

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZnO ESASLI VARİSTÖRLERDE V₂O₅ İLE Cr₂O₃
KATKILARININ TANE BÜYÜME KİNETİĞİNE VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Metalurji Yük. Müh. Tanla ABKAN

F.B.E Metalurji Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

106400
F.B.E YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tez Savunma Tarihi : 13.04.2001
Tez Danışmanı : Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Prof.Dr. Osman ÖZKAN (İÜ)
Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Serdar KÜÇÜKKARAOZ (YTÜ)
: Prof.Dr. Süheyla AYDIN (İTÜ)
: Prof.Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)
: Doç.Dr. Cemalettin YAMAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2001

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ.....	i
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ZnO VARİSTÖRLERİNİN ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1 ZnO Varistörlerin Elektriksel Özellikleri.....	4
2.2 ZnO Varistörlerin Verimi.....	6
2.2.1 Statik Akım – Voltaj İlişkisi.....	6
2.2.2 Kapasite ve Dielektrik Kayıpları.....	6
2.2.3 Zaman.....	7
2.2.4 Karşı Konulabilen Dalgalanma Kabiliyeti.....	7
2.2.5 Geçici Enerji Konulabilen Kapasite.....	8
2.2.6 Varistör Ömrü.....	9
2.2.7 İletkenlik Mekanizması.....	11
2.2.8 Varistörlerin Güvenirliliği.....	13
2.3 ZnO Varistörlerin Mikroyapısı	14
2.3.1 Tipik ZnO Varistörlerin Mikroyapı Değişimi ve İçerdiği Fazlar.....	14
2.3.2 Mikroyapının Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi.....	17
2.4 ZnO Varistörlerinde Tane Büyümesi.....	19
2.5 ZnO Varistörlerine Katkı Malzemelerinin Etkisi.....	21
2.5.1 ZnO-Sb ₂ O ₃ İkili Sistemi ve Sb ₂ O ₃ ’ ün Sisteme Etkileri.....	21
2.5.1.1 ZnO- % 6 Sb ₂ O ₃ Sistemine MnO İlavesinin Mikroyapı Üzerine Etkisi.....	22
2.5.2 ZnO-Bi ₂ O ₃ İkili Sisteminin İncelenmesi.....	23
2.5.2.1 Bi ₂ O ₃ İlavesi ile Oluşan Mikroyapı ve Fazlar.....	23
2.5.3 ZnO-V ₂ O ₅ İkili Sisteminin İncelenmesi.....	27
2.5.3.1 İkincil Fazlar.....	28
2.6 ZnO Varistörlerinin Üretimi.....	29
2.6.1 Varistörlerin Uygulama Alanları.....	35
2.6.1.1 Özel Uygulama İçin Olan Modeller.....	37
3. SERAMİKLERİN SİNTERLEME DAVRANIŞLARI.....	38
3.1 Sinterleme Mekanizmaları.....	39
3.1.1 Katı Hal Sinterlemesi.....	39
3.1.2 Buhar Faz Sinterlemesi.....	41
3.1.3 Sıvı Faz Sinterlemesi.....	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
4.1 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	45
4.1.1 Numunelerin Yoğunluk ve Ağırlık Değişimi Ölçümleri.....	45
4.1.2 Metalografik İncelemeler.....	49

4.1.3	X Işınları ve Saptanan Fazlar.....	65
4.1.4	Tane Boyutu Analizleri ve Kinetik Hesapları.....	68
4.1.5	Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	72
4.1.6	Elektriksel Ölçümler.....	86
5.	SONUÇLAR.....	93
6.	GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	96
	KAYNAKLAR.....	97
EK 1	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ İkili Faz Diyagramı.....	99
	ÖZGEÇMİŞ.....	100



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Tipik Bir ZnO Varistörünün I-V Karakteristiği..... 4
Şekil 2.2	Akım - Voltaj İlişkisi..... 6
Şekil 2.3	Tipik ZnO Dielektrik Varistör Spektrumu. Kapasite, Dielektrik Kayıpları.....6
Şekil 2.4	Azalan Akım Duraksamalarında Voltaj-Akım Özellikleri..... 7
Şekil 2.5	Akım Dalgalanma Uygulamaları Sonrasında V_{1mA} Değişimi.....8
Şekil 2.6	Varistör Voltajı (V_{1mA}) ve Tane Sınırı yada Seramiğin Kalınlığı Arasındaki İlişki..... 10
Şekil 2.7	ZnO varistörlerde tane sınırlarında iletkenlik mekanizması.....12
Şekil 2.8a	ZnO varistörlerinin şematik olarak gösterimi..... 15
Şekil 2.8b	ZnO varistörlerinin mikroyapılarının şematik olarak gösterimi..... 15
Şekil 2.9	ZnO Varistörün Mikroyapısının Şeması..... 16
Şekil 2.10	ZnO Seramiklerinin 5 Katkı ile I - V Özelliği..... 17
Şekil 2.11	ZnO Varistörlerin (a) gerçek (b) ideal mikroyapıları.....18
Şekil 2.12	ZnO varistörlerde Sb_2O_3 ilavesinin tane boyutuna etkisi.....22
Şekil 2.13	ZnO varistörlerde fazların şematik olarak yerleşim düzeni..... 24
Şekil 2.14	Bi_2O_3 miktarı ve sıcaklığa göre tane boyutu değişimi..... 25
Şekil 2.15	1192°C’de sinterlenmiş ZnO - Bi_2O_3 seramiklerinde yoğunluk ölçümleri.....26
Şekil 2.16	Sinterleme sıcaklığı ve Bi_2O_3 miktarının ağırlık kaybına etkileri..... 26
Şekil 2.17	ZnO - V_2O_5 İkili Denge Diyagramı.....28
Şekil 2.18	% Bi_2O_3 ’lü ZnO’de CoO veya MnO ilavesinin etkisi α değeri 40’ı geçmiştir. Bu geçiş metal oksitleri tane sınırında tanelerarası bölgelerde birleşirler... ..30
Şekil 2.19	ZnO Varistör Üretimi için Akış Diyagramı.....32
Şekil 2.20	ZnO Varistörlerin Şematik olarak Gösterilmiş Küçük bünyesi... ..33
Şekil 2.21	ZnO’daki Kusurların Elektronik Enerji Seviyeleri.....33
Şekil 2.22	Varistörün uygulanma prensibi.....35
Şekil 2.23	Dağıtım uygulamalarında kullanılan aşırı voltaj düzenleyicisinin dizaynı.....50
Şekil 3.1	Oswald İrileşmesi ve Birleşme.....42
Şekil 4.1	1 nolu bileşimin yoğunluk grafiği.....47
Şekil 4.2	2 nolu bileşimin yoğunluk grafiği.....48
Şekil 4.3	3 nolu bileşimin yoğunluk grafiği.....48
Şekil 4.4	4 nolu bileşimin yoğunluk grafiği.....49
Şekil 4.5	5 nolu bileşimin yoğunluk grafiği.....49
Şekil 4.6	900°C’ de 1 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....50
Şekil 4.7	900°C’ de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....50
Şekil 4.8	900°C’ de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....51
Şekil 4.9	1000°C’ de 1 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....51
Şekil 4.10	1000°C’ de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....52
Şekil 4.11	1100°C’ de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....52
Şekil 4.12	1100°C’ de 3 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....53
Şekil 4.13	1100°C’ de 3 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....53
Şekil 4.14	1200°C’ de 3 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....54

Şekil 4.15	1200°C' de 3 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....	54
Şekil 4.16	1200°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü.....	55
Şekil 4.17	900°C' de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.18	900°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.19	900°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.19	900°C' de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.21	1000°C' de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.22	1000°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.23	1000°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.24	1000°C' de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.25	1100°C' de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.26	1100°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.27	1100°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.28	1100°C' de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.29	1200°C' de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.30	1200°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.31	1200°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.32	1200°C' de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.33	900°C' de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi.....	63
Şekil 4.34	1000°C' de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi.....	64
Şekil 4.35	1100°C' de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi.....	64
Şekil 4.36	1200°C' de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi.....	65
Şekil 4.37	900°C' de 3 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin X-ışınları grafiği.....	66
Şekil 4.38	900°C' de 3 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin X-ışınları grafiği.....	66
Şekil 4.39	900°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin X-ışınları grafiği.....	67
Şekil 4.40	900°C' de 3 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin X-ışınları grafiği.....	67
Şekil 4.41	900°C' de 3 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin X-ışınları grafiği.....	68
Şekil 4.42	1 nolu bileşimin tane büyüklüğü-sıcaklık grafiği.....	70
Şekil 4.43	2 nolu bileşimin tane büyüklüğü-sıcaklık grafiği.....	70
Şekil 4.44	3 nolu bileşimin tane büyüklüğü-sıcaklık grafiği.....	71
Şekil 4.45	4 nolu bileşimin tane büyüklüğü-sıcaklık grafiği.....	71
Şekil 4.46	5 nolu bileşimin tane büyüklüğü-sıcaklık grafiği.....	72
Şekil 4.47	900 °C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	73
Şekil 4.48	900 °C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	73
Şekil 4.49	900 °C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	73
Şekil 4.50	900 °C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	73
Şekil 4.51	900 °C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	74
Şekil 4.52	1000 °C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	74
Şekil 4.53	1000 °C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	74
Şekil 4.54	1000 °C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	74
Şekil 4.55	1000 °C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	75
Şekil 4.56	1000 °C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	75
Şekil 4.57	1100 °C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	75
Şekil 4.58	1100 °C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	75
Şekil 4.59	1100 °C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	76
Şekil 4.60	1100 °C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	76
Şekil 4.61	1100 °C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	76
Şekil 4.62	1200 °C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	76
Şekil 4.63	1200 °C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	77
Şekil 4.64	1200 °C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	77

Şekil 4.65	1200 °C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	77
Şekil 4.66	1200 °C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği.....	77
Şekil 4.67	1 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	78
Şekil 4.68	2 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	78
Şekil 4.69	3 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	78
Şekil 4.70	4 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	79
Şekil 4.71	5 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	79
Şekil 4.72	1 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	82
Şekil 4.73	2 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	82
Şekil 4.74	3 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	83
Şekil 4.75	4 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	83
Şekil 4.76	5 nolu bileşimin log $G^n/t-1/T$ grafiği.....	84
Şekil 4.77	1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	86
Şekil 4.78	3 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik.....	86
Şekil 4.79	5 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	86
Şekil 4.80	10 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik...	87
Şekil 4.81	1 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	87
Şekil 4.82	3 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	87
Şekil 4.83	5 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	88
Şekil 4.84	10 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik...	88
Şekil 4.85	1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	88
Şekil 4.86	3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	89
Şekil 4.87	5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	89
Şekil 4.88	10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik...	89
Şekil 4.89	1 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	90
Şekil 4.90	3 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	90
Şekil 4.91	5 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	90
Şekil 4.92	10 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik...	91
Şekil 4.93	1 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	91
Şekil 4.94	3 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	91
Şekil 4.95	5 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik....	92
Şekil 4.96	10 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik...	92

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Varistör üretiminin tarihsel gelişimi.....	29
Çizelge 2.2 ZnO Varistörlerinin Özelliklerine Katkılarının Etkisi.....	31
Çizelge 2.3 ZnO Varistör Üretiminin Özeti.....	34
Çizelge 3.1 Sinterleme Mekanizmaları.....	39
Çizelge 3.2 Katı hal sinterlenmesinde malzeme akım yolları.....	40
Çizelge 4.1 ZnO tozlarının bileşimi.....	44
Çizelge 4.2 (moleküler oran)	44
Çizelge 4.3 Bileşim 1'in yoğunluk değerleri (gr/cm^3)	45
Çizelge 4.4 Bileşim 2'nin yoğunluk değerleri (gr/cm^3)	46
Çizelge 4.5 Bileşim 3'ün yoğunluk değerleri (gr/cm^3)	46
Çizelge 4.6 Bileşim 4'ün yoğunluk değerleri (gr/cm^3)	46
Çizelge 4.7 Bileşim 5'in yoğunluk değerleri (gr/cm^3)	47
Çizelge 4.8 Bileşim 1' in Tane Boyutları(μm)	69
Çizelge 4.9 Bileşim 2' nin Tane Boyutları(μm)	69
Çizelge 4.10 Bileşim 3' ün Tane Boyutları(μm)	69
Çizelge 4.11 Bileşim 4' ün Tane Boyutları(μm)	69
Çizelge 4.12 Bileşim 5' in Tane Boyutları(μm)	69
Çizelge 4.13 "1" nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjileri	79
Çizelge 4.14 "2" nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjileri	80
Çizelge 4.15 "3" nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjileri	80
Çizelge 4.16 "4" nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjileri	81
Çizelge 4.17 "5" nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjileri	81
Çizelge 4.18 "1" nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri.....	84
Çizelge 4.19 "2" nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri.....	84
Çizelge 4.20 "3" nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri.....	85
Çizelge 4.21 "4" nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri.....	85
Çizelge 4.22 "5" nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri.....	85

ÖNSÖZ

Gerek mesleki gerekse bu tezin hazırlanmasında yardım ve ilgisini esirgemeyen ve her konuda destek olan değerli hocam Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU' na , tezin her aşamasında bana yardımlarını esirgemeyen, yol gösteren sayın hocam Prof.Dr. Osman ÖZKAN beye teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması esnasında bana yardımlarını esirgemeyen değerli mesai arkadaşlarım Tuba KARAHAN, Zekeriya CÖMERT, Polat TOPUZ, Habib SARIDİKMEN' e de teşekkürlerimi sunarım.

Tezin her aşamasında bana yardımcı olup ve sabır gösteren YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına da teşekkürü borç bilirim.

Herşeyden önemlisi tüm hayatım boyunca bana her türlü maddi manevi destek olan aileme de teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmada, ZnO esaslı varistörlerin kinetik ve elektriksel özelliklerine Cr_2O_3 ve V_2O_5 katkılarının etkileri incelenmiştir. Söz konusu özelliklerin incelemesinde kullanılmak üzere 5 farklı bileşim seçilmiştir. Bu bileşimler;

1. Bileşim (%mol) % 0,94 ZnO, % 0,5 V_2O_5 , % 0,1 Cr_2O_3
 2. Bileşim (%mol) % 0,93 ZnO, % 0,5 V_2O_5 , % 0,2 Cr_2O_3
 3. Bileşim (%mol) % 0,92 ZnO, % 0,5 V_2O_5 , % 0,3 Cr_2O_3
 4. Bileşim (%mol) % 0,91 ZnO, % 0,5 V_2O_5 , % 0,4 Cr_2O_3
 5. Bileşim (%mol) % 0,90 ZnO, % 0,5 V_2O_5 , % 0,5 Cr_2O_3
- şeklinde hazırlanmıştır.

Numuneler seramik bilyalı değirmen kullanılarak yaş ortamda karıştırılmış ve homojen karışım elde edilmiştir. Daha sonra tek eksenli pres kullanılarak numunelerin tamamı 6,05 mm çapında ve 3,2 mm yüksekliğinde hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan numuneler, 900°C, 1000 °C, 1100 °C ve 1200°C' de 1, 3, 5 ve 10 saatlik sürelerde ısıtma hızı kontrollü sinter fırınında sinterlenmiştir.

Hazırlanan numunelere, yoğunluk ölçümü, metalografik inceleme, X- ışını difraksiyon incelemesi ve elektriksel ölçümler yapılmıştır.

Yoğunluk ölçümleri sonucunda sıcaklığın ve bileşimlerin varistör malzemelerinin özellikleri üzerinde ki etkileri incelenmiştir.

Sinterlenen numuneler önce soğuk monte işlemine tabi tutulmuş daha sonra Metaserv parlatma cihazı ile 1µ'luk elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler % 10' luk asetik asitle 10 saniye dağlanarak PME Olympus Tokyo ışık metal mikroskobuyla 500 büyütmede incelenip mikroyapı resimleri çekilmiştir. Jeol LV 5600 tarama elektron mikroskobunda (SEM) 1500 büyütmede mikrograflar çekilmiştir. Işık metal mikroskobundan alınan mikroyapı resimleri üzerinden tane boyutu analizi yapılmıştır. Bu mikrograf ve mikroyapı resimleriyle porozite ve tane kabalaşması incelenmiştir.

900 °C' de 3 saat sinterlenmiş olan 5 ayrı bileşime ait numuneler Shimadzu XRD-6000' de X ışınları incelemeleri yapılmıştır. X ışınları analizinde Cu $\lambda 1,5405 \text{ Å}$ ışını kullanılmıştır. X-ışınları difraksiyonu sonucunda ZnO, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)$ ile ZnCr_2O_4 fazlarının piklerine rastlanmıştır.

Elektriksel ölçümler sonucunda sıcaklığın artması ile direncin düşmesi gözlenmiştir.

EDX (JEOL JSM-5600) sonuçlarına göre tane sınırlarında gözlenen porlarda krom, vanadyum, oksijen ve çinko saptanmıştır. 900°C' de alınan sonuçlara göre sinterleme bitmiş ve sıcaklığın artışıyla beraber porların birleşmesi gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Varistor, yarı iletken, ZnO, elektro seramik

ABSTRACT

In this study, the effects of Cr_2O_3 and V_2O_5 additives on the kinetic and electrical properties of ZnO based varistors has been investigated. For this purpose 5 different composites are selected. These composites are prepared as follows;

1. Composition (mole %) ZnO % 0,94, V_2O_5 % 0,5, Cr_2O_3 % 0,1
2. Composition (mole %) ZnO % 0,93, V_2O_5 % 0,5, Cr_2O_3 % 0,2
3. Composition (mole %) ZnO % 0,92, V_2O_5 % 0,5, Cr_2O_3 % 0,3
4. Composition (mole %) ZnO % 0,92, V_2O_5 % 0,5, Cr_2O_3 % 0,4
5. Composition (mole %) ZnO % 0,91, V_2O_5 % 0,5, Cr_2O_3 % 0,5

The specimens are mixed by using ceramic roll mill and a homogenous pulp environment mixture has been obtained. After this all the specimens with a 6,05 mm radius and a 3,2 mm height are prepared by using a single axis press. And then, the specimens are sintered at 900°C , 1000°C , 1100°C and 1200°C for 1, 3, 5 and 10 hours intervals by using speed controlled heating sinter furnace.

Afterwards the density measurements, metallographical inspections, X-ray diffraction investigation and the electrical measurements of the specimens are completed.

At the end of density measurements, the effect of heat and concentration on varistor materials are found out.

After sintering the specimens first cold mounted and then etched by using Metaserv polishing device with $1\ \mu$ diamond paste. The polished specimens are etched with acetic acid (10 %) for 10 seconds. They are firstly investigated and secondly photographed with a magnification of 500 by using (PME Olympus Tokyo) light metal microscope. Micrographs are taken from (Jeol LV 5600) scanning electron microscope (SEM) with a magnification of 1500.

By the help of the microstructural photographs which are taken from light metal microscope, grain growth investigations are done. The porosity and grain coarsening are being investigated by using micrographs of scanning electron microscopes (SEM) and the microstructural photographs of light metal microscope (PME Olympus Tokyo)

The X- ray diffraction (Shimadzu XRD-600) of the specimens with 5 different composites which are sintered at 900°C for 3 hours are investigated by $\text{Cu}\ \lambda\ 1,5405\ \text{\AA}$ ray. According the x- ray diffraction patterns the peaks of ZnO, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)$ and ZnCr_2O_4 are observed.

After electrical measurements are completed it is realized that the resistance property decreases by increasing the temperature

According to the EDX (JEOL JSM-5600) conclusions, zinc, chromium, vanadium and oxygen are observed between the pores which are situated at the grain boundaries. The sintering is ended at 900°C and by the increasing of sintering temperature, the connection of the pores are observed

KeyWords: Varistors, semi conductors, ZnO, electroceramics

1 GİRİŞ

ZnO esaslı varistörler yarı iletken seramik malzemelerdir ve asıl görevleri geçici voltaj yükselmelerine engel olmak, hasarı önlemektir. Zener diodlarına benzer şekilde lineer olmayan akım-voltaj karakterine sahiptirler. Dioada benzemeyen yönü, varistörlerin iki kutupta eşit olarak yüksek voltajı engellemesidir (Gupta,1990).

Elektronik devrelerde karşılaşılan aşırı voltaja karşı koruma sağlaması amacıyla ZnO malzemelerin rezistör olarak kullanılması yönünde ilk çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. 1967 yılında Japonya'da ZnO seramikleri üzerine ilk projeler başlatılmış ve hızlı bir gelişimle bu malzemenin endüstride kullanılabilecek prototipi 1968 yılında Matsuoka tarafından ve onun Matsushita Elektrik araştırma grubu tarafından geliştirilmiştir. Bunu takip eden yıl, ZNR ticari ismi altında geliştirilmiştir (Eda,1989).

ZnO malzemesinin diğer yarı iletkenler arasından seçilmesinin nedeni, sinterlenmesinin kolay oluşu ve elektriksel direncinin kontrol edilebilir olmasıdır. Araştırmalar ilerledikçe bu malzemenin ohmik olmayan elektriksel özellikleri, geniş eşik voltaj aralığı ve uzun dönem güvenli olarak çalışabilirliği gibi özelliklerin saptanması bu malzemenin gelişerek günümüze kadar gelmesini ve üzerinde birçok araştırmanın yapılmasını sağlamıştır (Matsuoka,1971).

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, kurutulup preslenerek ısıtma hızı kontrollü bir fırında sinterlenir.

Varistörlerin üretimleri esnasında elektriksel özelliklerde başlıca üç mekanik parametre önem kazanır.

- Kalınlık ve tane boyutu, bozulma voltajını
- Elektrod yüzey alanı, aşırı akıma dayanma kabiliyetini
- Seramiğin hacmi ise geçiş enerjisine dayanım kabiliyetini kontrol etmektedir.

Aşırı akıma dayanım kabiliyeti direkt olarak elektrod yüzey alanı ile kontrol edilir. Yüzey alanı genişledikçe yüksek akıma dayanım da artar (Steele, 1991).

ZnO varistör malzemelerinin öncelikli işlevi elektronik devrelerde oluşan aşırı voltaj geçişlerini engelleyerek voltajı sınırlamak ve devreyi hasardan korumaktır. Bunu ise sahip oldukları lineer olmayan akım – voltaj özellikleri ile sağlamaktadır. ZnO varistörlerinin elektriksel davranışları hem malzemenin hem de ZnO tane sınırında oluşan fazların türü ve yapısına bağlıdır. Bu malzemeler, çok geniş voltaj ve akım aralıklarında alternatif ve doğru akım alanlarında kullanılabilirler (Gupta,1990).

Bu seramiklerin en önemli özellikleri olan lineer olmayan akım - voltaj ilişkisi denklem 1.1 ile verilebilir:

$$I=KV^\alpha \quad (1.1)$$

I = Akım V = Voltaj α =lineersizlik katsayısı

K = Geometri ve üretim şekline bağlı katsayı

Formüldeki α varistörlük özelliğini ifade eder ve bu katsayı arttıkça malzemenin varistörlük özelliği artmaktadır. $\alpha=1$ olduğunda malzeme ohmik rezistör $\alpha = \infty$ olduğunda ise mükemmel varistörlük özelliğini ifade eder (Levinson,1986). ZnO varistörleri için tipik α değerleri 20 ile 100 arasındadır. Buna karşılık en popüler lineer olmayan rezistörler olarak bilinen SiC varistörlerinde α değeri 10'dan küçüktür. Bu varistörlerin ZnO varistörlerine nazaran elektriksel özelliği daha düşük olup enerji tutma kapasiteleri daha düşüktür (Lagrange,1991).

ZnO esaslı varistörleri ohmik olmayan varistörlerdir. Ohmik olmayan parçalar yarı iletken ZnO tanelerinin yanındaki tane sınırından oluşur. ZnO varistörün öz direnci başlangıç voltajından daha yüksektir, başlangıç voltajının üstünde ise daha düşüktür. Bu sebepten dolayı; ZnO varistörleri aydınlatmada elektrik güç hattını korumak için kullanılan süzgeç veya elektronik parçaları voltaj dalgalanmalarına karşı korumak amacıyla dalga özümleyici olarak kullanılan çok yararlı bir cihazdır.

ZnO varistörlerin avantaj ve özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Steele, 1991) ;

- Statik voltaj – akım ilişkisi
- Düşük güç kayıpları

- Kısa sürede devreye girebilmeleri
- Yüksek enerji absorblama kabiliyetleri
- Uzun süre güvenle kullanılabilir olmaları
- Küçük ve işlevsel boyutlarda üretilebilmeleri

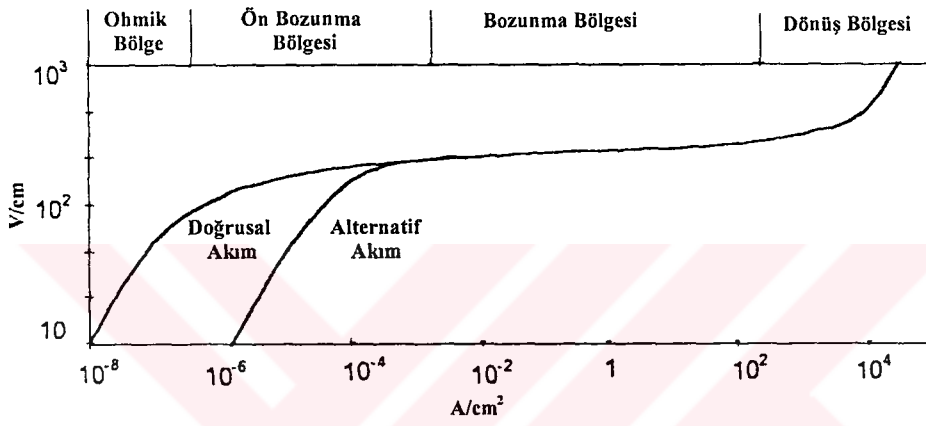
ZnO esaslı varistör birden fazla faza sahip çok kristalli seramikler olup mikroyapılarında ZnO taneler, spinel fazlar ve taneler arası Bizmutça zengin fazlar vardır. Taneler arasında yer alan bölgelerin elektron geçişlerine engel olarak akıma karşı engeller olması malzemeye varistörlük özelliğini sağlar.

Son yıllarda çalışmalar çok bileşenli sistemlerden ikili ve üçlü sistemlere kaymıştır. Bu sayede herbir oksidin tek tek yapıya ve elektriksel özelliklere olan etkisi anlaşılmaktadır. Literatüre bakıldığında son 4-5 yıl içinde özellikle R.C. Bradt'ın ZnO- Bi₂O₃ ve ZnO- Sb₂O₃ sistemleri ile bu sistemlere TiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₃ gibi oksitlerin ilavesinin tane büyüme kinetiği üzerine etkilerini araştırdığı görülmektedir.

2 ZnO VARİSTÖRLERİN ÖZELLİKLERİ

2.1 ZnO Varistörlerin Elektriksel Özellikleri

ZnO varistörler sahip oldukları lineer olmayan akım – voltaj özellikleri ile günümüzde elektronik seramikler arasında önemli bir yer almışlardır. ZnO varistörlerinin bu tipik lineer olmayan akım - voltaj ilişkisi Şekil 2.1'deki elektrik alanı – akım yoğunluğu grafiği ile gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Tipik Bir ZnO Varistörünün I-V Karakteristiği

Grafikte akım yoğunluğunun geniş bir aralıkta ($10^{-6} - 10^2$) değişmesiyle beraber elektrik alanının hemen hemen sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Bu bölge için 1.1 denklemi geçerlidir.

Eğri dört temel bölgede incelenmektedir ;

1.Bölge (Ohmik Bölge)

Bu bölgede,akımla voltaj arasındaki ilişki lineerdir.Akım yoğunluğu değerleri $A/cm^2 - \mu A/cm^2$ arasında değişir. Verilen çalışma voltajında doğru akım büyüklüğü alternatif akımın yaklaşık 2 katıdır. Bu bölge pratik uygulamalarda kullanılmaz.

2.Bölge (Ön-Bozunma Bölgesi)

Bu bölge akım kaybı (kaçak akım) bölgesi olarak bilinir ve uygulamalar için çok önemlidir. Bu bölgede akım, ısısal iyonik yayınlamalar sonucu zayıf bir lineersizliğin oluşması yoluyla sağlanır. Gözlenebildiği gibi, kaçak akım sıcaklıkla artar. Örnek vermek gerekirse; oda

sıcaklığında akım $1 \mu A/cm^2$ iken $125^\circ C$ sıcaklığına çıkıldığında akım $100 \mu A/cm^2$ 'ye yükselir. Başka bir deyişle kaçak akım ısı ile etkin hale gelmiş olur ve ZnO varistörlerin elektriksel randımanını sağlar.

3. Bölge (Bozunma Bölgesi)

Varistörlerin asıl faaliyetini içerir, varistör özelliği açısından en önemli bölgedir. Bu bölge, ufak bir voltaj artışına karşılık malzeme üzerinden geçen akımın büyük oranda arttığı bölgedir. Lineer olmayan bölge akımın büyüklüğüne göre 6-7 kat genişleyebilir. ZnO varistörlerini diğer nonlineer rezistörlerden ayıran özellik geniş bir akım yoğunluğu aralığında nonlineer oluşudur ve bu özellik onun değişik uygulama alanlarında kullanılmasını sağlar. Buradaki akım – voltaj ilişkisi (1.1) bağıntısında gösterildiği gibidir. Burada, K üretim koşullarına bağlı olarak değişen bir sabittir. α katsayısı ise voltaja bağlı olarak değişmektedir.

4. Bölge (Dönüş Bölgesi)

Bu bölgede ($> 10^3 A / cm^2$) I-V karakteristiği lineerdir, ve voltaj akımla lineer olmayan bölgeye göre daha hızlı yükselir. Bu bölge ZnO mikroyapısındaki tanelerin zahiri mukavemeti ile kontrol edilir.

Bu bölgede ZnO içindeki kristallerin tane direnci yüksek akım yoğunluğuna karşı engel oluşturarak akımı sınırlandırır. Tane sınırlarında meydana gelen potansiyel engellerin sınırlanan akımla ilgisi yoktur.

Bu bölgedeki akım ve voltaj arasındaki ilişki denklem 2.1 ile verilmiştir:

$$V = R_g \cdot I \quad (2.1)$$

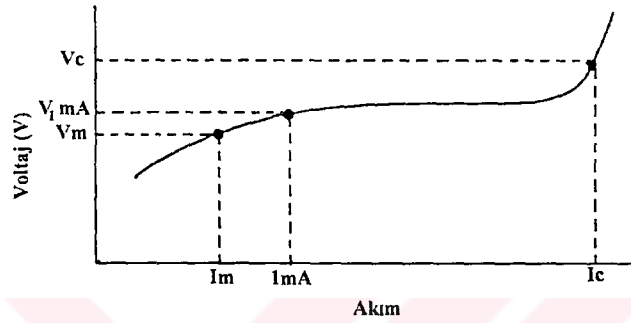
R_g = Eşdeğer tane direncidir ve genellikle oda sıcaklığında $1 cm$ 'nin altında bir değerdedir.

Varistör karakteristiklerinin logaritmik gösterilmesi standart olmasının nedeni akım-voltaj üzerine gelen fazla magnitude karşı tepki göstermesidir (Clarke, 1999).

2.2 ZnO Varistörlerinin Verimi

2.2.1 Statik Akım - Voltaj İlişkisi

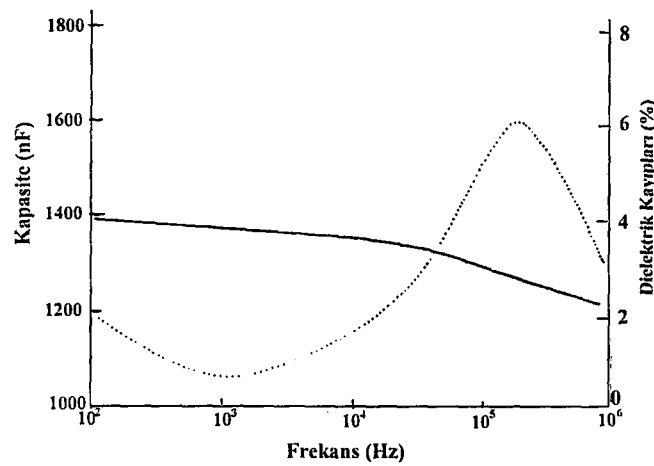
Akım voltaj ilişkisi Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Voltaj V_{1mA} , 1mA akımla bağlantılıdır. Sıcaklık katsayısı negatiftir ($-0.05\%/^{\circ}C$). Genel olarak V_m yaklaşık $0.8 V_{1mA}$ ’ya eşittir. V_m ‘ye bağlı akım I_m , kaçak akım ve 1’den 100 μm ’ye kadar olan bölge olarak adlandırılmıştır. I-V eğrisinde diğer bölge yüksek akım bölgesidir. Bu bölgedeki en düşük voltaj dalgalanma korunmasından daha iyidir.



