıkları ve 30 dk sinterleme süresindeki numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.6. (a-h) ve Şekil 5.7. (a-h)' de verilmiştir. .

Yong Hyuk Kim ve ark. [37] çalışmasında, Cr_2O_3 katkılı ZnO varistörlerde elektriksel özelliklerini incelemiştir. Çalışmada 1150°C ' de 2 saat sinterlenmiş SEM görüntülerinde Cr_2O_3 içeriğinin artmasına bağlı olarak tanelerde küçülmeler meydana gelmiştir. Mekanik aktivasyon ile elde edilmiş Şekil 5.6.'daki SEM görüntülerinde büyümler daha net bir şekilde görülmüştür.

Peletlenmiş numunelerin kırık yüzey resimleri incelendiğinde yapının poroziteli olduğu görülmektedir. Yapı içerisinde taneler ortalama 5-10 μm arasında olmakla birlikte SEM görüntülerinde tane sınırı kırılması (transgranüler) görülmektedir.



Şekil 5.6. Aktive edilmemiş (a) % 0 Cr₂O₃ katkısı , (b) % 0.3 Cr₂O₃ katkısı, (c) % 0.9 Cr₂O₃ katkısı, (d) % 1.4 Cr₂O₃ katkısı tozların 1000°C ' de, (e) % 0 Cr₂O₃ katkısı, (f) % 0.3 Cr₂O₃ katkısı, (g) % 0.9 Cr₂O₃ katkısı, (h) % 1.4 Cr₂O₃ katkısı tozların 1100 °C ' deki SEM görüntüleri.



Şekil 5.7. Aktive edilmiş (a) % 0 Cr_2O_3 katkısı, (b) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (c) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (d) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların 1000°C ' de, (e) % 0 Cr_2O_3 katkısı, (f) % 0.3 Cr_2O_3 katkısı, (g) % 0.9 Cr_2O_3 katkısı, (h) % 1.4 Cr_2O_3 katkısı tozların 1100 °C ' deki SEM görüntüleri.

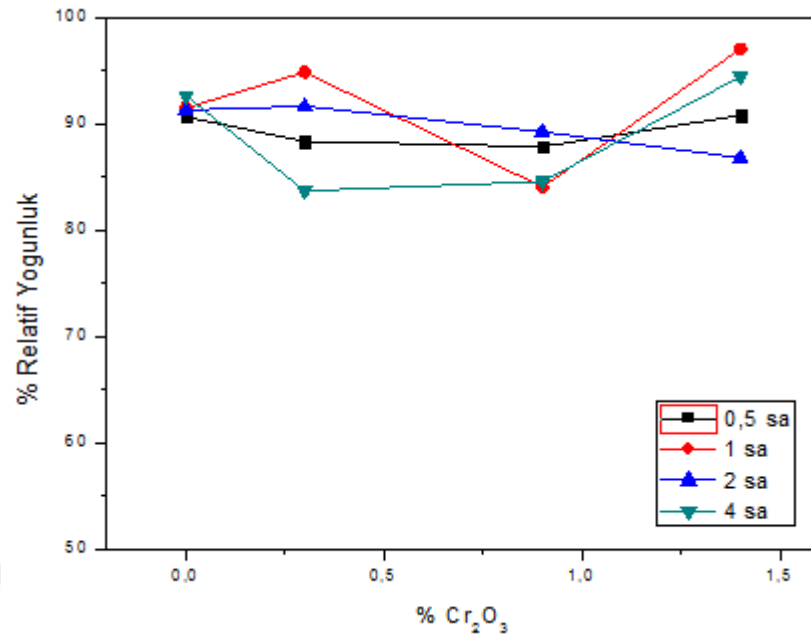
5.3. % Relatif Yoğunluk

5.3.1. Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde peletlerin karşılaştırmalı % relatif yoğunlukları

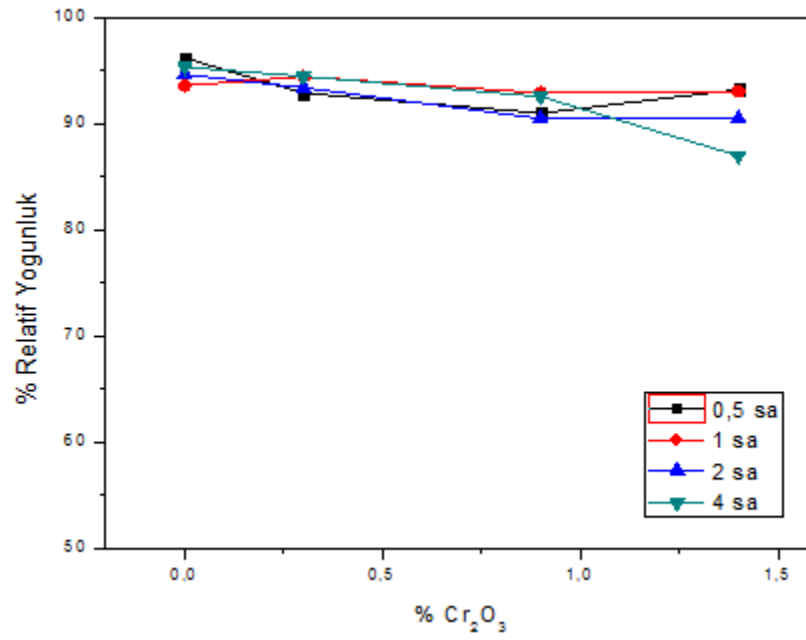
Farklı süre ve sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin bulk yoğunluk değerleri Şekil 5.8. (a,b), 5.9. (a,b) ve 5.10. (a,b)' de verilmiştir.

Shiba ve ark. [43] çalışmasında, Bi_2O_3 ' in 400°C ' de % 18 ağırlık kaybı gösterdiği belirlenmiştir. Mateja ve ark. [44] çalışmasında ise ZnO ' in 1130°C ' de % 20 ağırlık kaybı olduğu tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklıkları arttıkça Bi_2O_3 ' ün buharlaşmasının yanı sıra ZnO bileşiminde ağırlık kaybı görüldüğünden sinterleme süresi arttıkça relatif yoğunluklarda düşmeler meydana gelmektedir. Mekanik aktivasyon gerçekleştirilmiş numuneler ise mekanik aktivasyona uğramamış numunelere göre yoğunluklarında artma söz konusudur.

Şekil 5.8.'de farklı sinterleme sürelerine bağlı olarak 1000°C ' de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerin % Cr_2O_3 miktarına bağlı % relatif yoğunluk değerleri gösterilmiştir Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerin yoğunluklarda düşme meydana gelmiştir. Bu durum Bi_2O_3 ' ün düşük sıcaklıklarda buharlaşması ile açıklanabilir. 1000°C ' de aktive edilmemiş numunelerde sinterleme süresinin artması ile yoğunluklarda Bi_2O_3 ' in buharlaşmasına bağlı olarak azalmıştır. Aktive edilmiş numunelerin 1000°C sinterlenme süresinin artması yoğunluklar artmıştır. Bunun sebebi aktivasyon sırasında meydana gelen sıcaklıkla birlikte Bi_2O_3 ile TiO_2 arasında meydana gelen reaksiyona bağlı olarak Bi_2O_3 ' in buharlaşmasının zorlaşmasıdır. Cr_2O_3 katkısının yoğunluk üzerine etkisi görülmemiştir.

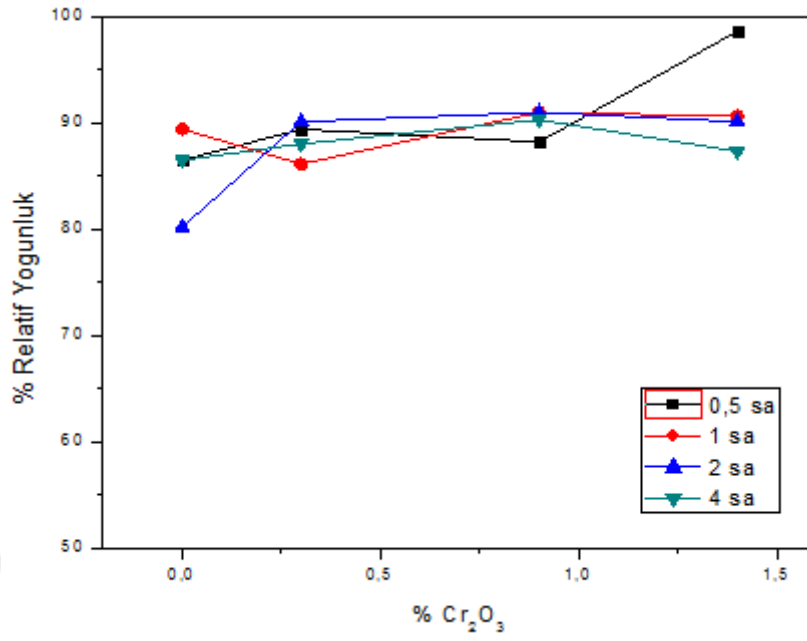


(a)

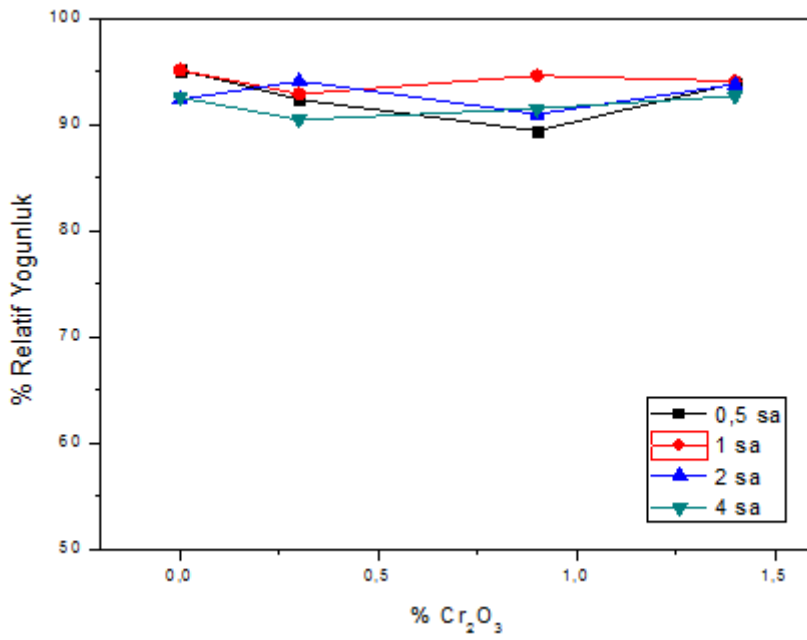


(b)

Şekil 5.8. Farklı sinterleme sürelerine bağlı 1000°C’ de aktive edilmemiş (a) ve aktive edilmiş numunelerin (b) % Cr_2O_3 miktarına bağlı % Relatif yoğunluk grafiği.



(a)

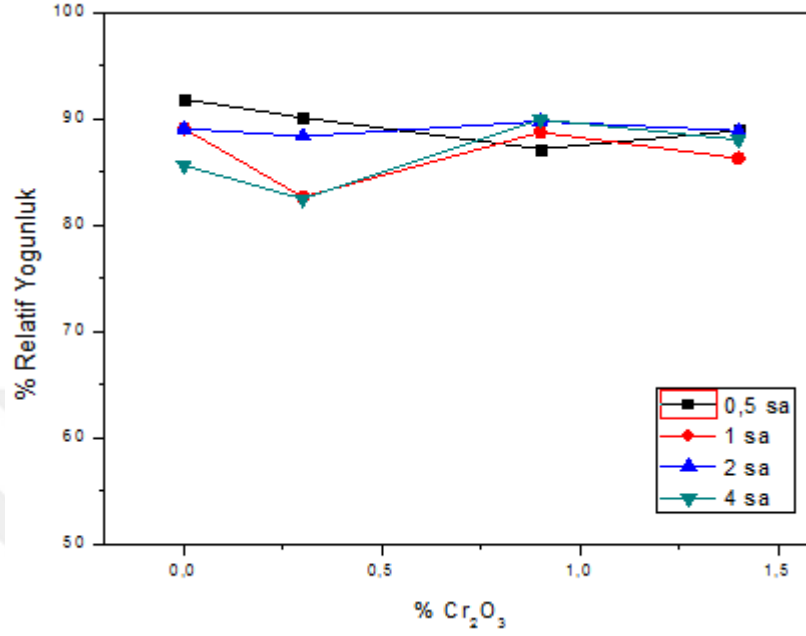


(b)

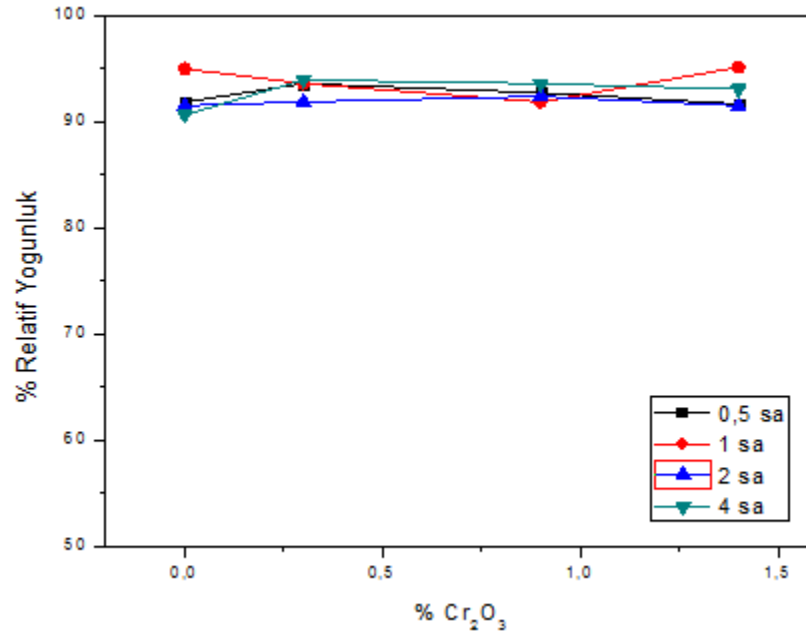
Şekil 5.9. Farklı sinterleme sürelerine bağlı 1050°C’ de aktive edilmemiş (a) ve aktive edilmiş (b) numunelerin % Cr₂O₃ miktarına bağlı % Relatif yoğunluk değerleri grafiği.

