

KONTROLLÜ KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN YÜKSEK VOLTAJLI ZnO VARİSTÖRLERİN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özlem YÜKSEL, Nuray CANIKOĞLU, H. Özkan TOPLAN

Özet- ZnO esaslı varistörler çok bileşenli yarı iletken seramiklerdir. Çok bileşenli oksit seramiklerin elektriksel davranışları hem malzemenin mikroyapısına hem de ZnO tane sınırlarında oluşan ürünlerin yapısına bağlıdır. ZnO varistörler, klasik olarak geleneksel seramik üretim yöntemleri ile üretilirler. ZnO ve diğer metal oksitlerin homojen olarak karışması arzu edilmektedir. Sulu kimyasal proseslerin başlıca avantajları, reaksiyona giren iyonların kısa sürede yayılmaları ve düşük reaksiyon sıcaklıklarında yüksek saflıkta varistör tozlarının üretilmesidir. Bununla birlikte kimyasal prosesin en büyük problemi topaklanmadır. Bu çalışmada; kontrollü kimyasal çöktürme tekniği kullanılarak homojen tane boyut ve tane şekil dağılımına sahip ZnO varistör tozu üretilmiştir. Ayrıca üretilen ZnO varistörün mikroyapı dağılımı incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: ZnO Varistör, Mikroyapı, Faz Dağılımı

Abstract- The zinc oxide based varistors are multicomponent semiconductor ceramics. The electrical behaviour of these type oxide ceramics depend both on the ceramics microstructure of the device and on detailed processes occurring at the ZnO grain boundaries. Zinc oxide varistor have been prepared by conventional ceramic techniques. It has been recognised that it is desirable to have a homogeneous mixture of the zinc oxide and the additive oxides. The main advantage of wet chemical processing is the short diffusion length of the reacting ions, resulting in low reaction temperature and high degree of chemical homogeneity. However, a disadvantage is the generally observed strong particle aggregation. In this study, controlled chemical precipitation techniques used ZnO varistor are prepared which have homogenous the distribution grain size and grain shape. However, prepared the microstructure distribution of ZnO powders are examined.

Key Words: ZnO Varistor, Microstructure, Phase Evolution

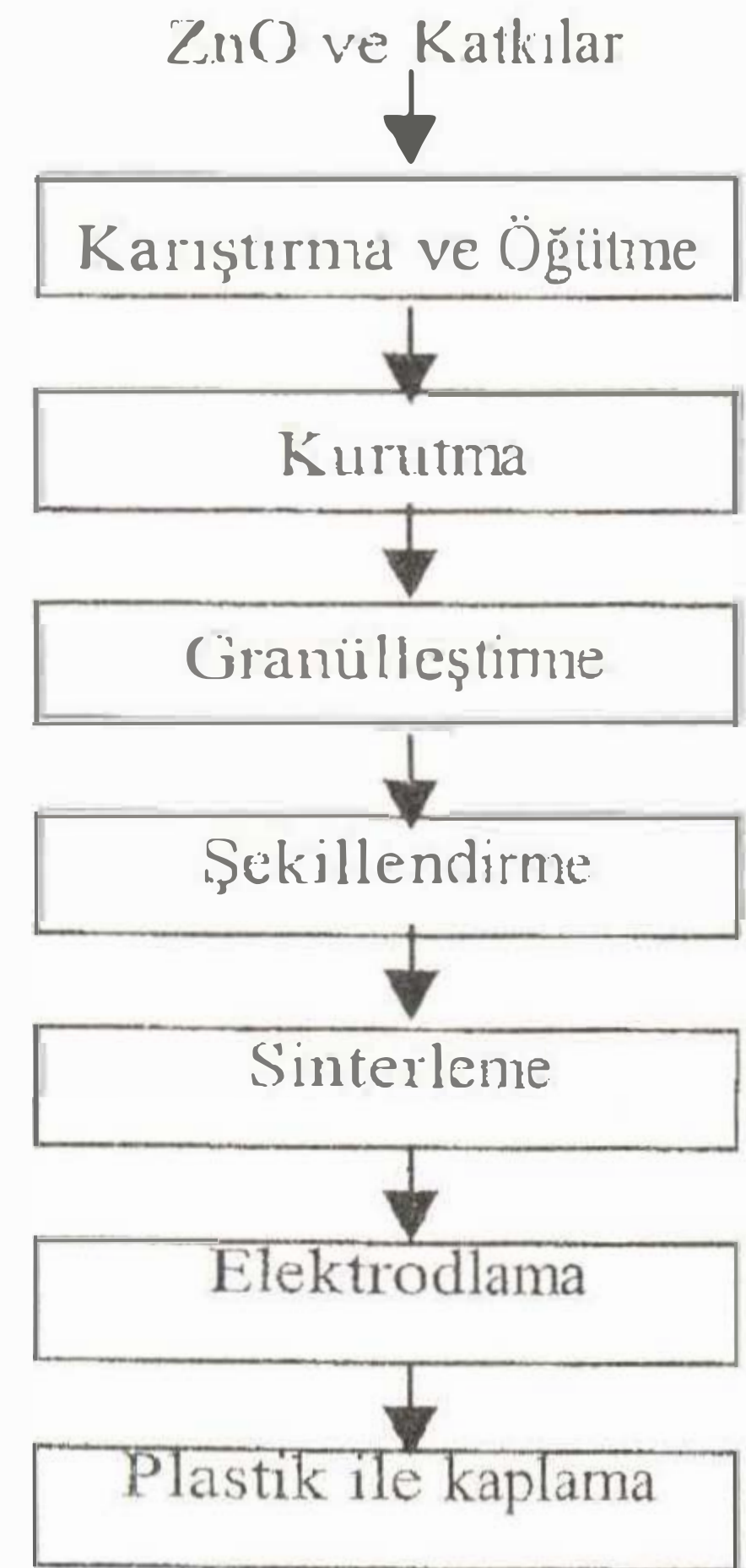
Ö.Yüksel; Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Müh.