Şekil 2.2 Akım - Voltaj İlişkisi

2.2.2 Kapasite ve Dielektrik Kayıpları

Yalıtıcı potansiyel bariyerlerin sonucundaki her tane sınırındaki; varistör yüzey alanına ve kalınlığına dayanan kapasiteye sahiptir. Kapasite ve dielektrik kayıpları frekansa bağlılık özellikleri içerir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Tipik ZnO Dielektrik Varistör Spektrumu. Kapasite, Dielektrik Kayıpları

2.2.3 Zaman

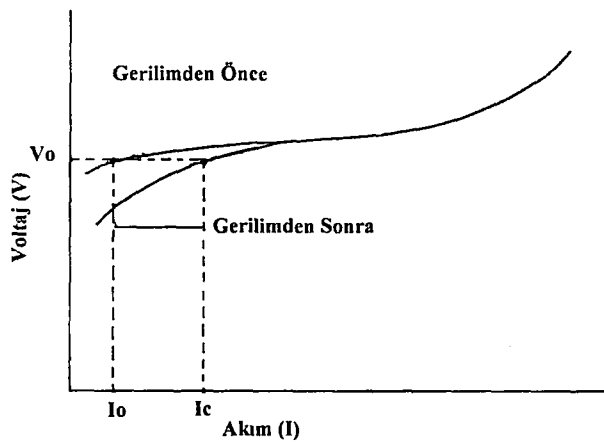
Varistör malzemelerinin küçük saniye bölgelerinde bulunur. Kutupların kurşun indüktörü zamanı yükseltir ama mümkün olduğunca düşük olmak zorundadır.

2.2.4 Karşı Konulabilen Dalgalanma Kabiliyeti

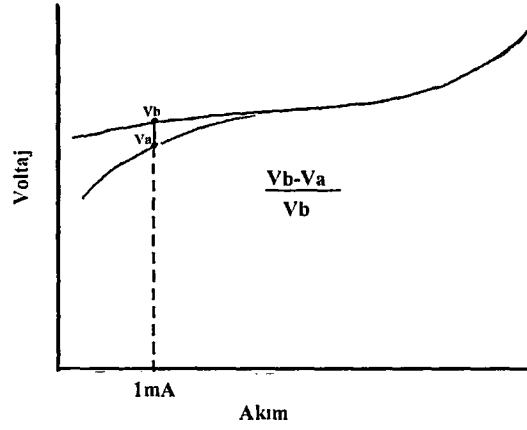
ZnO varistörleri, akım dalgalanmalarına maruz kaldığında değişen voltaj-akım eğrilerini göstermektedir (Şekil 2.4).

Sabit voltajda elektrik kaçak akımı yükselir. Başka bir deyişle, elektrik gücü yükselir ve bununla beraber seramik sıcaklığı da yükselir. Elektrik sızıntı akımı pozitif sıcaklık katsayısına sahip olduğunda, güç tekrar yükselir ve bu gibi durumlar termik kaçaklara sebep olur.

Bu eğriden incelendiği gibi, yüksek akım bölgesi dalgalanma uygulamalarından sonra değiştirilemez ve bu nedenle koruma tabakası değiştirilemez. Bu değişiklikleri incelemek gerekirse, V_{1mA} 'nın rölatif değişikliği dalgalanma uygulamalarından önce ve sonra hesaplanabilir (Şekil 2.5). Çapları 10 ve 40 mm olan disk varistörün akım dalgalanması 3100 A ve 50000 A' dır



Şekil 2.4 Azalan Akım Duraksamalarında Voltaj-Akım Özellikleri



Şekil 2.5 Akım Dalgalanma Uygulamaları Sonrasında V_{1mA} Değişimi

2.2.5 Geçici Enerji Karşı Konulabilen Kapasite

Geçici enerji yığın halindeki seramikte bulunmaktadır. Seramik kütle arttıkça geçici enerji de artacaktır. Enerjinin duraksamasının sebebi akım sızıntı bölgesinin değişmek istemesindendir (Şekil 2.5).

20 mm çapında ve 2 mm kalınlığındaki bir disk varistörün maksimum enerjisi yaklaşık 160J 'dur (Lagrange, 1991). ZnO varistörler ohmik olmayan yüksek akıma (I) ve voltaja (V) sahiptir. Yüksek ohmik olmayan özellikleri gösterdiğinden dolayı bölge çok geniştir. I-V özellikleri genelde logaritmik olarak ifade edilmiştir. Ohmik olmayan özelliklerin derecesi genellikle ohmik olmayan α üssü ile denklem 2.2 ve 2.3 ile açıklanmıştır.

$$\alpha = (V/I)(dI/dV) \quad (2.2)$$

Basit denklemi:

$$I = (V/C)^\alpha \quad (2.3)$$

C'nin sabit olduğu yerde kullanılır.

2.2.6 Varistör Ömrü

Varistörlere daima sürekli rejimde voltaj uygulandığından, varistörlerin ömrü sızıntı akım ile yakından ilgilidir. ZnO varistörlerinin ömrü esas olarak I_R 'nin şiddeti, bunun sıcaklık, voltaj ve zamanla artışına bağlı olarak belirlenir. I_R artarsa ve dağılmasına mani olunursa ısı da artar, bu da düzeneğin sıcaklığını hızla yükseltir. Kısa bir zaman sonra varistörlerin faydalı ömrünün sonuna ulaşmış olur.

Ömrün tahmini için uygun yaklaşım; ömrün, verilen sıcaklık ve uygulanan voltajda, akımın ve gücün kritik bir değere ulaşması ile son bulduğudur. Bir çok kişi tarafından, keyfi de olsa, kabul gören bu yaklaşım, kritik değere, akım ve güç iki katına çıktığında, ulaşıldığını söyler. Gupta tarafından kabul edilen, daha kantitatif olan yaklaşımda ise, varistör bir limit güç yoğunluğuna (P_L) ulaştığında “teknik olarak ölüdür”, bu üretilen gücün (P_G) kaybolan gücü (P_D) geçtiği noktadır, veya

$$P_G > P_D \quad (2.4)$$

ve

$$P_G = \frac{1}{2} A h (x E_{0.5}) I_R \quad (2.5)$$

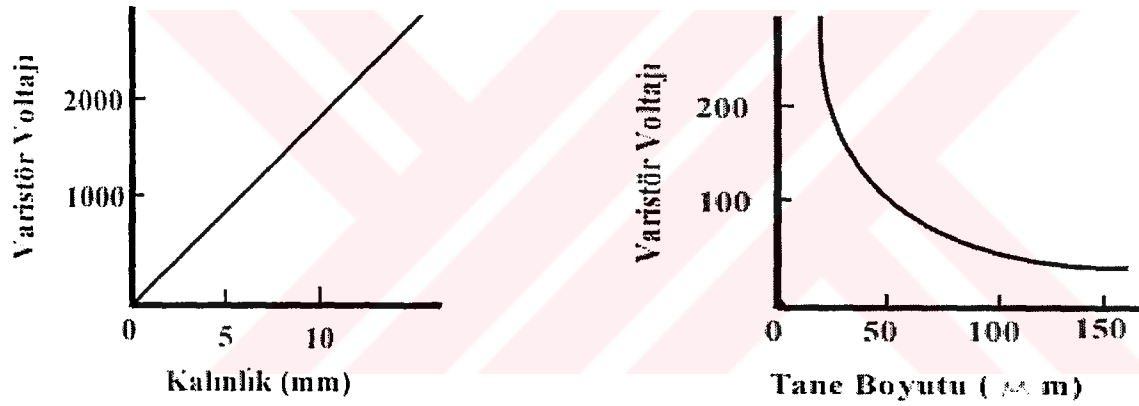
$$P_D = \lambda S (T - T_S) = R_T (T - T_S) \quad (2.6)$$

burada $x E_{0.5} = V_{SS}$ sürekli rejim voltajı ($x < 1$ olduğunda), ($kV.cm^{-1}$), I_R ($mA.cm^{-2}$) sızıntı akımın direnç bileşenini, A (cm^2) düzeneğin alanını, h (cm) düzeneğin kalınlığını, λ ($W.cm^{-2} . ^\circ C^{-1}$) karışık ısı kaybolma katsayısı, R_T^{-1} ($^\circ C.W^{-1}$) termal rezistans, S düzeneğin toplam yüzey alanı, ve T ile T_S diskin iç ve dış ortam sıcaklıklarıdır ($T > T_S$). Hem P_G hem P_D watt ile ölçülür, P_G sıcaklığa üstel olarak ve P_D ise lineer olarak bağımlıdır

Isı kaybı olasılıklarına bağlı olarak yaygın uygulanan ömür testleri $85-125^\circ C$ yüksek sıcaklıklarda ac veya dc koşulları altındaki varistörlerin güvenilirliğine karar verilebilmesini sağlar. Genelde test süresi 1000 saattir. Varistör üreticileri, elektriksel karakteristikleri tarif ederken şu 3 asıl mekanik parametreler üzerinde dururlar;

- Bozulma voltajının kontrolü için tane boyutu ve varistör kalınlığının kontrolü
- Fazla akıma karşı kaymanın kontrolü için elektrod yüzey alanı
- Geçici enerjiye karşı koymanın kontrolü için seramiğin hacmi

Nominal gerilim ZnO'in tane boyutuyla veya seramiğin kalınlığıyla kontrol edilebilir (Şekil 6). Eşdeğer kalınlık değişimi seçilmişse aynı zamanda seramiğin hacmide değişir. Fazla akıma karşı koyma kapasitesi elektrod yüzey alanıyla kontrol edilir. Yüzey alanının artması, fazla akımı da artırır. Örneğin, 1cm^2 'lik yüzey alanının fazla akım değeri 5000A ise 2cm^2 'e gelen değer 10000A 'dır. Enerji absorblama kapasitesi ile seramiğin hacmiyle orantılıdır. 1cm^3 'lük bir hacme karşılık gelen süreksiz enerji yaklaşık 250 J 'dur. Özet olarak; kalınlık nominal voltajı, elektrod yüzey alanı fazla akıma karşı koyma kapasitesini ve hacim ise süreksiz enerji kapasitesini kontrol eder.



Şekil 2.6 Varistör Voltajı (V_{1mA}) ve Tane Sınırı yada Seramiğin Kalınlığı Arasındaki İlişki
(Lagrange,1991)

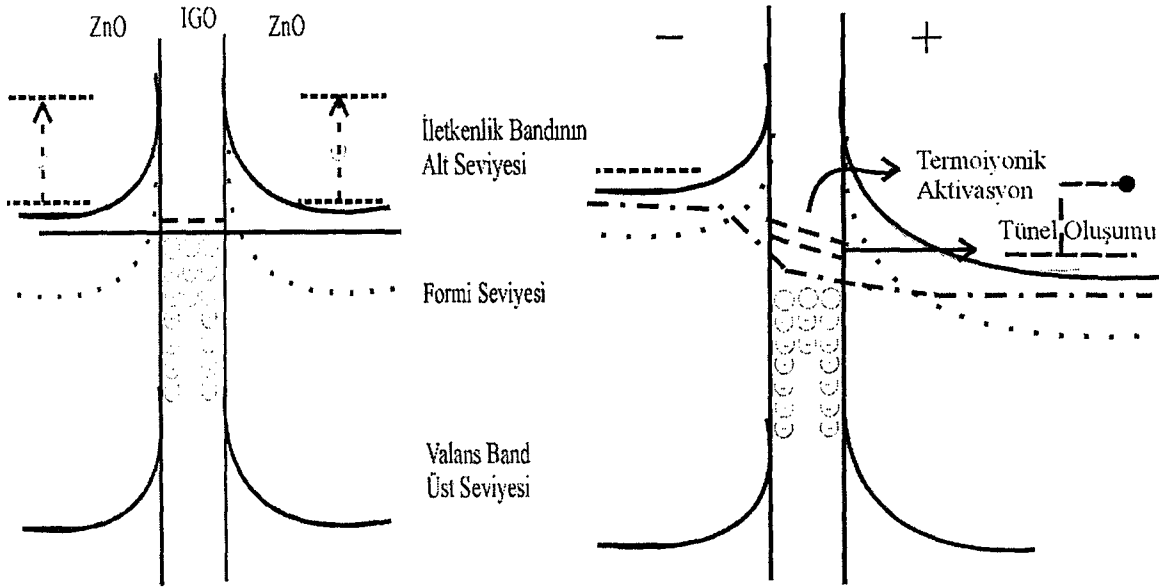
2.2.7 İletkenlik Mekanizması

ZnO varistörleri üzerinde yapılan çalışmalar genellikle malzemenin elektriksel özelliklerine yönelik olmuştur. Varistörlerdeki iletkenlik mekanizmasının açıklanabilmesi açısından bu devrelerde gözlenen bazı özellikler şu şekilde sıralanabilir (Levinson, 1986);

1. Bozulma olayı sıcaklık değişimlerinden etkilenmez.
2. Varistör bozulma voltajı ZnO taneleri içindeki taşıyıcı konsantrasyonundan bağımsızdır.
3. Sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonunun artışları kaçak akımın artmasına neden olur.
4. Varistördeki herbir tanenin bozulma voltajı yaklaşık 3-3,5 volt civarındadır ve bu değer çeşitli katkı maddelerinin miktarından ve üretim kademelerindeki proseslerden etkilenmemektedir.
5. Varistörlerin kapasitansı uygulanan doğru akımla azalır ve daha sonra bozulma bölgesine gelindiğinde ani bir şekilde artış gösterir.

Varistörlerdeki iletkenlik mekanizması, mikroyapı özelliklerinden çok taneler arasındaki bağlantı noktalarının davranışından etkilenmektedir. İletkenlik mekanizmaları ile ilgili olarak birçok model ortaya atılmıştır. Şekil 2.7’de komşu ZnO tanelerinin elektriksel yük dağılımları ve iletkenlik mekanizması basitçe verilmektedir.

Şekil 2.7a’da herhangi bir elektrik alanının uygulanmadığı durumu göstermektedir. Şekil 2.7b ise düşük ve yüksek elektriksel alanda elektronların davranışını vermektedir (Buchanan, 1986).



Şekil 2.7 ZnO varistörlerde tane sınırlarında iletkenlik mekanizması (Moulson ve Herbert,1992)

ZnO varistörlerdeki iletkenlik mekanizmasının araştırılan son yirmi yıllık gelişmeleri şöyle özetlenmiştir.

1968 → ZnO varistörlerin icadı (Matsuoka)

1968-1975 → Birçok katkıların keşfi

1971 → Şarj-alan-sınırlı akım

1975 → İnce tabakaya doğru tünel açmak (Levinson ve Philip) Schottky bariyerlerine doğru tünel açma (Levine)

1976 → Schottky bariyerlerine doğru tünel açma

1977 → Schottky bariyerlerine doğru ayrı cins bağlantılarda tünel açma (Emtage)

1978 → Schottky bariyerlerine doğru ayrı cins bağlantılarda tünel açma

1979 → Schottky bariyerlerine doğru tünel açma (Hower ve Gupta)

1982 → Aynı cins bağlantılarla bypass-boru etkisi (Eda et.al.)

1984 → Delik indüklenmiş bozulma (Pike)

1986 → Aynı cins bağlantılarla bypass-boru etkisi (Levinson ve Philip) Delik indüklenmiş bozulma (Blatter ve Greuter)

1987 → Alan-şarj-indükleyici akım (Suzuoki)

2.2.8 Varistörlerin Güvenilirliği

Gelişimin ilk zamanlarında, yüksek akım aşırı voltajlarında ZnO varistörlerinin I – V karakteristiğinde %10'dan %20'ye doğru azalma görülmüştür. Bunun yanında, varistör uygulamalarında güvenilir bir varistör için I – V karakteristiğinin kullanım esnasında elektriksel gerilimlere maruz kalması ve gelen fazla voltajı soğurması sonunda orijinal değerinde stabil kalması istenir.

Varistör güvenilirliğinin fizik ve kimyasını anlamak için, ilk önce stabil ve stabil olmayan varistörlerin farkını anlamak önemlidir ki böylece varistörlerin özelliklerinin bozulması ve mümkün çözüm yolları geliştirilebilir.

En basit haliyle, zamanla akımdaki hızlı artışa yatkın olan varistörlere bir voltaj gerilimi uygulandığında stabil olmayan olarak düşünölmeye başlanır. Onlar aynı zamanda, sabit uygulama voltajı altında $E_{0.5}$ 'de zamanla meydana gelen bozunum olarak da karakterize edilirler. I_R 'deki artış, $E_{0.5}$ 'deki azalma ve tersine uygulama voltajının kaldırılması ile oluşur. $E_{0.5}$ 'deki azalma stabil olmayan varistörün tane sınırları kesişim noktalarındaki bozulmanın bir yansımasıdır ve eşğin metastabil bileşeni ile ilgilidir.

Alternatif akım polarizasyonu altında, bu bozulma her iki kutupta da simetrik olarak gerçekleşir. Her ne kadar, doğru akım polarizasyonunda, I – V eğrisi simetrik olmasa da, geri voltaj ileri voltajdan daha çok bozulmaya sebep olur.

2.3 ZnO Varistörlerin Mikroyapısı

2.3.1 Tipik ZnO Varistörlerin Mikroyapı Değişimi ve İçerdiği Fazlar

ZnO esaslı seramik varistörlerin mikroyapı özellikleri, malzemenin elektriksel özelliklerini etkileyen başlıca faktörlerdendir. Araştırmacılar tarafından oluşturulmuş birçok iletkenlik modeline göre varistörlerde tane sınırları, komşu ZnO taneleri arasındaki elektrik iletimine engel oluşturmaktadır. Böylece varistörlerin en önemli özelliği olan, lineer olmayan akım – voltaj ilişkisi tane sınırlarının engelleyici özelliği sayesinde meydana gelmektedir.

Seramiklerin ne çeşit kristal fazlar içerdiğini ve nasıl davranışlar gösterdiği ve seramiklerde nasıl dağıldığını analiz etmek çok önemlidir.

Bir ZnO varistör yapısında 3 faz mevcuttur

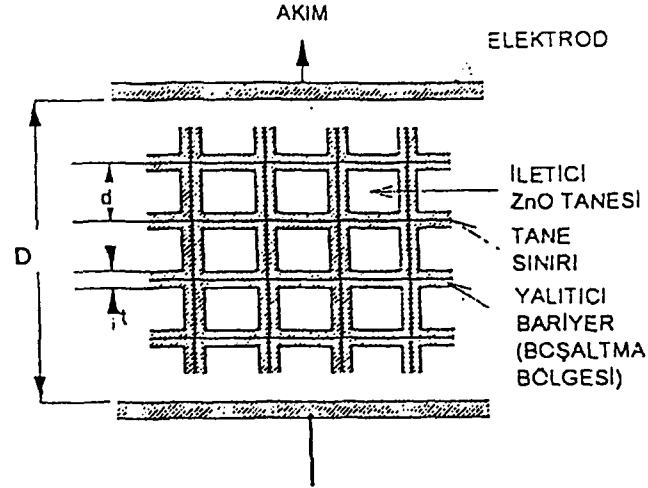
- ZnO taneleri
- Taneler arası Bizmutca zengin fazlar
- Spinel fazı ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$)

ZnO taneler iletken olup Bizmutca zengin fazlar tarafından çevrelenmişlerdir. Taneler yapılarında, spinel faz partiküllerini ve çözünmüş halde bulunan Bizmut, Antimuan, Kobalt, Mangan ve Kalayoksidi porozitelerle birlikte içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre ZnO taneler heksagonal kristal yapısına sahiptirler (Ollson vd., 1985).

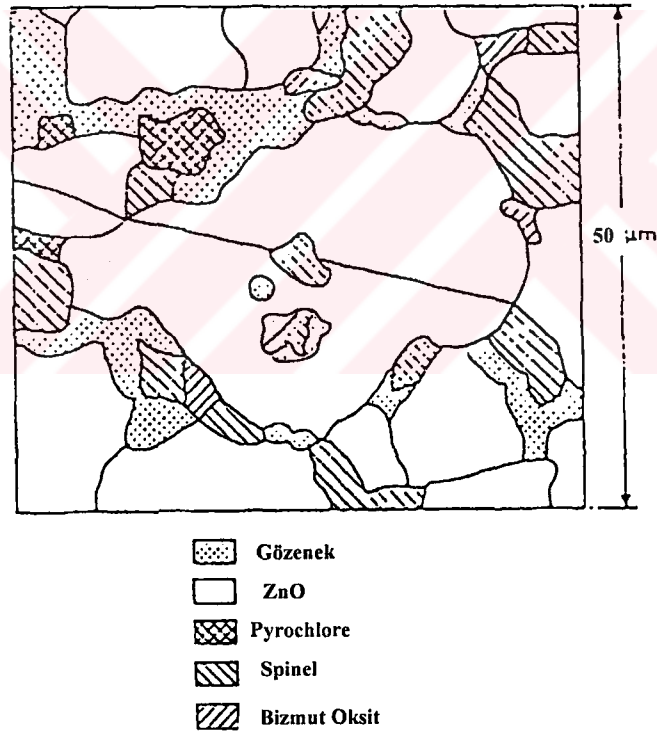
Varistör malzemelerinin başlıca bölümleri olan iletken ZnO taneleri ve tane sınırlarında yerleşmiş potansiyel bariyerler varistör hareketlerinden sorumludur.

Taneler arası Bizmutca zengin fazlar 3 tipte gözlenmiştir;

- Amorf faz
- Piroklor tip ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$)
- Bi_2O_3 ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)

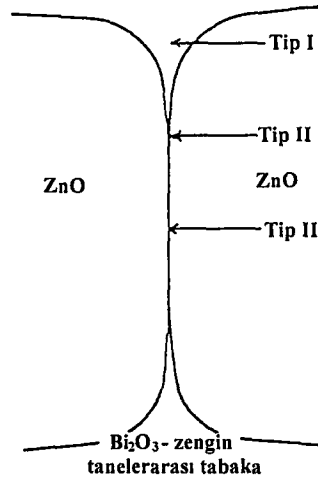


Şekil 2.8.a ZnO varistörlerinin şematik olarak gösterimi



Şekil 2.8.b ZnO varistörlerinin mikroyapılarının şematik olarak gösterimi(Lagrange,1991)

Taneler arasında yeralan bu fazlar, soğuma esnasında meydana gelirler. Soğuma esnasında sıvı fazdan oluşan ilk faz Piroklor ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) 1000 – 800 °C arasında meydana gelir ve oluşan fazın hacimsel oranı soğutma hızı ile ters orantılı olarak değişir (Ollson vd.,1985).

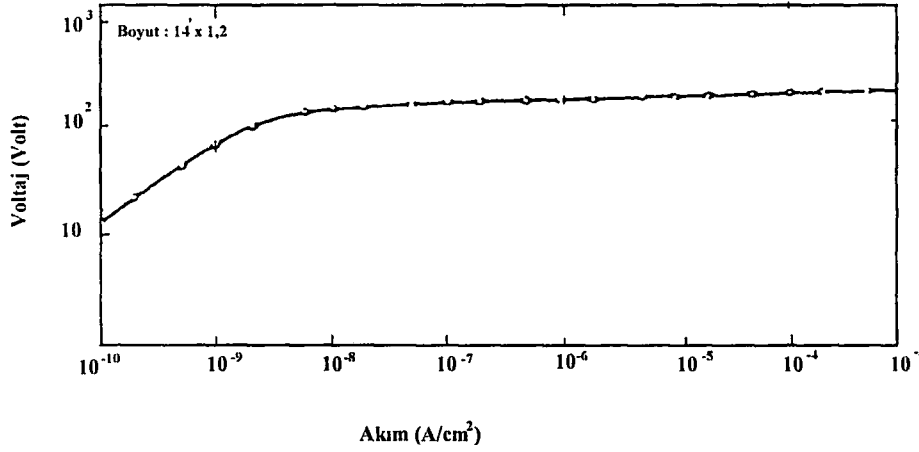


Şekil 2.9 ZnO Varistörün Mikroyapısının Şeması:

1. *Tip*: Kalın ($1000\text{\AA}$ - $1\mu\text{m}$) Bi_2O_3 -zengin tanelerarası tabakaya sahip
2. *Tip*: İnce Bi_2O_3 -zengin tanelerarası tabakaya (10 - $1000\text{\AA}$) sahip
3. *Tip*: Tanelerarası olmayan tabakaya sahip (fazla miktarda Bi , Co , O iyonları dışında) (Şekil 2.9)

Ohmik olmayan ZnO seramiklerinin içerisindeki kristal fazlar arasında sadece sıvı fazın kristalizasyonunun oluşturduğu Bi_2O_3 fazları oluşur ve tane sınırında sürekli tanelerarası tabakaları oluşturmaya yatkındır. 5 katkı arasındaki kalay oksit ve krom oksit arasındaki fark ZnO seramiklerindeki mikroyapıda ve faz oluşumunda büyük etkiye sahiptir.

Matsuoka' nın yaptığı deney ve gözlemler sonucunda, ZnO seramiklerinin 5 katkı ile beraber $0.5\text{ Bi}_2\text{O}_3$, $1.0\text{ Sb}_2\text{O}_3$, $0.5\text{ Co}_2\text{O}_3$, 0.5 MnO_2 ve $0.5\text{ Cr}_2\text{O}_3$ (moleküler oranı %'si) 1350°C 'de sinterlendiğinde, ohmik olmayan özellik gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.9). Bu yapının büyük miktarda ZnO fazı ve az miktarda spinel tipte faz ve β ve δ - Bi_2O_3 karışmış faz içerdiği görülmüştür .



Şekil 2.10 ZnO Seramiklerinin 5 Katkı ile I - V Özelliği

ZnO tane boyutu genelde 5-20 μ m'dir. ZnO' e Sb_2O_3 eklenmesiyle tane büyümesi engellenmektedir (Brad ve Senda,1991). Ve malzemenin kompozisyonu sinterleme sıcaklığı ile zamana bağlıdır. Sb_2O_3 eklenmesi ile spinel formulu $Zn_7Sb_2O_{12}$ inklüzyonlarının tane sınırında olduğu gözlenmiştir.

Yaklaşık 700 $^{\circ}$ C'de Sb_2O_3 hem ZnO hemde Bi_2O_3 ile reaksiyona girip $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ piroklor kristal fazı ve $Zn_7Sb_2O_{12}$ meydana getirir.

$Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ sinterlenmesi esnasında Bi_2O_3 'ce zengin sıvı faz ve $Zn_7Sb_2O_{12}$ oluşur. Soğutma esnasında Bi_2O_3 'ce zengin tanelerarası tabakaya dönüşür. $Zn_7Sb_2O_{12}$ tane sınırlarında çökelir ve iyon transferini engeller.

2.3.2 Mikroyapının Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi

Varistörler, yarı iletken n-tipi birçok yalıtıcı oksitlerin flaksta sinterlenmiş ZnO tanelerinin karmaşık seramik yapısıdır. Bütün veya yaklaşık bütün yalıtıcı tabaka ile kaplanmıştır.

Blok modeline göre iletken d boyutundaki taneler, yalıtkan "t" kalınlığındaki bölgelerle birbirlerinden ayrılmışlardır. Akım ZnO taneler içinden geçerken denklem 2.7 gereğince ara bölgelerde tutulur;

$$V_g = F_{BR} \cdot d \quad (2.7)$$

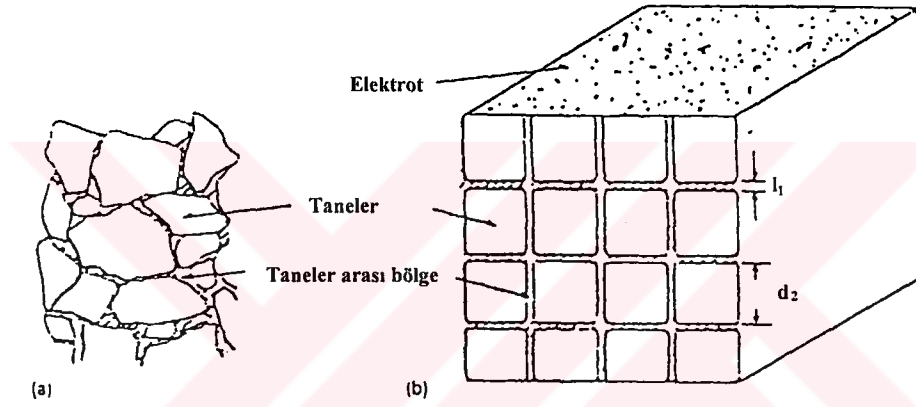
Buradaki V_g herbir ara bölgede tutulan akım değerini, F_{BR} ortalama bozulma alan değerini, d ise tane boyutunu vermektedir. Yapılan çalışmalar birçok varistörde V_g değerinin 3 civarında olduğunu göstermiştir. 2.7 denklemini bütün malzeme için düzenleyecek olursak şu şekilde ifade edebiliriz;

$$V_{BR} = n \cdot V_g = D \cdot V_g / d \quad (2.8)$$

burada V_{BR} bozulma voltajını, n ara bölge sayısını, D ise sabiti ifade eder.

Şekil 2.11 (a) basitleştirilmiş mikroyapı

Şekil 2.11 (b) uniform kübik taneler



Şekil 2.11 ZnO Varistörlerin (a) gerçek (b) ideal mikroyapıları (Emtage,1977)

Verilen blok modeli ve formüllerden de anlaşılacağı gibi varistörlerin elektriksel özellikleri mikroyapıları ile yakından ilgilidir. Ulaşılmak istenen V_{BR} bozulma voltaj değeri yapıdaki tane sayısı, n değeri,ne bağlı olarak değişmektedir. Buna göre istenen V_{BR} değeri temelde iki parametre ile yani varistör kalınlığının veya tane boyutunun ve buna bağlı olarak ara bölge sayısının değiştirilmesi ile sağlanabilir (Levinson ve Philip, 1986).

Bu varistörlerin akım - voltaj nitelikleri dikkat çekicidir. Düşük voltajlarda taneler arasındaki yalıtıcı bariyerler çok düşük ve hemen hemen ohmik ileticilerde ortaya çıkar ama yüksek voltajlarda akım voltajla yükselir.

Matsuoka'nın ve diğer araştırmacıların ortak fikrine göre; ZnO varistörlerin normal olmayan elektriksel özellikleri taneler arasındaki yalıtıcı tabakalarla ilgilidir. Einzinger bu hipotezi tane ve karşı tek tane sınırının dirençlerinin mikrokontakt ölçümleriyle onaylamıştır.

Seramiklerdeki yüksek dielektrik sabit; Matsuoka'nın (1971) değindiği gibi, ZnO tanelerinin iyi iletken olduğu durumdan gelir, böylece bütün voltaj genişlikleri taneler arası bölgelerden kuvvet alır ve polarizasyon büyüktür.

2.4 ZnO Varistörlerinde Tane Büyümesi

Tane boyutundaki istatistiki değişmeler ve voltaj engeli bozulmaları, ZnO varistörlerin elektrik bozulma özelliklerine neden olur. ZnO varistörleri yalıtılmış çeşitli oksitlerin flaksda sinterlenmiş• olan yarı iletken tanelerin kompleks seramik kütlesi olduğundan $I \sim V^\alpha$ olmaktadır. Bozulma bölgesinin tümünde “ α ”nın önemli değerleri asla sabit olmaz .

ZnO tanelerinin kendisi son derece iletkendir ve Matsuoka seramiğin lineersizlik hareketinin, tane sınırlarıyla birleşmiş yalıtılmış katmanların elektriksel bozulması sonucu olduğunu ileri sürmüştür.

Genellikle, hem bozulma voltajı “V” ve lineersizlik durumunun katsayısı “ α ”nın seramiğin tümünde izole edilmiş sınır için daha büyük olduğü tespit edilmiştir.

Seramik çeşitli büyüklüklerde taneler içerir, bu nedenle tane sınırının üzerinde geniş bir voltaj yayınması olmalıdır

Küçük tane boyutları kalınlık başına düşen tane sayısını arttırdığında bozulma voltajını yükseltir. SiO₂ ise tane büyümesini engeller. Aksine TiO₂ veya BaO tane büyümesini artırır. Yüksek sıcaklıklar ve uzun sinterleme zamanları da iri ZnO tanelerini oluşturur. Her bir katkı bir veya bir kaç parametreyi kontrol eder. Örneğin; voltaj bozulması, lineersizlik katsayısı gibi.

Yapılan araştırmalar varistörlerin bozulma voltajı değerinin doğrudan tane boyutu ile de ilişkili olduğünü göstermiştir. Bundan dolayı, katkı maddeli ZnO sistemlerinin tane büyüme kinetiğinin sistematik çalışmaları birincil derecede önemlidir. Yapılan çalışmalarda tane büyüme kinetiğinin incelenmesinde şu bağıntı kullanılmıştır;

$$G^n - G_0^n = K_0 \cdot t \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2.9)$$

Bu formülde;

G=Ortalama tane boyutu,

t =Zaman,

G_0 =İlk tane boyutu

n =Eşitliğin sabitesi

Q =Tane büyümesini aktivasyon enerjisi

R =Gaz sabitesi

T =Sinterleme sıcaklığı ile ifade edilir.

Bu kinetik formülde başlangıç tane boyutu G_0 ortalama tane boyutu olan G 'den çok küçük değerde olduğundan dolayı göz önüne alınmayabilir ve denklem şu şekilde indirgenir.

$$G^n = K_0 \cdot t \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2.10)$$

Ayrıca Sb_2O_3 katkılarıyla tane değerinin ve aktivasyon enerjisinin arttığı gözlenmiştir. Fakat MnO ilavesi ile durum değişmektedir ve büyümesinin üstel değerinin (n) değeri ile aktivasyon enerjileri düşmektedir. Sb_2O_3 ilaveli sistemde görülen ikizlenmiş ZnO tanelerinin MnO ilavesi yok olduğu gözlemlenmiştir. Sb_2O_3 içerikli ZnO sistemlerindeki tane büyümesinin temel nedeni olarak ZnO tanelerinin üzerinde oluşan ince spinel partiküller olduğu belirtilmiştir. Tane boyutu,dağlanmış numunelerin mikrograflarında aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır (Underwood,1973).

$$\bar{G} = 1.56 \bar{L} \quad (2.11)$$

$\bar{G}$ = Ortalama tane boyutu

$\bar{L}$ = Mikrograf üzerindeki tane sınırlarını rastgele kesen çizginin uzunluğu

2.5 ZnO Varistörlerine Katkı Maddelerinin Etkisi

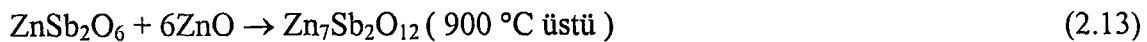
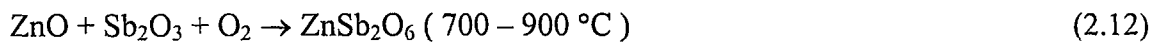
ZnO esaslı varistörler temelde Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 katkılarına ilaveten MnO_2 , CoO ve Cr_2O_3 gibi oksitleri de içerir. Kullanılan her bir katkı varistörlerin belli bir özelliğini etkilemektedir. Buna göre katkılar üç gruba ayrılabilir.