Şekil 5.9.’da farklı sinterleme sürelerine bağlı olarak 1050°C’ de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerin % Cr₂O₃ miktarına bağlı % relatif yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak sıcaklıkların artması ile

yoğunluklarda artış görülmüştür. Sıvı faz sinterlemesi viskoziteyi arttırdığı için yoğunluk artışı görülmemektedir. Ancak Cr_2O_3 ' in yoğunluk üzerinde etkisi görülmemiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.10. Farklı sinterleme sürelerine bağlı 1100°C' de aktive edilmemiş (a) ve aktive edilmiş (b) numunelerin % Cr_2O_3 miktarına bağlı % Relatifyoğunluk değerleri grafiği.

Şekil 5.10.'da farklı sinterleme sürelerine bağlı olarak 1100°C' de aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerin % Cr₂O₃ miktarına bağlı % relatif yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Sinterleme gerçekleşmiştir. Sinterleme sıcaklıklarının artması ile aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerde yoğunluk artışı görülmüştür. Cr₂O₃' in yoğunluklar üzerine herhangi bir etkisi görülmemiştir.

Aktivasyonla birlikte relatif yoğunluklarda bir artış gözlenmemiştir.

J.A Aguilar-Martinez ve ark. [38] çalışmasında, SnO₂ varistör sisteminde Co, Sb katkılı Cr₂O₃' in mikroyapı ve ohmik olmayan özelliklerine etkisini incelemiştir. Ölçülen yoğunluk değerleri; Cr₂O₃' in % 0 olduğu durumda; 6,76, % 0,03 olduğu durumda; 6,94, % 0.05 olduğu durumda; 6,85, % 0,07 olduğu durumda ise 6,43 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Cr₂O₃ üzerindeki küçük değişmelerin yoğunluk değerlerinde azalmalara sebep olduğunu belirlemişlerdir.

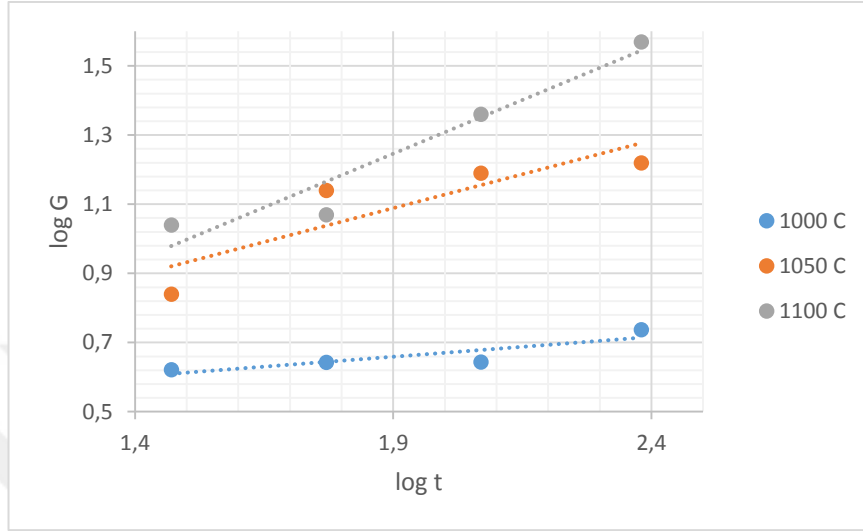
Xu Dong ve ark. [39] çalışmasında, doğrusal olmayan yüksek özellikte ZnO- Bi₂O₃ esaslı varistör sistemine Sc₂O₃ katkısı incelenmiştir.. Sc₂O₃ % mol göre bakıldığında değişmelerin küçük değişmeler olduğu belirtmişlerdir. Ancak ne sinterleme sıcaklığı ne de Sc₂O₃ miktarındaki değişmelerin yoğunluk üzerinde anlamlı değişikliğe sahip olmadığını tespit etmişlerdir.

5.4. Tane Büyümesi

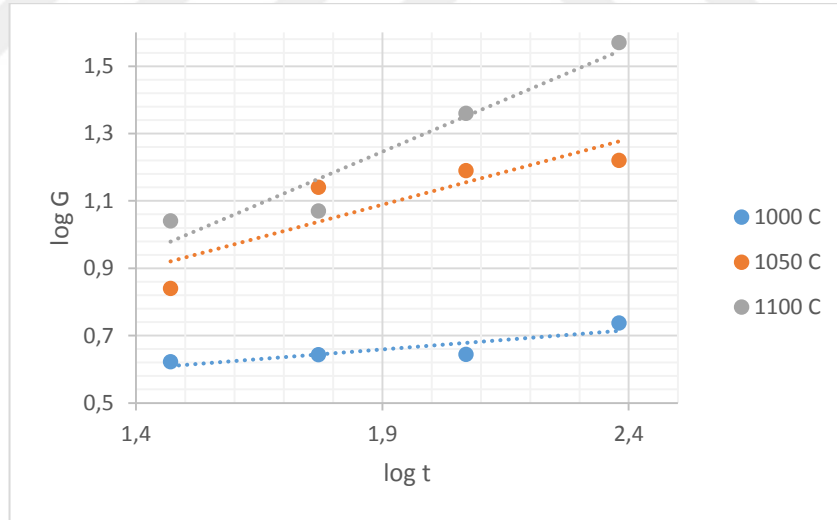
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerinden ortalama tane boyutları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların logaritması alınarak tane büyümesi grafiklerine yerleştirilmiştir.

Farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerinde sinterlenen numunelerden alınan optik görüntüler yardımıyla lineer kesiştirme yöntemi kullanılarak tüm kompozisyonların tane boyutları ölçülmüştür.

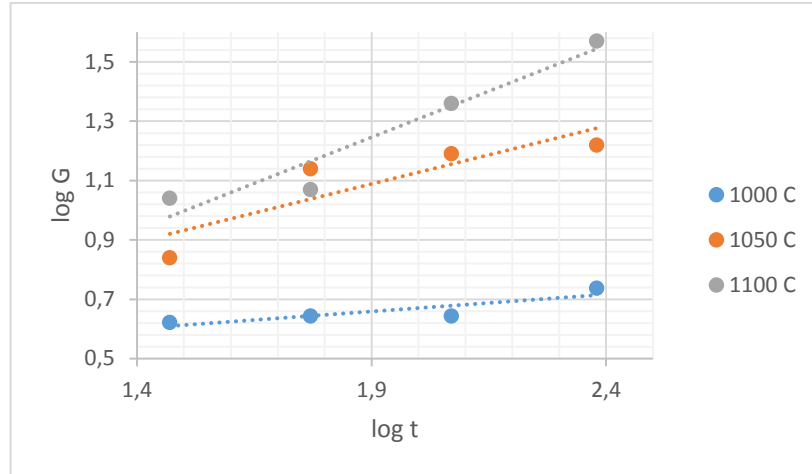
Farklı bileşimlerin, $\log$ (tane boyutu) ile $\log$ (zaman) arasındaki ilişkileri Şekil 5.11. - Şekil 5.18.'de verilmiştir. Eğrilerin eğimlerinin tersi tane boyutunun kinetik üssüne eşittir. Bu eğrilerden elde edilen “n” değerleri Tablo 5.1.'de verilmiştir.



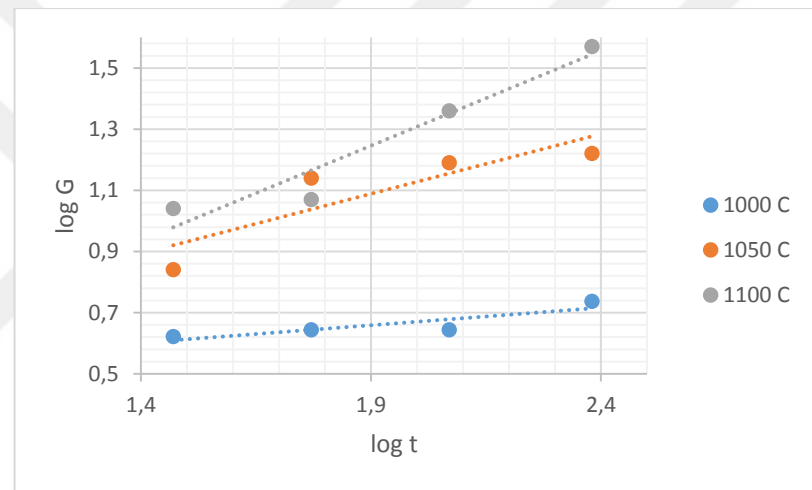
Şekil 5.11. A (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂) kodlu % 0 Cr₂O₃ katkılı aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.



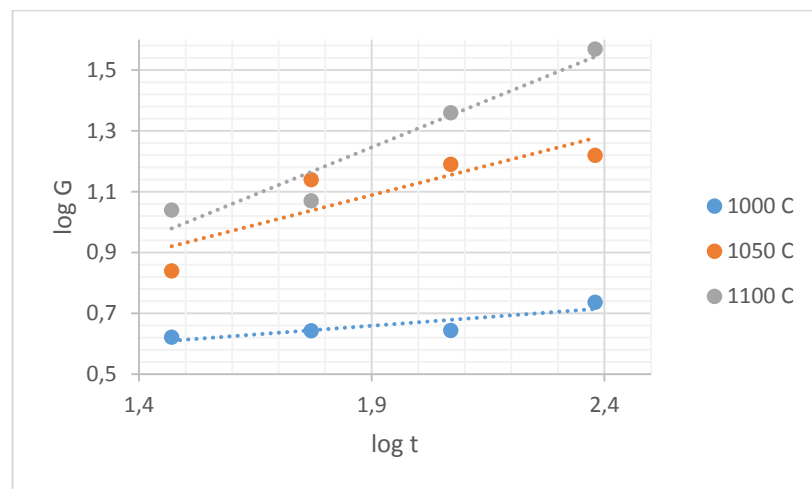
Şekil 5.12. A1 (ZnO- Bi₂O₃-TiO₂) kodlu % 0 Cr₂O₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.



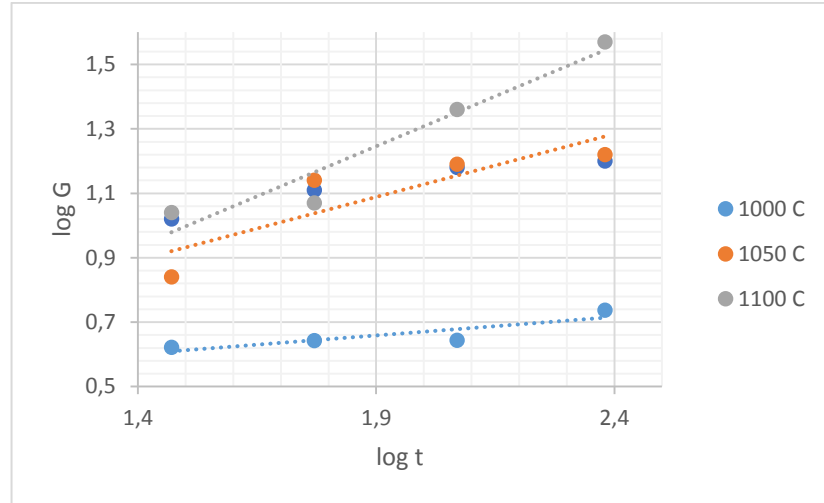
Şekil 5.13. B (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃) kodlu % 0,3 Cr₂O₃ aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.



