AKU J. Sci. Eng. 19 (2019) Special Issue (280-285)

ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Cr₂O₃ Varistörlerin Mikroyapısal Özelliklerine Mekanik Aktivasyonun Etkisi

Nilgün Kaya KARABULUT¹, Nil TOPLAN², Derya KIRSEVER³ ve H. Özkan TOPLAN⁴

^{1,2,3,4} Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya e-posta: ¹nigunkaya@hotmail.com,

²toplan@sakarya.edu.tr, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-4130-0002
 ³dkirsever@sakarya.edu.tr, ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-6729-511X
 ⁴toplano@sakarya.edu.tr, ORCID ID: <u>http://orcid.org/0000-0002-3928-2733</u>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Anahtar kelimeler ZnO Varistor, Mekanik aktivasyon, Mikroyapısal Özellikler

Öz

Çinko oksit esaslı varistörler, yarı iletken seramikler ve lineer olmayan akım-voltaj karakteristikleri ile zener diyotlarına benzemekle birlikte; daha yüksek akım-enerji tutma kapasitelerine sahiptirler. ZnO varistörler çok bileşenli oksit seramiklerdir. Çok bileşenli oksit seramiklerin elektriksel davranışları hem malzemenin mikroyapısına hem de tane sınırında oluşan fazların türüne ve yapısına bağlıdır. Bu çalışmada, hem geleneksel seramik üretim yöntemiyle üretilen ve hem de mekanik aktivasyon işlemine tabi tutularak üretilen ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Cr₂O₃ esaslı varistörlerin mikroyapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Effect of Mechanical Activation on Microstructural Properties of ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Cr₂O₃ Varistors

Keywords ZnO Varistor, Mechanical Activation, Microstructural Properties

Abstract

Zinc oxide based varistors were semiconductor ceramics, and it is similar to zener diodes with nonlinear current-voltage characteristics, but has higher current-energy holding capacities. ZnO varistors are multi-component oxide ceramics. The electrical behavior of multi-component oxide ceramics depends on both the microstructure of the material and the type and structure of the phases formed at the grain boundary. In this study, microstructural properties of ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Cr₂O₃ based varistors produced by traditional ceramic production method and subjected to mechanical activation process were investigated comparatively.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Metal oksit varistörlerden biri olan ZnO, lineer olmayan akım-voltaj karakteristiğine sahip yarı iletken seramiktir. n- tipi yarı iletken seramik grubunda yer almaktadır. Zn ve O atomları birbiri ile koordineli bir yapı içerisindedir. ZnO wurtzite kristal yapısına sahiptir. Çinko oksit varistörler yüksek doğrusal olmayan akım-voltaj (E-J) eğrileri ile yarı iletken cihazlardır. Bu cihazlar elektronik devreleri ve elektronik cihazları korumak için kullanılmaktadırlar (Levinson 1978).

Mekanik aktivasyon değişmeden kalan bir katının tepkimeye girme kabiliyetinde bir artış içeren süreç olarak tanımlanabilir. Yapıda ya da kompozisyon içerisinde bir değişim olursa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durum mekanik aktivasyon reaksiyonunu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir. Mekaniksel enerjinin etkisi üç farklı şekilde açıklanabilir. Bunlar yapıda oluşan düzensizlik, yapıdaki gevşeme ve yapısal hareketlilik durumudur. Gerçek şartlar altında bu üç farklı durum bir katının reaktifliğine eşit bir şekilde etki sağlamaktadır (Balaz 2000).