Birinci grup katkılar Bi_2O_3 , BaO ve SrO gibi sinterlenmiş numunede özel mikroyapının oluşmasına yardımcı olanlardır. Bu oksitler sıvı sinterlenmesine neden olur ve mikroyapıda ZnO taneler arasında ikincil faz oluştururlar.

Varistörlerin lineer olmayan akım/voltaj karakteristiğini arttırmak için Sb_2O_3 , Co_3O_4 ve MnO_2 gibi oksitler kullanılır. Bunlar tane sınırında homojen bir şekilde yayılmaktadırlar. Cr_2O_3 , NiO gibi oksitlerin ise taneler arası fazların stabilitesini sağlar ve bununla beraber varistörlerin dış etkenlere karşı güvenilirliğini artırır. Varistörler çeşitli katkılar içerdiğinden konudaki araştırmalar genellikle ZnO'ye tek tek veya kombinasyonlu yapılan katkıların etkisinin tanımlanmasına yöneliktir. Çok sayıda araştırma konusu olan katkılardan biri olan Bi_2O_3 'tir. Bu katkı sinterleme esnasında sıvı faz oluşturarak ZnO tanelerini çözmemektedir ve soğutma esnasında oluşan faz taneler arasında katılaşmaktadır. Varistörde elektrik iletimini, sinter malzemedeki oluşan yarı iletken ZnO taneleri ile sağlanmaktadır. Fakat sisteme Bizmut oksit katıldığında oluşan sıvı faz ZnO taneleri ıslatmakta ve bu şekilde yarı iletken ZnO taneler iletken olmayan bir faz ile kaplanarak malzemenin daha yüksek voltajlarda iletken olmasına neden olmaktadır (Çeşmeci ve Özkan, 1995).

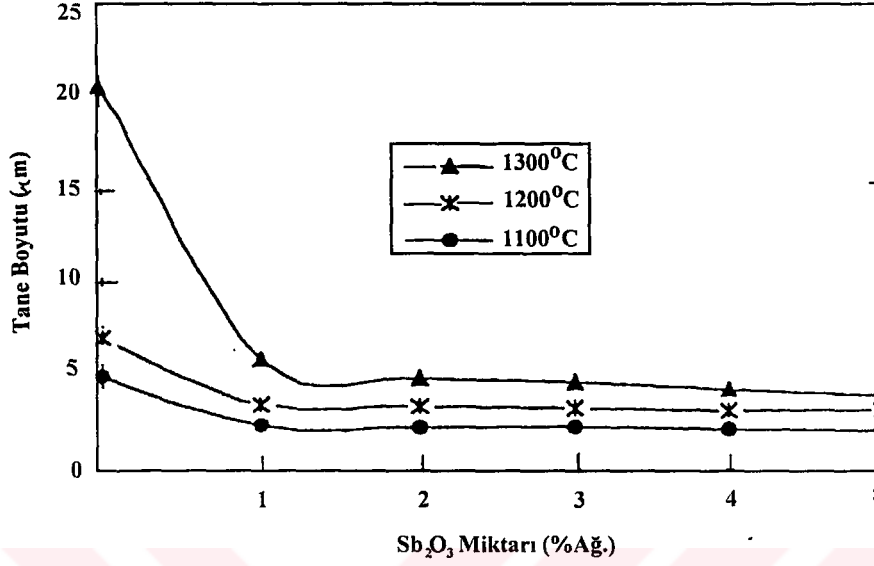
2.5.1 ZnO – Sb_2O_3 İkili Sistemi ve Sb_2O_3 'ün Sisteme Etkileri

Sb_2O_3 , ZnO varistör seramiklerinde oldukça yaygın olarak kullanılan düşük ergime noktasına (665°C) sahip bir oksittir. Bu oksit mikroyapı kontrolünün yanısıra kırılma voltajının artırılması gibi elektriksel özelliklerinin gelişimine de yardımcı olmaktadır. Sb_2O_3 , 700°C 'de ZnO ile reaksiyona girerek ZnSb_2O_6 spinelini oluşturur ve yüksek sıcaklıklarda ise yine bir spinel olan $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ fazına dönüşerek tane sınırlarına yerleşir (Toplan, 1997).



Tane sınırlarına yerleşen bu spinel partikülleri ise tanenin büyümesinde engelleyici rol oynamaktadır. Şekil 12'de Sb_2O_3 ilavesinin tane boyutuna etkisi görülmektedir. Bradt ve

Senda (1991), ZnO - Sb₂O₃ sisteminin tane büyüme kinetiği üzerine yaptıkları çalışmalarda, aktivasyon enerjisini 600 KJ / mol ve kinetik tane büyüme üssü n'i 6 olarak tespit etmişlerdir. Bu değerler saf ZnO için ise Q = 220 KJ / mol ve n = 3 olur.



Şekil 2.12 ZnO varistörlerde Sb₂O₃ ilavesinin tane boyutuna etkisi

2.5.1.1 ZnO - % 6 Sb₂O₃ Sistemine MnO İlavesinin Mikroyapı Üzerine Etkileri

MnO ticari varistör seramiklerinde katkı maddesi olarak kullanılan oksitlerden biridir ve mikroyapı üzerine etkileri Toplan ve Özkan (1997) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmaya göre yapıda sadece ZnO ve Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄ fazları görülmüştür. MnO ise ZnO içinde tamamen çözünerek ayrı bir faz oluşturmamıştır.

Yapılan bulk yoğunluk ölçümlerinde ZnO - % 6 Sb₂O₃ - % x MnO sisteminde bütün bileşimlerde bulk yoğunluğunun zaman ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir.

MnO ilavesinin ZnO tane boyutuna etkisi ise tane büyümesini arttırıcı yönde olmuştur. Yapılan kinetik hesaplamalara göre aktivasyon enerjisi %2 MnO için 656 KJ / mol, tane büyüme üssü “n” 1200 –1300 °C arasındaki sıcaklıklar ve %1 - %5 MnO bileşimleri için 3.5 ile 6.6 arasında değişmiştir.

MnO ilavesinin tane büyüme üssü değerini 4'e düşürdüğü görülmüştür %2'lik MnO ilavesine kadar aktivasyon enerjisinin 560 KJ / mol olduğu, %2'nin üzerindeki ilavelerde ise aktivasyon enerjisinin 470 KJ / mol'e ani bir düşüş gösterdiği görülmüştür.

ZnO arayerlerde nötr Zn atomları içermektedir. Nötr arayer Zn yüksek sıcaklıklarda veya yüksek voltajlarda iyonize olarak ortama 1 elektron verirler. Bu nedenle ZnO'nin elektrik iletim mekanizması n – tipidir. ZnO –Sb₂O₃ sisteminin elektriksel özelliklerine MnO'nin etkisinin incelendiğinde MnO ilavesinin sisteminin elektriksel iletkenliğini düşürdüğü tespit edilmiştir. Fakat sıcaklığın artışıyla birlikte bu etkinin azaldığı görülmektedir.

2.5.2 ZnO – Bi₂O₃ İkili Sisteminin İncelenmesi

2.5.2.1 Bi₂O₃ İlavesi İle Oluşan Mikroyapı ve Fazlar

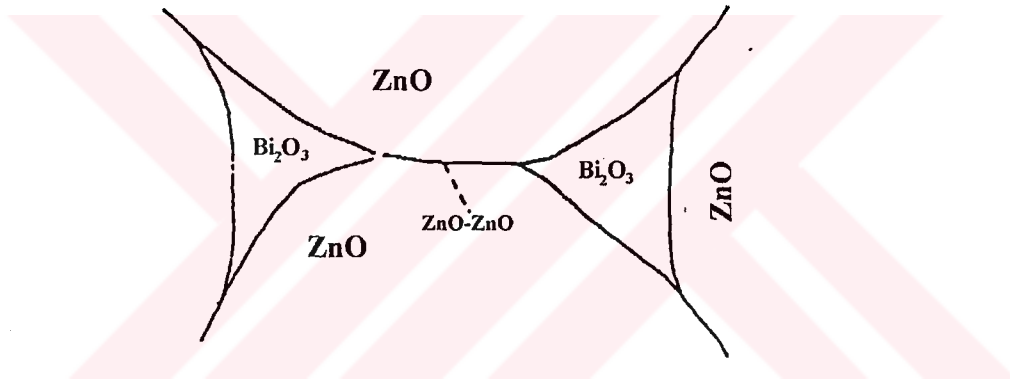
ZnO tane büyüme hızı artan sinterleme sıcaklığına göre artış gösterir. Uygulanmış elektrodlar arasındaki bariyer sayılarını belirleyen ZnO; tane boyutu kompozisyonu, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme zamanından etkilenir. Sinterleme esnasında oluşan sıvı fazın hacımsal oranı artan Bi₂O₃ içeriği ile artış gösterir. Fakat bu tane büyüme hızını önemli bir şekilde etkilemez. Gerçekte, Bi₂O₃ miktarının artışı tane büyüme hızını düşürür.

Tek sınırlayıcı tabaka bariyerlerinin ön bozulma voltajın üzerinde kesin etkisi olan ZnO taneleri arasındaki sınırlayıcı tabakanın mikroyapısı sinterleme sıcaklığından itibaren soğuma hızından kuvvetli bir biçimde etkilenir. ZnO tane sınırlarında tane sınırı arası ince film oluşması sinterleme sıcaklığında soğuması esnasında oluşan ZnO tane yüzeylerinin ıslatılmasına bağlıdır.

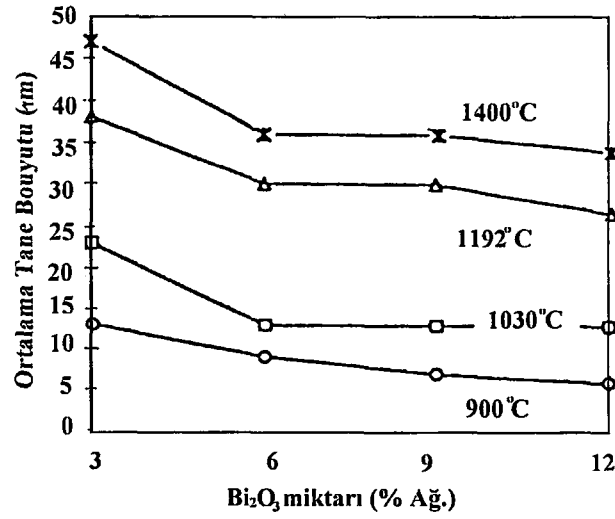
Bi₂O₃'ün mikroyapı üzerine etkilerinin anlaşılması özellikle bu oksitin varistör seramiklere ohmik olmayan elektriksel özellikleri kazandırması nedeniyle önemlidir. İlk olarak Matsuoka (1971) küçük oranlarda Bi₂O₃ ilavesinin ohmik olmayan elektriksel özelliklerde yüksek oranda artış sağladığını göstermiştir ve daha sonra yapılan araştırmalar da bunu doğrulamıştır. Bi₂O₃ düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan (825 °C) sıvı faz sinterlemesi meydana gelmektedir ve soğuma esnasında 800 – 700 °C arasında çekirdeklenir. Sıvı fazdan soğuma

esnasında ZnO taneleri arasında ve üçlü bağlantı noktalarında katılaşıp Bi_2O_3 fazı Şekil 13’de verilmiştir (Cerva ve Russwurm,1988).

Bizmut oksit üzerine yapılan araştırmalarda bu oksitin $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ve $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ olmak üzere 3 formu tespit edilmiştir. Bunlardan $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı oda sıcaklığında kararlı olup monoklinik yapıdadır (Cerva ve Russwurm,1988). Wong (Wong ve Morris, 1974) Bi_2O_3 fazları üzerinde yaptığı araştırmasında $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının ZnO taneleri arasında yer alacak iletken taneleri birbirinden izole ettiği saptanmıştır. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı oda sıcaklığında yarı kararlı olup tetragonal kristal yapısındadır. Kübik yapıdaki Bi_2O_3 fazı ise yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösterir. β ve δ fazları yüksek sıcaklıklarda kararlı olmakla beraber bu fazları çeşitli metal oksit ilaveleri ile oda sıcaklığında kararlı hale getirmek mümkündür (Cerva ve Russwurm,1988).



Şekil 2.13 ZnO varistörlerde fazların şematik olarak yerleşim düzeni (Levinson vd., 1988)

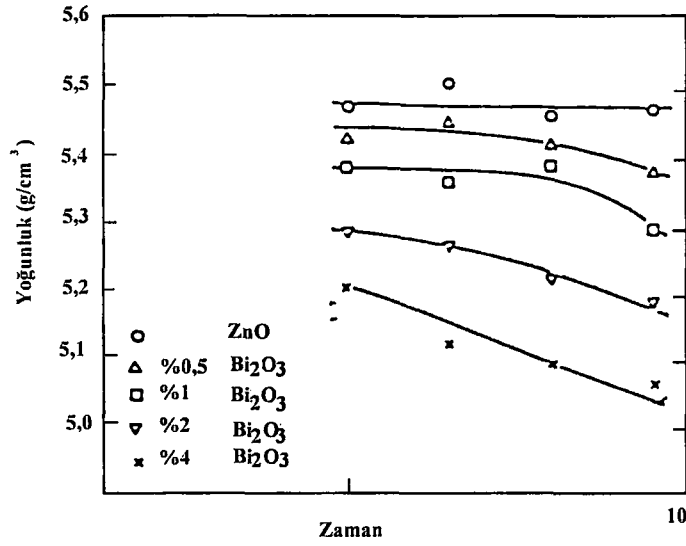


Şekil 2.14 Bi₂O₃ miktarı ve sıcaklığa göre tane boyutu değişimi

ZnO - Bi₂O₃ ikili sisteminde Bi₂O₃ ilavesinin ZnO tane boyutu üzerine etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve özellikle ağırlıkça %3 Bi₂O₃ altındaki bileşimlerde Bi₂O₃ ilavesinin tane boyutunu arttırdığı tespit edilmiştir. Joe Wong ve Kim (1974) 0,5 mol (ağırlıkça %2.8) Bi₂O₃ oranına kadar ilavelerde tane boyutlarında artış tespit etmiş ve bu oranın üstündeki oranlarda tane boyutlarının küçüldüğünü saptamışlardır. Yine Bradt (1991) ağırlıkça %3'ün üstündeki Bi₂O₃ ilavelerinde tane boyutunda azalmalar tespit edilmiştir (Şekil 2.14) .

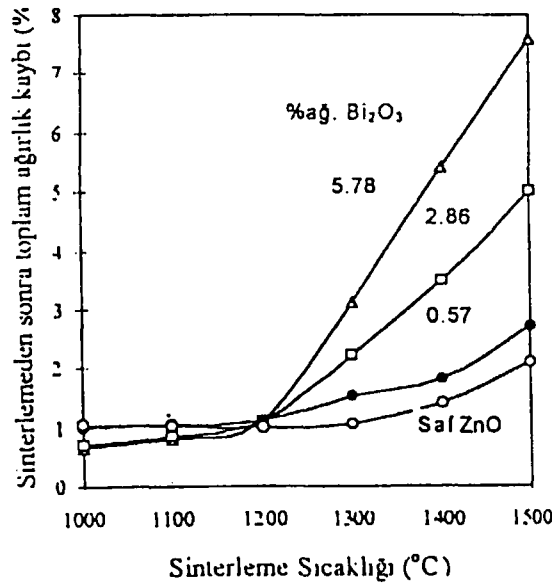
%4 Bi₂O₃ oranının üstünde yapılan ilavelerde aktivasyon enerjisinin artmaya başlaması ve tane boyutlarının azalması ise sistemi kontrol eden hız mekanizmasının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Birinci durumda hız kontrol mekanizması tane sınırı reaksiyonu iken, ikinci durumda sıvı faz içinde difüzyon kontrol mekanizması olmuştur ve % Bi₂O₃ miktarının artması ile birlikte artan sıvı faz miktarı tane boyutlarının büyümesini engellemiştir.

ZnO - Bi₂O₃ sisteminde poroziteler tane içinde ve tane sınırlarında yer almaktadır. Bi₂O₃ miktarının ve sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte porozite miktarındaki artış çeşitli araştırmalarla tespit edilmiştir. Bradt'in çalışmasında yoğunluk azalışı zamana ve Bi₂O₃ oranına bağlı olarak görülmektedir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 1192 °C'de sinterlenmiş ZnO - Bi₂O₃ seramiklerinde yoğunluk ölçümleri

Yoğunluktaki bu azalma gözenek artışının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Gözenekteki bu artışın sistemdeki Bi₂O₃'in çeşitli empüritelerin ve yüksek sıcaklıklarda (1400 °C üstü) ZnO'in buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (şekil 2.15). Şekil 2.16'da sinterleme sıcaklığı ve Bi₂O₃ miktarının ağırlık kaybına etkisi görülmektedir. Artan Bi₂O₃ ve sıcaklıkla birlikte ağırlık kaybında da büyük artışlar olması Bi₂O₃'in buharlaştığını ve buna bağlı olarak gözeneklerin arttığını göstermektedir.



Şekil 16 Sinterleme sıcaklığı ve Bi₂O₃ miktarının ağırlık kaybına etkileri

Son dönemlerde çok oksitli bileşimler yerine ikili ve üçlü sistemlerin mikroyapıya etkileri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. ZnO - Bi₂O₃ sisteminde çeşitli oksitlerin yapıya olan etkileri üzerine bazı araştırmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Bradt ve ekibi (1991) ZnO - Bi₂O₃ sisteminde TiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅'in tane büyümesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. ZnO - Bi₂O₃ - Al₂O₃ sisteminde Al₂O₃'in ilavesi tane boyutlarını küçültmüştür. ZnO sinterleme esnasında Al₂O₃ ile reaksiyona girerek ZnAl₁₂O₄ spinel fazını oluşturmaktadır. Oluşan bu spinel fazın ZnO₂'in tane büyümesi üzerinde azaltıcı etki yaptığı Bradt (1991) tarafından saptanmıştır. Bu üçlü sistem için kinetik tane büyüme üssü 4 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri ise 400 KJ/ mol'dür.

ZnO - Bi₂O₃ - Nb₂O₃ sistemindeki incelemelerde düşük oranlarda yapılan Nb₂O₃ ilavesi (% 0.05) tane boyutlarında düşüşe neden olmuş, % 0.1 – 0.2 arasındaki bileşimlerde ise boyutlarda artış gözlenmiştir. % 0.2 nin üzerindeki ilavelerde Zn₃Nb₂O₈ fazı oluşarak tane boyutu üzerine azaltıcı etki yapmıştır. Bu üçlü sistem için aktivasyon enerjisi 360 KJ / mol olarak hesaplanmıştır .

ZnO-Bi₂O₃ sistemine TiO₂ katılması durumunda tane boyutlarında önce bir azalma daha sonra ise artış gözlenmiştir. Bradt'ın yaptığı çalışmada % 0.068 TiO₂ ilavesi ile tane boyutlarında düşüş görülmüştür

2.5.3 ZnO – V₂O₅ İkili Sisteminin İncelenmesi

Tsai Wu (1994) tarafından ZnO – V₂O₅ sistemi geniş olarak ele alınmıştır. ZnO esaslı varistörler genelde büyük iyon çaplı Bi, Pr, Ba gibi ağır elementlerin oksit katkılarını içerir. Fakat hafif metal oksit olan V₂O₅'in de varistör oluşumunda etkisi olduğu ortaya konmuştur. ZnO-V₂O₅ sisteminin avantajı yaklaşık 900° C gibi düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmeleridir. Bu ise 960°C de ergime noktasına sahip olan gümüşden yapılmış iç elektrodlarla varistörlerin yanmasından beri arayer çiplerinin bileşim uygulamalarında önemlidir (Kuo,1998).

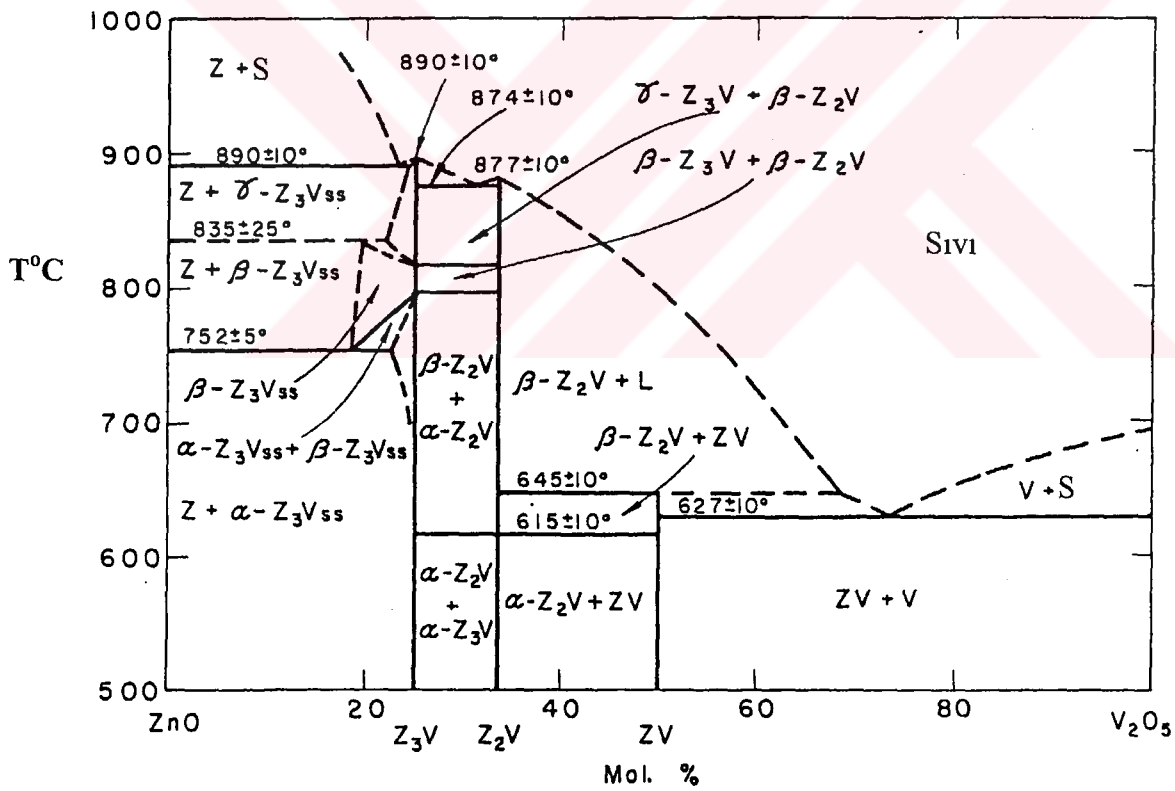
V₂O₅ tane sınırlarında potansiyel bariyerleri oluşturur. Bunu taneler arası faz oluşturarak ve ZnO kristal yapısındaki düşük kademelerde çözünmesi ile gerçekleştirir. ZnO-V₂O₅ sisteminde Sb₂O₃ eklenmesi lineersizlik katsayısını arttırmaz (Hng ve Knowles1998).

ZnO esaslı malzemeye V₂O₅ katıldığında, malzemenin yoğunlaşması ve tane büyüme hızı artar. Teorik yoğunluğun % 97,9' u kadar yoğunluk ve 10µm boyutundaki tane büyüklüğü,

800°C' de malzemenin 10dk mikrodalgayla sinterlenmesiyle elde edilebilir. Sinterleme sıcaklığı ve ergime süresi , yoğunlaşma hızını ve tane büyümesini pek fazla etkilemez ancak elektriksel özellikleri belirgin bir biçimde değiştirir (Kuo,1998).

2.5.3.1 İkincil Fazlar

α - $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ oda sıcaklığında stabil fazdır. Yaklaşık 690°C gibi düşük ergime sıcaklığına sahip V_2O_5 'in ZnO 'ya eklenmesi sıvı faz sinterlenmesinde gerçekleşir. Tsai ve Wu'nun da belirttiği gibi sıvı faz sinterlenmesi esnasındaki kompozisyon $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 'dir (Tsai,1994). ZnO 890°C'de $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ile ötektik meydana getirmektedir (Levin, 1969)(şekil 2.17). 900°C ve üstündeki sıcaklıklarda ki sinterlemelerde $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ yoğunlaşmayı artırır. 900°C civarında kristalin $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ oluşumu esnasında antimonoksitin ayrışması ile yoğunlaşma başlar. $\text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO}_2$ bileşimi, $\text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ bileşiminden daha yüksek lineersizlik katsayısına sahiptir (Hng ve Knowles1998).



Şekil 2.17 ZnO - V_2O_5 İkili Denge Diyagramı

2.6 ZnO Varistörlerin Üretimi

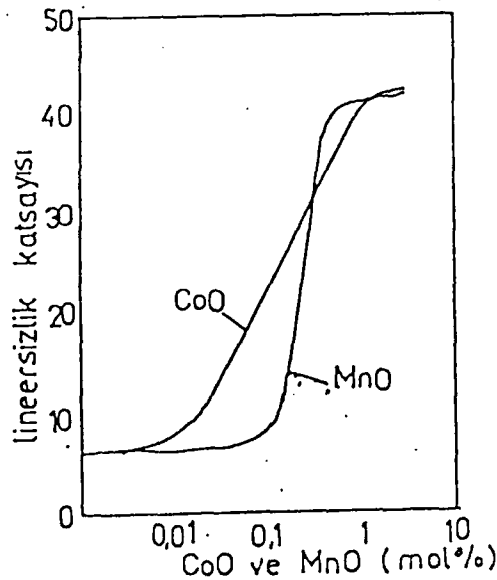
ZnO seramiklerinde 1968'den bu yana üretim tekniklerinde çok sayıda gelişme kaydedilmiştir. Bu gelişmeler doğrultusunda üretim yöntemleri; kütle tipi, yüzey tipi ve bağlantı tipi olmak üzere 3 gruba ayrılabilir. Son 20 yılda varistör üretim yöntemlerindeki gelişmeler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Varistör üretiminin tarihsel gelişimi

YIL	YÜZEY TİPİ	KÜTLE TİPİ	BAĞLANTI TİPİ
1968	ZnO'nun Ag elektrodla birlikte sinterlenmesi (Matsuoka)	ZnO-Bi, Co, Mn, Sb (Matsuoka)	
1969 1975		Katkı elemanlarının bulunuşu (Matsuoka)	
1973		ZnO-Pr (Mukae)	
1974		Isıl işlem uygulaması (Iga)	
1977		CIP yöntemi (EDA)	
1978		Camla kalın film uygulaması (Oda)	
1980	Yüzey Difüzyonu (Selin)	Sıcak Presleme (Snow)	Metaloksit ara tabakanın iki tek kristal ZnO arasına yerleştirilmesi yöntemi (Schwing)
1981	Mikro dalga ile sinterleme (Brooks)		
1982		İnce filmlili kütle tipi	
1983			Sinterlenmiş ZnO üzerine metaloksit sıratılması
1984		Sol-jel (Lauf) Sıcak izostatik presleme	
1985	Elektrodların lazer ile üretimi (Modine)	Camla kalın film kaplanması	
1986	İyon yayınımlı ile kaplama (Sonder)	Sıcak izostatik pres(Kostic)	
1987		EDS metodu (Ivers-Tiffe) Zn metalinin gaz fazı oksidasyonu (Suyama)	ZnO-Bi ₂ O ₃

Isıl işlemin stabilite üzerine etkileri ilk olarak Ida tarafından 1972 yılında yayınlanmıştır. Bu yöntem ile malzemenin stabilitesi üzerinde gelişim sağlanmıştır. 1977 yılında şekillendirme

kademesinde soğuk izostatik presleme Eda tarafından kullanılmış ve bu sayede geniş çapta preslenecek disklerin üniform basılma kabiliyeti geliştirilmiştir. 1978 yılında cam elementi kullanılarak kalın film kaplı kütle tipi varistör Oda tarafından geliştirilmiştir. 1980’de Selin metal oksit iyonlarının sinterlenmiş ZnO kütlesine püskürtülmesi yöntemi ile difüzyon tekniğini kullanmıştır. 700 - 1000°C sıcaklıklarında sıcak presleme yöntemi ile üretim yöntemi Snow tarafından uygulanmış ve bu yöntemle yüksek bozulma voltajı elde edilmiştir (600 V/mm). Bağlantı tipi varistör ise ilk olarak Schwing tarafından üretilmiştir. Bu yöntemde iki ZnO tek kristal arasına metal oksit tabaka yerleştirilmiştir. 1984 yılında sol-jel yöntemi ile oldukça ince tozların üniform olarak karışımı sağlanmış ve yüksek bir bozulma voltajı elde edilmiştir Bu gelişmeler arasında yeni katkı maddelerinin bulunuşu ve proses koşullarına uyarlanması da yer almaktadır. ZnO varistörleri polikristalin malzemeler olup yarı iletken ZnO taneleri ile değişik katkıları içerir. Tipik bir ZnO esaslı varistör bileşimi %98 ZnO, %0.5 Bi₂O₃, %0.5 CoO, %0.5 MnO, %0.5 Sb₂O₃ olarak verilmiştir (Matsuoka, 1988). Bu maddeler; Bi, Co, Mn, Sb, Ba, Sr, Pb, U, Si, Sn, Be, Ni, Al, Ga ve Ag’dir. Bu katkı maddelerinin varistör özelliklerine etkileri Çizelge 2.2’de özetlenmiştir (Eda, 1988). CoO, MnO gibi geçiş metal oksitlerinin eklenmesi lineersizlik katsayısını artırır (Şekil 2.18). ZnO varistörleri konvansiyonel seramik üretimiyle üretilir (Şekil 2.19) (Lagrange, 1991). Varistör üretim teknolojisinde birçok gelişme kaydedilmekle birlikte üretim aşamaları diğer seramik üretim yöntemlerine benzer olarak şekil 19’ da gösterilmiştir.



Şekil 2.18 % Bi₂O₃’lü ZnO’de CoO veya MnO ilavesinn etkisi α değeri 40’ı geçmiştir. Bu geçiş metal oksitleri tane sınırında tanelerarası bölgelerde birleşirler.

Çizelge2.2 ZnO Varistörlerinin Özelliklerine Katkılarının Etkisi

İlaveler	Etkileri
Bi	ZnO taneleri arasında yalıtkan fazların oluşmasına yardımcı olur.
Pr, Ba,Sr,Pb	Yalıtkanlık için gerekli elementlerin(Co,Mn,Zn,O ₂ vb.) Taşınımını sağlar.
Co,Mn>Sb	Lineersizlik katsayısını arttırır,arayüzey yapılarının oluşmasını sağlar.
Al,Ga>Fe,Cr	Yüksek akımda lineersizlik katsayısını arttır,ZnO içerisindeki vericilerin oluşumunu sağlar.
Sb,Cam,Ag,B>Ni,Cr	Kararlılığı arttırır.
Sb,Si,Al,K	Tane büyümesini sınırlar.
Be>Ti,Ba>Bi.Pr,Sn	Tane büyümesini arttırır.

“ >” sembolü ilaveli yaklaşık olarak etki derecesini göstermektedir.

ZnO + KATKI



KARIŞTIRMA-ÖĞÜTME



GRANULASYON



PRESLEME



SİNERLEME



ELEKTRODLAMA

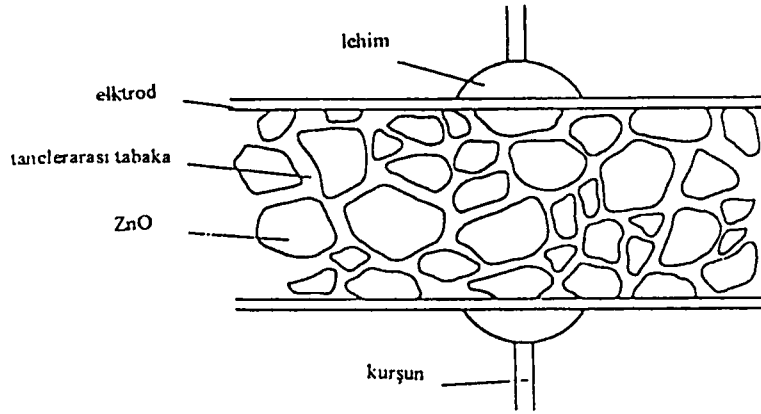


KURŞUN LEHİMİ

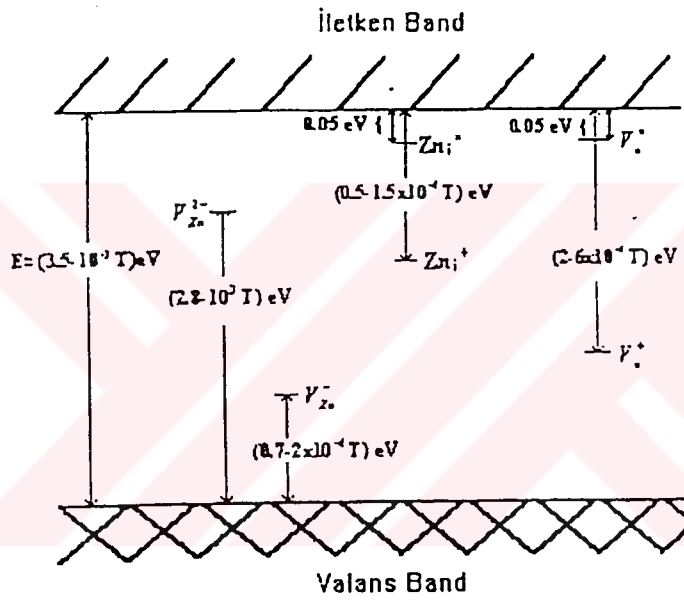


REÇİNE TATBİKİ

Şekil 2.19 ZnO Varistör Üretimi için Akış Diyagramı (Levinson, 1987)



Şekil 2.20 ZnO Varistörlerin Şematik olarak Gösterilmiş Küçük Bünyesi.