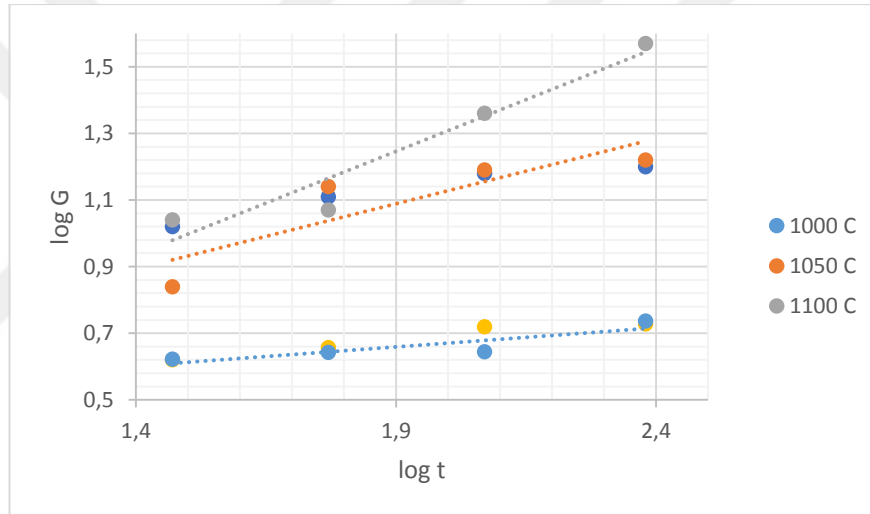
Şekil 5.14. B1 (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃) kodlu % 0,3 Cr₂O₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.



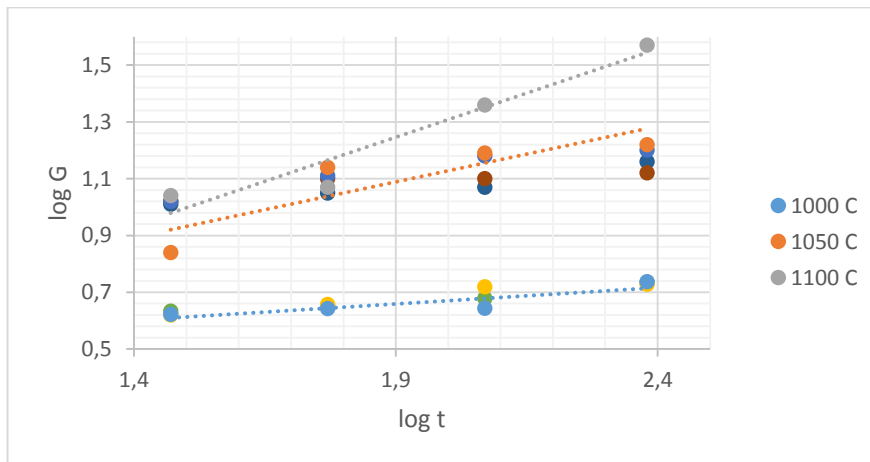
Şekil 5.15. C (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃) kodlu % 0,9 Cr₂O₃ aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.



Şekil 5.16. C1 (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃) kodlu % 0,9 Cr₂O₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.



Şekil 5.17. D (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃) kodlu % 1,4 Cr₂O₃ aktive edilmemiş numunenin log G- log t ilişkisi.



Şekil 5.18. D1 (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃) kodlu % 1,4 Cr₂O₃ aktive edilmiş numunenin log G- log t ilişkisi.

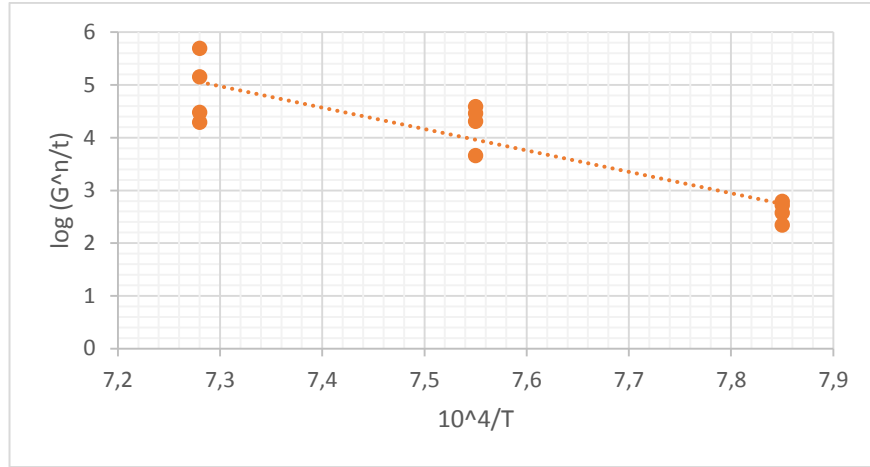
H.H. Hng ve P. L. Chan' ın [40] yapmış oldukları çalışmada ZnO- % 0.5 mol V₂O₅ varistör seramik sistemi içerisine Cr₂O₃ katkısı ilave edilmiştir. Mikroyapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Sistem içerisine ilave edilen Cr₂O₃ sinterleme sırasında sıvı fazın doğasını etkilemiştir, sistem içerisinde ıslatılabilirlik durumundan dolayı ZnO tane büyümesini olumsuz etkilendiğini kanıtlamışlardır.

Yong Hyuk Kim ve ark. [37] çalışmasında, ZnO varistör sistemine Cr₂O₃ katkısının etkisi incelenmiştir. Burada ortalama tane boyutları Cr₂O₃' in fonksiyonu olarak 20µm' den 7 µm' ye düşüşünü gözlemlemiştir. Yong çalışmasında Cr₂O₃ katkı oranlarını % 0 - % 1 mol olarak belirlemiştir [37].

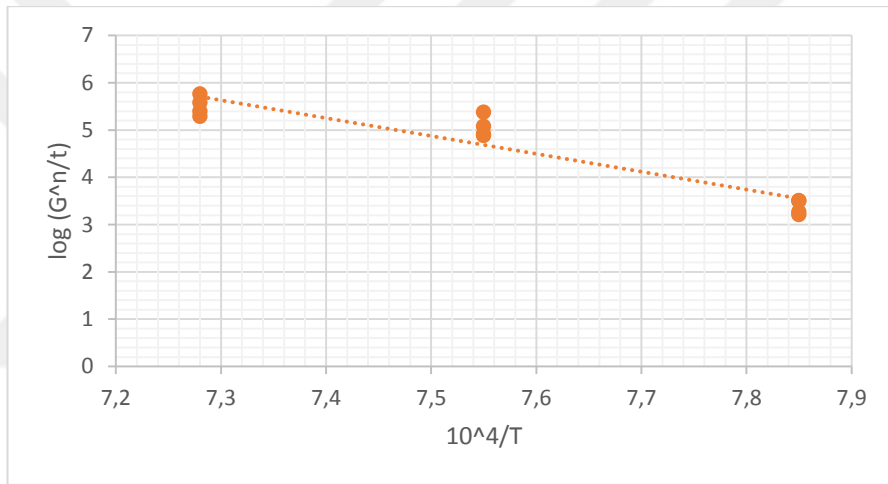
Tablo 5.1. Farklı kompozisyonlara ait “n” değerleri (n= Kinetik üssü).

	1000 ⁰ C	1050 ⁰ C	1100 ⁰ C	Ortalama “n” Değeri
A	8,7	2,5	1,61	4
A1	6,4	6,8	3,9	6
B	6,9	3,7	3,2	5
B1	10	6,8	8,6	8
C	7,8	8,3	5,9	7
C1	7,5	4,9	7,4	7
D	7,8	9,7	7,3	8
D1	9	6,4	10,1	9

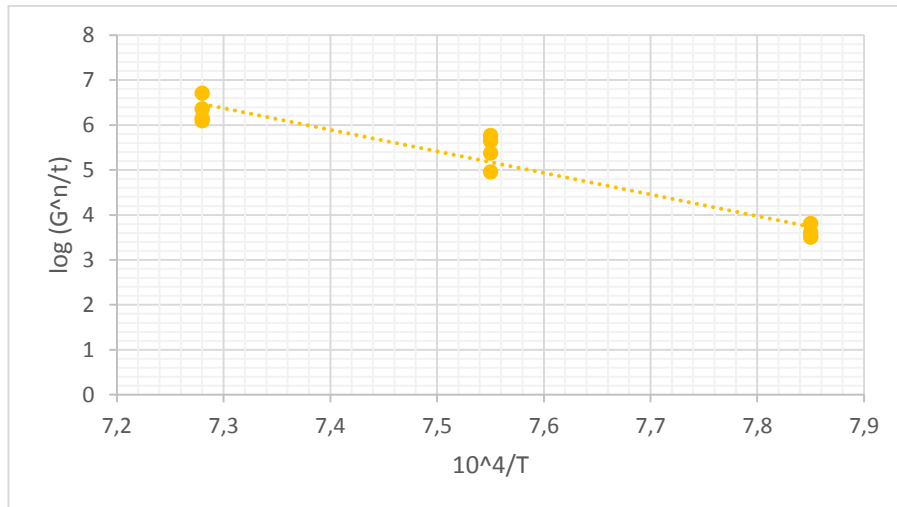
Tane büyümesi G ile aktivasyon enerjisi ise Q ile gösterilmektedir. Formülasyonda (5.1) grafiklerin eğimlerinden hesaplanan kinetik üssü (n) yerine yerleştirilerek aktivasyon enerjisi (Q) elde edilmiştir. Tablo 5.1.'de her sıcaklık için hesaplamaları yapılmış ortalama kinetik üssü “n” değerleri verilmiştir. log (Gⁿ/t) ile 10⁴/T arasındaki ilişki lineerdir ve eğrinin eğimi aktivasyon enerjisini vermektedir. Şekil 5.19. - Şekil 5.26.'da farklı numunelerin log (Gⁿ/t) ile 10⁴/T ilişkileri verilmektedir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.2.'de verilmiştir.



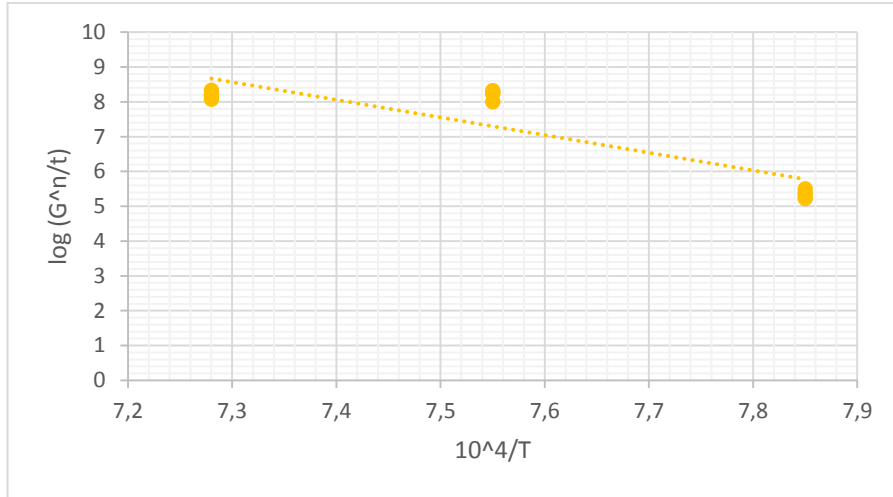
Şekil 5.19. A (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂) kodlu aktive edilmemiş numunenin $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.



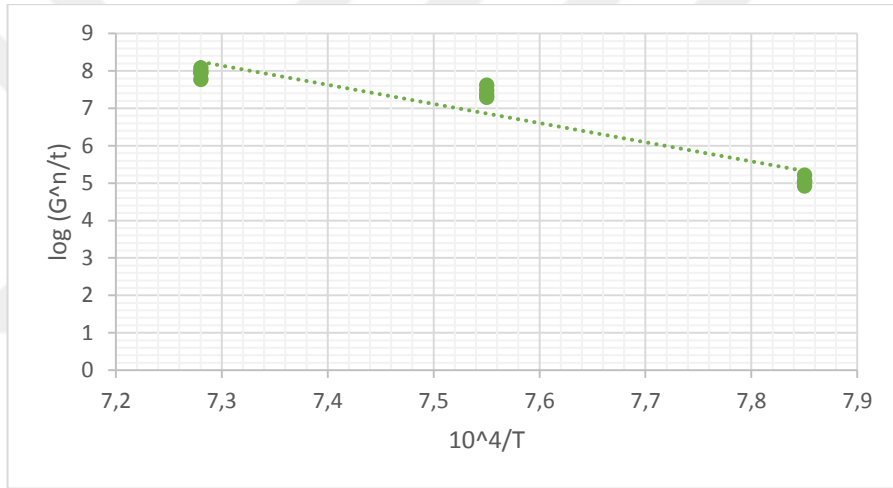
Şekil 5.20. A1 (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂) kodlu aktive edilmiş numunenin $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.



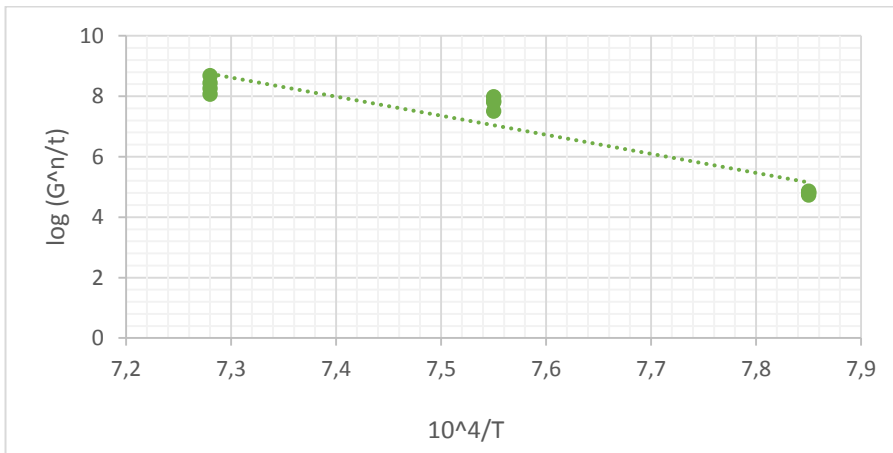
Şekil 5.21. B (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- % 0,3 Cr₂O₃) kodlu aktive edilmemiş numunenin $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.