ZnO varistörler çok bileşenli sistemlerdir. Bu çalışmada; ticari kompozisyona yakın bir bileşimdeki ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ sistemine farklı oranlarda Cr₂O₃ ilavesi yapılmış ve elde edilen karışımlar mekanik aktivasyona uğratılmışlardır. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tozlar şekillendirilip farklı sıcaklık ve sürelerde

14-16 Ekim 2019 tarihleri arasında düzenlenen X. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi'nde sunulan bildirilerden seçilen çalışmadır. 280

sinterlendikten sonra elde edilen peletlerin karşılaştırmalı olarak mikroyapısal özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, yüksek saflıktaki metal oksit tozlar kullanılarak temel bileşim olan ZnO-%5,4 Bi₂O₃-%1 TiO₂ kompozisyonu hazırlanmıştır. Daha sonra bu karışıma sırası ile ağ. %0,3, %0,9 ve %1,4 oranlarında Cr₂O₃ ilaveleri yapılmıştır. Karışımlar bilyeli değirmenlerde zirkonya bir saat karıştırıldıktan sonra etüvde 100°C ta 24 saat süre ile kurutulmuşlardır. Kurutma işleminden sonra toz karışımları Fritsch yüksek enerjili değirmende 1 saat süre ile 600 rpm dönme hızında mekanik olarak aktive edilmişlerdir. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tozlar çelik kalıplar kullanılarak 100 MPa basınçta şekillendirilmişlerdir. Elde edilen peletler 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıklarda 0,5, 1, 2 ve 4 saat sürelerde 3°C/dak ısıtma ve soğutma hızlarında sinterlenmişlerdir.

Elde edilen numunelere faz analizi için Xdifraksiyon analizi (XRD) Rigaku marka D/MAXcihazda 2200/PC model CuKα radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç tozlarının ve kırık yüzeylerin görüntü analizleri Jeol 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Sinterlenmiş peletlerin bulk yoğunlukları Arşimet prensibine göre (1) nolu eşitlik kullanılarak ve % relatif yoğunlukları ise (2) nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Karışımların teorik yoğunluğu ise (3) nolu eşitlikte verilen karışımlar kuralına göre hesaplanmıştır.

$$\rho_{\rm B}({\rm gr/cm^3}) = \frac{{\rm W_a}}{{\rm W_c-W_b}} \times {\rm d_{su}} \tag{1}$$

% Relatif Yoğ. =
$$\frac{\text{Bulk Yoğ.}}{\text{Teorik Yoğ.}} \times 100$$
 (2)

$$\rho_{\rm T} = A_1 \times \rho_1 + A_2 \times \rho_2 + A_3 \times \rho_3 + \dots \tag{3}$$

Eşitliklerde; W_a , kuru numune ağırlığını, W_b , su içindeki numune ağırlığını, W_c , sudan çıktıktan sonra nemi alınmış numune ağırlığını, d_{su} , suyun yoğunluğunu ve A_n ise metal oksitlerin ağırlık oranlarını ifade etmektedir.

Sinterlenen disklerin yüzeyleri Ag kaplanarak elektrodlanmış ve elektriksel ölçümleri DC voltaj kaynağı kullanılarak yapılmıştır.

3.1. Mekanik aktive edilmiş tozların yapısal değişimi

Yaş olarak karıştırılan oksitler kurutulduktan sonra 1 saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş karışımların XRD analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 1 de verilmiştir.



Şekil 1. İşlem görmemiş ve 1 saat mekanik aktive edilmiş tozların karşılaştırmalı XRD analizleri (a) ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ (b) ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-ağ. %1,4 Cr₂O₃.

Şekillerden de görüleceği gibi mekanik aktivasyon sonrası miktarsal olarak az olan oksitlerin pikleri tamamen kaybolmuş, ZnO'e ait olan piklerin şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun neden metal oksitlerin yapısında meydana gelen yoğun amorflaşmadır. Literatür çalışmalarında da araştırmacılar mekanik aktivasyonun amorflaşmaya neden olduğunu belirtmişlerdir (Balaz 2000 ve Tromans and Meech 2001). Şekil 2'de mekanik aktivasyona uğratılmamış ve 1 saat süre ile mekanik aktivasyona uğratılmış toz karışımlarının SEM görüntüleri görülmektedir.