Şekil 2.21 ZnO'daki Kusurların Elektronik Enerji Seviyeleri

Kütle tipi varistörlerin üretiminde kullanılan farklı teknikler ve malzemeye olan etkileri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 ZnO Varistör Üretiminin Özeti

Proses	Maddeler ve Süreç	Etki
Hammaddeler (partikül boyu $\cong 1\mu\text{m}$).	İnce partiküller(<0.1 μm)	Homojenlik
	İri partiküller(>50 μm)	Tane büyümesi
Karıştırma (bilyalı değirmen)	Sol-jel	Homojenlik
	Üre	Homojenlik
	EDS	Homojenlik
	Buhar fazında oksitlenmiş ZnO	Homojenlik
Presleme (kalıp)	Soğuk izostatik presleme (CIP)	Homojenlik
	Şerit	Çok katmanlı
Sinterleme (havada)	Isıl işlem	Kararlılık
	Sıcak Presleme	Homojenlik
	Mikrodalga	Homojenlik
	Sıcak izostatik presleme (HIP)	Homojenlik

Presleme sonrası peletler hava atmosferinde 1100-1300⁰C gibi yüksek sıcaklıklarda elektrik fırınlarında sinterlenir. Daha sonra seramik malzeme aşağıdaki işleme göre metalle kaplama işlemiyle elektrodlanır;

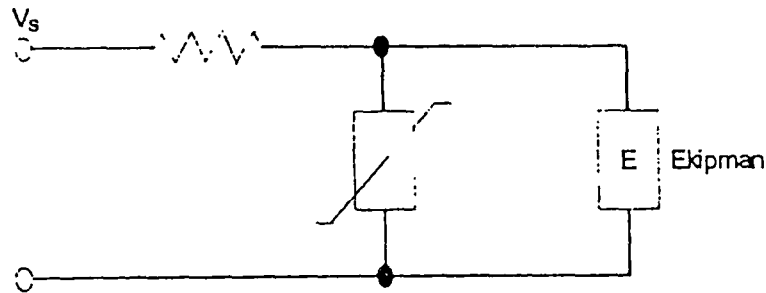
- Orta düşük voltaj uygulamaları için gümüş elektrolama serigrafik yöntemi kullanılır.
- Yüksek voltaj uygulamalarında alev püskürtme yöntemiyle alüminyum elektrolama uygulanır.

Sonuç olarak, varistör elektriksel özellikleri tane boyutu homojenliği ve tabaka dağılımı ile yakından ilgilidir.

2.6.1 Varistörlerin Uygulama Alanları

ZnO varistörlerinin en önemli uygulaması, aydınlatma dalgalarına karşı elektrik güç hatlarını koruyan aydınlatma süzgeçleridir. ZnO varistörlerinin icadından önce, aydınlatma süzgeçleri elektrik yalıtımı için boşluklar içerirlerdi ve aydınlatma dalgası elektrik güç hatlarında indüklendirildiğinde elektrik deşarjı yapardı. Bu boşluklar seri halinde SiC varistörlerine deşarj sonrası akımı indirmek için bağlanmışlardır. ZnO esaslı varistörlerin elektriksel özellikleri SiC varistörlerinden çok daha iyidir. İlk boşluksuz tip ZnO süzgece Kobayashi ve Sakshaug ile ekipleri tarafından açıklanmıştır. Kısa süre sonra, süzgeçler ilk defa Japonya'daki Meidensa tarafından ve Amerika'daki General Elektrik tarafından imal edilmiştir. 1988' deki % 100 aydınlatma süzgeçleri ZnO varistörlerinden imal edilmiştir.

İkinci başlıca uygulama, düşük voltajdaki korunma dalgasıdır. Bir elektrik devresinde oluşabilecek ani voltaj yükselmelerine karşı, devre elemanlarını korumak amacıyla kullanılan varistörlerin uygulama prensibi basittir. Şekil 2.22'de görüldüğü gibi varistör, yükün oluşacağı elemana paralel olacak biçimde devrenin ortasına yerleştirilir. Uygulama esnasında dikkat edilecek nokta kullanılacak varistörün bozulma voltajının sisteme uygulanacak voltajdan daha yüksek olması gerekliliğidir.



Şekil 2.22 Varistörün uygulanma prensibi

Normal şartlar altında varistör bir yalıtkan gibi davranır ve ön bozulma bölgesinde çalışır. Ancak voltajın varistörün bozulma voltajı üstüne çıkması durumunda akım varistörün akım

– voltaj eğrisi boyunca artarak sistemi kısa devre eder ve böylece devre korunmuş olur (Levinson, Philip, 1986).

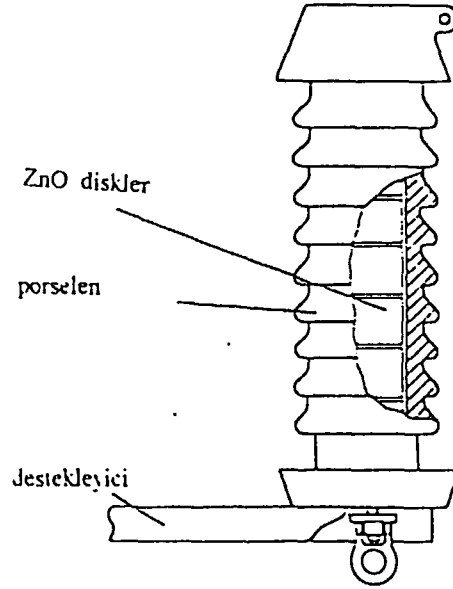
Varistörlerin elektronik elemanların korunması amacıyla kullanıldığı bu tip devrelerde uygulanan voltaj aralığı 24 – 1000 V arasındadır. Bu varistörlerin uygulama alanları aşağıdaki biçimde sıralanabilir;

1. Telekomünikasyon ; özel hat değiştiricileri, telefon abone sistemleri, telefon anahtarı, telefon cevaplama sistemleri
2. Bilgi İşlem ; güç üniteleri, bilgi nakil hatları, kişisel bilgisayarlar
3. Trafik ; sinyalizasyon sistemleri, işaret lambaları
4. Elektrik cihazları ; videolar, TV setleri, slayt makinaları, elektrik motorları

Üçüncü uygulama, katot ışın tüplerinde bulunduğu gibi voltaj dengeleştirmesidir. Özellikle 10 kv üzerindeki yüksek voltajlarda ve düşük akımlarda kullanılırlar (1mA'dan düşük).

Varistörlerin diğer bir uygulama alanı 1 KV – 1MV arasındaki yüksek voltaj değerlerini içeren elektrik dağıtım ve iletim sistemleridir. Bu tip sistemlerdeki megavolta varan voltajlar ve megajul seviyesindeki geçiş enerjisinin absorbe edilmesi için supresörlere ihtiyaç duyulur. Şekil 2.23'de birçok ZnO diskinin birbiri ile seri bağlandığı bir aşırı voltaj düzenleyici sistemi görülmektedir (Steele, 1991).

Voltajın 24 V' un altında olduğu otomotiv elektronikleri gibi sistemlerde de varistörler uygulama alanı bulmaktadır. Bu otomotiv sistemleri arasında arıza kaydediciler, merkez kilitleme sistemleri, araç telefonları, jeneratörler ve silecek motorları bulunmaktadır (Steele, 1991).



Şekil 2.23 Dağıtım uygulamalarında kullanılan aşırı voltaj düzenleyicisinin dizaynı

2.6.1.1 Özel Uygulama İçin Olan Modeller:

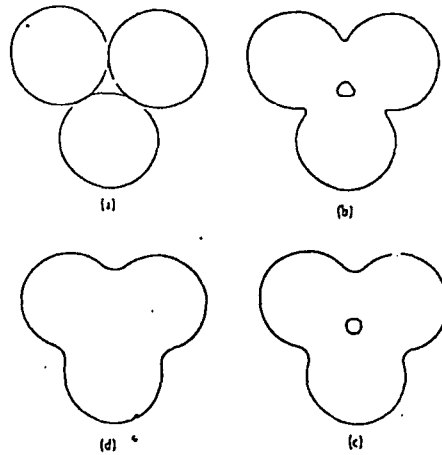
1. Yüksek Voltaj Kullanımı: Voltaj bozulmalarını düşürmek için her cihazda 2 yaklaşım vardır. Birisi sinterlenmiş gövdeyi daha kalın yapmak veya birçok seviyeyi birleştirmektir. Diğeri, her bölge kalınlığındaki voltaj bozulmalarını azaltmaktır. Örneğin, 10kv üzerindeki aydınlatma süzgeçleri durumunda, 56mm çapındaki diskler, 5kv'lık V_{1mA} ve 150V/mm seri bağlanır. Küçük dalga absorblama durumunda, 1-10 kv'lık V_{1mA} ve 220V/mm kullanılır. Elektronik devrelerde ufacık dalga absorblama durumunda, mikrodalga fırınlarındaki gibi, 8mm çapındaki baston 6-10 kv'lık V_{1mA} ve 120V/mm kullanılır.
2. Düşük Voltaj Kullanımı: Voltaj bozulmalarını her cihazda azaltmak için iki yaklaşım vardır. Birisi diski daha ince yapmaktır. Diğeri her bölge kalınlığını azaltmaktır. Otomotiv uygulamalarında, diskler 14-20mm çapında, 20 V'lu V_{1mA} ve 20V/mm kullanılır.
3. Enerji Kullanma Kabiliyeti: Her alet enerji kullanım kabiliyetini kontrol edecek üç yaklaşım vardır. İlk metod, çapı küçültmek ya da paralel bağlanmaktır. İkinci yaklaşım ise, her bölümdeki kalınlık başına voltaj bozulmalarını azaltmaktır. Üçüncü ise, diskte birbirine benzerliği sağlamaktır. Şimdilerde, alet bölgelerinde voltaj bozulmaları 5V'dan 30 kV'a kadardır ve enerji kullanma kabiliyeti her alet bölgelerinde 0.01J'dan 40kJ'a kadardır

3 SERAMİKLERİN SİNERLEME DAVRANIŞLARI

Sinterleme toz hammaddeden üretim süreci içinde yer alan kademelerden sonuç ürünün özelliklerine etkisi açısından ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde en önemli aşamalardan birini oluşturur. Üretilen malzemenin mekanik, elektrik, optik ve magnetik özellikleri sinterleme kademesinde yer alan sıcaklık, süre, ısıtma ve soğutma rejimi, sinterleme atmosferi gibi parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir.

Sinterleme işleminde birçok teknolojik sorun vardır. Bunların başında sinterleme sıcaklığının yüksek olması gelir. Bunun sonucu olarak da üretilen malzemenin maliyeti yüksek olur. Diğer sorunlar; porozite, tane büyümesi ve işlem esnasında yer alan faz dönüşümleridir. Mukavemet, termal iletkenlik vs. özelliklerin geliştirilmesi için yapıda bulunan porozitelerin elimine edilmesi gereklidir. Sinterleme en basit tanımıyla yüksek sıcaklıklara çıkılması ile toz partikülleri arasında bir bağın oluşması ve daha sonra da bu partiküllerin çeşitli difüzyon mekanizmaları yardımıyla birbirleri ile kaynaşması ve porozitelerin azalması prosesidir. Bu proseste üç temel aşama gözlenmektedir.

Birinci aşama partiküller arası temas ve bağ oluşumu aşamasıdır. Yoğunlaşma ilerledikçe yeni bağlar oluşur ve gözenek yapısının düzgünleşmesi ile ikinci aşama başlar. Bu aşamada porozite çapları küçülür, yoğunlaşma artarken tane boyutlarında da büyüme görülür ve porların şekilleri küreleşir. Son aşama yoğunlaşmanın son bulduğu aşamadır ve bu aşama ile tane içinde ve tane sınırlarında kapalı gözenekler oluşur (Şekil 3.1) (Kuşkonmaz, 1995). İdeal bir sinterleme sonunda porozite tamamen kaybolur ve malzeme kompakt kütle haline gelir.



Şekil 3.1 Sinterleme aşamaları

3.2 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme mekanizması tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca atomların yayınması (yüzeysel ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Mekanizmalar çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterlemeyi sağlayan itici güç yüzey alanındaki azalma ve dolayısıyla yüzey serbest enerjisindeki azalmadır.

Mikroyapısal olarak malzeme transferi kavisli bir yüzeyin iki tarafındaki basınç ve enerji farklılığından kaynaklanır. Tane boyutu ve dolayısıyla kavis çapı küçüldükçe, bu etkiler daha kuvvetlenir. Bu da seramik teknolojisinde ince tane kullanımının sebebini açıklamaktadır.

Çizelge 3.1 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme Tipi	Taşınım Mekanizması	İtici Enerji
Katı Hal	Yayınma	Serbest enerjideki fark
Buhar Fazı	Buharlaşma Yoğunlaşma	Buhar basıncındaki fark
Sıvı Faz	Viskoz Akış Yayınma	Yüzey gerilmesi Kapiler basınç

3.2.8 Katı Hal Sinterlemesi

Katı halde sinterleme yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Tane yüzeyi ile boyun bölgesi arasındaki serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkı malzeme transferine neden olan bir itici güç yaratır (Geçginli,1992).

Çizelge 3.2 Katı hal sinterlenmesinde malzeme akım yolları

Mekanizma No	Akım Yolu	Malzeme Kaynağı	Hedef
1	Yüzey difüzyonu	Yüzey	Boyun
2	Kütle difüzyonu	Yüzey	Boyun
3	Buhar fazı ile	Yüzey	Boyun
4	Tane sınırı difüzyonu	Tane sınırı	Boyun
5	Kütle difüzyonu	Tane sınırı	Boyun
6	Kütle difüzyonu	Dislokasyonlar	Boyun

Çizelge 3.2' den de görüldüğü gibi buhar fazına ilave olarak tane yüzeyi, tane kütlesi veya tane sınırlarından malzeme akımı mümkündür. Bu malzeme akım yolları arasında önemli bir fark bulunmaktadır.

Katı halde gerçekleşen sinterleme proseslerine hakim olabilmek için bünyenin tane iriliği ve dağılımı ile sinterleme sıcaklığını ve atmosferini kontrol etmek gerekir.

Sinterlemenin daha sonraki aşamalarında meydana gelen mikroyapıda, baştaki sürekli olan por yapısı yerine tek tek birbirlerinden ayrı porlardan oluştuğu gözlenir. Bu safhada en önemli mekanizma tane sınırlarından olan difüzyondur.

Çok sayıda por bulunan bir seramik bünyede, tane sınırları üzerinde bulunan porların boyları küçük ve sayıları fazla olduğunda, difüzyon mesafesi kısılacığından porların giderilmesi daha az sürede tamamlanır. Böylece tane sınırları ile porlar arasındaki geometrik ilişkide sinterleme hızını sinterlemenin ileri safhalarında etkiler.

Sinterlemenin son aşamasında yüksek sıcaklıklarda, porozite belirli bir seviyenin altına inince, tane büyümesi olayı meydana gelebilir. Tane büyümesi ile geride kalan porlar tane sınırından uzaklaşacağından tane sınırları ile por arasındaki difüzyon mesafesi açılır ve sonuçta sinterleme hızı düşer. Bu nedenle yüksek yoğunluk elde edebilmek için tane büyümesinin engellenmesi gereklidir. Bu ise tane sınırlarının hareketini engellemek veya

yavaşlatmak üzere katkı maddelerinin ilavesi ile yapılabilir. MgO , Al_2O_3 , ThO_2 , Y_2O_3 gibi oksit katkıların katı hal sinterleme sistemlerinde, tane sınırları ilerlemesini yavaşlatarak porların tamamen giderilmesini sağladığı tespit edilmiştir.

3.1.2 Buhar Faz Sinterlemesi

Sinterleme prosesi sırasında yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farklılık sonucu malzeme transferi eğilimi mevcuttur. Tozların yüzeyi pozitif bir eğrilik yarıçapına sahip olduğundan buradaki buhar basıncı düz bir yüzeyindekinden daha büyük olacaktır.

Ancak tanelerin birleşme noktasında, eğrilik yarıçapı negatif olan boyun bulunduğundan buradaki buhar basıncı da tanedekinden çok daha küçük olacaktır. İşte bu boyun bölgesi ile tane yüzeyi arasındaki bu buhar basıncı farkı, boyun bölgesine doğru malzeme transferine yol açar.

Böyle bir proseste, küresel tanelerin merkezleri arasındaki mesafe, tane yüzeyinden boyun bölgesine malzeme transferinden etkilenmez. Bu nedenle buhar fazında malzeme transferi sadece porların şekillerini değiştirebilir, fakat bünyenin yoğunluğunu değiştirmez.

3.1.3 Sıvı Faz Sinterlemesi

Seramik malzemelerde yoğunlaşmayı sağlayan bir başka prosesde sıvı faz oluşumu ile sinterlemedir. Bu prosesde sinterleme sıcaklığında fazlardan biri viskoz haldedir.

Yüksek ve düşük ergime sıcaklıklarına sahip farklı tozların sinterlenmeleri sırasında oluşan sıvı faz sinterlemesi düşük ergime sıcaklığına sahip toz partiküllerin ergiyerek katı tanelerin etrafını sarması ve kaynaşmanın bu sıvı köprü yardımıyla sağlanması prensibine dayanır. Kapiler basınç meydana gelen değişik mekanizmalarla yoğunlaşmaya neden olur. Bunlar;

- Sıvı fazın oluşumu ile taneler daha sıkılaşabilir bir konuma girer ve eğer sıvı faz miktarı yeterli ise tamamen yoğun bir yapı ortaya çıkar.
- Tanelerin temas noktalarındaki yüksek gerilimler, plastik deformasyona ve sonuçta yeniden yapılaşmaya neden olur.
- Sinterleme prosesi sırasında küçük tanelerin sıvı faz ile çözünmesi ve büyük tanelerin çözültiden meydana gelmesi gerçekleşir.

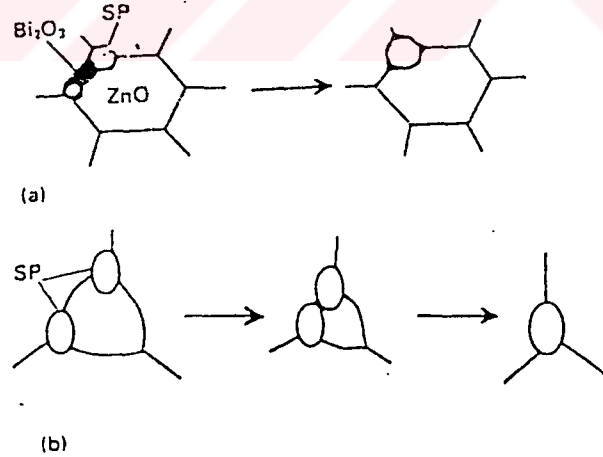
Sıvı faz sinterlemesinde, preslenen toz karışımı sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşması ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu sırada katı partiküller sıvı faz içinde yeni bir düzene girer. Sıvı faz üzerine gerçekleştirilen çok sayıdaki araştırmalar sonucu bu sürecin üç aşamadan oluştuğu kabul edilmiştir. Bu aşamalar sırasıyla;

1-Sıvı akışıyla yeniden düzenlenme aşaması

2-Çözünme, yeniden çökme aşaması

Sıvı akışı ile yeniden düzenlenme aşaması, sıcaklıktaki artış ile birlikte oluşan sıvı fazın katı partiküllerin etrafını çevrelemesi ile meydana gelir. Bu esnada sıvı faz miktarına bağlı olarak yoğunlukta artışlar görülür ve hatta yüksek sıvı faz oranlarında teorik yoğunluğa ulaşılır.

Çözünme, yeniden çökme aşamasında çözünürlüğün yüksek olduğu bölgelerde sıvı faz içinde çözünen katı faz atomları çözünürlüğün düşük olduğu bölgelerde tekrar çökmekte ve bu şekilde bir taraftan katı parçacık boyutları artarak mikroyapısal iyileşme gerçekleşirken bir taraftan da yoğunluk artmaktadır. Küçük tanelerden büyük taneler difüzyon yolu ile taşınımın olduğu bu aşamaya Oswald İrileşmesi adı verilir (Leite vd., 1996) (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Oswald İrileşmesi ve Birleşme

Sıvı faz sinterlemesini son aşaması olan katı hal sinterlemesinde irileşen katı parçacıklar belli bir boyuta ulaştıklarında veya sıvı fazın partikülleri tam olarak ıslatamadıkları durumlarda rijit iskeletler oluşacak ve yoğunlaşma iyice yavaşlayacaktır. Bu aşamada difüzyon yolu ile tane büyümesi devam etmektedir.

Sıvı faz sinterlemesi ile üretilmiş numunelerde, katı fazın sıvı faz içindeki çözünürlüğüne bağlı olarak iki farklı mikroyapı gelişir. Bu sinterlemede yoğunlaşmanın hızlı meydana gelebilmesi için ;

- a – Yeterli miktarda sıvı fazın varlığı
- b – Katı tanelerin sıvı içinde çözünürlüğü
- c – Katı tanelerin sıvı ile ıslatılabilimleri

gerekmektedir.



4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

ZnO – V₂O₅ – Cr₂O₃ üçlü sistemlerinin özelliklerini incelemek üzere yapılmış bu çalışma son yıllarda üçlü sistemler üzerine yapılmış incelemelerin bir uzantısı olarak da görülebilir. Bütün bu araştırmalar dizisinde amaç varistör seramiklerinde yaygın olarak kullanılan birçok oksidin tek başlarına mikroyapıya nasıl bir etkide bulunduklarını incelemektir.

Deneylerde ZnO tozları (çizelge 4.1) ve V₂O₅, Cr₂O₃ (MERCK) kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. ZnO tozlarının bileşimi

FeO	max. %0.02
CuO	max. %0.002
PbO	max. %0.25
ZnO	min. %99,7

V₂O₅ miktarı sabit tutulup artan Cr₂O₃ miktarına karşılık ZnO miktarı azaltılmıştır. Toplam beş bileşik kullanılmış olup içerikleri çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2

	%ZnO (Moleküler oranı)	%V ₂ O ₅ (Moleküler oranı)	%Cr ₂ O ₃ (Moleküler oranı)
Bileşim 1	0,94	0,05	0,01
Bileşim 2	0,93	0,05	0,02
Bileşim 3	0,92	0,05	0,03
Bileşim 4	0,91	0,05	0,04
Bileşim 5	0,90	0,05	0,05

Seramik malzemelerin üretim proseslerinden biri olan tozların birbiri ile harmanlanması, homojen bir yapı oluşturacak şekilde dağılımları sağlanmalıdır. Bu özelliklerin hepsinin elde edilebilmesi için karıştırma işlemleri sulu ortamda bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmada sulu ortamda 60 devir/dak. hız ile altı saat boyunca bilyalı değirmende seramik bilyalar kullanılarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Beş farklı bileşimde karıştırılan tozlar daha sonra 100 °C sıcaklığında etüvde kurutulmuştur.

Elde edilen bu karışımlar %10 oranında saf su ilavesi ile rutubetlendirilip 0,600 mm'lik elekten geçirildikten sonra kuru presleme işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler 2,5 ton / cm² lik yük uygulanmak suretiyle tek eksenli preste ve çelik kalıp kullanılarak basılmıştır.

4.1 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Numuneler sırasıyla 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C' de 1, 3, 5 ve 10 saat süre ile sinterlenmiştir.

4.2.8 Numunelerin Yoğunluk ve Ağırlık Değişimi Ölçümleri

Herbir bileşimden, sıcaklık ve zaman için beşer numune hazırlanıp ölçümleri tek tek yapılmıştır. Yoğunluk tayini ağırlık, çap ve yüksekliklerin ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçların ortalamaları alınıp çizelge 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7' de verilmiş olup grafikleride 4.1,4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Bileşim 1'in yoğunluk değerleri (gr/cm³)

Sıcaklık/Zaman	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
900°C	4,5	4,36	4,28	4,04
1000°C	4,4	4,3	4,22	4,02
1100°C	3,9	4,03	4,02	4,13
1200°C	3,8	3,9	3,87	3,7

Çizelge 4.4 Bileşim 2'nin yoğunluk değerleri (gr/cm³)

Sıcaklık/Zaman	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
900°C	4,32	4,25	4,18	4,33
1000°C	4,3	4,2	4,05	3,9
1100°C	3,51	4,02	3,93	4,1
1200°C	3,4	3,81	3,9	4,02

Çizelge 4.5 Bileşim 3'ün yoğunluk değerleri (gr/cm³)

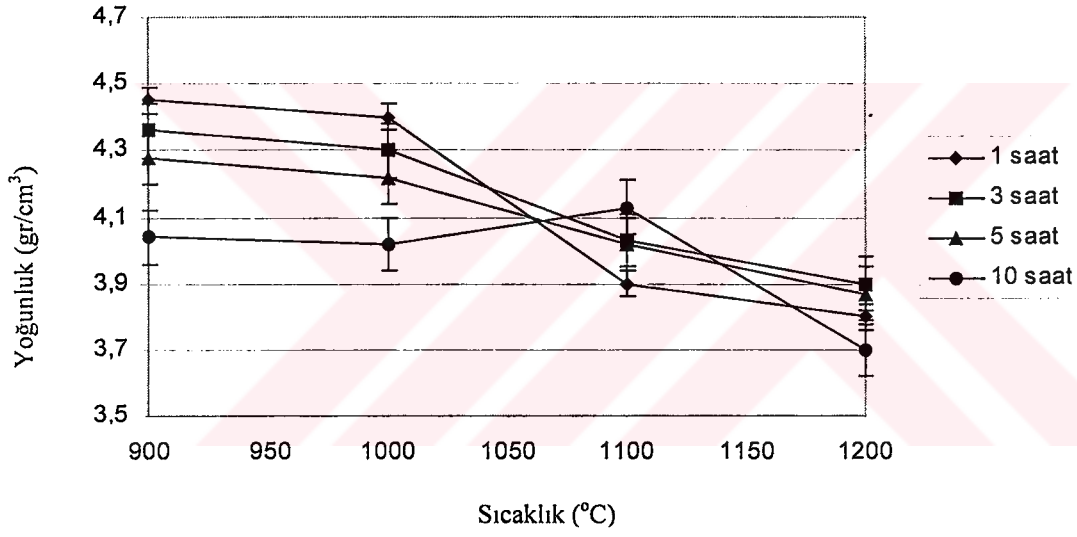
Sıcaklık/Zaman	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
900°C	3,9	3,8	3,7	3,73
1000°C	3,8	3,73	3,9	3,65
1100°C	3,34	3,65	3,63	3,5
1200°C	3,3	3,43	3,6	3,7

Çizelge 4.6 Bileşim 4'ün yoğunluk değerleri (gr/cm³)

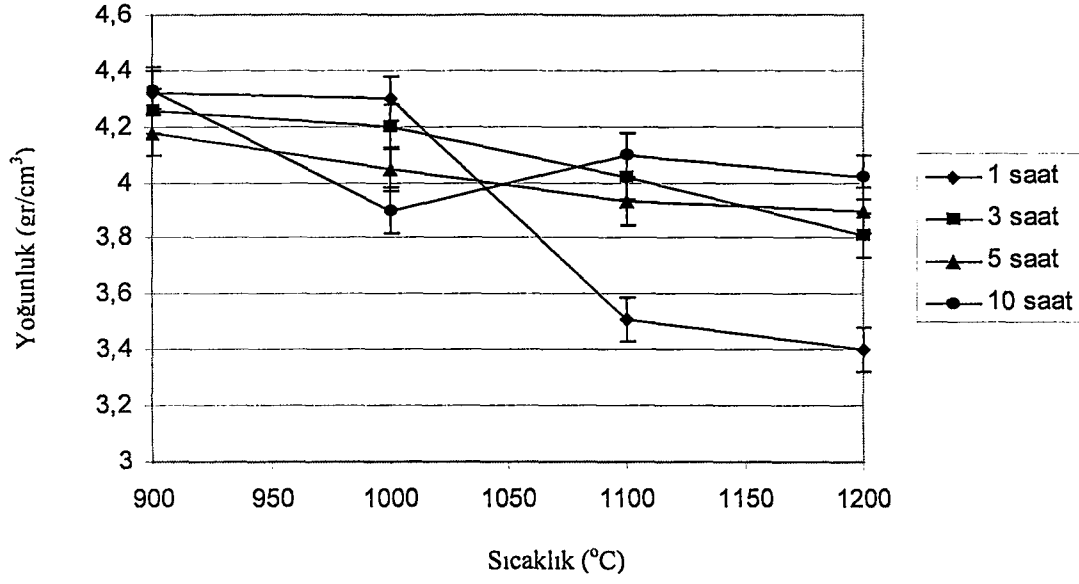
Sıcaklık/Zaman	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
900°C	3,8	3,79	3,8	3,82
1000°C	3,72	3,67	3,54	3,63
1100°C	3,41	3,65	3,5	3,6
1200°C	3,36	3,55	3,45	3,45

Çizelge 4.7 Bileşim 5'in yoğunluk değerleri (gr/cm³)

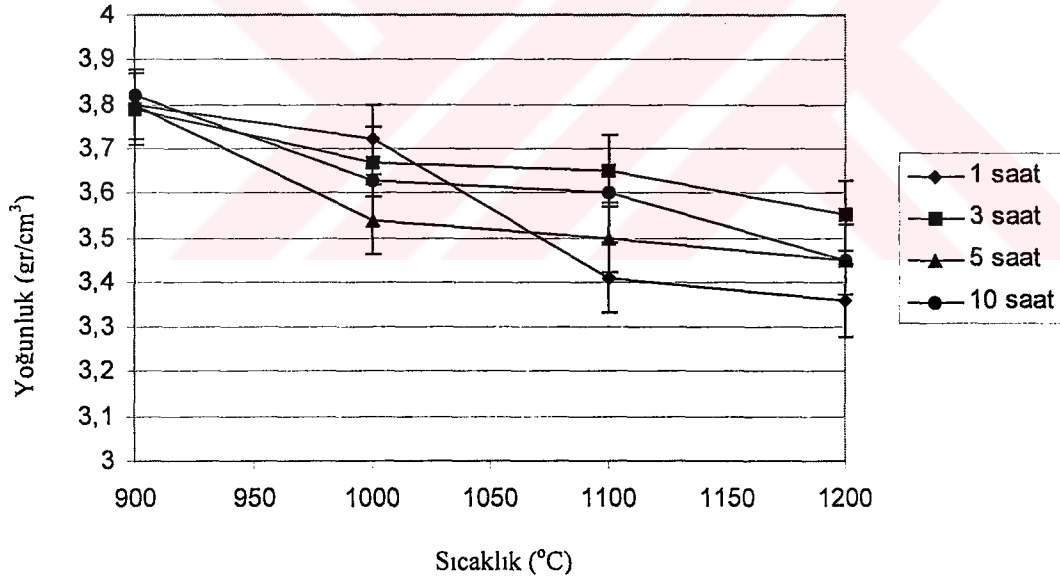
Sıcaklık/Zaman	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
900°C	3,8	3,9	3,73	3,77
1000°C	3,73	3,81	3,7	3,71
1100°C	3,7	3,69	3,64	3,65
1200°C	3,5	3,62	3,62	3,52



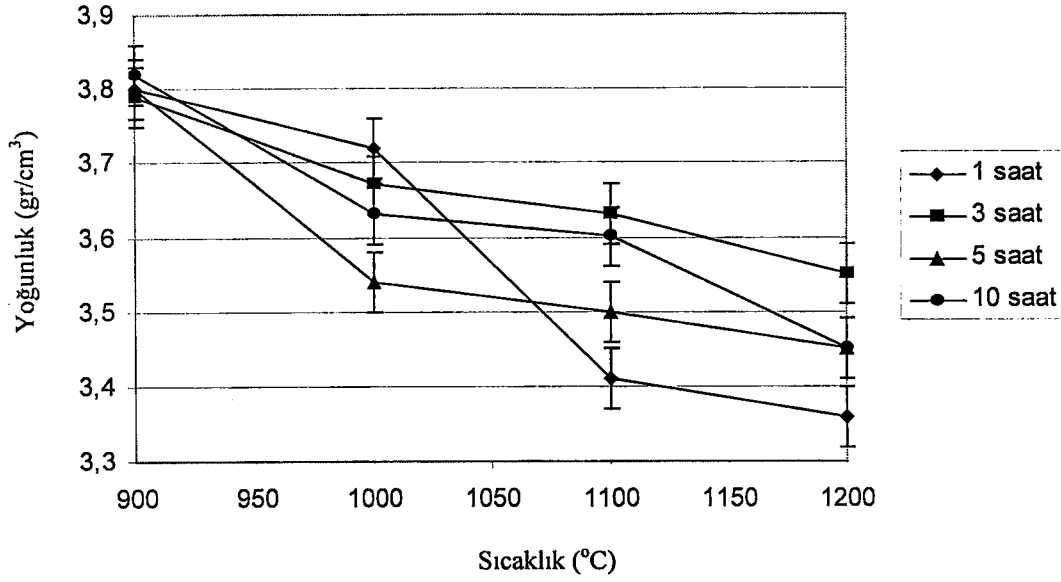
Şekil 4.1 1 nolu bileşimin yoğunluk grafiği