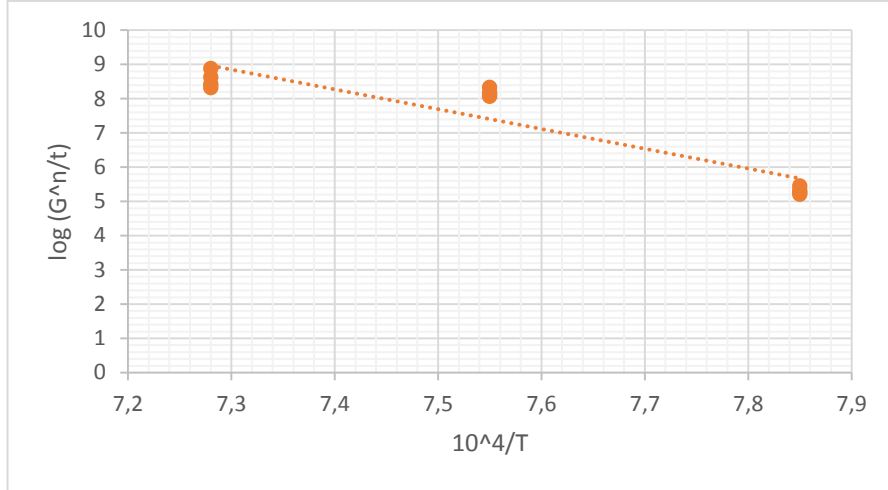
Şekil 5.22. B1 (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- % 0,3 Cr₂O₃) kodlu aktive edilmiş numunenin $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.



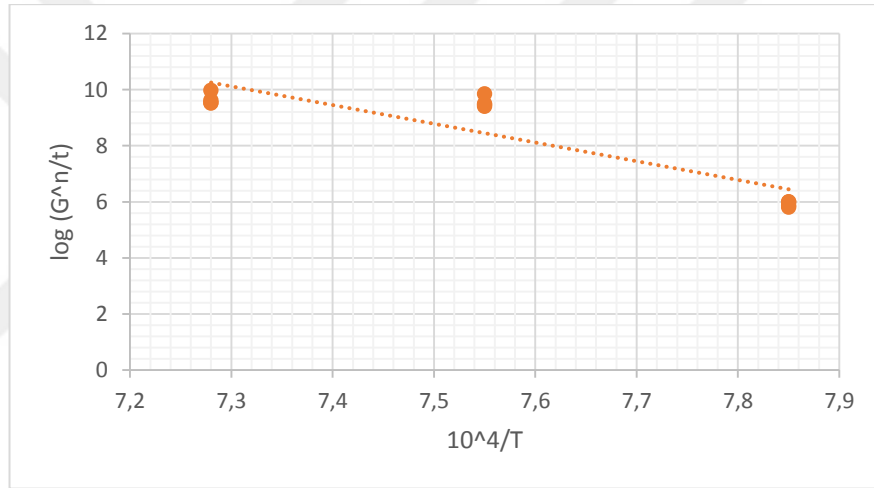
Şekil 5.23. C (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- % 0,9 Cr₂O₃) kodlu aktive edilmemiş numunenin $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.



Şekil 5.24. C1 (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- % 0,9 Cr₂O₃) kodlu aktive edilmiş numunenin $\log(G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.



Şekil 5.25. D (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- % 1,4 Cr₂O₃) kodlu aktive edilmemiş numunenin $\log (G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.



Şekil 5.26. D1 (ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- % 1,4 Cr₂O₃) kodlu aktive edilmiş numunenin $\log (G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi.

Şekil 5.19.- Şekil 26.'da aktive olmamış ve aktive olmuş kompozisyonlara ait $\log (G^n/t)$ - $10^4/T$ ilişkisi grafik üzerinde gösterilmiştir. Aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 5.2.'de verilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerji değerleri mekanik aktivasyon ve “n” kinetik üssü değeri ile ilişkilidir. Kinetik üssü değeri bütün reaksiyonlar için aktif bir süreçtir. Hız sabiti sıcaklığa bağlı olarak üstel bir değişme göstermiştir. Aktivasyon enerjisini hesaplayabilmek için bir reaksiyonun hız sabitini sistemin sıcaklığı ile ilişkilendiren bir denkleme ihtiyaç duyulur. Bu denkleme Arrhenius denklemi denir. 5.2' de ki Arrhenius denklemine göre; hız sabiti yani kinetik üssünün artması aktivasyon enerji değerini arttırdığı gözlenmiştir [46].

$$n(k) = A e^{-Ea/RT} \quad (5.1)$$

$n(k)$ = Kinetik üssü değeri

A = Reaksiyon sabiti

Q = Aktivasyon enerji değeri

R = Gaz sabiti değeri (8,314 J/ K.mol)

T = Sıcaklık (Kelvin)

Mekanik aktivasyon temel bir metalürjik prosesdir. Malzemenin reaktifliğini arttırmak için uygulanmıştır. Mekanik aktivasyonun en belirgin etkisi fiziko-kimyasal özelliklerinde değişikliğe sebep olacak tanelerin ufalanması esasıdır. Mekanik aktivasyon işlemi görmüş malzemelerde; tepkimenin sıcaklığını düşürme, çözünürlüklerinde ve hızlarında artmasına imkan vermek mümkündür. Mekanik aktivasyona uğramış numunelerin aktivasyon enerji değerleri daha yüksektir. Tane boyutu küçülen yapılarda tanelerin kırılmaya karşı olan dirençlerinin de artması ile açığa çıkacak olan enerji değerleride artmaktadır [47].

Tablo 5.2. Farklı kompozisyonlara ait aktivasyon enerji (Q) değerleri.

Kompozisyon	Q (kJ/mol)
A	337
A1	314
B	398
B1	421
C	425
C1	523
D	480
D1	554

Xiangkai Xiao ve ark. [41] çalışmasında ZnO- Bi₂O₃ varistör seramik sisteminde Cr₂O₃ katkısının etkilerini incelemişlerdir. Cr₂O₃ katkısı Bi₂O₃' e zengin sıvı faz oluşumunu destekleyerek tane büyümesini engelleyici bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Bununla beraber, Cr₂O₃ tane büyümesini engelleyen spinel fazlarını da oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. ZnO seramik sistemi içerisine Cr₂O₃ katkısı düşük sıcaklıklarda varistörlerin özelliklerini geliştirdiğini ifade etmişlerdir.

Şenol Yılmaz ve ark. [42] ZnO- TiO₂ ve Bi₂O₃ seramik sistemi tane büyümesi kinetiğini incelemişlerdir. Hız kontrol mekanizmasının Zn katyonlarının katı hal difüzyonu olduğunu ortaya koymuşlardır. En belirgin aktivasyon enerji değeri 225 kJ/

mol iken, Bi_2O_3 katkısı sonrasında aktivasyon enerji değeri 150 kJ/ mol olduğu belirlenmiştir. ZnO - Bi_2O_3 sistemi için bu durum faz yapılarındaki katı çökelti mekanizmasından sıvı fazda bulunan Bi_2O_3 , ZnO ' in tane büyümesini ilerlettiğini söylemişlerdir.

Dong Xu ve arkadaşlarının [48] çalışmasında; yüksek enerjili bilyalı değirmende ZnO varistör sistemine ilave edilen oksit katkıları incelemiştir. Mekanik aktivasyon yapılmasının tanelerin daha iyi sinterlenmeyi sağladığını, sinterlemeyi hızlandığını ve sinterleme sürecini azalttığını belirtmişlerdir.

Khalaf A. ve arkadaşlarının [49] çalışmasında; ZnO varistörlere molce % 0,2 -1,5 arasında Cr_2O_3 katkısının etkisini incelemiştir. Kinetik üssü (n) değerlerinin yüksek olması tane sınırlarının sayısındaki artış ile ilişkilidir. Aynı zamanda ortalama tane büyüklüğünde azalmalardan kaynaklanmıştır. İlave edilen katkıların da aktivasyon enerjisine etkilerinin olduğu gözlenmiştir.

5.5. Elektriksel Ölçümler

Şekil 5.27.-5.58. farklı kompozisyonlara ait sinterleme sıcaklığı ve süresine göre elektriksel sonuçları akım yoğunluğu (mA/cm^2) – elektrik alan (Volt/mm) olarak verilmiştir.

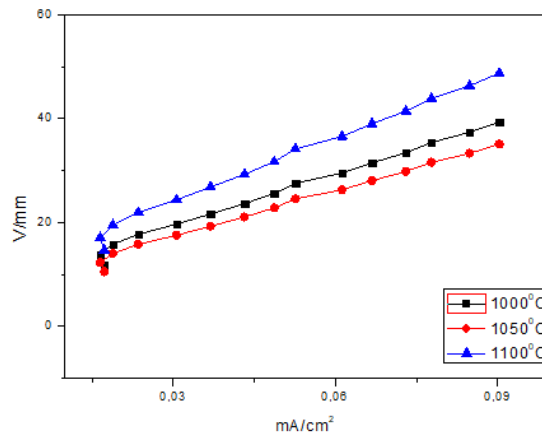
Elektriksel özellikler direkt olarak mikroyapı (tane boyutu) ile ilişkilidir. Kırılma voltaj değerlerinde ölçülen sonuçlara göre düzenli bir artış ya da azalma söz konusu değildir. Bu durum numune içeriğinden kaynaklanmaktadır. Sistemde bulunan TiO_2 'i kırılma voltajını düşürücü yönde etkilerken, Cr_2O_3 miktarının artmasına bağlı olarak kırılma voltajında artış gözlenmiştir. TiO_2 'in kırılma voltaj değerini düşürme sebebi katkı maddesinin ve sınırlı miktardaki sıvı fazın uyguladığı etkiden kaynaklanmaktadır. Araştırmalar Cr_2O_3 ' in kırılma voltaj değerlerinin yüksek olduğunu ifade etmişlerdir [16, 40, 45]. Bunun sebebi de tane büyümesini sınırladığı için tane sınırlarında yüksek enerji oluşumuna sebebiyet vermektedir. Bundan dolayıda literatürdeki çalışmalarda Cr_2O_3 ' in tane büyümesini arttırıcı bir etkisi olduğu gözlenmiştir.

Shuai ve ark. çalışmasında [17]; yüksek doğrusal olmayan özellikleri ve gerilim dengeleyiciler olarak bilinen Çok Katmanlı Varistörler (Multilayer Chip Varistor-MLV) bilindiği üzere oldukça karmaşıktır ve ağırlıklı olarak ZnO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃ ve diğer oksitler yer alır. Düşük voltaj için MLV'ler titanyum (TiO₂) genel olarak tane büyüme düşük voltaj ile sonuçlanır. Tane boyutunun eş zamanlı olmayışından dolayı kaba mikroyapı ortaya çıkar. Doğrusal olmayan iyileştiriciler olarak Cr₂O₃ ve Sb₂O₃ araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Ancak Cr₂O₃ üzerine çalışmalar oldukça azdır. MLV sentezinin doğru olabilmesi için düşük sinterleme sıcaklığı seramik filmlerin yüksek doğrusal özellikler göstermesi için önemlidir.

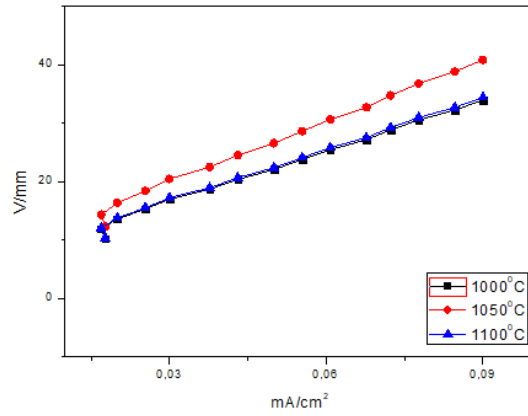
Pianora ve ark. çalışmasında [34]; ZnO varistör sistemlerinde oda sıcaklığında $X \geq 0,4$ Cr₂O₃'ün δ - Bi₂O₃' ü stabilize edebileceği tespit etmişlerdir. İçinde ZnO- Bi₂O₃- TiO₂ sistemi kullanılarak Bi₄Ti₃O₁₂ fazı sadece 1050°C' nin altında mevcut olabileceği görmüşlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu faz Zn₂TiO₄ ve Bi₂O₃ şeklinde ayrışır. Ancak Cr₂O₃'ün ilave edildiği durumlarda bu ayrışmanın zorlaşacağı öngörmüşlerdir. Cr₂O₃ içeriğinin oluşu tane sınırlarında Zn₂TiO₄ fazının artmasına neden olmuştur, bu da tane büyümesini engellemiştir.