Aktivasyon öncesi her iki kompozisyonda da keskin köşeli tozların olduğu görülmekle birlikte; mekanik aktivasyon sonrası tane boyutunun küçüldüğü ve mikron-altı tozların aglomerasyon oluşturdukları görülmektedir.

3. Bulgular



Şekil 2.Toz karışımlarının SEM mikroyapıları (a) Mekanik Aktivasyona uğratılmamış ağ.%0 Cr_2O_3 (b) 1 saat Mekanik Aktivasyona uğratılmış ağ.%0 Cr_2O_3 (c) Mekanik Aktivasyona uğratılmamış ağ.%1,4 Cr_2O_3 (d) 1 saat Mekanik Aktivasyona uğratılmış ağ.%1,4 Cr_2O_3

3.2. Sinterleme sonrası mikroyapısal özellikler

Mekanik aktivasyona uğratılmış ve uğratılmamış tozlarda üretilen peletler farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmişlerdir. Elde edilen XRD analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 3' de verilmiştir.

XRD sonuçları incelendiğinde mekanik aktivasyona uğratılmış ve uğratılmamış Cr_2O_3 katkısız numunelerde sadece ZnO, Bi₂O₃, Bi₄Ti₃O₁₂ fazlarına rastlanırken, Cr_2O_3 katkılı numunelerde ise ilave olarak ZnCr₂O₄, Zn₂Ti₃O₆ ve Bi₇CrO_{12,5} fazlarına rastlanmıştır. Sinterleme sıcaklıklarının artmasıyla Bi'ça zengin fazların şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir.

Toplan ve Karakaş (2001) yaptıkları çalışmada TiO₂'in düzenli olarak Bi_2O_3 zengin sıvı içerisinde 4

nolu reaksiyona göre çözünmekte olduğunu ve reaksiyona girdiğini belirtmişlerdir.

$$2Bi_2O_{3(sivi)} + 3TiO_{2(kati)} \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12(kati)} \quad (4)$$

Katı $Bi_4Ti_3O_{12}$ fazı 5 nolu reaksiyona göre 1050 °C'de ZnO taneleri ile tepkimeye girmektedir.

$$Bi_{4}Ti_{3}O_{12_{(kati)}} + 6ZnO_{(kati)}$$

$$\rightarrow 2Bi_{2}O_{3} + 3ZnTiO_{2_{(kati)}}$$
(5)

Xiao et al. (2015) yaptıkları çalışmada, Cr₂O₃ ZnO varistörlerde sinterlemeye etkisinin dolaylı olduğunu ve Bi'ça zengin faz oluşumunu arttırdığını belirtmişlerdir.



Şekil 3. Mekanik aktivasyona uğratılmış ve uğratılmamış karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (Z: ZnO, B:Bi₂O₃, BT: Bi₄Ti₃O₁₂, ZC: ZnCr₂O₄, ZT: Zn₂Ti₃O₆, BC: Bi₇CrO_{12.5}) (a) % 0 Cr₂O₃ katkılı 1000°C 0,5 saat (b) % 0 Cr₂O₃ katkılı 1100°C 0,5 saat (c) % 1,4 Cr₂O₃ katkılı 1000°C 0,5 saat (d) % 1,4 Cr₂O₃ katkılı 1100°C 0,5 saat