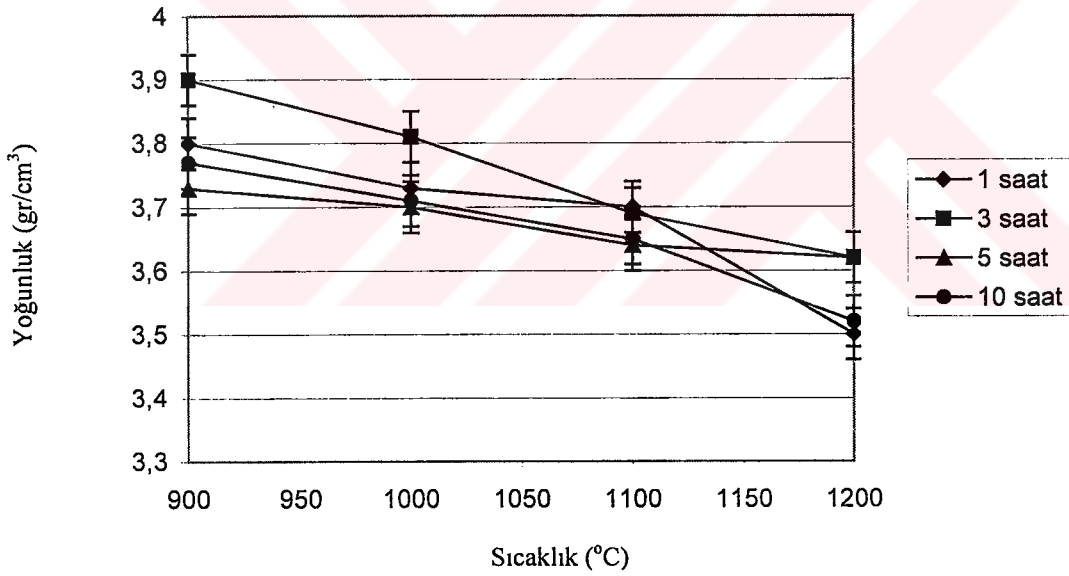
Şekil 4.2 2 nolu bileşimin yoğunluk grafiği



Şekil 4.3 3 nolu bileşimin yoğunluk grafiği



Şekil 4.4 4 nolu bileşimin yoğunluk grafiği

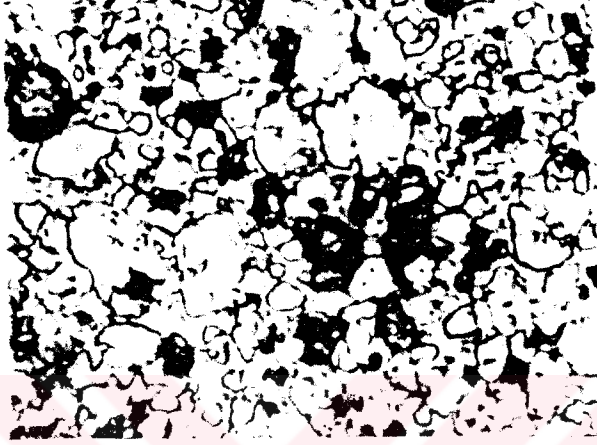


Şekil 4.5 5 nolu bileşimin yoğunluk grafiği

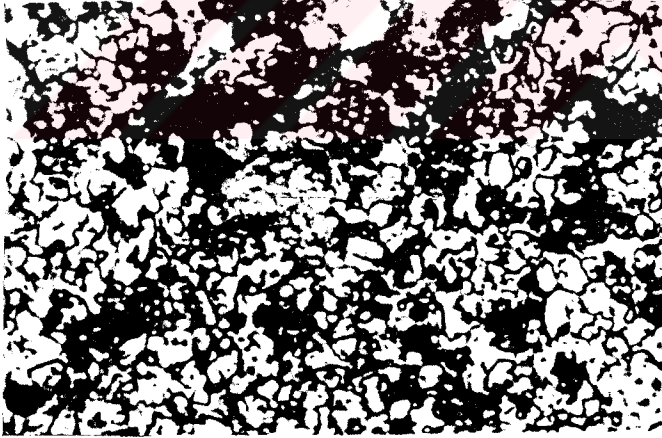
4.2.9 Metalografik İncelemeler

Sinterlenen numuneler önce soğuk monte işlemine tabi tutulmuş daha sonra Metaserv parlatma cihazı ile elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler % 10' luk asetik asitle dağlanarak PME Olympus Tokyo ışık metal mikroskopuyla 500 büyütmede incelenip fotoğrafları çekilmiştir. Jeol LV 5600 SEM ile yapılan çekimlerde ise 1500 büyütme

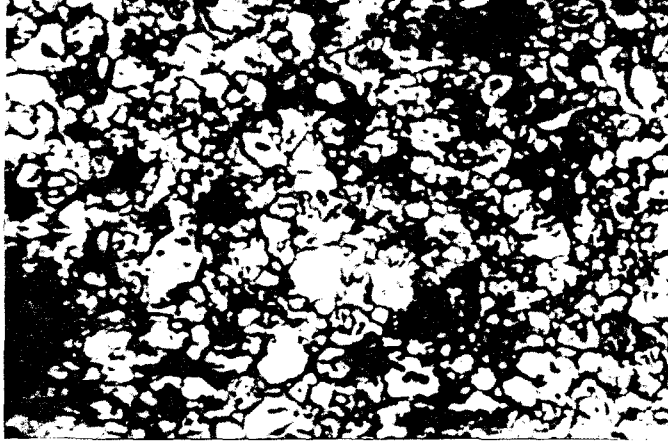
kullanılmıştır. Faz incelemeleri için X ısınları analizi ve EDX(JEOL JSM-5600) kullanılmıştır. X ısınları analizi TUBİTAK' ta yapılmıştır. Işık metal mikroskobunda çekilen mikroyapılar şekil 4.6, 4.7, .4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.15 ile verilmiştir. SEM mikrografları şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 ile verilmiştir. EDX sonuçları şekil 4.33, 4.34, 4.35 ve 4.36' da verilmiştir



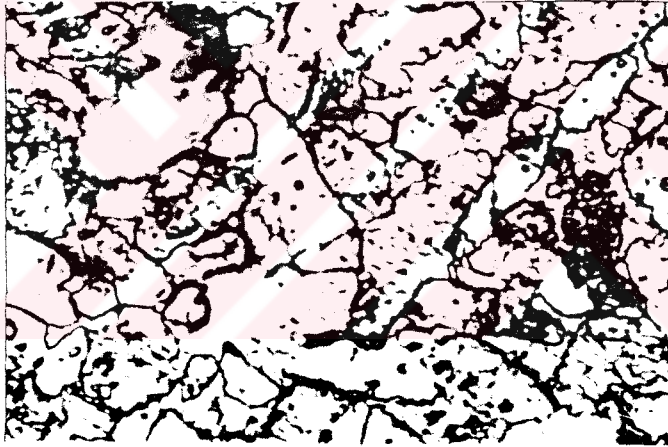
Şekil 4.6 900°C' de 1 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.7 900°C' de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.8 900°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.9 1000°C' de 1 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.10 1000°C' de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



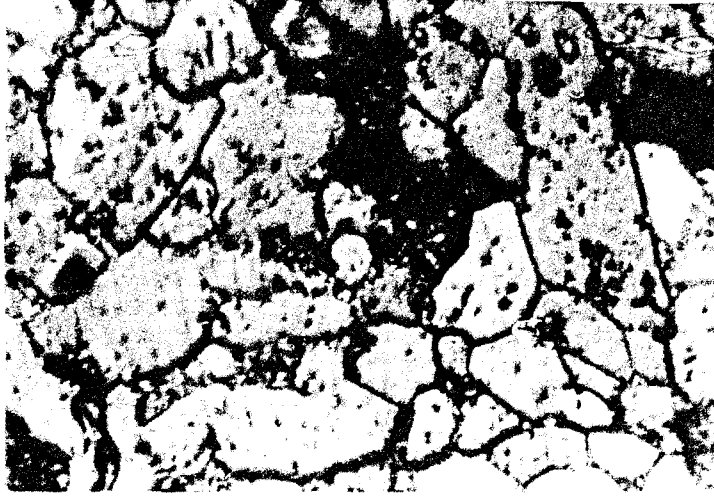
Şekil 4.11 1100°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



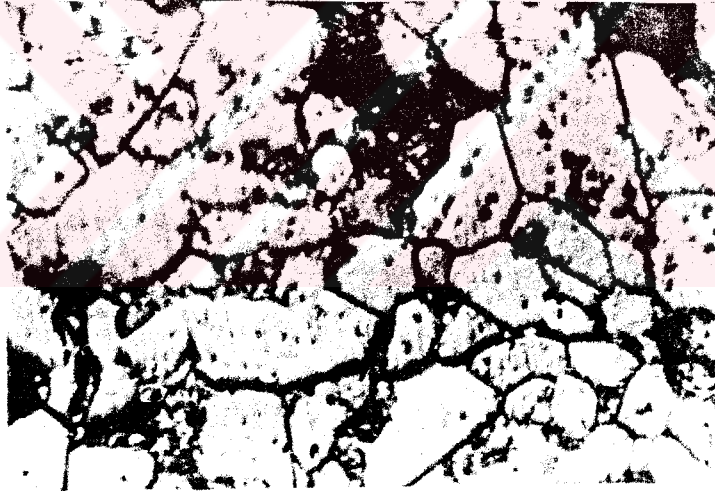
Şekil 4.12 1100°C' de 3 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



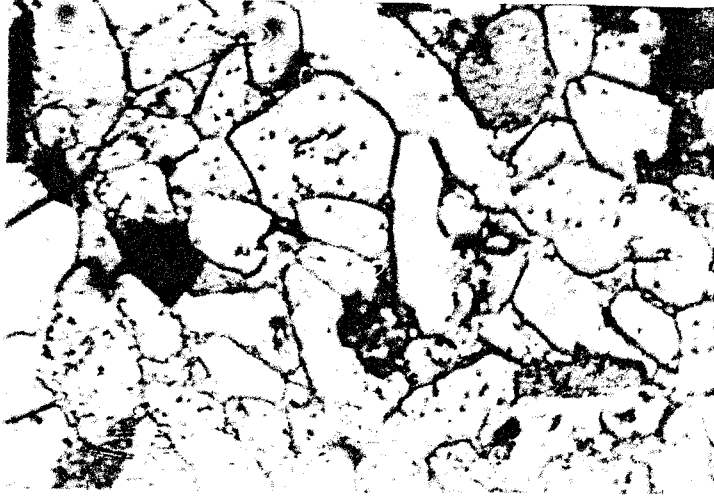
Şekil 4.13 1100°C' de 3 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



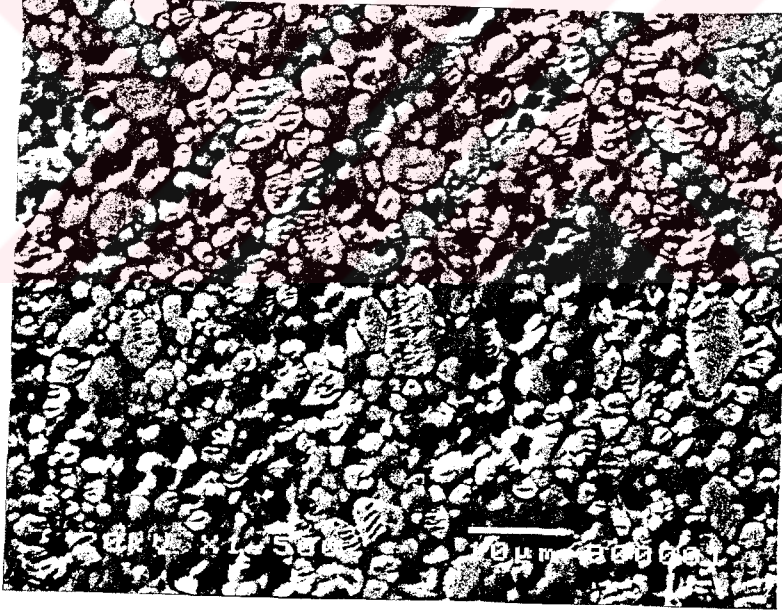
Şekil 4.14 1200°C' de 3 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



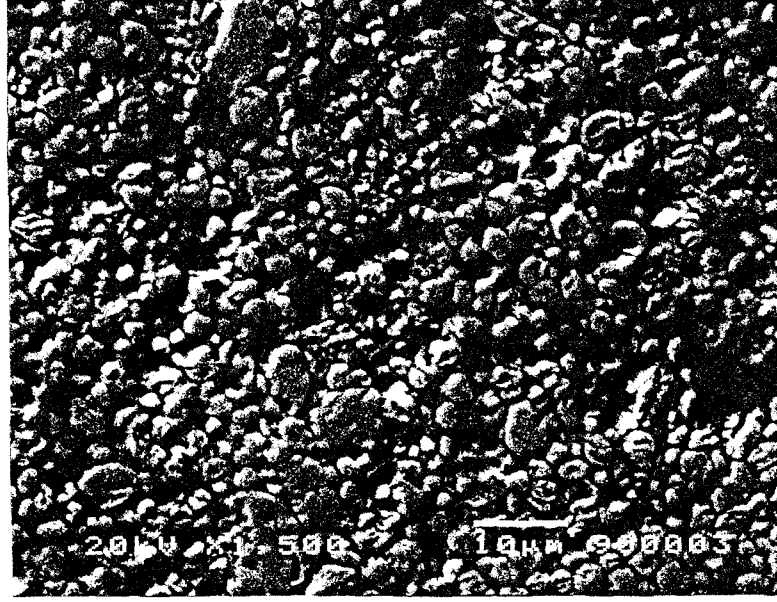
Şekil 4.15 1200°C' de 3 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



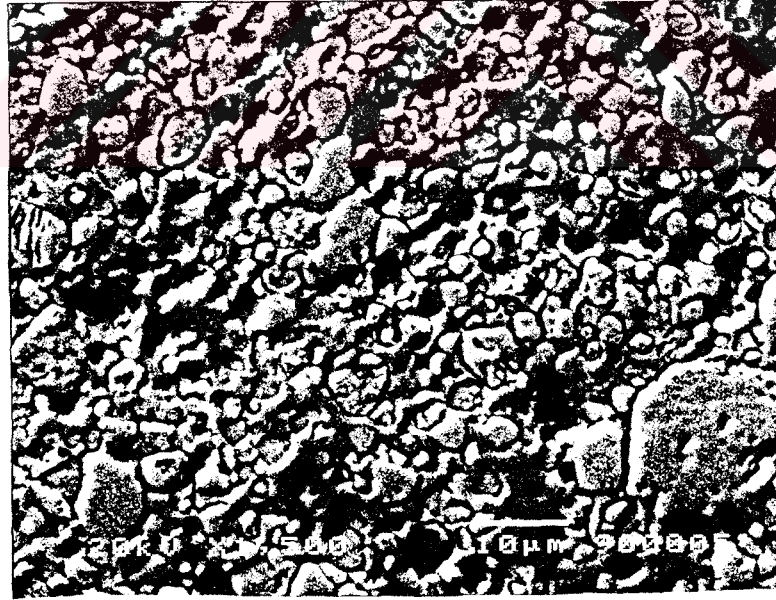
Şekil 4.16 1200°C’ de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin ışık metal mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.17 900°C’ de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



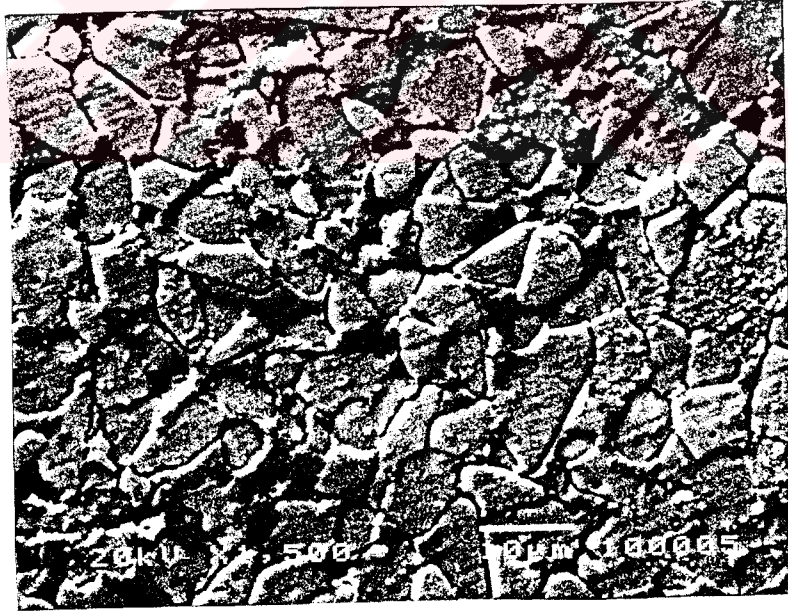
Şekil 4.18 900°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



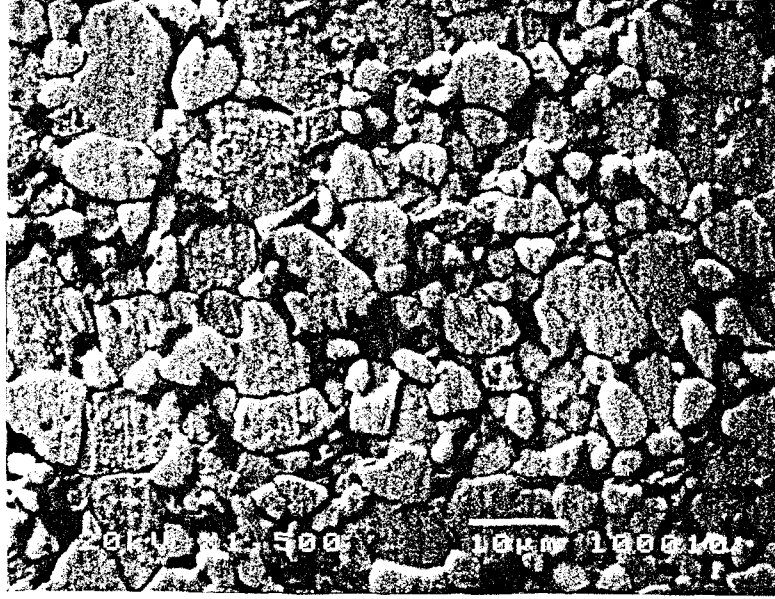
Şekil 4.19 900°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



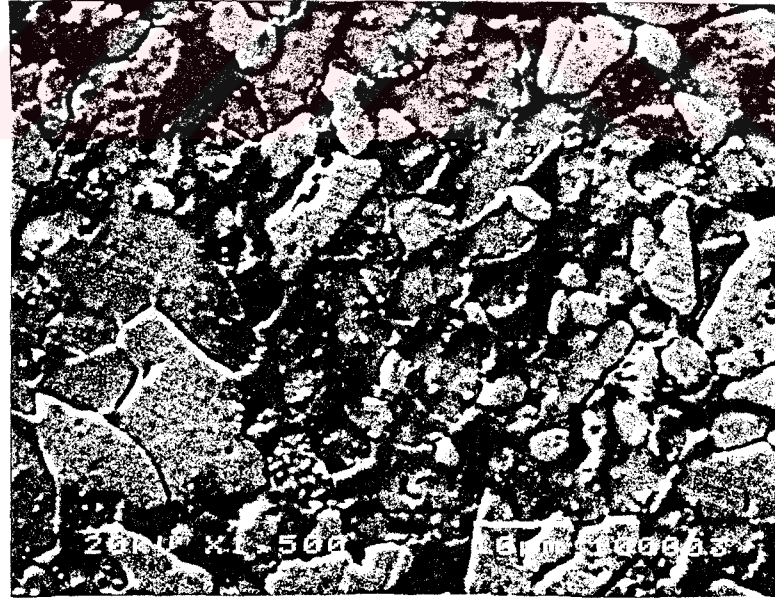
Şekil 4.20 900°C' de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



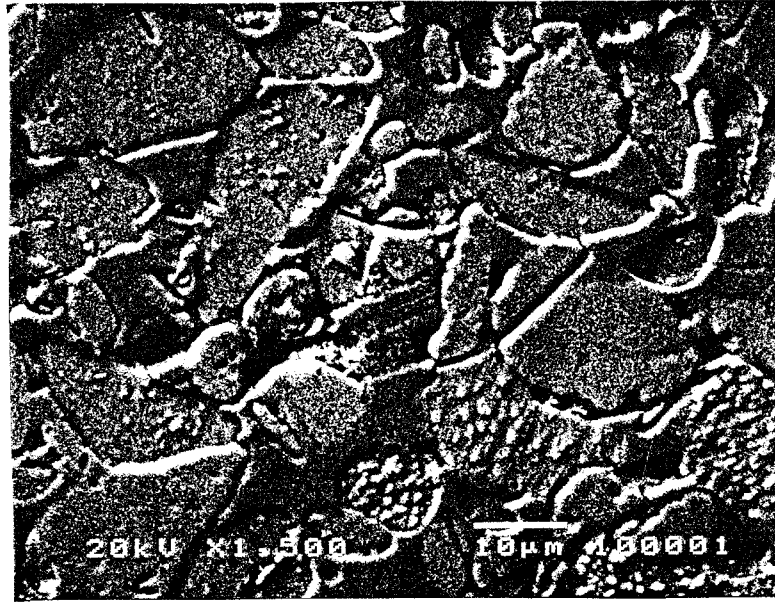
Şekil 4.21 1000°C' de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



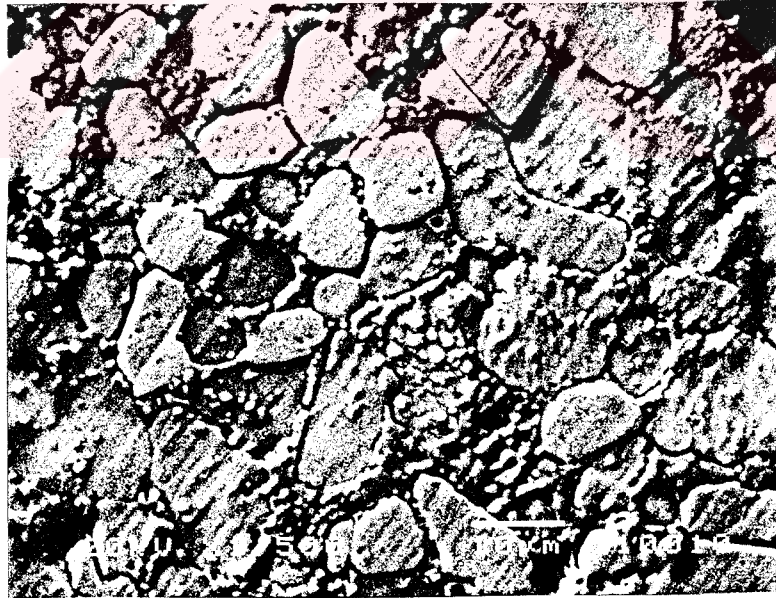
Şekil 4.22 1000°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



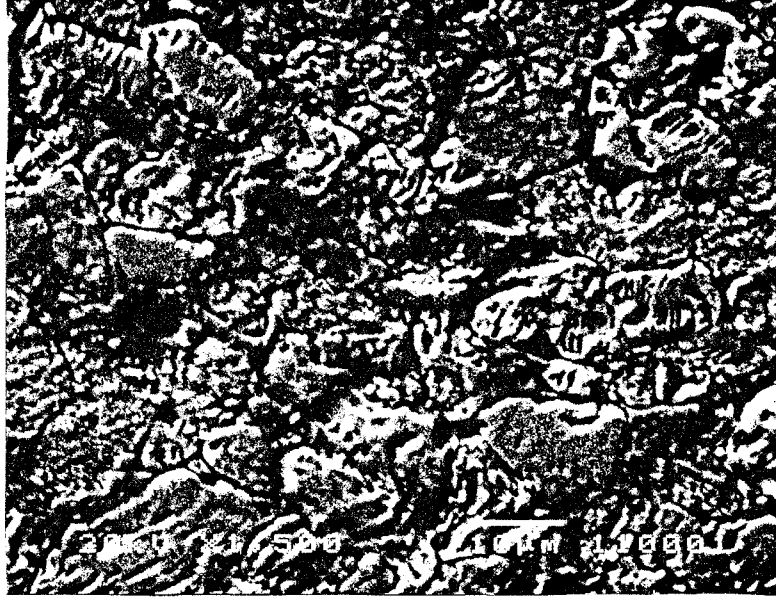
Şekil 4.23 1000°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



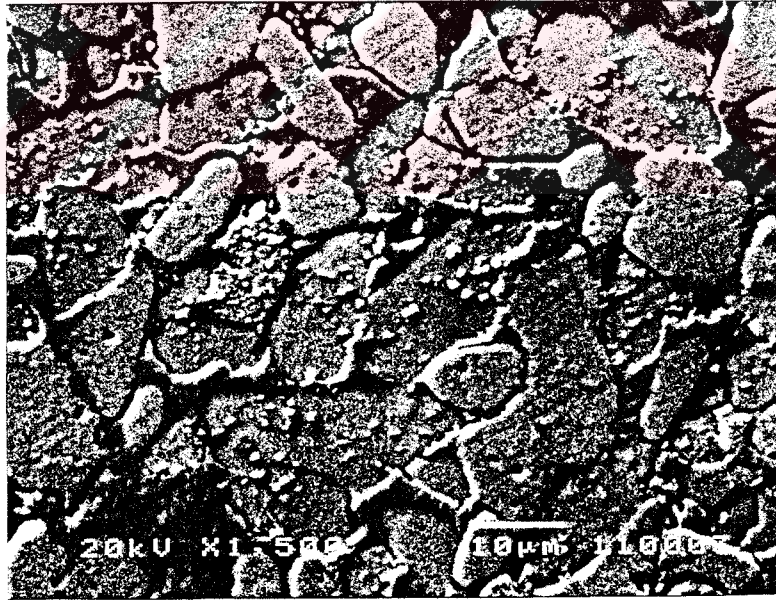
Şekil 4.24 1000°C’ de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



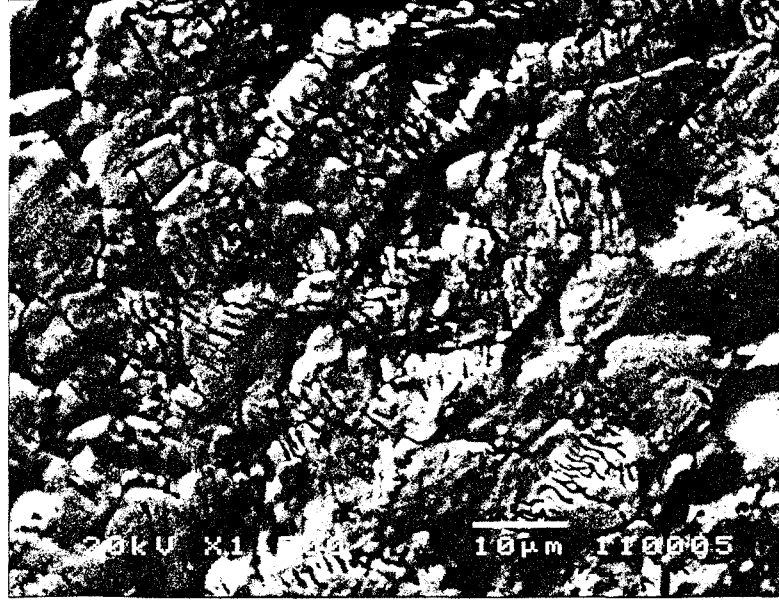
Şekil 4.25 1100°C’ de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



Şekil 4.26 1100°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



Şekil 4.27 1100°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



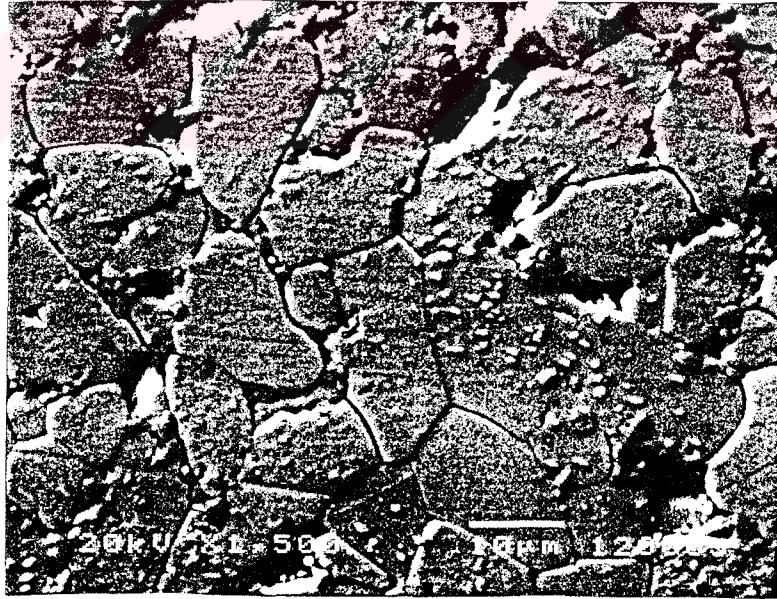
Şekil 4.28 1100°C’ de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



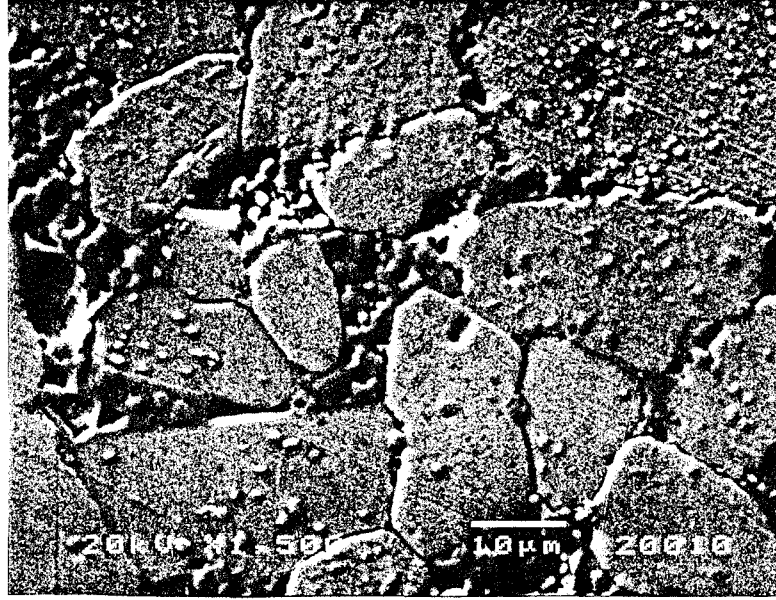
Şekil 4.29 1200°C’ de 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



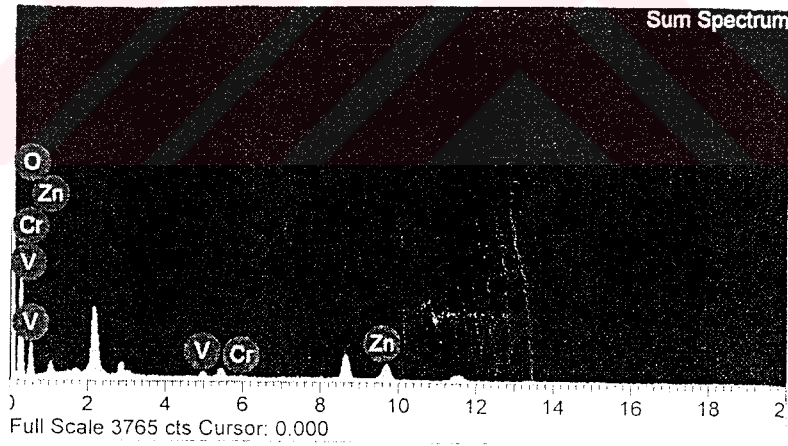
Şekil 4.30 1200°C' de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



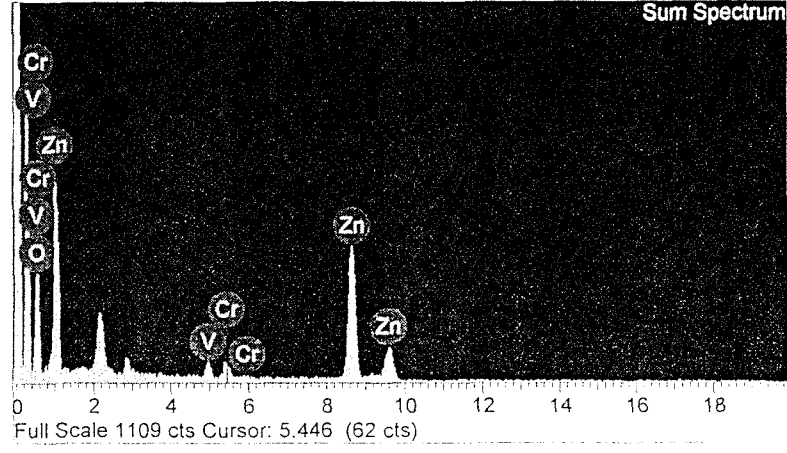
Şekil 4.31 1200°C' de 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