Akban'ın çalışmasında [19] ZnO varistörlerinde Bi₂O₃ ilavesi ZnO taneleri arasında yalıtkan fazların oluşmasına yardımcı olmuştur. Cr₂O₃ ve NiO₂ ilavesi taneler arası fazların stabilitesini sağlamış ve bununla beraber varistörlerin dış etkenlere karşı güvenilirliğini arttırmıştır.

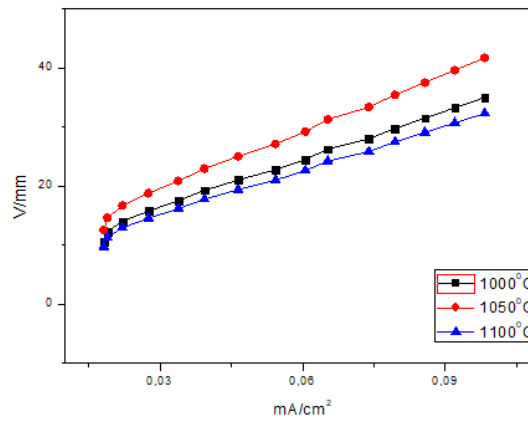
Khadim' in çalışmasında [35] Cr₂O₃, Co₃O₄ ve MnO₂ ve bunların kombinasyonları gibi diğer bazı katkı maddeleri lineersizliği arttırmıştır. Bütün bu katkı oksitlerinde ayrıca, sinterleme davranışı üzerinde ve son mikroyapıda, esasen spinel ve piroklor oluşumu ile kontrol edilen bir varistördeki tane boyutları üzerinde çok fazla bir etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Varistör seramiklerinin doğrusal olmamasını sağlamak için kullanılan bu oksitler, derin yük taşıyıcı tuzakları yaratmayı ve yüzey potansiyelinin oluşumunu teşvik etmiştir.



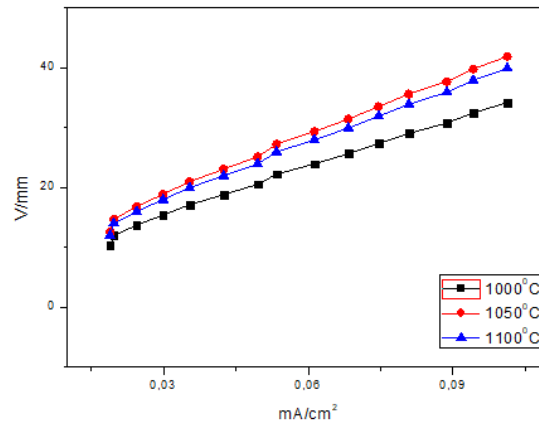
Şekil 5.27. A numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



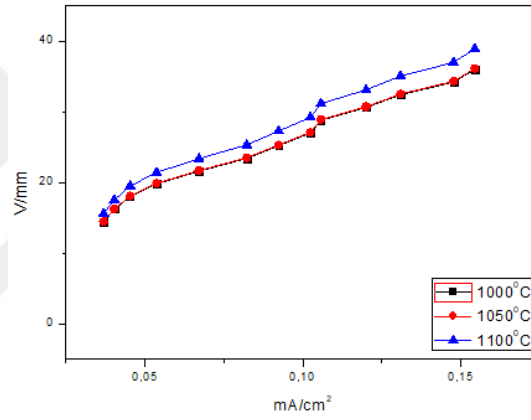
Şekil 5.28. A numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



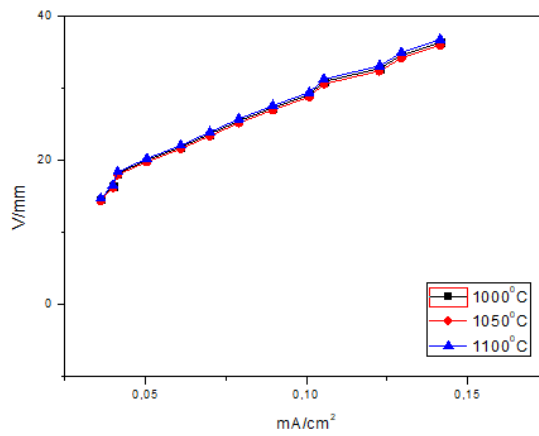
Şekil 5. 29 A numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



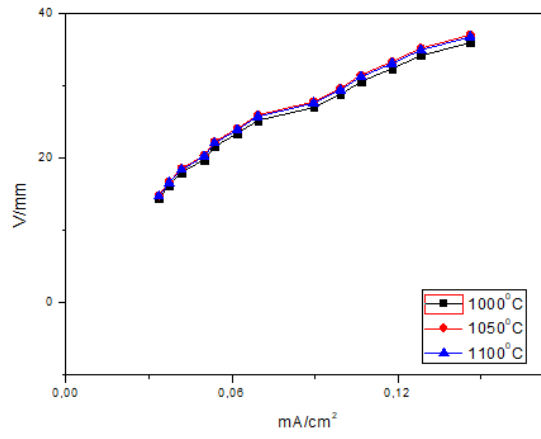
Şekil 5.30. A numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



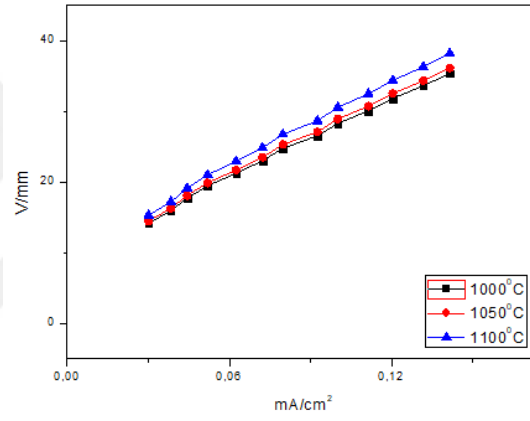
Şekil 5.31. A1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



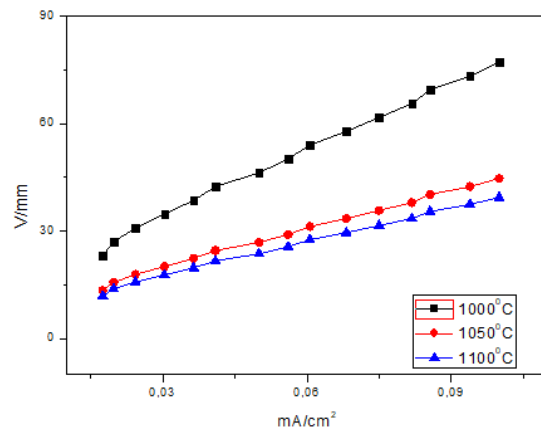
Şekil 5.32. A1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



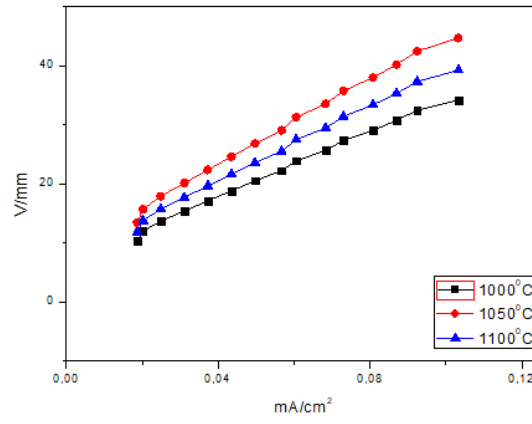
Şekil 5.33. A1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



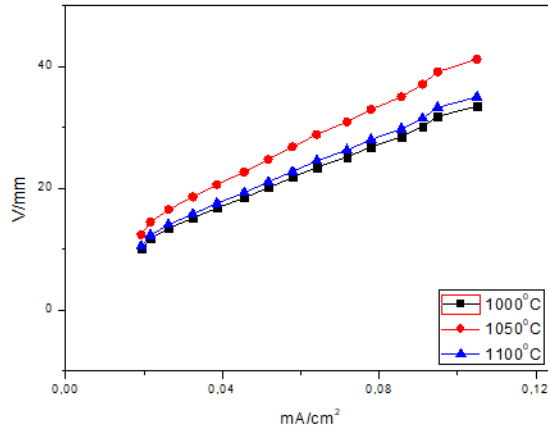
Şekil 5.34. A1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



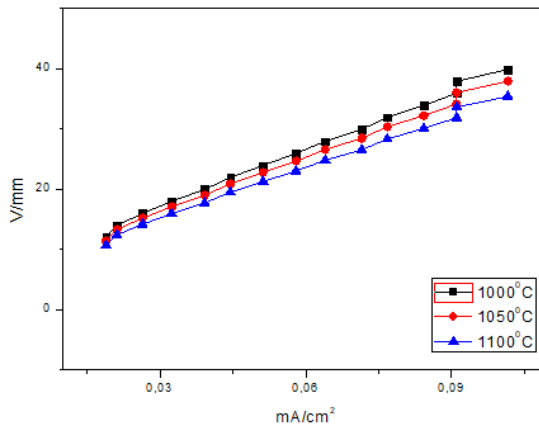
Şekil 5.35. B numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



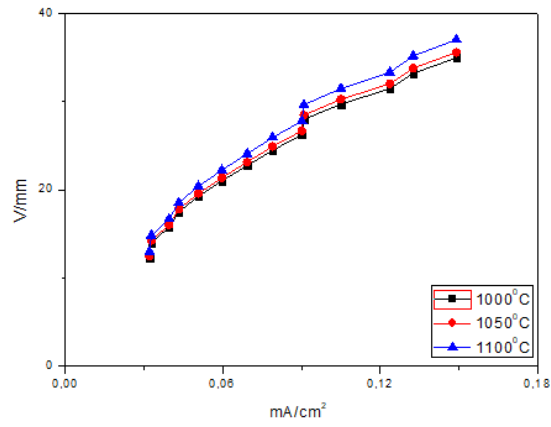
Şekil 5.36. B numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



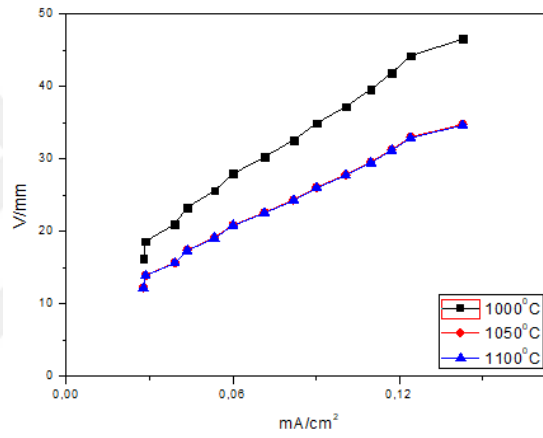
Şekil 5.37. B numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



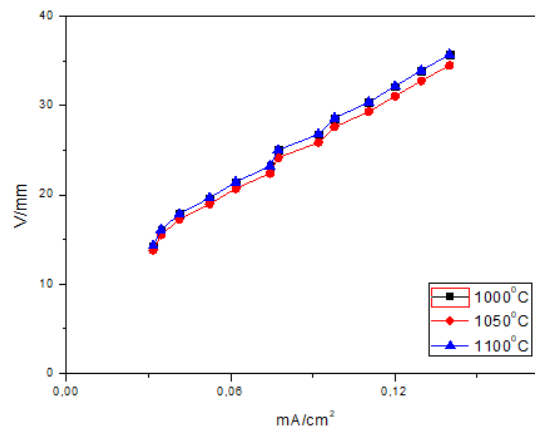
Şekil 5.38. B numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



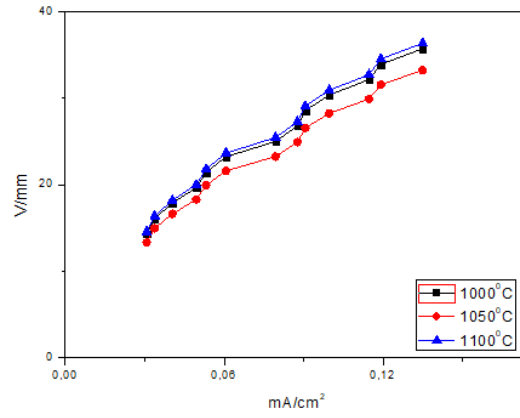
Şekil 5.39. B1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



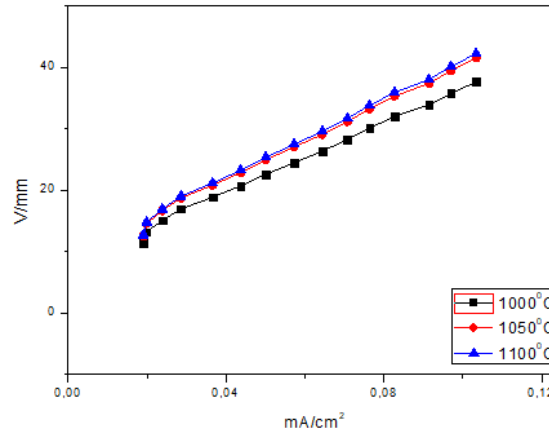
Şekil 5.40. B1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