Şekil 4'de farklı sinterleme sıcaklıklarında 1 saat ve 4 saat süre ile sinterlenmiş numunelerin Relatif Cr_2O_3 yoğunlukları miktarı arasındaki ilişki karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekiller incelendiğinde sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışı ile relatif yoğunluklarda azalma eğilimi görülmektedir. Bu durumun ana sebebi artan sıcaklık ve süre ile birlikte Bi₂O₃'ün buharlaşarak sistemden ayrılması olduğu düşünülmektedir. Mekanik aktivasyonun ise relatif yoğunluğa olumlu etki yaptığı şekillerden görülmektedir. Bununla birlikte Cr₂O₃ ise relatif yoğunluğu bir miktar artırmakla birlikte belirgin bir değişiklik meydana getirmemiştir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin kırık yüzeyleri SEM ile parlatılmış ve dağlanmış görüntüleri optik mikroskopta incelenmiştir. Şekil 5'te mekanik aktivasyonun ve Cr_2O_3 katkısının mikroyapıya etkisi görülmektedir. Ayrıca, lineer kesiştirme yöntemi görüntülerinden yapılan tane boyutu ölçümlerinden 6 nolu eşitlik yardımıyla istatistiksel ortalama tane boyutu hesaplanmıştır.

G(Ortalama Tane Boyutu) = 1,56 * L (6)



Şekil 4. Sinterlenmiş numunelerin relatif yoğunluk değerleri (a) 1 saat (b) 4 saat



Şekil 5. Mekanik aktivasyona uğratılmış ve uğratılmamış peletlerin karşılaştırmalı 1000°C'de 1saat sinterlenmiş SEM görüntüleri

Şekil 6'da Cr₂O₃ katkısının, sinterleme sıcaklığının ve mekanik aktivasyonun tane boyutuna etkisi verilmiştir.



Şekil 6. Ağ. %Cr₂O₃ Katkısının Tane Boyutuna etkisi

Şekil 5 ve Şekil 6'dan görüleceği üzere Cr_2O_3 ilavesinin tane büyümesini zorlaştırdığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni tane sınırlarında oluşan Cr'lu ikinci fazların olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar Xiao et al. (2015)'ın yaptığı çalışmayla paralellik göstermektedir. Mekanik aktivasyon tane

büyümesini Cr_2O_3 katkısız numunelerde etkilemezken, Cr2O3 katkılı numunelerde ise tane büyümesini daha da zorlaştırdığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak, mekanik aktivasyonun reaksiyona girme kabiliyetini arttırarak mikroyapıda oluşan ikincil fazların oluşumunu kolaylaştırması gösterilebilir. Boldvrev and Tkacova (2000)yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonun katılarda girme kabiliyetlerini reaksiyona arttırdıklarını belirtmişlerdir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Cr₂O₃ varistör sisteminin mikroyapısına mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrası başlangıç tozlarının tane boyutunun azaldığı ve mikronaltı tozların aglomerasyon oluşturduğu tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklık ve süresinin artışı ile Bi₂O₃ buharlaşmasına bağlı olarak relatif yoğunluklarda azalma eğilimi görülmüştür. Mekanik aktivasyon işlemi relatif yoğunluğu arttırmıştır. Cr₂O₃'in relatif yoğunluğa etkisi ihmal edilebilir seviyededir. Cr₂O₃ tane boyutu tane sınırlarında oluşturduğu ikincil fazlar nedeniyle zorlaştırdığı tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyon ise bu etkiyi daha da arttırmıştır.

5. Kaynaklar

- Levinson, L., 1978. Zinc Oxide varistor-A Review. Ceramic Bulletin, **65**, 4, 639-646.
- Balaz P.,2000.Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V., 4-12.
- Tromans, D. and Meech, J.A., 2001. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. Minerals Engineering, **14**, (11), 1359-1377.
- Toplan, H. Ö. and Karakaş, Y., 2001. Processing and Phase Evolution in Low Voltage Varistor Prepared By Chemical Processing. Ceramics International, 27,761-765.
- Xiao, X., Zhang, L., Cheng, L., Tian, T., Ruan, X. and Li, G.,2015. Effect of Cr₂O₃ on the Property and Microstructure of ZnO-Bi₂O₃ Varistor Ceramics in Different Sintering Temperture. Ceramics International, **41**, S557-S562.
- Boldyrev, V.V., Tkacova, K., Mechanochemistry of Solids: Past, Present and Propects. Journal of Materials Synthesis and Processing, **8**, 3-4,121-132.