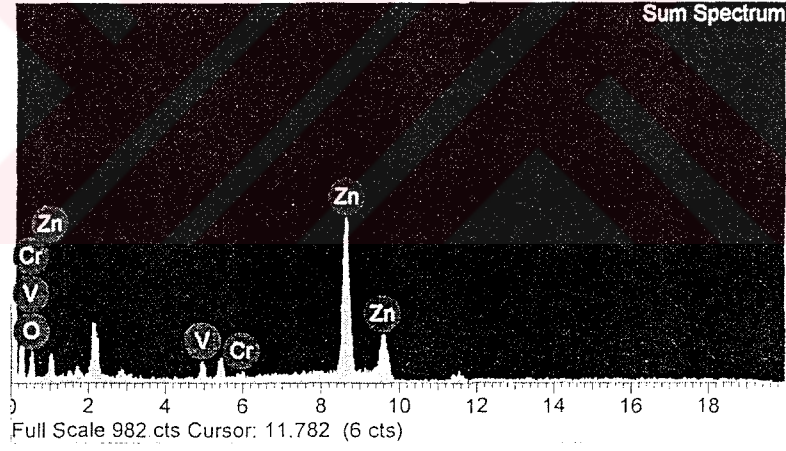
Şekil 4.32 1200°C' de 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin SEM görüntüsü



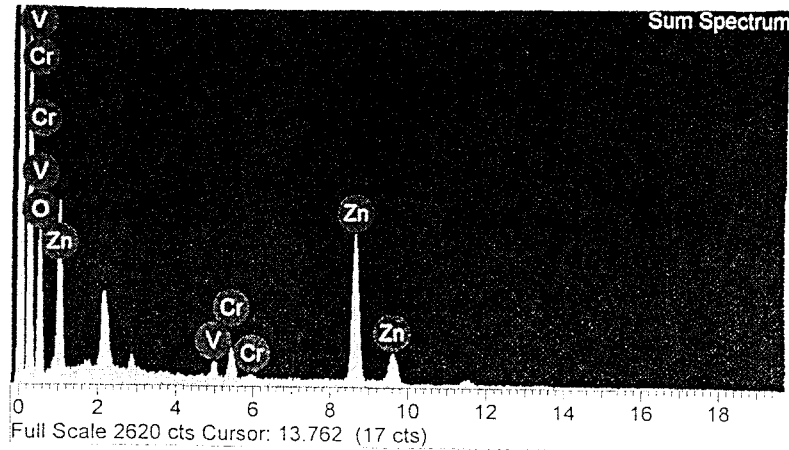
Şekil 4.33 900°C' de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi



Şekil 4.34 1000°C’ de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi



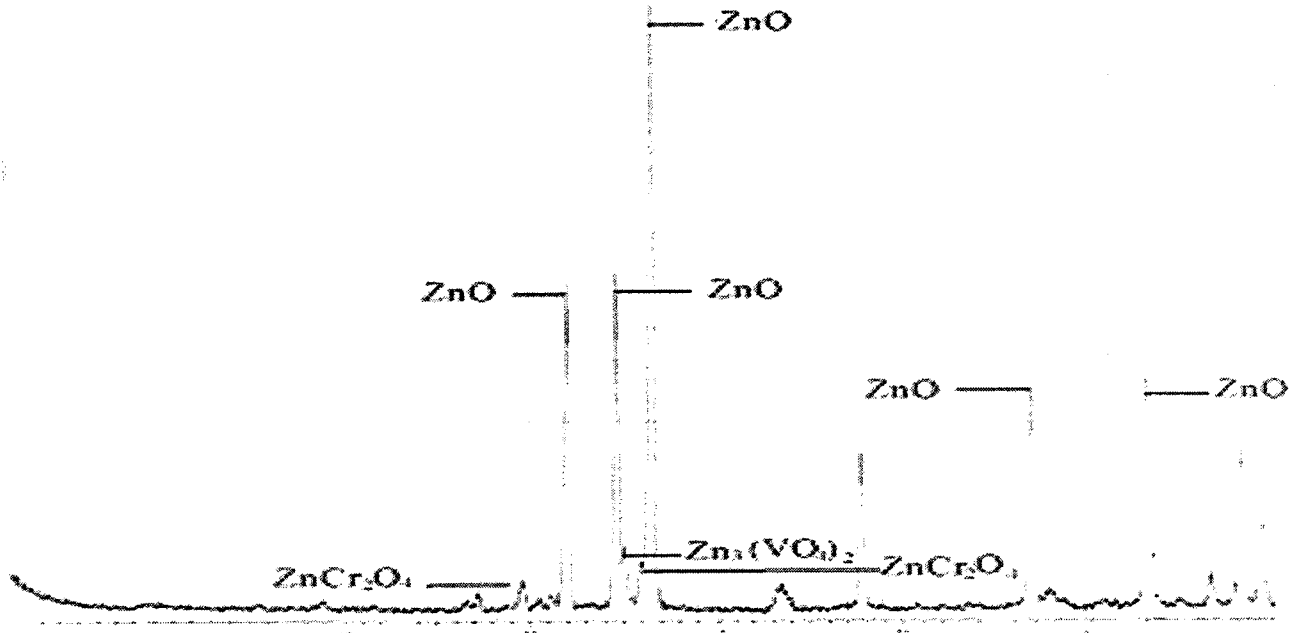
Şekil 4.35 1100°C’ de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi



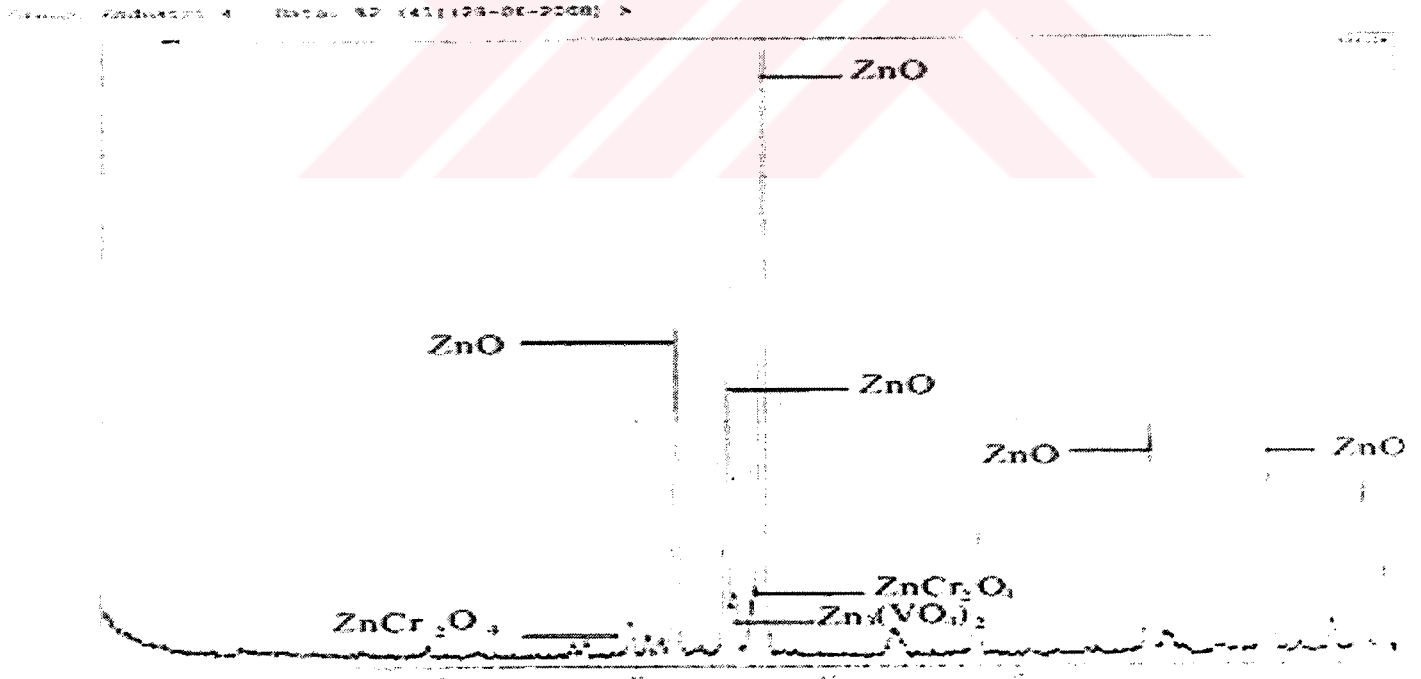
Şekil 4.36 1200°C’ de 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin EDX analizi

4.1.3 X- Işınları Difraksiyonu ve Saptanan Fazlar

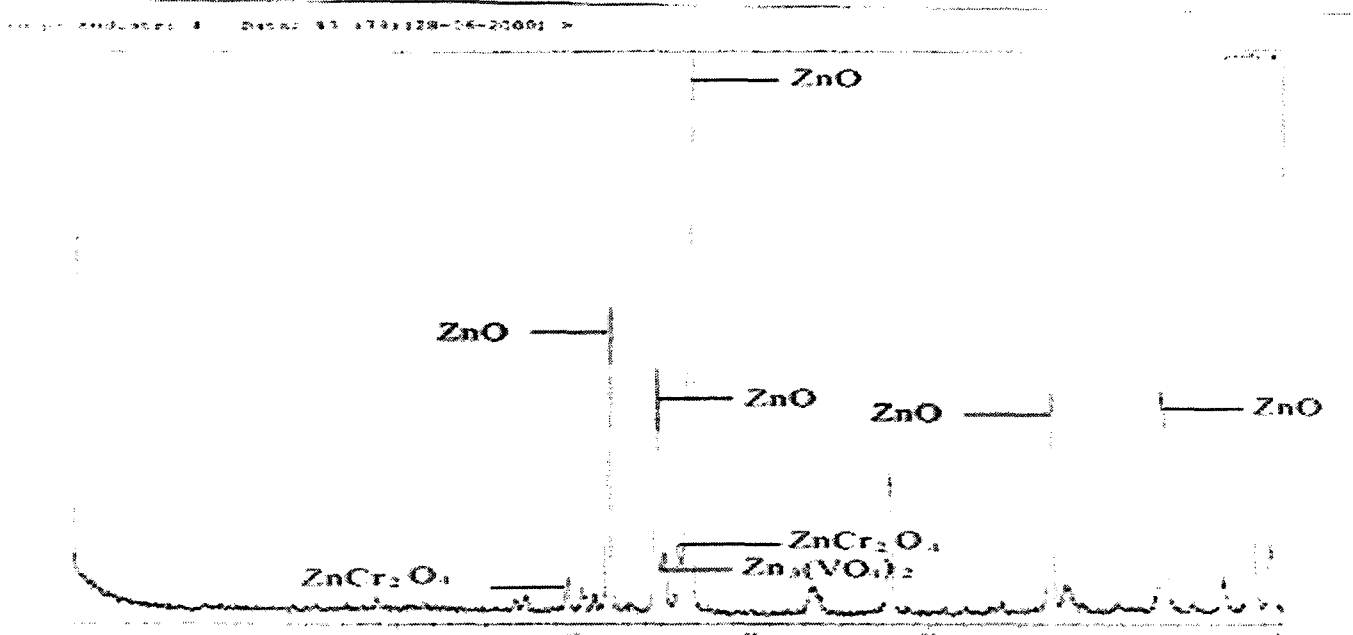
900 °C’ de 3 saat sinterlenmiş olan 5 ayrı bileşime ait numunelerin Shimadzu XRD-6000’ ile X ışınları difraksiyonu incelemeleri yapılmıştır. X ışınları analizinde Cu K α ($\lambda=1,5405$ Å) ışını kullanılmıştır. Tüm numunelerde ZnO, Zn₃ (VO₄) ile ZnCr₂O₄ piklerine rastlanmıştır. Bunun nedeni V₂O₅’ in ZnO’ e eklenmesi, sıvı faz sinterlenmesinin gerçekleştirilmesi ve bu esnada Tsai(1999)’ nin de belirttiği gibi kompozisyonun Zn₃ (VO₄) olmasıdır (Şekil 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41).



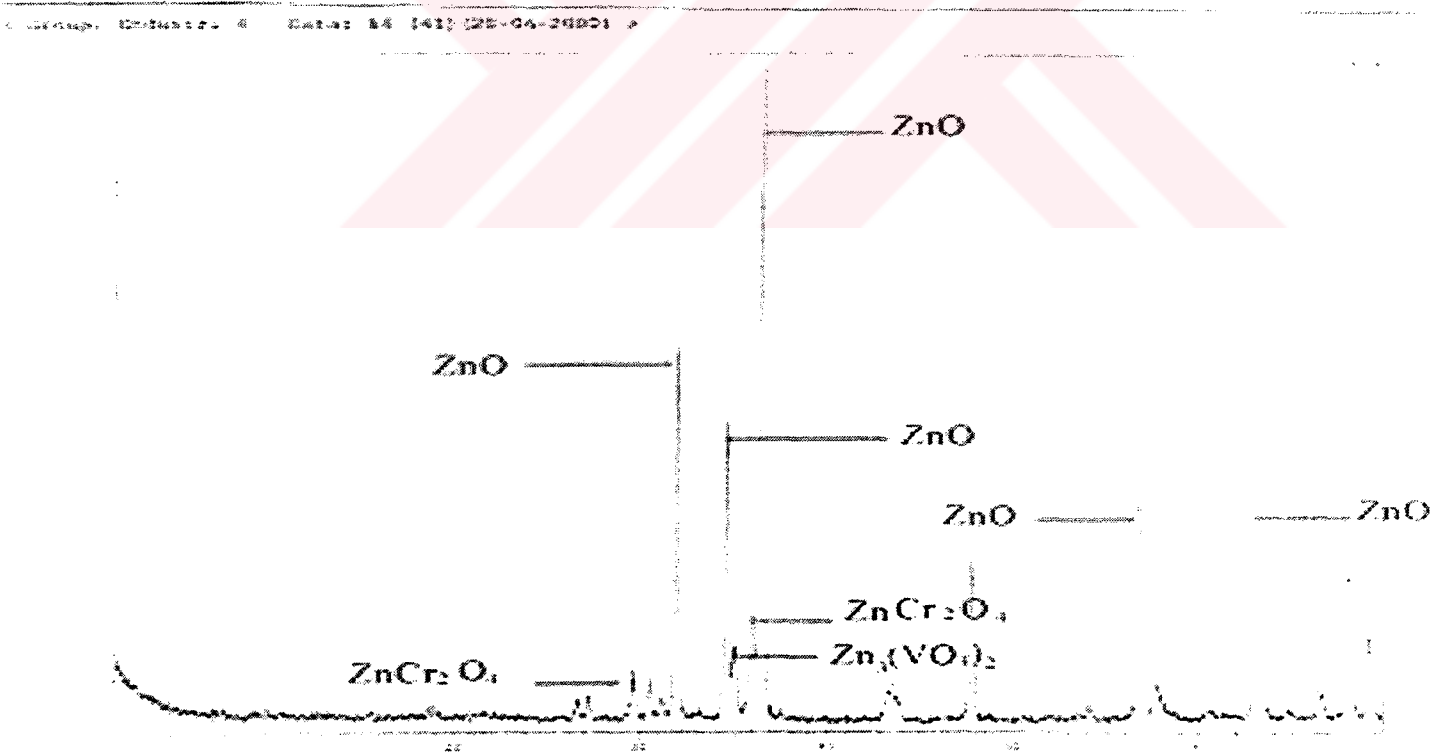
Şekil 4.37 900°C' de 3 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin X-ışınları difraksiyonu

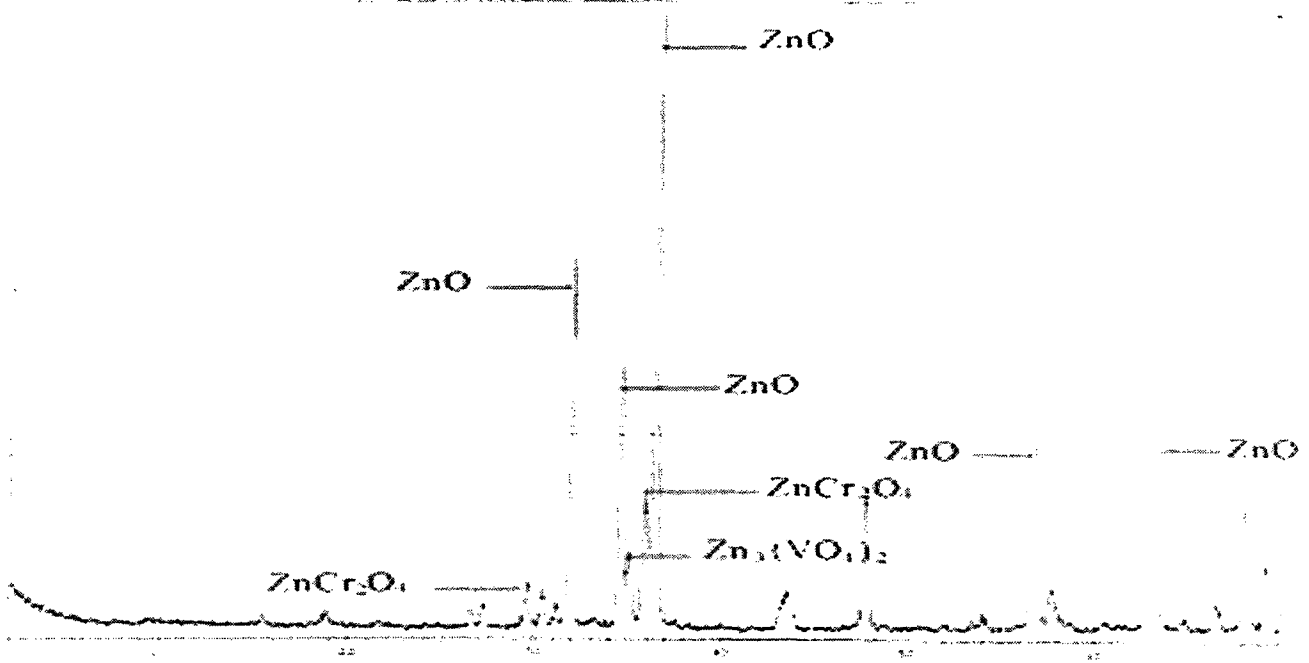


Şekil 4.38 900°C' de 3 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin X-ışınları difraksiyonu



Şekil 4.39 900°C’ de 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin X-ışınları difraksiyonu





Şekil 4.41 900°C' de 3 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin X-ışınları difraksiyonu

4.1.4 Tane Boyutu Analizleri ve Kinetik Hesaplamalar

Yapılan çalışmada mikroyapı fotoğrafları üzerinden alınan 4 farklı uzunluktaki lineer doğrunun kestiği tanelerin sayıları saptanıp ortalama bir değer alınmıştır. Daha sonra bu değer, ortalaması alınan lineer doğruların uzunluklarına bölünerek ortalama tane boyutu elde edilmiştir. cm cinsinden elde edilen bu değer μm ' e çevrilmiştir. Lineer kesişme yöntemi kullanılarak bu tane boyutları son değerlerine getirilmiştir.

$$\bar{G} = 1.56 \bar{L} \quad (4.1)$$

$\bar{G}$ = Ortalama tane boyutu

$\bar{L}$ = Mikrograf üzerindeki tane sınırlarını rastgele kesen çizginin uzunluğu

Buna ait sonuçlar çizelge 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12' de ve şekil 4.42, 4.43, 4.44, 4.45 ve 4.46' da verilmiştir.

Çizelge 4.8 Bileşim 1' in Tane Boyutları (µm)

SICAKLIK/ZAMAN	1	3	5	10
900 °C	2,2	2,6	3	4
1000 °C	4,1	5,3	7,85	9,2
1100 °C	6,7	10,7	11,3	12,11
1200 °C	11	12	13,4	13,8

Çizelge 4.9 Bileşim 2' nin Tane Boyutları (µm)

SICAKLIK/ZAMAN	1	3	5	10
900 °C	3,6	3,99	4,1	4,3
1000 °C	4,42	5,4	7,9	9,6
1100 °C	7,8	10,5	12	14
1200 °C	12,3	13	13,5	16,2

Çizelge 4.10 Bileşim 3' ün Tane Boyutları (µm)

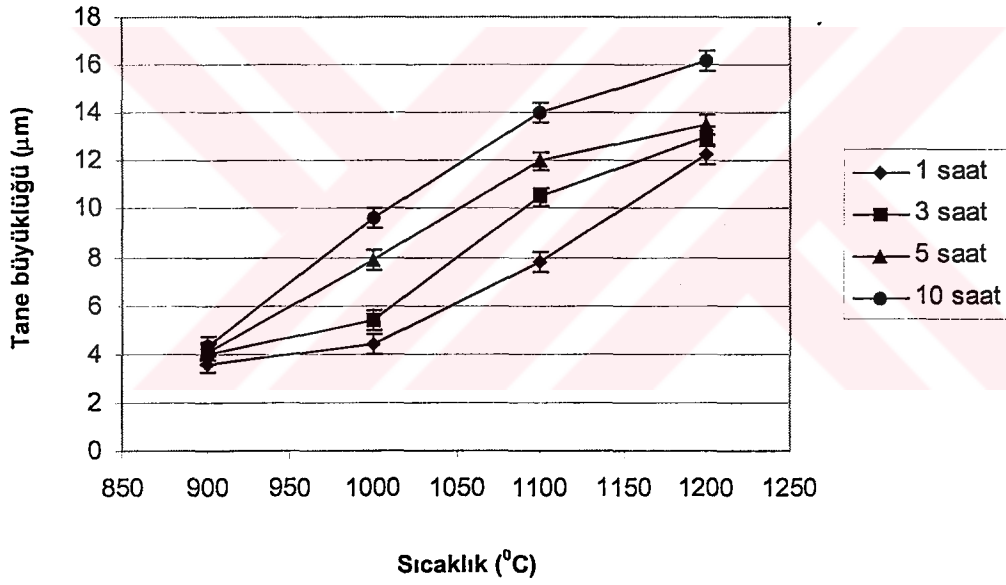
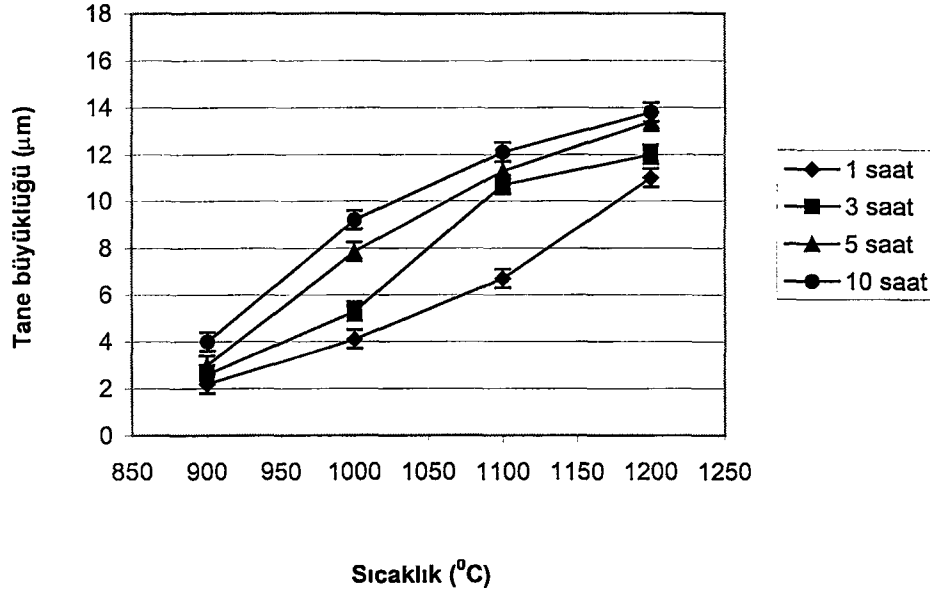
SICAKLIK/ZAMAN	1	3	5	10
900 °C	3,7	4,1	4,75	4,81
1000 °C	5,3	5,8	9,76	9,8
1100 °C	8	11,2	11,43	11,83
1200 °C	12,5	13,1	14,95	16,38

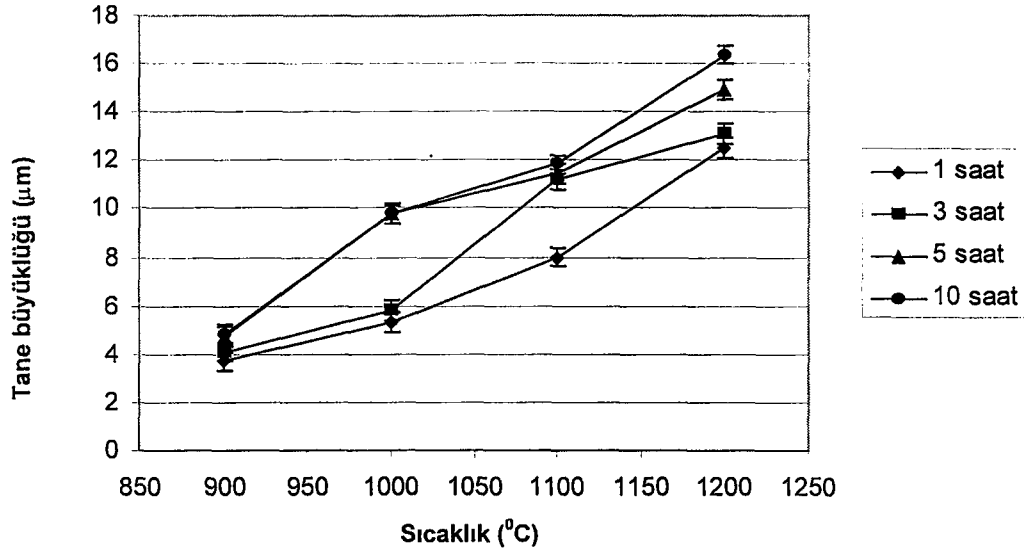
Çizelge 4.11 Bileşim 4' ün Tane Boyutları (µm)

SICAKLIK/ZAMAN	1	3	5	10
900 °C	3,8	4,11	4,8	4,93
1000 °C	5,2	6,1	10,1	11,21
1100 °C	8,5	11,9	12,1	12,6
1200 °C	12,61	13,2	15,1	17

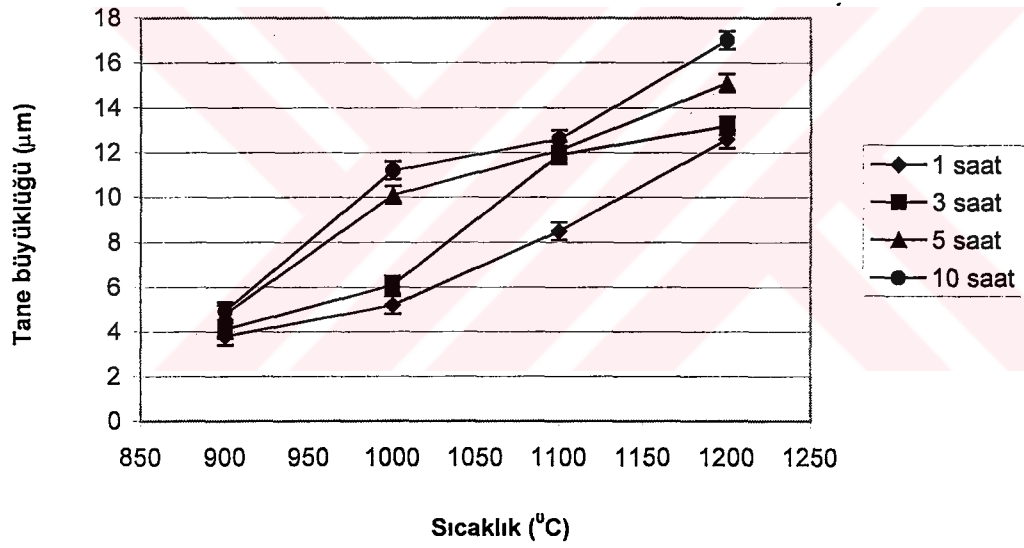
Çizelge 4.12 Bileşim 5' in Tane Boyutları (µm)

SICAKLIK/ZAMAN	1	3	5	10
900 °C	4	4,2	4,95	5,2
1000 °C	6,2	8,6	11,4	12,3
1100 °C	9,61	12,2	12,95	13,8
1200 °C	13	13,35	15,43	17,63

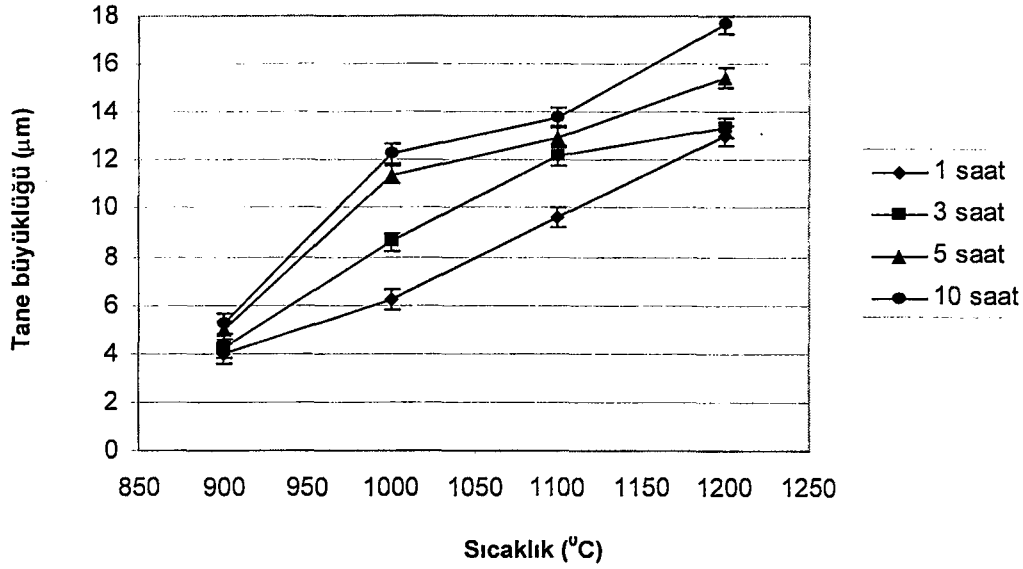




Şekil 4.44 3 nolu bileşimin Tane büyüklüğü-Sıcaklık grafiği



Şekil 4.45 4 nolu bileşimin Tane büyüklüğü-Sıcaklık grafiği



Şekil 4.46 5 nolu bileşimin Tane büyüklüğü-Sıcaklık grafiği

4.1.5 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

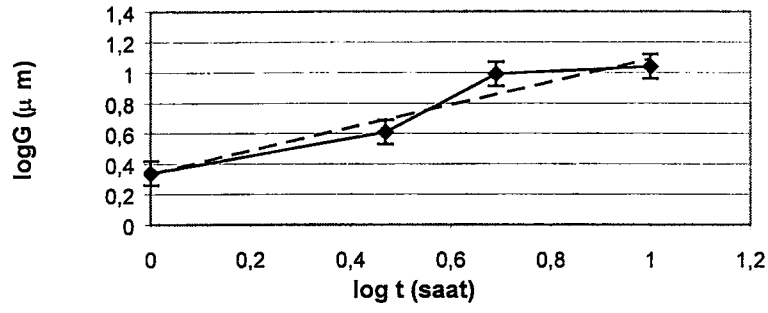
Aktivasyon enerjisinin bilinmesiyle aynı zamanda ve farklı sıcaklıklarda oluşabilecek tane boyutu değişimlerinin saptanabilmektedir. Tane büyüme kinetiğinde 4.2 eşitliği kullanılmaktadır.

$$G^n - G_0^n = K_0 \exp(-Q/RT) \quad 4.2$$

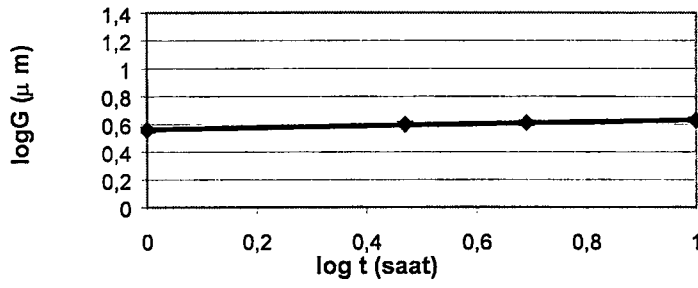
$$n(\log G) = \log t + \{ \log K_0 - 0,434(Q/RT) \} \quad 4.3$$

$$\log G = (1/n) \log t + (1/n) \{ \log K_0 - 0,434(Q/RT) \} \quad 4.4$$

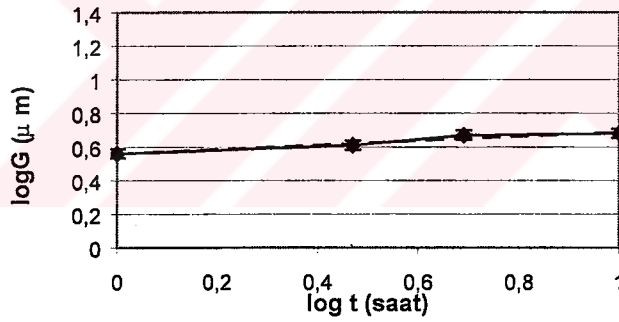
Bu eşitliğin yardımıyla çizilen $\log G - \log t$ grafiğinin eğimiyle kinetik tane büyüme üssü “n” hesaplanmaktadır. Denklem.4.2’ nin yardımıyla çizilen $\log(G^n/t) - 1/T$ grafiğinin eğimi ise aktivasyon enerjisini vermektedir. Çalışılan sistemdeki $\log G - \log t$, $\log(G^n/t) - 1/T$ grafikleri ve bunlardan elde edilen “n” değerleri ve aktivasyon enerjileri çizelge 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’ de, verilmiştir. 900 °C’ de sıvı faz sinterlemesinin sonuçlanması nedeniyle 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C’ de farklı bir mekanizma oluşmuştur bu da tane irileşmesini gerçekleştirmiştir. Bu nedenle 900 °C’e ait değerler gözardı edilip yeni mekanizma için aktivasyon enerjileri hesaplanıp şekil 4.72, 4.73, 4.74; 4.75 ve 4.76’da ve çizelge 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de verilmiştir.