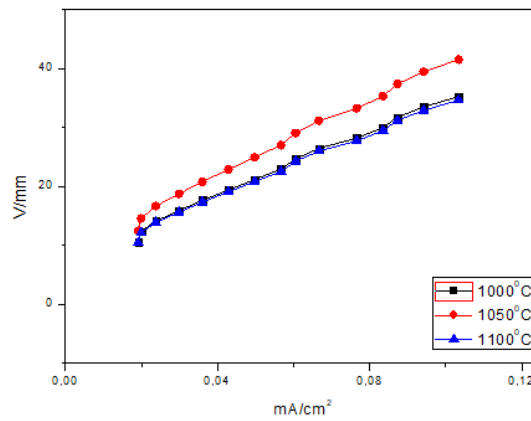
Şekil 5.41. B1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



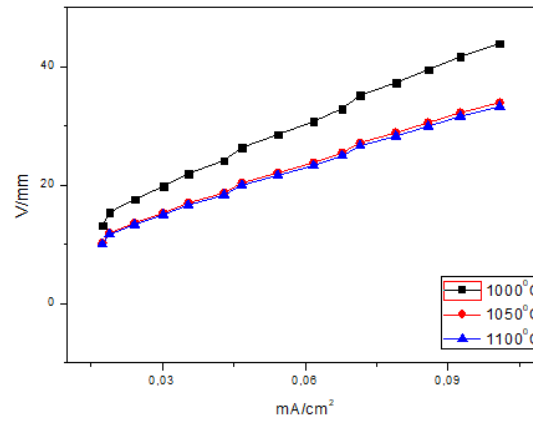
Şekil 5.42. B1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



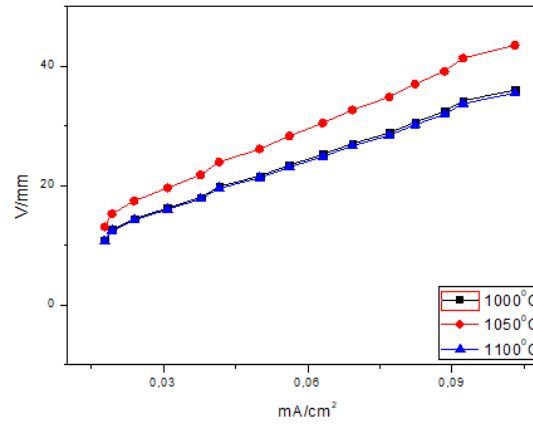
Şekil 5.43. C numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



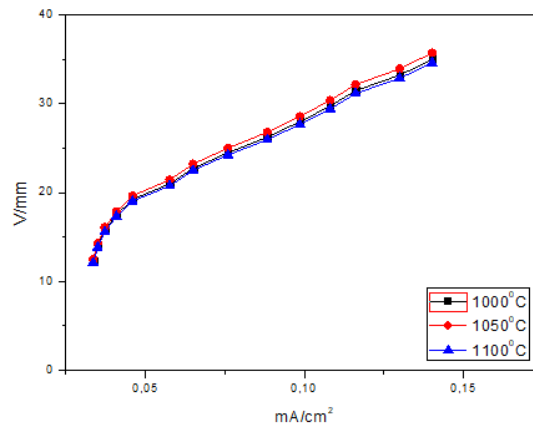
Şekil 5.44. C numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



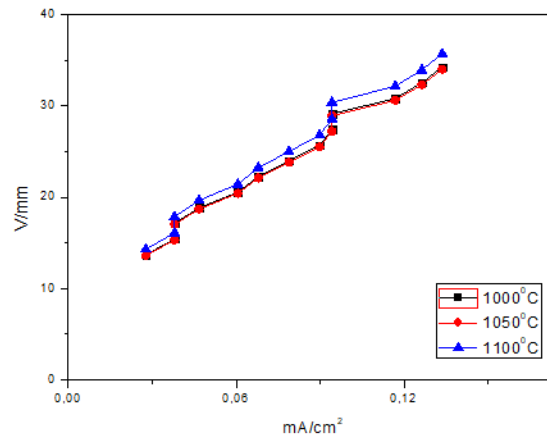
Şekil 5.45. C numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



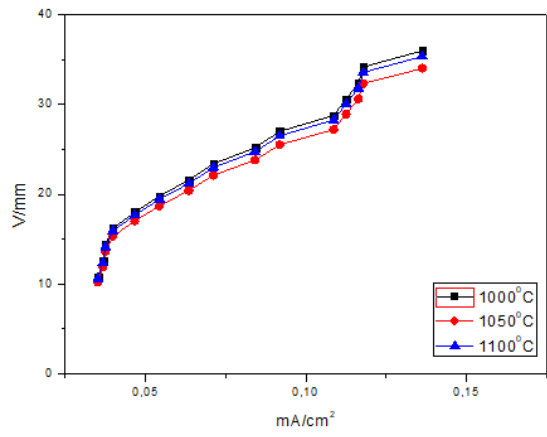
Şekil 5.46. C numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



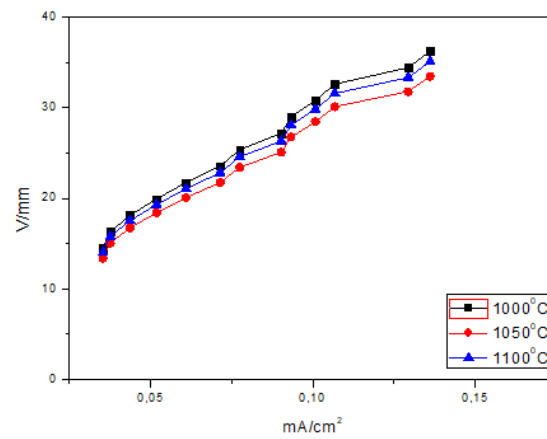
Şekil 5.47. C1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



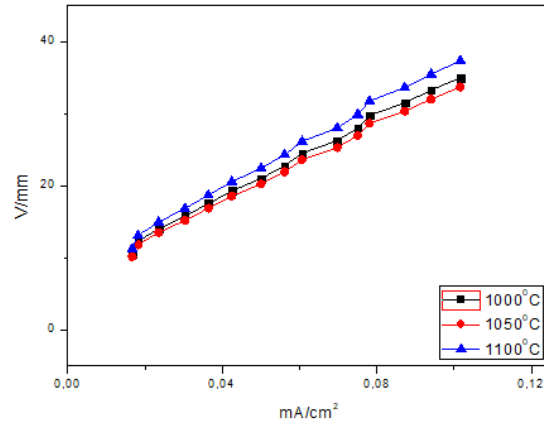
Şekil 5.48. C1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



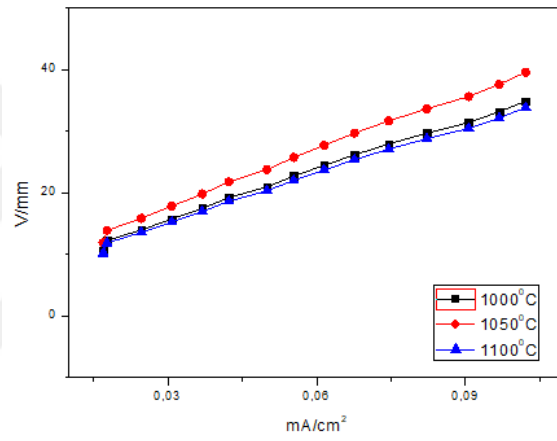
Şekil 5.49. C1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



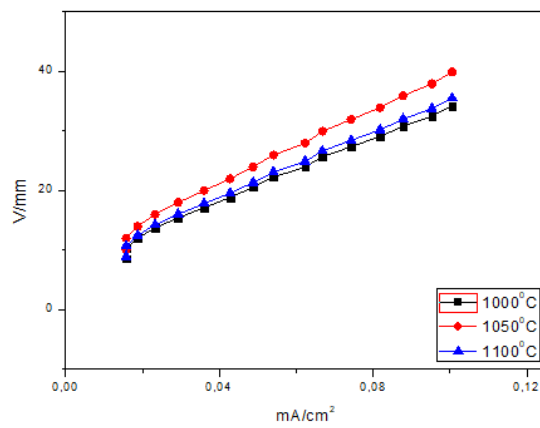
Şekil 5.50. C1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



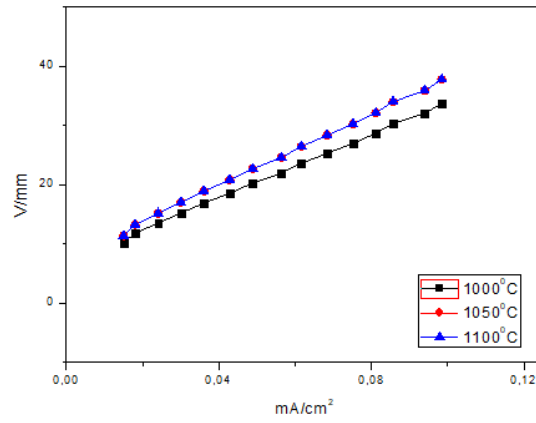
Şekil 5.51. D numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



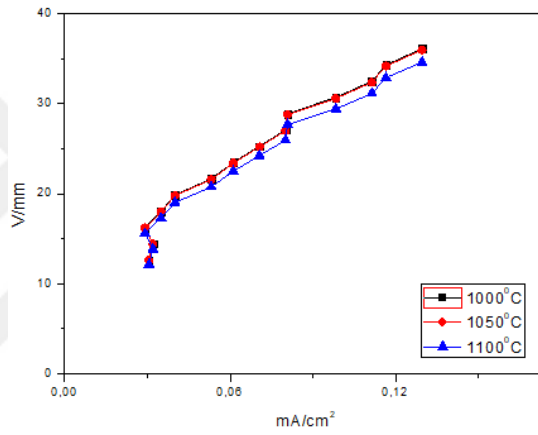
Şekil 5.52. D numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



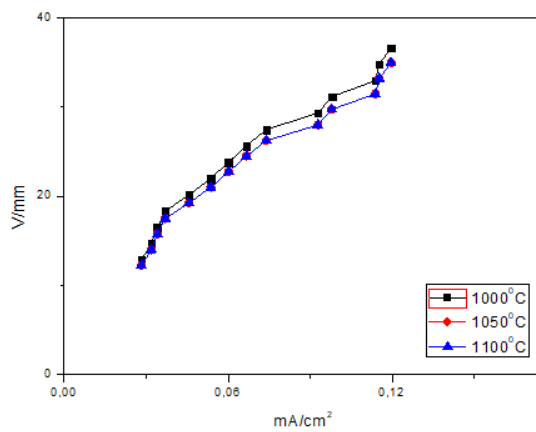
Şekil 5.53. D numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



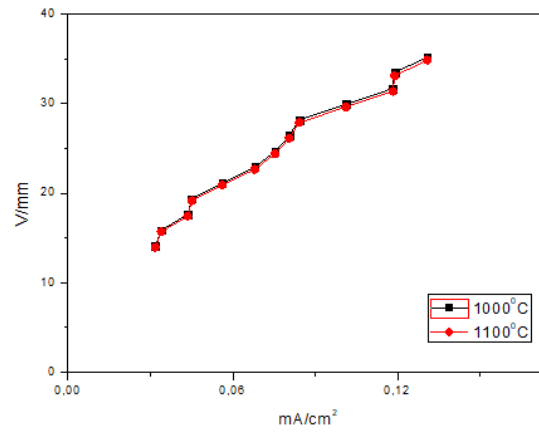
Şekil 5.54. D numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm- mA/cm^2 grafiği.



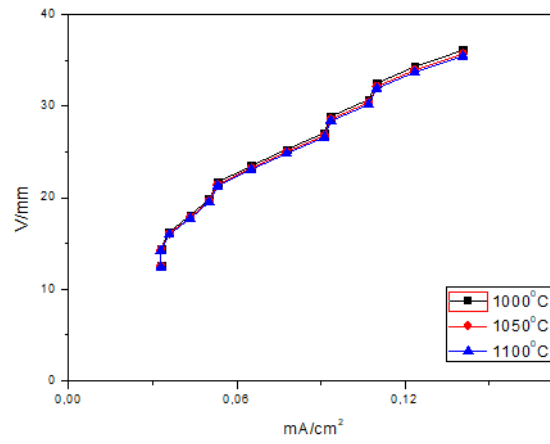
Şekil 5.55. D1 numunesine ait 0.5 sa sinterleme süresinde V/mm- mA/cm^2 grafiği.



Şekil 5.56. D1 numunesine ait 1 sa sinterleme süresinde V/mm- mA/cm^2 grafiği.



Şekil 5.57. D1 numunesine ait 2 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.