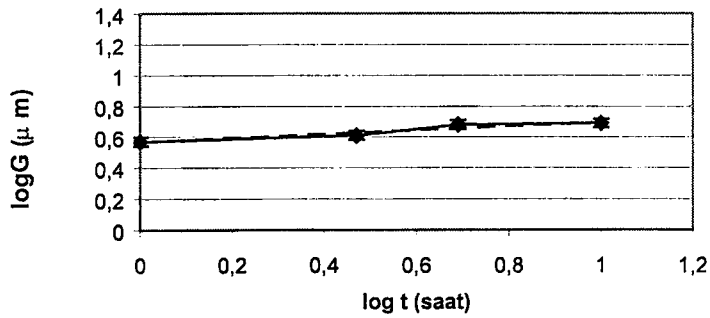
Şekil 4.47 900 °C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği



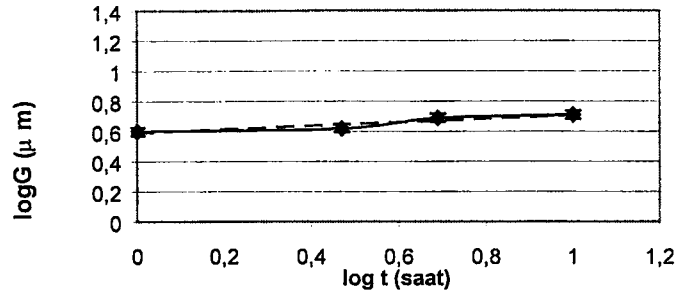
Şekil 4.48 900 °C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği



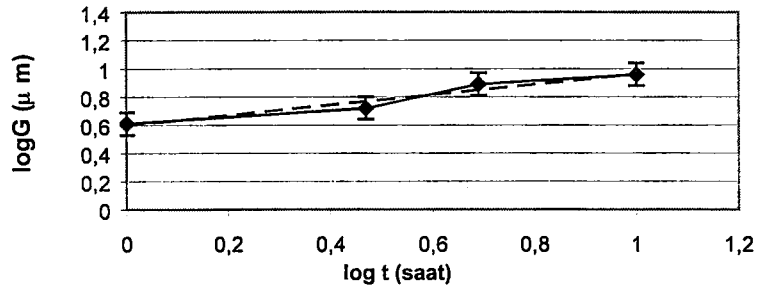
Şekil 4.49 900 °C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği



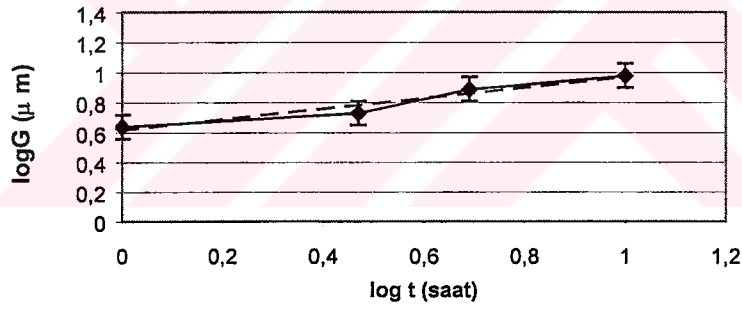
Şekil 4.50 900 °C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği



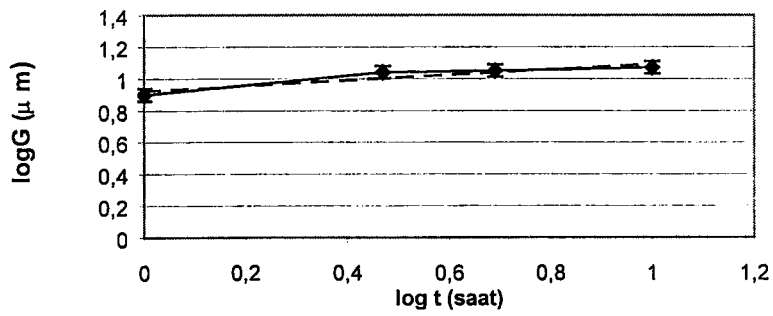
Şekil 4.51 900 °C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği



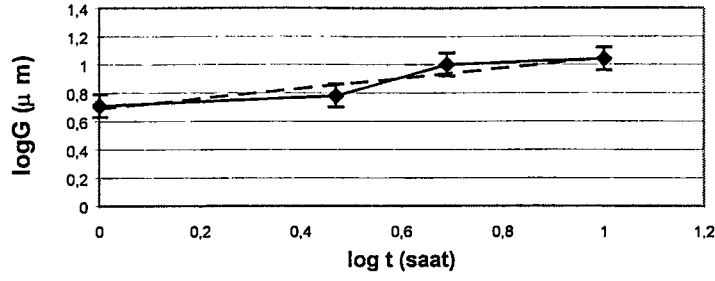
Şekil 4.52 1000 °C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği



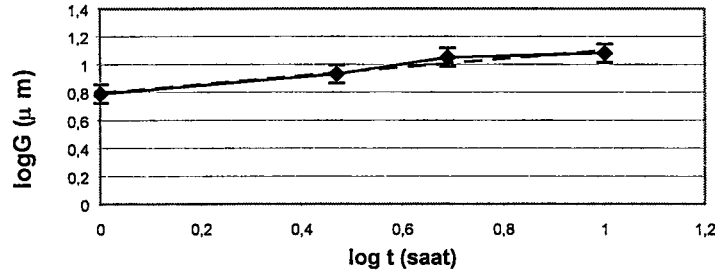
Şekil 4.53 1000 °C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği



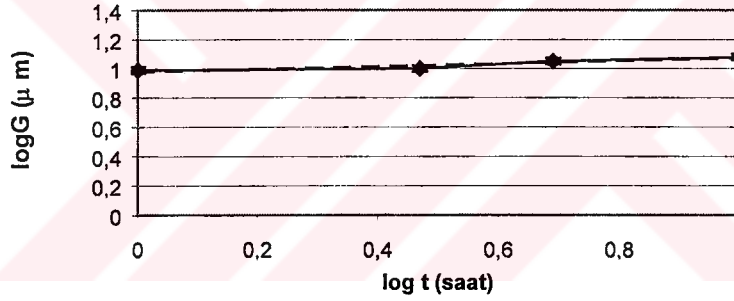
Şekil 4.54 1000 °C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği



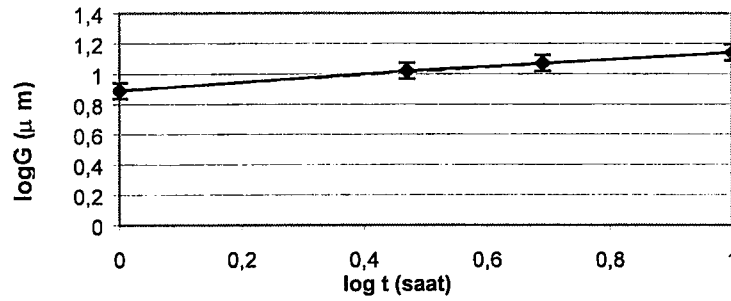
Şekil 4.55 1000°C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği



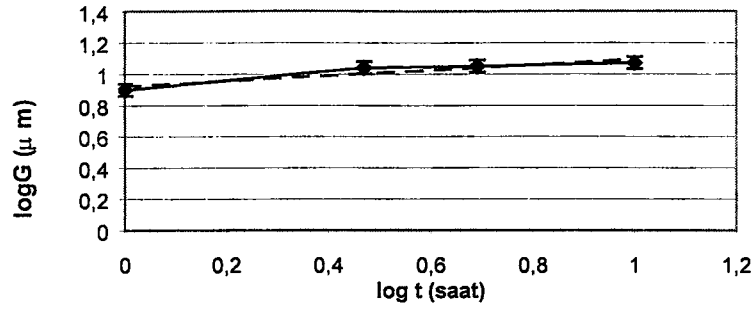
Şekil 4.56 1000°C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği



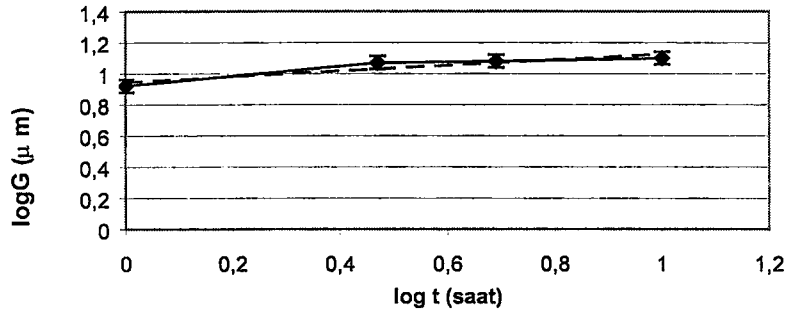
Şekil 4.57 1100°C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği



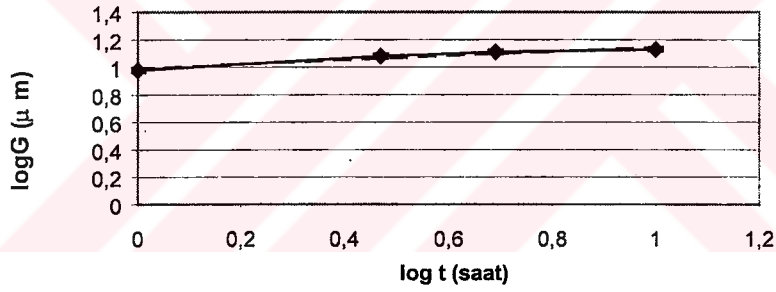
Şekil 4.58 1100°C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği



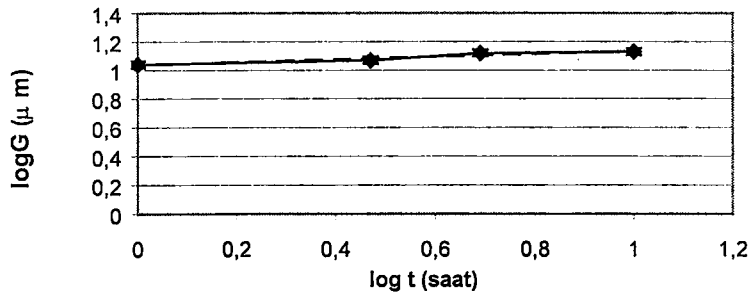
Şekil 4.59 1100°C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği



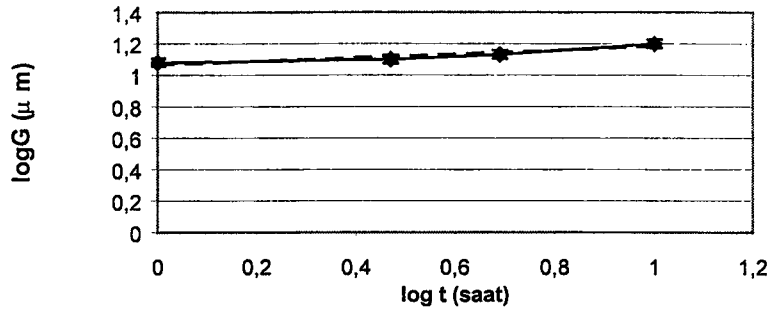
Şekil 4.60 1100°C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği



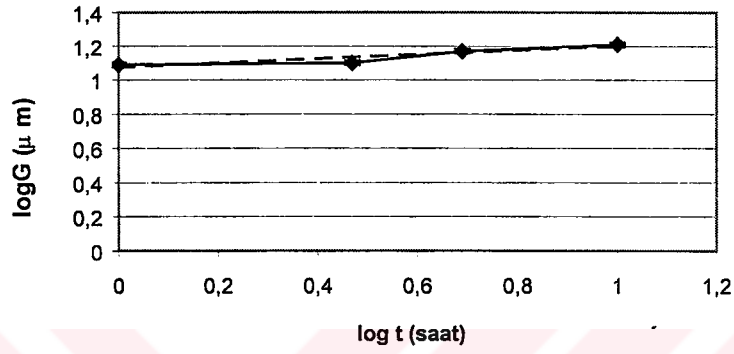
Şekil 4.61 1100°C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği



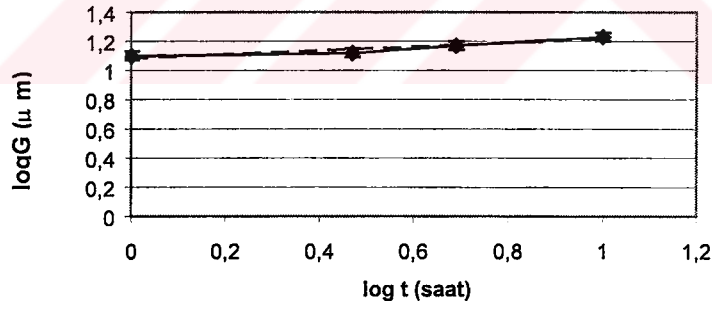
Şekil 4.62 1200°C de ki 1 nolu bileşimin log t-logG grafiği



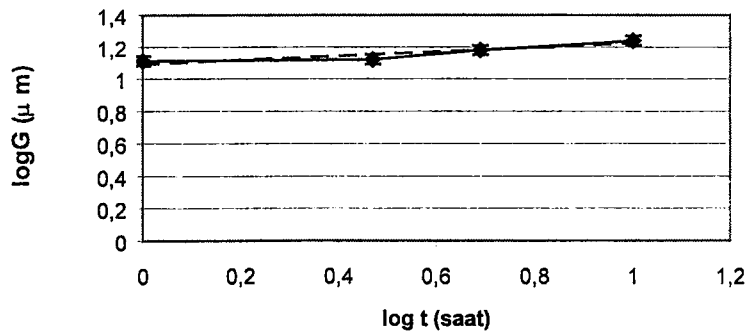
Şekil 4.63 1200 °C de ki 2 nolu bileşimin log t-logG grafiği



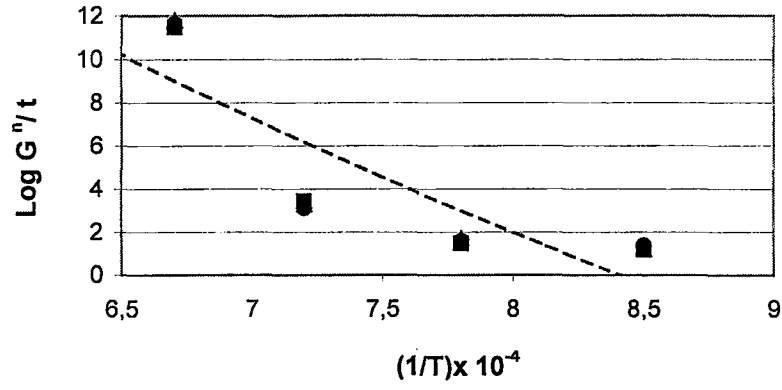
Şekil 4.64 1200 °C de ki 3 nolu bileşimin log t-logG grafiği



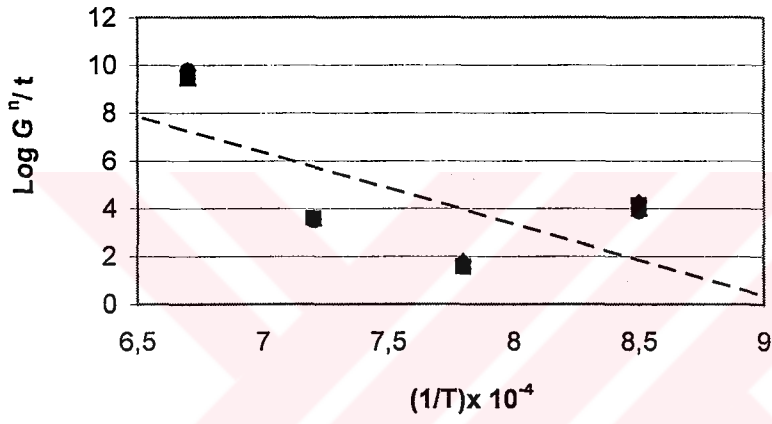
Şekil 4.65 1200 °C de ki 4 nolu bileşimin log t-logG grafiği



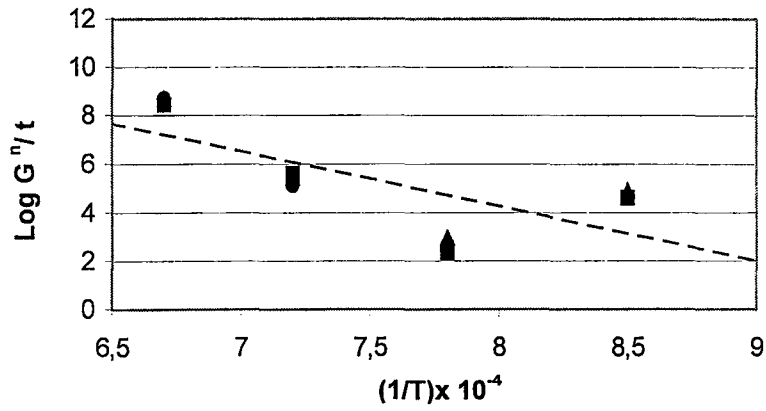
Şekil 4.66 1200 °C de ki 5 nolu bileşimin log t-logG grafiği



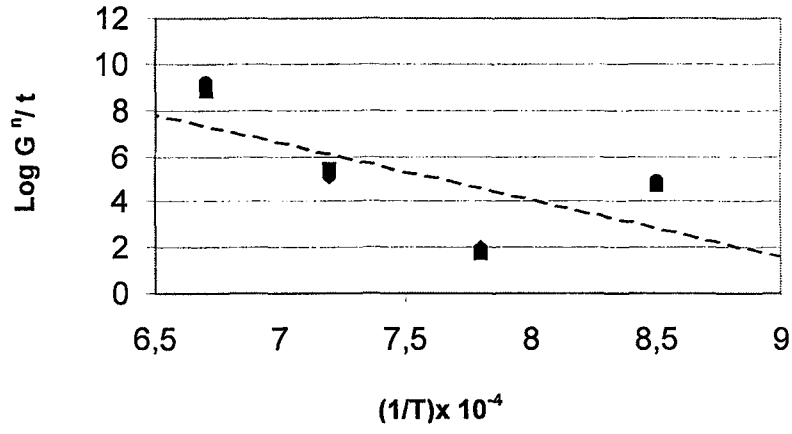
Şekil 4.67 1 nolu bileşimin $\log G^n/t$ - $1/T$ grafiği



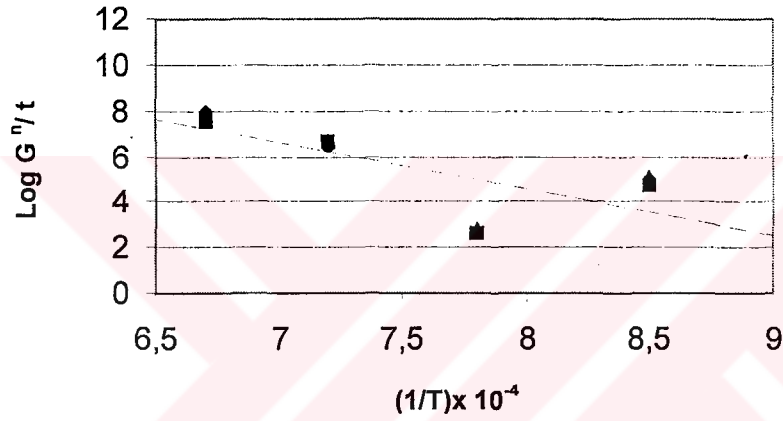
Şekil 4.68 2 nolu bileşimin $\log G^n/t$ - $1/T$ grafiği



Şekil 4.69 3 nolu bileşimin $\log G^n/t$ - $1/T$ grafiği



Şekil 4.70 4 nolu bileşimin $\log G^n/t - 1/T$ grafiği



Şekil 4.71 5 nolu bileşimin $\log G^n/t - 1/T$ grafiği

Çizelge 4.13 “1” nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjisi

Sıcaklık	n	Q (kj/mol)
900 ⁰ C	4	453
1000 ⁰ C	2,7	
1100 ⁰ C	3,8	
1200 ⁰ C	11,1	

Çizelge 4.14 “2” nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjisi

Sıcaklık	n	Q (kj/mol)
900 ⁰ C	7,69	236
1000 ⁰ C	2,8	
1100 ⁰ C	4	
1200 ⁰ C	9	

Çizelge 4.15 “3” nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjisi

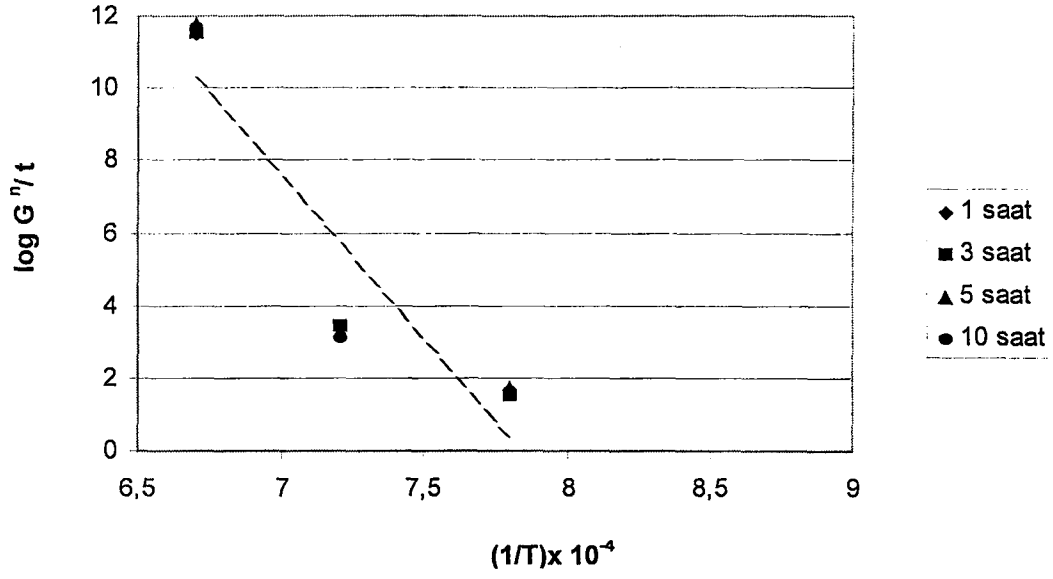
Sıcaklık	n	Q _{ort} (kj/mol)
900 ⁰ C	8,3	187
1000 ⁰ C	3,7	
1100 ⁰ C	5,8	
1200 ⁰ C	8	

Çizelge 4.16 “4” nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjisi

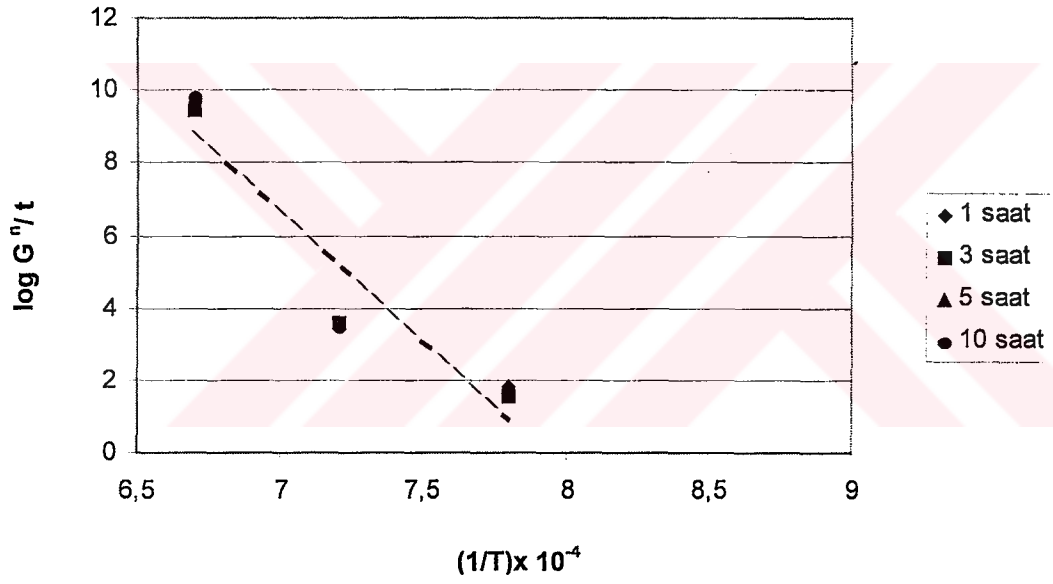
Sıcaklık	n	Q_{ort} (kJ/mol)
900°C	8,3	201
1000°C	2,8	
1100°C	5,5	
1200°C	8,3	

Çizelge 4.17 “5” nolu bileşime ait n değerleri ve aktivasyon enerjisi

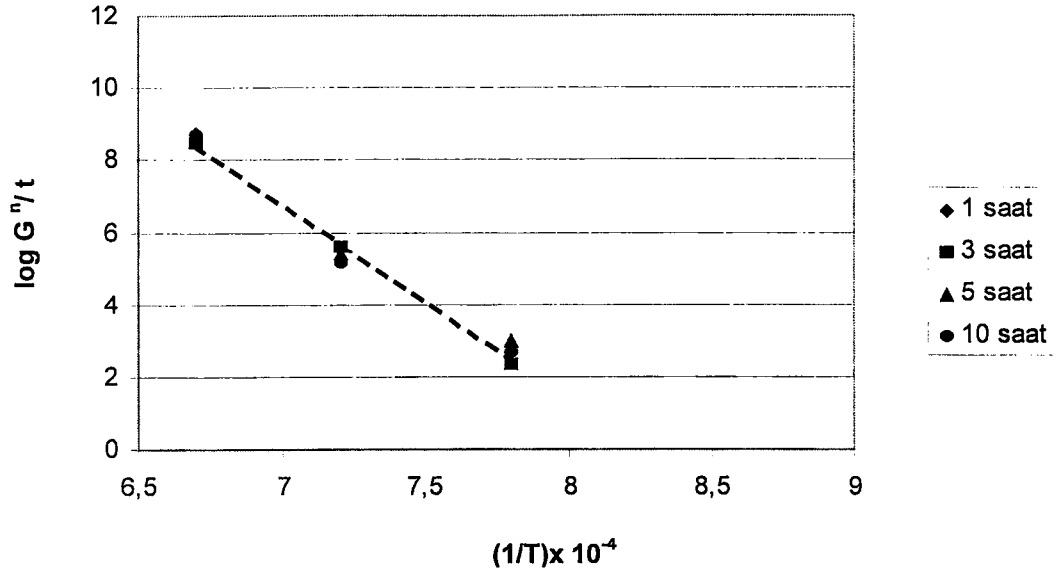
Sıcaklık	n	Q_{ort} (kJ/mol)
900°C	8,3	165
1000°C	3,3	
1100°C	6,6	
1200°C	7,14	



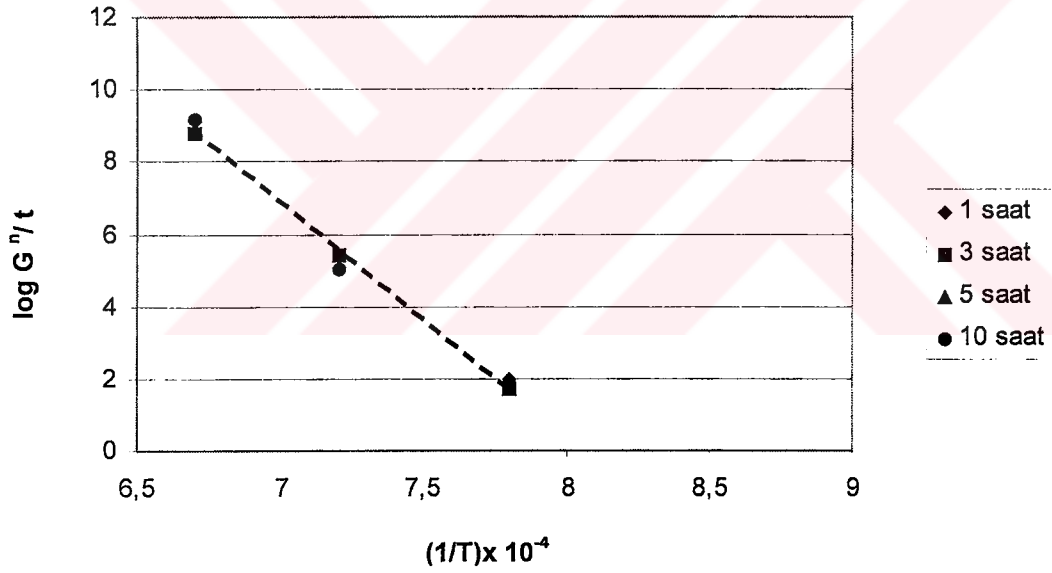
Şekil 4.72 1 nolu bileşimin $\log G^n/t$ - $1/T$ grafiği



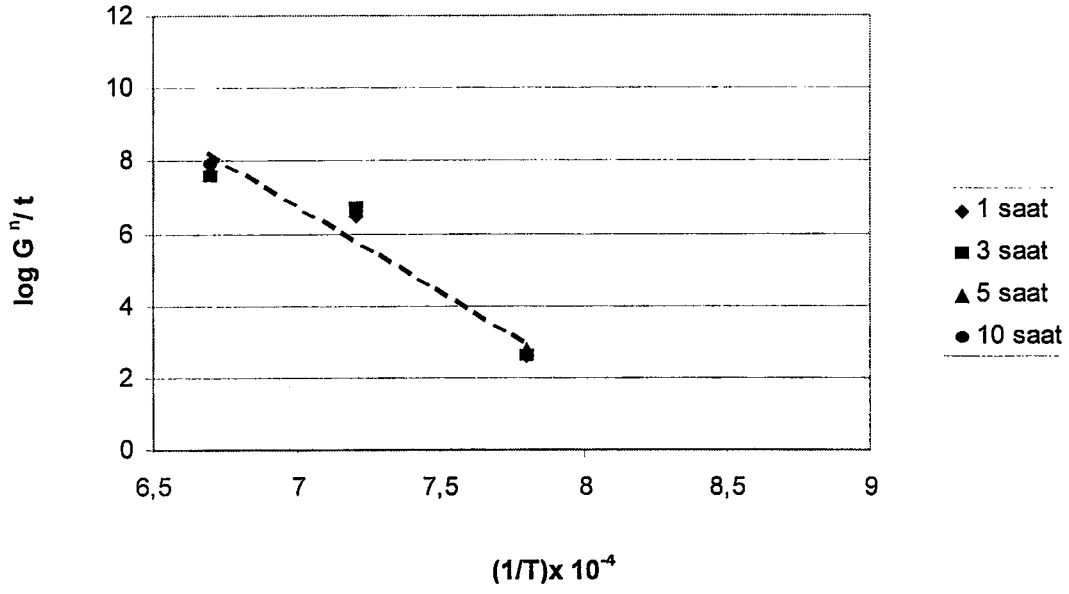
Şekil 4.73 2 nolu bileşimin $\log G^n/t$ - $1/T$ grafiği



Şekil4.74 3 nolu bileşimin $\log G^n/t$ - $1/T$ grafiği



Şekil 4.75 4 nolu bileşimin $\log G^n/t$ - $1/T$ grafiği



Şekil 4.76 5 nolu bileşimin log G^n/t - $1/T$ grafiği

Çizelge 4.18 “1” nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri

Sıcaklık	Q (kj/mol)
1000 ⁰ C	748
1100 ⁰ C	
1200 ⁰ C	

Çizelge 4.19 “2” nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri

Sıcaklık	Q (kj/mol)
1000 ⁰ C	588
1100 ⁰ C	
1200 ⁰ C	

Çizelge 4.20 “3” nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri

Sıcaklık	Q_{ort} (kJ/mol)
1000°C	539
1100°C	
1200°C	

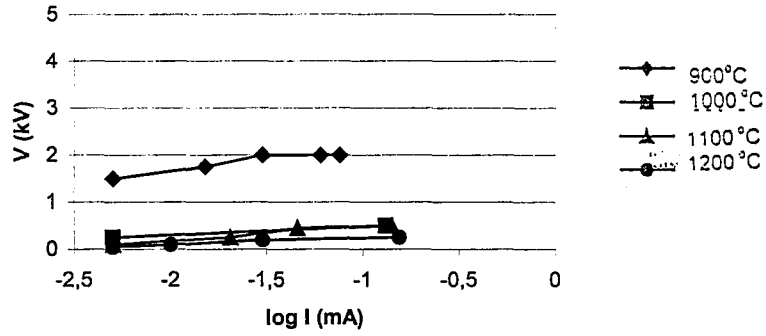
Çizelge 4.21 “4” nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri