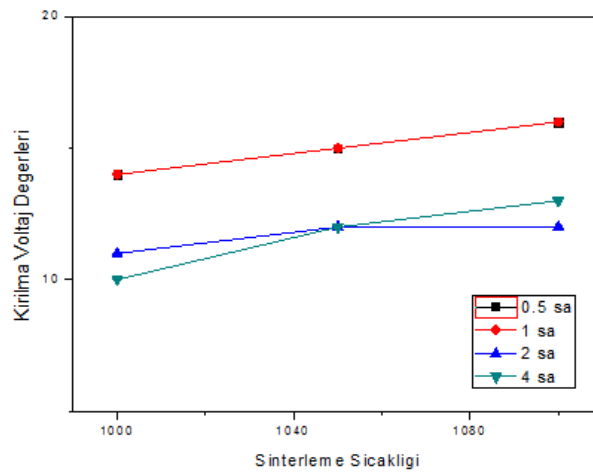
Şekil 5.58. D1 numunesine ait 4 sa sinterleme süresinde V/mm-mA/cm² grafiği.

Şekildeki grafiklerden okunan sonuçlara göre kırılma voltaj değerleri Tablo 5.3.'de verilmiştir.

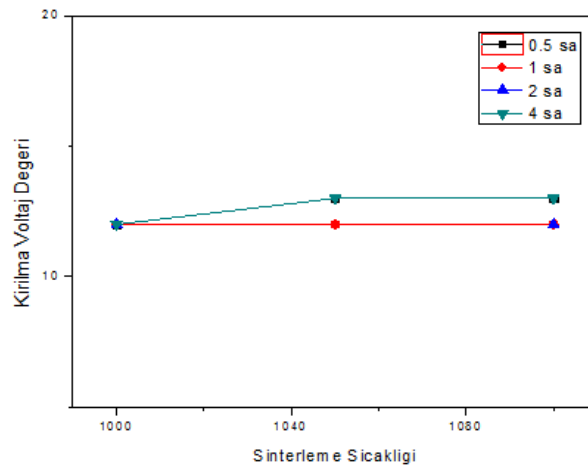
Tablo 5.3. Sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme sürelerine göre aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerin kırılma voltaj değerleri.

Sinterleme Süresi	Sinterleme Sıcaklığı	A	A1	B	B1	C	C1	D	D1
0.5 saat	1000	12	14	22	12	13	13	12	12
	1050	13	15	15	13	14	13	12	13
	1100	16	16	15	14	15	13	12	13
1 saat	1000	13	14	13	13	12	14	13	12
	1050	13	15	13	13	12	14	13	13
	1100	14	15	15	13	13	14	13	13
2 saat	1000	12	13	12	12	13	13	12	13
	1050	12	14	12	13	13	13	13	Ölçüm Alınamadı
	1100	13	15	13	14	14	14	13	14
4 saat	1000	12	12	13	13	13	13	13	13
	1050	13	13	13	14	13	13	13	13
	1100	13	14	13	14	14	14	13	13

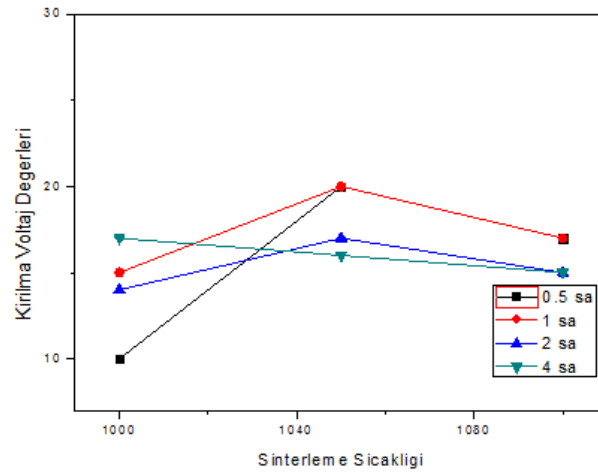
Tablo 5.3.'de elde edilen sonuçlara göre Şekil 5.59.-5.66.'da sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklıklarının değiştiği durumda grafikler üzerinde gösterilmiştir.



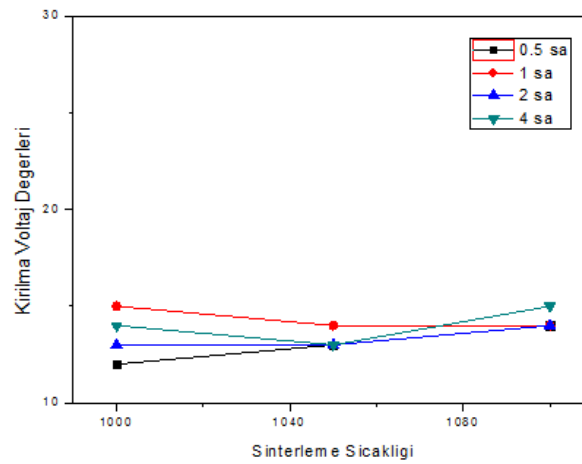
Şekil 5.59. A numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.



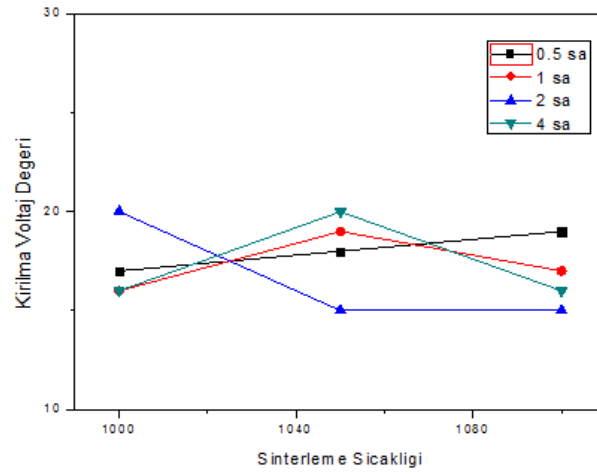
Şekil 5.60. A1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.



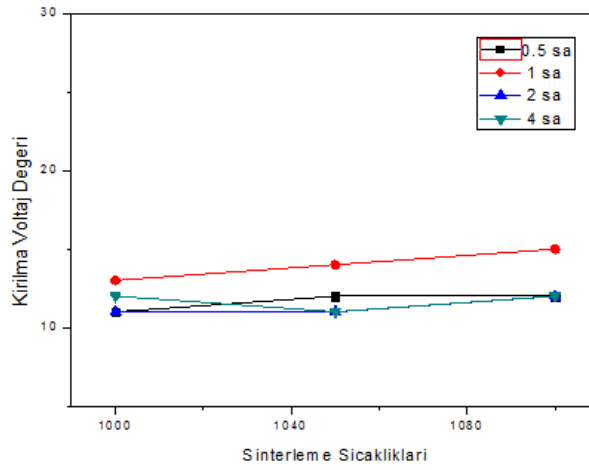
Şekil 5.61. B numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.



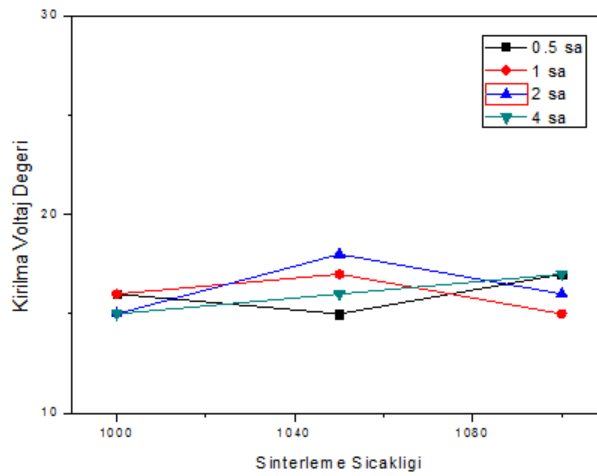
Şekil 5.62. B1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.



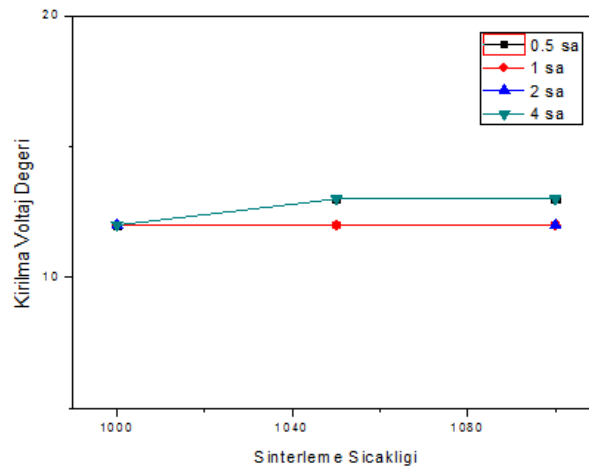
Şekil 5.63. C numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.



Şekil 5.64. C1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.



Şekil 5.65. D numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.



Şekil 5.66. D1 numunesine ait farklı sinterleme süresine göre kırılma voltaj değeri- Sinterleme sıcaklığı grafiği.

Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma voltaj değerlerinin genel olarak grafiklere bakıldığında artış gözlenmiştir. Bu artışlar çok belirgin olmadığı belirlenmiştir. Kırılma voltajının bu denli düşük olmasının sebebi de tanelerdeki yapısal hatalardan olması mümkündür.

Xu ve ark. yapmış olduğu çalışmada [16]; ZnO- Bi₂O₃ varistör sisteminde Cr₂O₃ etkilerini incelemişlerdir. ZnO- Bi₂O₃ Cr₂O₃ ilave edilirken Sol-jel yöntemi kullanmışlardır. % 0, 0.1, 0.2 ve 0.3 oranlarında Cr₂O₃ ilave etmişlerdir. Sinterleme şartı 750°C 1 saat olarak belirlemişlerdir. Bu şartlar altında deney sonuçlarına bakıldığında kırılma voltaj değerlerinde artışlar gözlemlemişlerdir. ZnO varistör sistemine ilave edilmiş Cr₂O₃ etkileri tane büyümesini sınırlandırdığı için kırılma voltajının artması mükemmel sonuçlar elde edilmesine imkan sağlamışlardır.

Bu çalışmadaki kırılma voltajları yüksek artışlar yoktur. Xu ve ark. çalışmasından farklı olarak sistemde TiO₂ vardır. TiO₂ olması tane sınırlarında Cr₂O₃ etkisini azalttığı için kırılma voltaj değerlerinin düşük çıkmasına neden olmuştur.

S.Bernik ve arkadaşlarının [36] yapmış olduğu çalışmada; Bi₂O₃-TiO₂ sisteminde Sb₂O₃ ve Cr₂O₃ ilavelerinin düşük voltaj varistör seramiklerinde ki etkisini incelemişlerdir. Burada sistem içerisinde ZnO- Bi₂O₃- TiO₂- Co₃O₄-Mn₂O₅- Sb₂O₃ ve

Cr_2O_3 yer almıştır. Cr_2O_3 ' ün ilavesiyle tane boyutlarında biraz küçülmeler olmuştur. Aynı zamanda kırılma voltajında da düşüş gerçekleşmiştir.

Khalaf A. ve arkadaşlarının [49] çalışmasında ZnO varistör sistemi içerisine Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 , NiO Ce_2O_3 ve La_2O_3 katkıları ilave etmişlerdir. Elektriksel özellikleri incelemişlerdir. Molce % 0,2 -1,5 oranında Cr_2O_3 katkı ilave etmişlerdir. Yapı içerisinde düzensizlik katsayısı yüksek değerlerdedir. Kırılma voltaj değerlerindeki azalmalar tane sınırlarındaki artışa bağlı olarak tane büyümesini zorlaştırmasından kaynaklandığı ifade etmişlerdir.

M.B. Hernandez ve arkadaşlarının [50] çalışmasında SnO_2 - Sb_2O_5 - Cr_2O_3 varistör sisteminin elektriksel özellikleri incelemişlerdir. SnO_2 varistör sisteminin içerisine ilave edilen Cr_2O_3 katkısının elektronik özelliklerini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Cr_2O_3 katkısı daha çok ZnO varistör sistemlerinde tercih edilmiştir. Cr_2O_3 katkısı arttıkça tane sınırlarındaki büyümesini olumsuz etkilediğini belirlemişlerdir.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ varistör sistemi içerisinde %0, 0.3, 0.9 ve 1.4 Cr₂O₃ ilaveler yapılarak karışımlar hazırlanmıştır.

Tozların üretimi ile mekanik aktivasyona uğramış tozların üretimi sonucunda A, B, C ve D kodlu tozların toz boyutları ile A1, B1, C1 ve D1 mekanik aktivasyon işleme tabi olmuş tozların toz boyutlarının daha küçük olduğu görülmüştür.

Cr₂O₃ miktarının artması ile toz boyutlarında artış gözlenmiştir.

Yapılan çalışmada 1000°C, 1050°C ve 1100°C' de % Cr₂O₃ miktarına bağlı farklı sinterleme sürelerinde yoğunluklarda Cr₂O₃ etkisi çok belirgin olmamıştır. Ancak genel olarak düzenli olmayan artışlar görülmektedir. Sıcaklığının artmasıyla yoğunluklarda artış olmuştur.

Genel olarak yüksek yoğunluk aktive olmuş numunlerde gözlenmiştir.

Sistemin pelet halindeki numunelerin XRD analizinde ağırlıklı olarak Z:ZnO ve B:Bi₂O₃ fazları ile beraber BT: Bi₄Ti₃O₁₂, ZC: ZnCr₂O₄, ZT: Zn₂Ti₃O₆, BC: Bi₇CrO_{12.5} fazları da görülmüştür. BC: Bi₇CrO_{12.5} fazının sinterleme sıcaklığının artışıyla oluşu daha belirgindir.