Sıcaklık	Q_{ort} (kJ/mol)
1000°C	450
1100°C	
1200°C	

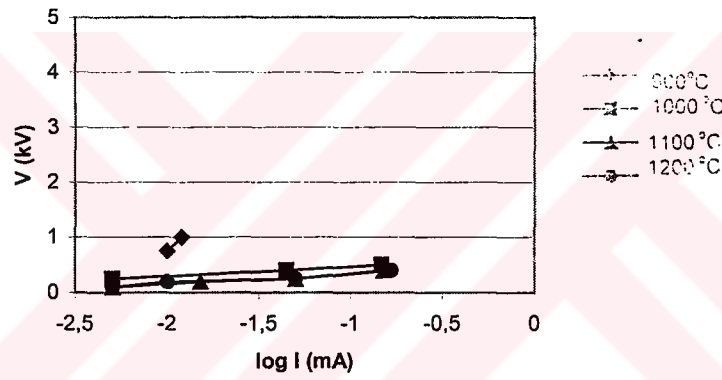
Çizelge 4.22 “5” nolu bileşime ait aktivasyon enerji değeri

Sıcaklık	Q_{ort} (kJ/mol)
1000°C	394
1100°C	
1200°C	

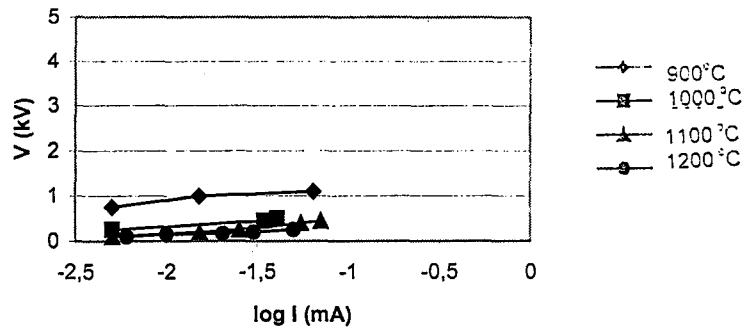
4.1.6 Elektriksel Ölçümler



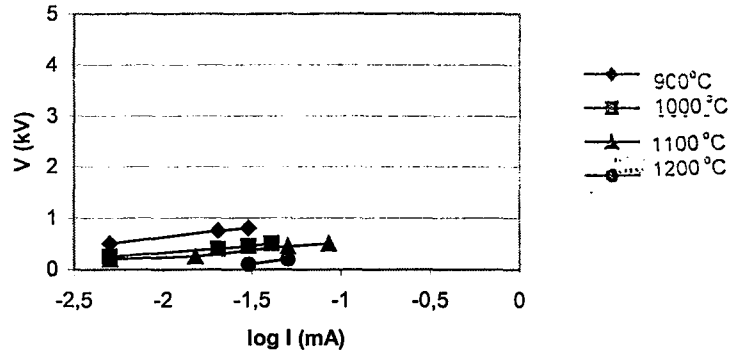
Şekil 4.77 1 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



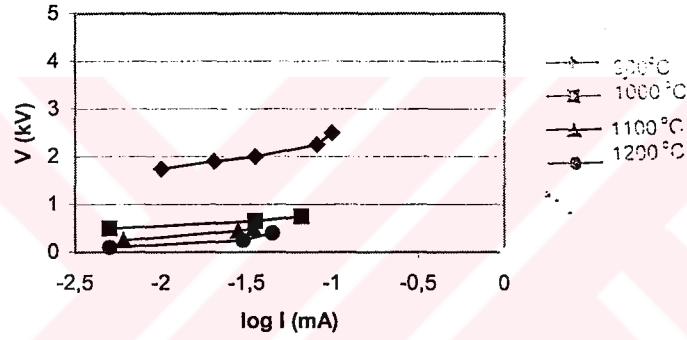
Şekil 4.78 3 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



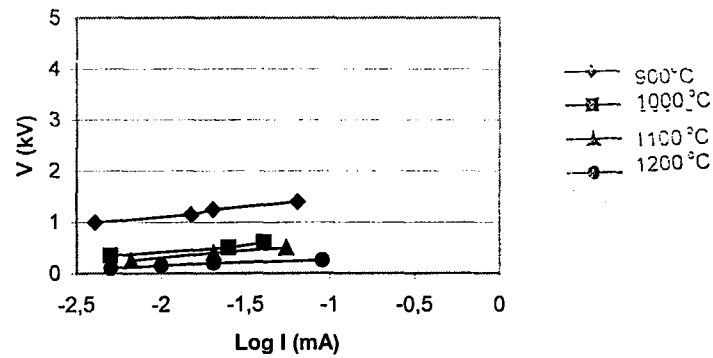
Şekil 4.79 5 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



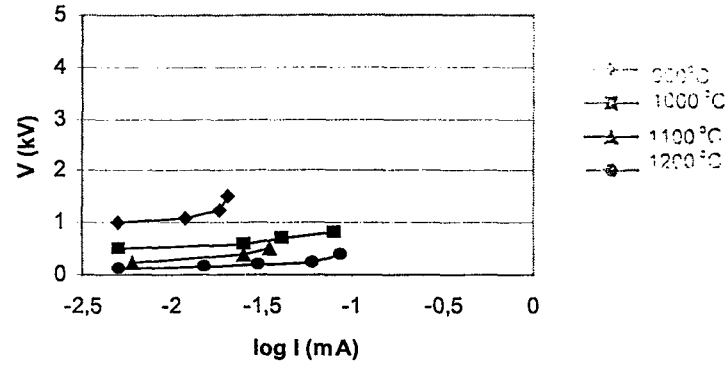
Şekil 4.80 10 saat sinterlenmiş 1 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



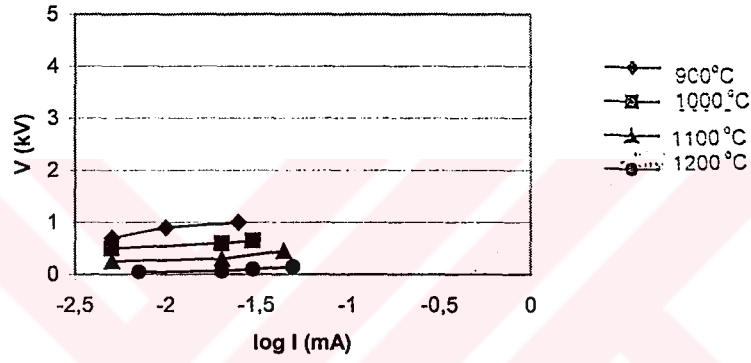
Şekil 4.81 1 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



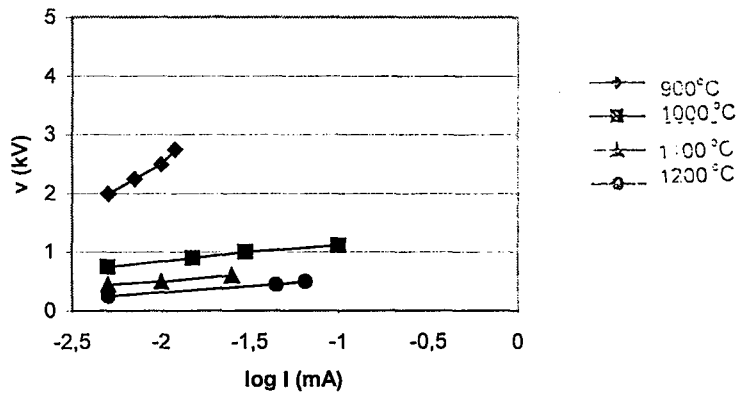
Şekil 4.82 3 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



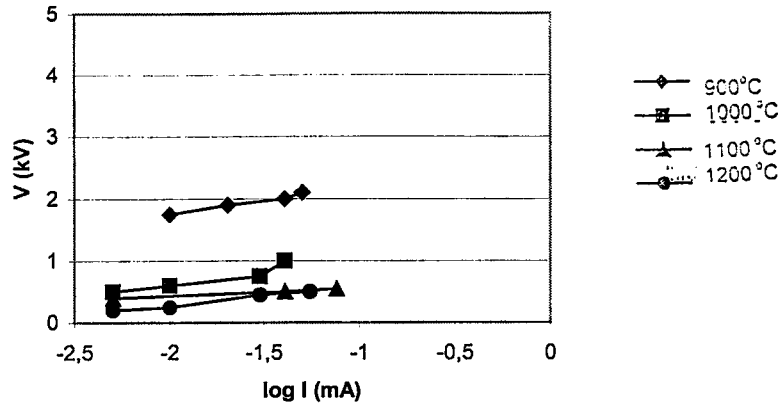
Şekil 4.83 5 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



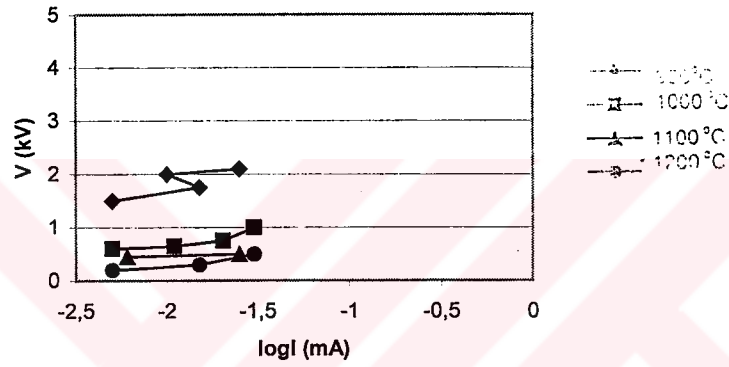
Şekil 4.84 10 saat sinterlenmiş 2 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



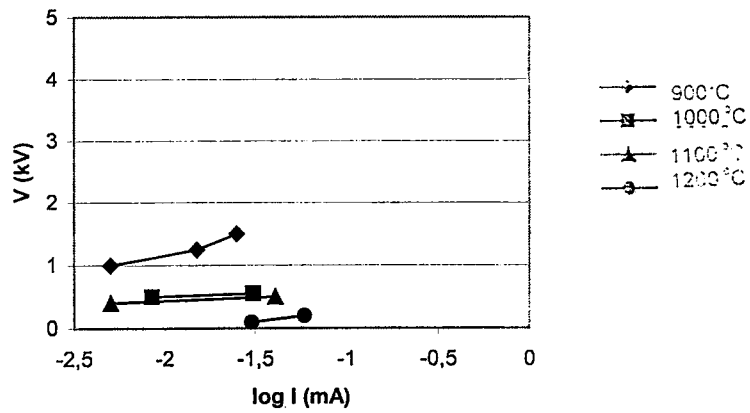
Şekil 4.85 1 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



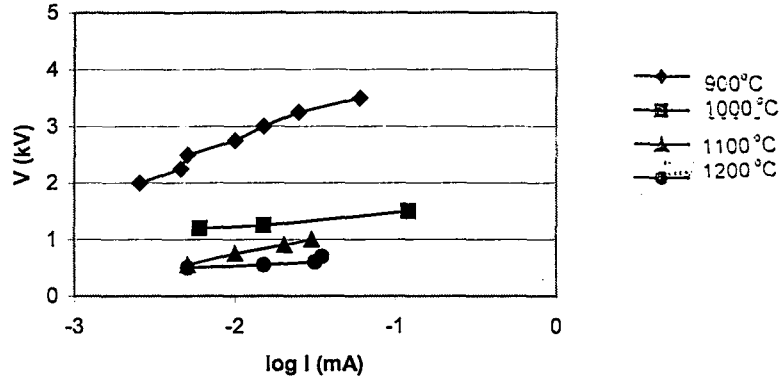
Şekil 4.86 3 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



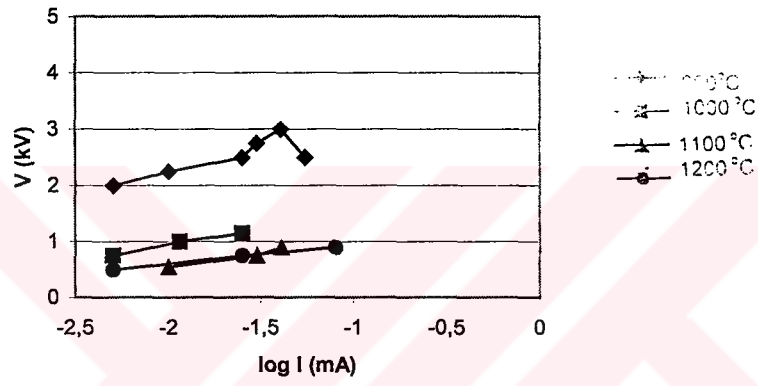
Şekil 4.87 5 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



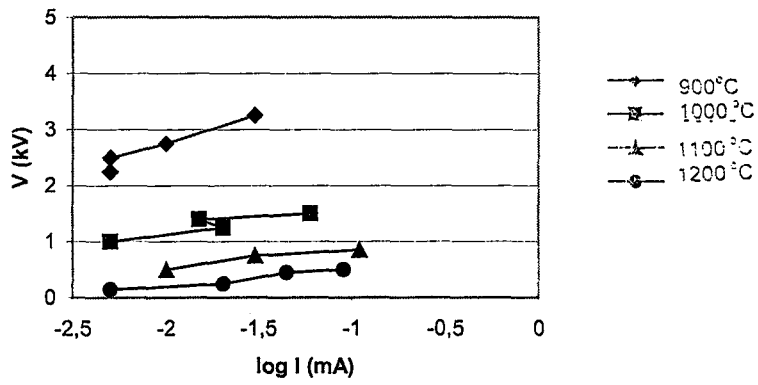
Şekil 4.88 10 saat sinterlenmiş 3 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



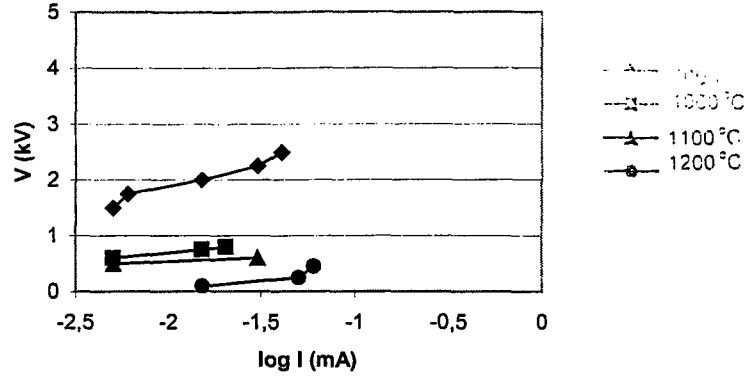
Şekil 4.89 1 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



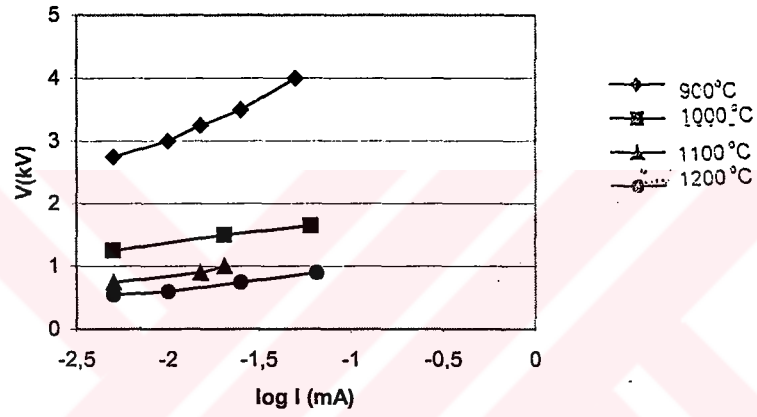
Şekil 4.90 3 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



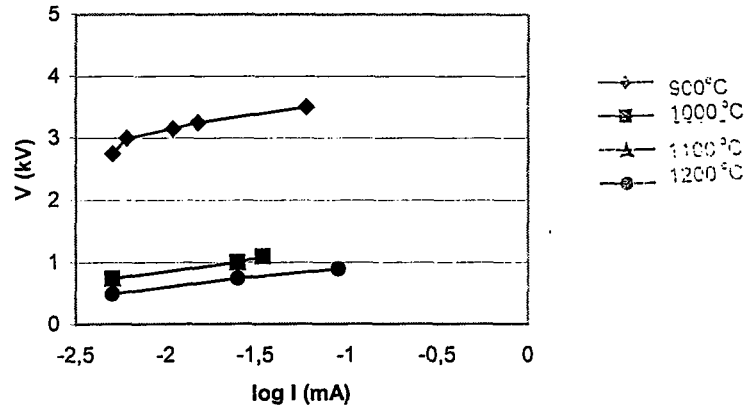
Şekil 4.91 5 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



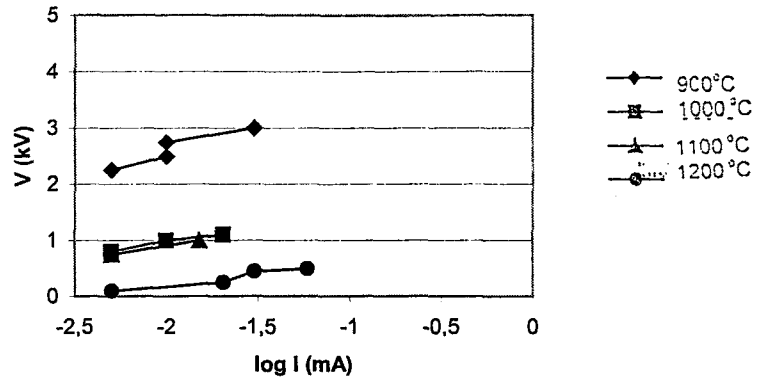
Şekil 4.92 10 saat sinterlenmiş 4 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



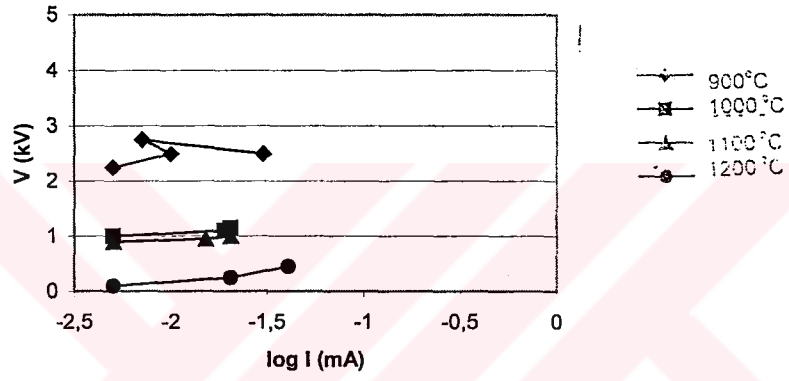
Şekil 4.93 1 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



Şekil 4.94 3 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



Şekil 4.95 5 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik



Şekil 4.96 10 saat sinterlenmiş 5 nolu bileşimin logI-V ilişkisini gösteren grafik

5 SONUÇLAR

Bu çalışmada, ZnO esaslı varistör malzemelerin kinetik ve elektriksel özellikleri üzerine Cr_2O_3 ve V_2O_5 katkılarının etkileri incelenmiştir. Bu özelliklerin incelemesi için 5 farklı bileşim hazırlanmıştır. (Bu bileşimler;

1. Bileşim (moleküler oranı) % 0,94 ZnO, % 0,05 V_2O_5 , % 0,01 Cr_2O_3
2. Bileşim (moleküler oranı) % 0,93 ZnO, % 0,05 V_2O_5 , % 0,02 Cr_2O_3
3. Bileşim (moleküler oranı) % 0,92 ZnO, % 0,05 V_2O_5 , % 0,03 Cr_2O_3
4. Bileşim (moleküler oranı) % 0,91 ZnO, % 0,05 V_2O_5 , % 0,04 Cr_2O_3
5. Bileşim (moleküler oranı) % 0,90 ZnO, % 0,05 V_2O_5 , % 0,05 Cr_2O_3)

Deney koşullarının ve bileşimin yoğunluğa, tane büyüme kinetiğine ve elektriksel dirençlere etkisi incelenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

1.Yapılan Yoğunluk Ölçümlerinde: Sinterlemenin 900°C ' nin altında oluşması ve bu sıcaklıktan sonra sadece tane kabalaşmasının meydana gelmesi sonucu sıcaklığın artışıyla yoğunlukta düşüş gözlenmiştir (ZnO esaslı varistör malzemelerde sinterlemenin son aşamasında yoğunluktaki azalmayla beraber por büyüklüğünde bir artış ve por sayısında azalma meydana gelmektedir. Mikroyapı resimleri incelendiğinde porların neredeyse genelde tane sınırlarında ve köşelerde konumlandığı görülmüştür).

2.Tane Boyutu Analizleri ve Kinetik Hesaplamalarında:

a)Yukarda verilmiş olan 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu bileşimlerin, sıcaklığın artması ile tane irileşmesi gözlemlenmektedir. Deneylerde kullanılan bileşimlerde V_2O_5 katkısının moleküler oranı % 0,05 oranında sabit tutulmasına rağmen sıcaklığın artmasıyla tane boyutunda artış gözlemlenmiştir. V_2O_5 katkısının tane büyümesine etkisi Kuo ve ekipmanı tarafından belirtilmiştir (1998). Sinterleme süresi 1 saat iken bileşim 1' in 900°C deki tane boyutu $2,2 \mu\text{m}$ iken bileşim 2' de $3,6 \mu\text{m}$, bileşim 3' te $3,7 \mu\text{m}$, bileşim 4' te $3,8 \mu\text{m}$ ve bileşim 5' te $4 \mu\text{m}$ ' e artmıştır. Bu da bileşimlerdeki Cr_2O_3 katkısının artması tane boyutunu çokta arttırıcı bir etken olmadığını göstermektedir.

b) Bileşim 5' in ((moleküler oranı) % 0,90 ZnO, % 0,05 V₂O₅ , % 0,05 Cr₂O₃) 900°C' de 1 saat sinterlenmesi sonucu tane boyutu 4 μ m, sürenin 3 saate çıkması sonucu 4,2 μ m ve sırasıyla 5, 10 saatlerine çıkıldığında 4,95 μ m ile 5,2 μ m değerleri saptanmıştır. Bu da tane boyutu büyümesine süreden çok sıcaklığın etkisi olduğunu göstermektedir.

c) Sıcaklığın 900°C' den 1000°C' e artması ile $G^n - G_0^n = K_0 \exp(-Q/RT)$ formülündeki "n" değeri bileşim 1' de 4' ten 2,7' e bileşim 2' de 7,69' dan 2,8' e, bileşim 3' te 8,3' .ten 3,7'e, bileşim 4' te 8,3' ten 3,3' e düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yaklaşık 665 °C' de Cr₂O₃ ile V₂O₅ arasında ötektik oluşması ve sıvı faz sinterlenmesinin gerçekleşmesidir (Ek 1).

d) Her bir bileşimde sırasıyla 1000°C' den 1100°C' e ve 1200°C' e artışlarda "n" değerinde artış görülmektedir. "n" değerinin artması yavaş soğuma sonucudur. Yavaş soğuma hızı sonucunda aşırı tane irileşmesi söz konusu olmaktadır. Tane irileşmeleri ışık metal mikroskobundan alınan mikroyapı resimlerinde ve tarama elektron mikroskobundan (SEM) alınan mikrograflardan gözlemlenmiştir.

c) Aktivasyon enerjilerinde, 1 nolu bileşimden 5 nolu bileşime gidildiğinde yani artan Cr₂O₃ miktarıyla düşüş görülmüştür. Aktivasyon enerjilerindeki bu değişimin nedeni sinterlemenin 900°C' de sonlanması ve bu sıcaklığın üzerindeki çalışmaların sadece tane irileşmesini sağlamasındandır.

3. Elektriksel Ölçümlerinde: Bu araştırmada hazırlanan 5 farklı bileşimli varistör malzemelerinde (% 0,94 ZnO, % 0,05 V₂O₅ , % 0,01 Cr₂O₃, % 0,93 ZnO, % 0,05 V₂O₅ , % 0,02 Cr₂O₃, % 0,92 ZnO, % 0,05 V₂O₅ , % 0,03 Cr₂O₃, % 0,91 ZnO, % 0,05 V₂O₅ , % 0,04 Cr₂O₃, % 0,90 ZnO, % 0,05 V₂O₅ , % 0,05 Cr₂O₃) sıcaklık artışının direnç değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir.

4.X- Işınları Ölçümlerinde: 900 °C' de 3 saat sinterlenmiş olan 5 ayrı bileşime ait numunelerin yapılmış olan X ışınları analizinde. V₂O₅ ile ZnO 2li faz diyagramında 900°C' de ötektik meydana getirdiklerinden ve bu esnada kompozisyonun Zn₃ (VO₄) olması nedeniyle tüm numunelerde ZnO, Zn₃ (VO₄) ile ZnCr₂O₄ piklerine rastlanmıştır. Bu da, hazırlanan malzemenin uygun varistörlük özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

5.EDX Sonuçlarında:

EDX sonuçlarına göre tane sınırlarında görülen porların çinko, krom, vanadyum ve oksijen içerdiği anlaşılmıştır. 900  C' de alınan sonuçlara göre sinterleme bitmiş ve sıcaklığın artışıyla beraberde alınan görüntülerle porların birleşmesi gözlemlenmiştir.



6 GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu araştırmada moleküler oranı %0,05 V_2O_5 olan ZnO esaslı varistör malzemelerine moleküler oranı % 0,01, % 0,02, % 0,03, % 0,04 ve % 0,05 Cr_2O_3 ilave edilmiştir. Cr_2O_3 ilave edilmiş malzemelerdeki katkı miktarına bağlı olarak sıcaklığın arttırılmasıyla; yoğunluğun azaldığı, tane boyutunun büyüdüğü, por sayısının azalmasına karşın porların büyüdüğü gözlenmiştir. Porlar daha çok tane sınırlarında oluşmuştur. Yalıtkanlık artan katkı maddesiyle ters orantılı olarak değişmiştir. Bütün bu değişimlere karşın %0,05 V_2O_5 ZnO esaslı varistör malzemesine moleküler oranı % 0,01, % 0,02, % 0,03, % 0,04 ve % 0,05 Cr_2O_3 ' ün ilave edilmesiyle hazırlanmış bileşimlerin uygun varistörlük özelliğine sahiptir. olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlarda, hazırlanmış 5 bileşimin ZnO moleküler oranı %0,05 V_2O_5 esaslı varistör malzemelerine eklenen moleküler oranı % 0,01, % 0,02, % 0,03, % 0,04 ve % 0,05 Cr_2O_3 etkisinin 900°C'nin altındaki sıcaklıklar içinde incelenmesinin tane büyüme kinetiği açısından yararlı olabileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Buchanan R.C., (1986) "Ceramic Materials for Electronics", Marcel Dekker, New York,.
- Cerva H., R., (1988) "Microstructure of an Crystal Structure of Bismuth Oxide Phases in Zinc Oxide Varistor Ceramics", J.Am. Ceramic Soc., 71(7), 522-530.
- Clarke R.D., (1999), " Varistor Ceramics", Journal of American Ceramic Society, 82(3), 485-502.
- Çeşmeci R., Özkan T. O. (1995), "ZnO esaslı Varistörlerde Bi_2O_3 Katkısının Malzeme Özelliklerine Etkisi" 8. Uluslararası Metalurji Kongresi, Haziran, 795-801
- Eda K., "Zinc Oxide Varistors", (1989) IEEE Electrical Insulation Magazine, 5, [6], ,28-41
- Eda K., (1988), "Discovery of ZnO Varistors and Their Progress for Two Decades", Advances in Varistor Technology, 10-20
- Emtage P.R., (1997, "The Physics of Zinc Oxide Varistors", Journal of Applied Physics, 48(10), 4372-4383.
- Geçginli E., (1992), " İleri Teknoloji Malzemeleri", İTÜ Matbaası, İstanbul.
- Gupta K.T., (1990) "Aplication of Zinc Oxide Varistors", J. Am. Ceram.Soc., 73, [7], 1817-1840
- Hng H., Knowles M. K. (1998), " Characterisation of Vanadium-Doped Zinc Oxide Varistors", IV. Seramik Kongresi, Eylül. 1998, Eskişehir.
- Inada M., (1978) "Microstructure of Nonohmic ZnO Oxide Ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, 17, [4], 673-677
- Kuo C, Chen C., Lin I., (1998), " Microstructural and Nonlinear Properties of Microwave-Sintered ZnO- V_2O_5 varistors: Effect of V_2O_5 Doping", J. Am. Ceramic Society, 81, (11), 2942-2948.
- Kuşkonmaz N., (1998), Seramikler-2 ,YTÜ Lisans Ders Notları, İstanbul.
- Lagrange A., (1991) Electronic Ceramics, Elsevier Applied Science, London and New York,
- Leite E.R., Nobre M.A.L., Longo E., Varela J.A: (1996), "Microstructural development of ZnO Varistor During Reactive Liquid Phase Sintering", Journal of Materials Science, 31, 5391-5398.
- Levin M.E., Robbins R.C.; McMurdie F.H: (1969), "Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement", The American Ceramic Society
- Levinson M.L., (1986) Herbert R.P., "Ceramic Materials For Electronics Processing, Properties and Applications", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 375-401
- Levinson M., Philip H.R., (1986) "Zinc Oxide Varistors, A Review", Ceramic Bull. Vol 65, [4], 639-646

Levinson M., Philip H.R., Mahan D.G., (1988), "Evidence For Parallel Conduction Paths in ZnO Varistors, Advances In Varistor Technology, 145-169.

Matsuoka M., (1971) "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, 10, [6], 736-746

Ollson, Falk, Dunlop, (1985) "The Microstructure of a ZnO Varistor Material", J. of Material Science, 20, 4091-4098

Ollson, Dunlop, (1989) "Development of Functional Microstructure in ZnO Varistor Material", Advances In Varistor Technology, 57-64.

Özkan T., Günay V, Özkan T.O., (1997) "Grain Growth in MnO added ZnO- 6wt % Sb_2O_3 Ceramic System", Ceramics International, 23, 251-255.

Özkan T.O., Avcı M., Oktay E., Erkalfa H., (1998) "Grain Growth in MnO added ZnO- 6wt % Bi_2O_3 Ceramic System", Ceramic International, 24, 151-156.

Senda T., Bradt C.R., (1991) "Grain Growth of Zinc Oxide During The Sintering of Zinc Oxide - Antimony Oxide Ceramic" J.Am.Ceram.Soc., 74, [6], 1296-1302.

Steele B.C.H., (1991), Electronic Ceramics, "Presented Future of ZnO varistor", 1-29.

Toplan Ö.H., Özkan T.Ö., (1997) " MnO Katkılı ZnO ağı. %6 Sb_2O_3 Sisteminin Elektriksel Özellikleri", Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, , Haziran, İstanbul.

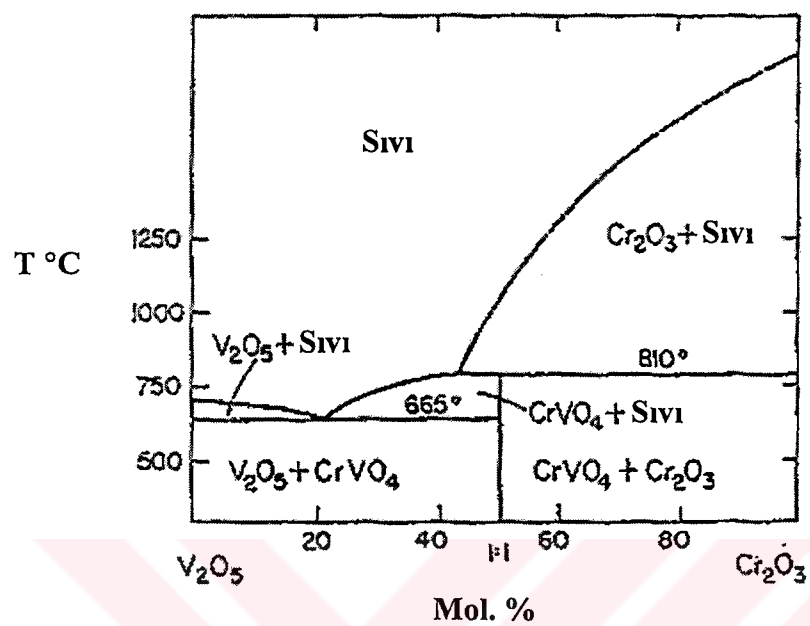
Tsai K.J., Wu B.T., (1994), " Non-ohmic Characteristics of ZnO- V_2O_5 Ceramics", Journal of Applied Physics, 76(8), 4817-4822.

Underwood E.E., (1973), "Applications of Quantative Metallography", Metals Handbook,

Wong J., (1980) "Sintering and Varistor Characterictics of ZnO - Bi_2O_3 Ceramics", J.Appl.Phys., 51, [8], , 4453-4459

Wong J., Morris W.G., (1974) "Microstructures and phases in nonohmic ZnO - Bi_2O_3 Ceramics", Ceramics Bulletin, Vol 53, 11

EK 1



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.07.1970	
Doğum yeri	Mersin	
Lise	1981-1989	TED Ankara Koleji
Lisans	1990-1994	YTÜ Kimya-Metalurji Fak. Metalurji Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1994-1996	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Müh. Anabilim Dalı, Üretim Programı
Doktora	1996- 2001	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Müh. Anabilim Dalı, Üretim Programı

Çalıştığı kurum

1996-Devam ediyor YTÜ Kimya-Metalurji Fak
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