Genel olarak SEM görüntülerinde iri ve ince taneli yapılar görmek mümkündür. Poroz yapılar da mevcuttur. Sinterleme sıcaklığının artışı taneler arası boşluklarının kapanmasında etkili olmuştur. Cr₂O₃ miktarına göre de tane küçülmeleri zorlanmıştır.

Mekanik aktivasyon işlemine tabi olmuş numunelerin SEM görüntülerine göre daha iyi sinterleme işlemi olmuştur. Bu durumda yoğunluklar üzerine yansımıştır. Ancak genelde boşluklu yapılar mevcuttur.

Farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerinde sinterlenen numunelerden alınan optik görüntüler yardımıyla lineer kesiştirme yöntemi kullanılarak tüm kompozisyonların tane boyutları ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında tane büyümleri Cr_2O_3 miktarının artışı ile sinterleme sıcaklıkları da göz önüne alındığında katkı ilavesinin artması tane büyümlerini arttırıcı yönde olumlu etkilemiştir. Çok büyük tane büyümlerinin olmamasının sebebi Cr_2O_3 varlığı tane büyümesini arttırır, ancak $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sisteminin içerisinde Cr_2O_3 ilavesinde sinterleme sıcaklığının artmasıyla tane sınırlarında yer alan ZnCr_2O_4 fazı Cr_2O_3 tarafından büyümeyi zorlaştıracı etkiye sebebiyet vermiştir.

$\log G - \log t$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin eğiminden n değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan n değerleri aktivasyon enerjileri hesaplamak için kullanılmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisinin en yüksek değeri; D1 kompozisyonuna ait 554 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. D1 kompozisyonundaki Cr_2O_3 miktarı en yüksek olup mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Her bir numune için kırılma voltaj değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan kırılma voltaj değerlerinde Cr_2O_3 miktarına bağlı olarak azda olsa artışlar görülmüştür. Ancak sistem içerisinde TiO_2 ' in oluşu Cr_2O_3 etkisini azaltarak kırılma voltajının istenilen değerlere ulaşmasını engellemiştir.

6.2. Öneriler

1. Çalışmada sadece Cr_2O_3 etkisi incelenmiştir. Benzer çalışmalar farklı katkıları ile tekrarlanabilir.
2. Üretim yöntemi olarak geleneksel seramik üretim yöntemleri kullanılmıştır. Karışım kimyasal üretim yöntemiyle üretilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Meshkatoddini M.R., “Metal Oxide ZnO- Based Varistor Ceramics”, Faculty Member of Shahid Abbaspour PWUT University of Technology (SAUT), Tehran , Iran, 06 September 2011.
- [2] Mahan G., Lionel M., Philip R., “Theory of Conduction in ZnO Varistors, General Electric Corporate Research and Development”, Schenectady, New York, 12301, 4 October 1978.
- [3] Levinson L., “Zinc Oxide Varistor – A Review” Ceramic Bulletin Vol. 65, No: 4, pp.639-646.
- [4] Filho F.M., Simoes A.Z., Ries A., Longo E., Varela J.A., “Nonlinear Electrical Behaviour Of The Cr_2O_3 , ZnO, CoO and Ta 2O_5 - doped SnO 2 Varistors”, Ceramics International 32 (2006) 283-289.
- [5] Olsson E., Falk L., Dunlopand D.L., Örsteland K., “The Misrostructure of ZnO Varistor Materials” Journal of Materials Science, 20, pp.4091-98, 1985.
- [6] Toplan H.Ö., Karakaş Y., “ZnO Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özellikleri” SAÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Cilt/Volume 24, Sayı 125.
- [7] Morries W.G., “Physical Properties of The Electrical Barries in Varistors”, General Electric Company, 29 March 1976.
- [8] Palanisamy P., Asakon T., “Intelligent Processing of ZnO – Based Ceramics” Ceramics Bulletin, Vol.67, No:10, pp 1695-1698 1983.
- [9] Toplan H.Ö., “Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Sakarya Üniversitesi Metalurji Mühendisliği, Eylül 1998.
- [10] MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Kimya Teknolojisi, “Metaller 2” , ANKARA 2008.
- [11] <http://www.slideshare.net/serenler/zno-inko-oksitler-sunum-zincoxide> Erişim Tarihi: 24.01.2018.
- [12] Kaplan M., Çelik Ö., Budak S., “Kobalt Katkılarının ZnO’ in Mikroyapı ve İletkenlik Üzerine Etkileri”, IATS’11, 16-18 Mayıs 2011, Elazığ.

- [13] M. Tronteli, D. Kolar, and V. Krasevek, "Effect of dopants on the microstructure of varistors," J. Macros., 7, 565 – 570, 1983.
- [14] Skidan B.S., "The Effect Of Additives On Properties Of Ceramics Based On Zinc Oxide", Glass and Ceramics, October 2003.
- [15] D.Xu, Xiao X., Zheng L., Cheng L., Tian T., Ruan X., Li G., "Effect of Cr_2O_3 on the property and microstructure of ZnO- Bi_2O_3 varistors ceramics in different sintering temperature", Volume 41, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.137.
- [16] Xu Z., Bai H., Ma S., Chu R., Hao J., "Effect of a Bi- Cr- O synthetic multi-phase on the microstructure and electrical properties of ZnO- Bi_2O_3 varistor cermics", Volume 42, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.175.
- [17] Shuai W., Wenzhong L., Xiaochuan W., "Optimization On Cr_2O_3 Content In Zno Multilayer Chip Varistor Thick Films", Journal Of The Chinese Ceramic Society, Vol 38, No 6, 2010.
- [18] Toplan H., "ZnO-ağ.%6 Sb_2O_3 İçeren Sisteme MnO Katkısının Mikroyapıya Etkisi", SAÜ Fen Bilimleri, Y.Lisans Tezi, 1995.
- [19] Abkan T., "ZnO Esaslı Varistörlerde V_2O_5 İle Cr_2O_3 Katkılarının Tane Büyüme Kinetiğine Ve Elektriksel Özelliklere Etkisinin İncelenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul , 2001.
- [20] Aljawfi R., Rahman F., Khaild M., "Effect of grain size and grain boundry defects on electrical and magnetic properties of Cr doped ZnO nanoparticles", Molecular Structure, 2014.
- [21] Filfho F., Simoes Z., Ries A., Perazolli L., Longo E., Varela A., " Nonlinear electrical behaviour of the Cr_2O_3 , ZnO, CoO., and Ta_2O_5 doped SnO_2 varistors", Ceramics International, 2006.
- [22] Canikoğlu N., Karakaş Y., Toplan H.Ö., "The Grain Growth Kinetic in ZnO – Bi_2O_3 - Sb_2O_3 -MnO-CoO- Cr_2O_3 - Al_2O_3 Varistor System Processing with Pre-Coprecipitation Master Batching", Key Engineering Materials, 2004.
- [23] Matsuoka M., "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Japanese Journal Of Apllied Physics, Vol 10, No 6, June, 1971.
- [24] <http://www.intechopen.com/source/html/19130/media/image2.png> Erişim Tarihi: 24.01.2018.
- [25] Emtage P.R., "Statitics and Grain Size in Zinc Oxide Varistors" J.Apply Phys., 1979.

- [26] Eda K., Iga A., and Matsuoka M., “ Degradation Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics” J.Apply Phys.,1980.
- [27] <http://www.unienerji.com/images/goze/goze1.JPG>Erişim Tarihi:24.01.2018.
- [28] <https://i.ytimg.com/vi/2vk7JS-0ir0/hqdefault.jpg> Erişim Tarihi:24.01.2018.
- [29] <http://www.pandoragroup.com.tr/images/ledler2.jpg>Erişim Tarihi: 24.01.2018
- [30] Yüksel Ö., Canikoğlu N., Toplan H.Ö., “Kontrollü Kimyasal Çöktürme Yöntemi İle Üretilen Yüksek Voltajlı ZnO varistörlerin Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi”, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7.Cilt, 2.Sayı, Temmuz 2003.
- [31] Balaz P., Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V., 4-12,200.
- [32] Gökçe E., Elbeyioğlu K., Çelik B., “Cr₂O₃ Katkılı ZnO –Bi₂O₃ –TiO₂ Seramik Sisteminin Mikroyapısal Özelliklerine Mekanik Aktivasyon Etkisi”, Bitirme Tezi, SAÜ Mühendislik Fakültesi, 2015.
- [33] <http://rahmiunal.net/toz/sinterleme/sintering.html>Erişim Tarihi:24.01.2018.
- [34] S.A. Pianaro, E.C. Pereira, L.O.S. Bulhoes, E. Longo, J.A. Varela Effect of Cr₂O₃ on the Electrical-properties of Multicomponent ZnO varistors at the prebreakdown rregion, J. Mater. Sci., 30 (1995), pp. 133-141.
- [35] Khadim A., “Electrical Properties & Microstructure Of ZnO- Based Varistor Ceramics Doped With Rare Earth”, Iraq, 2015.
- [36] Bernik S., Zupancic P., and Kolar D., “Influence of Bi₂O₃/TiO₂, Sb₂O₃ and Cr₂O₃ Doping on Low- Voltage Varistor Ceramics”, Journal of the European Ceramics Society 19 709-713, Slovenia, 1999.
- [37] Kim Y.H., Kawamura H., Nawata M., “The effect of Cr₂O₃ additive on the electrical properties of ZnO varistor”, Journal of Materials Science 32 (1997) 1665-1670.
- [38] Martinez- Aguilar J.A., Canul M.I., Hernandez M.B., “Effect of Cr₂O₃ on the microstructure and non- ohmic properties of (Co, Sb)- doped SnO₂ varistors”, Revista Mexicana de Fisica 59 (2013) 6-9.
- [39] Dong X., Jieting W., Lei J., Hongxing X., Peimei Z., “Highly nonlinear property and threshold voltage of Sc₂O₃ doped ZnO-Bi₂O₃ based varistor ceramics” ,Journal of Rare Earths, Vol. 31, No 2, Feb. 2013.
- [40] Hng H.H., Chan P.L., “Cr₂O₃ doping in ZnO- 0.5 mol% V₂O₅ varistor ceramics”, Ceramics International 35 (2009) 409-413, April 2008.

- [41] Xiao X., Zheng L., Cheng L., Tian T., Ruan X., Li G., "Effect of Cr_2O_3 on the property and microstructure of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ varistor ceramics in different sintering temperature", *Ceramics International* 41 (2015) S557-S562.
- [42] Yilmaz S., Ercenk E., Toplan H.O., Gunay V., "Grain growth kinetic in $x\text{TiO}_2$ -6 wt.% Bi_2O_3 - (94-x) ZnO (x=0,2,4) ceramic system", *J Mater Sci* (2007) Doi 10.1007/s10853-006-0581-y.
- [43] Adhikari S.P., Hood D.Z., More L.K., Ivanov I., Zhang L., Gross M., Lachgar A., "Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation by $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TaON}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, and $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Bi}_2\text{O}_5$ compositest", *RSC Adv*, 2015,5, 54998.
- [44] Ksaosir M., Podlogar M., Daneu N., Recnik A., "Phase formation, microstructure development and thermoelectric properties of $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 37 (2017) 2833-2842, 4 April 2017.
- [45] J. Wang, C.P.Wah, "Effect of high- energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO – based varistors", Elseiver, 2000.
- [46] <https://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/activation.html> Erişim Tarihi:01.08.2018.
- [47] Göktaş M., "Cevher hazırlamada mekanik aktivasyon uygulamaları", *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 57 (1), 57-66, 2018.
- [48] Dong X., Dong M.T., Lei J., Hong Y., Guo Z., Xiao C., "Effects of high energy ball milling oxide doped and varistor ceramic powder on ZnO varistor", Elseiver, Volume 22, Issue 6, June 2012, Pages 1423-1431.
- [49] Khalaf A.L., Mohammed D.T., Fuad A.O., "Effect of impurities and temperature on electrical properties of ZnO – based varistor", *Energy Procedia*, Volume 18, 2012, Pages 867- 878.
- [50] Hernandez M.B., Villareal S.G., Cienfuegos Pelaes R.F., Rodriguez G., Aguilar Martinez J.A., "Structural microstructure and electric properties of SnO_2 - Sb_2O_5 - Cr_2O_3 varistor ceramics doped with Co_2SnO_4 spinel phase previously synthesized", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 699, 30 March 2017, Pages 738-744.

ÖZGEÇMİŞ

Nilgün KAYA KARABULUT, 01.05.1992 yılında İstanbul’ da doğdu. İlköğretimimi İstanbul’ da GSD Eğitim Vakfı Bahçelievler İlköğretim okulunda tamamladı. Ortaöğretimimi Füsun Yönder Lisesinde 2010 yılında tamamladı. 2010 yılında başladığım Sakarya Üniversitesi’ nin Mühendislik Fakültesinden Bölümüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği’nden 2014 yılında Bölüm 3.’sü olarak bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimi almaya başladı. Halen de Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.