N. Canikoğlu, H.Ö.Toplan; Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh.

I. GİRİŞ

ZnO varistörler, lineer olmayan akım voltaj (E-J) karakteristikleri ile çok bileşenli, yarı iletken seramiklerdir. Varistör malzemelerin görevleri yüksek gerilim hatlarında ve elektronik devrelerde ani voltaj yükselmelerine karşı koruma sağlamaktır. Bu amaçla devrelerde aşırı voltaj koruyucusu olarak kullanılırlar. Pratikte aşırı voltajdan korumak için dizayn edilen cihazlar; düşük maliyet ve yüksek güvenilirliğe sahiptirler [1].

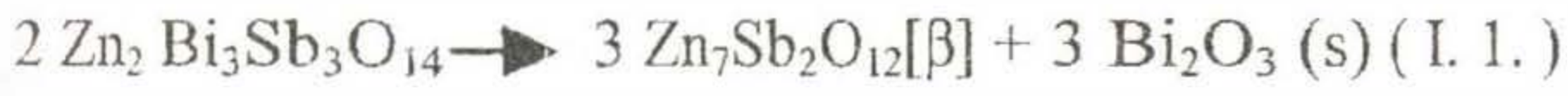
ZnO esaslı varistörler çok bileşenli yarı iletken seramiklerdir. Çok bileşenli oksit seramiklerin lineer olmayan elektriksel davranışları hem malzemenin mikro yapısına hem de ZnO tane sınırlarında oluşan ürünlerin yapısına bağlıdır. Varistörün ana bileşeni ZnO'tir. Ancak varistörler olarak kullanılabilmesi için çok sayıda farklı metal oksit (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO , TiO_2 gibi) katkıların yapılması gerekmektedir. Her ilave, kırılma voltajı, düzensizlik katsayısı gibi bir veya birkaç parametreyi kontrol eder [1].



Şekil 1.1. ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı

ZnO'nun üretiminde standart seramik üretim teknikleri kullanılır. Genellikle metaloksit tozlarının karıştırılması ile üretilirler. ZnO ve diğer metaloksit ilaveler yaş olarak öğütülürler ve homojen olarak karışımları sağlanır. Öğütme işleminden sonra karışım kurutulur ve granüle hale getirilir. Daha sonra karışım istenilen şekil verilme üzere preslenmekte ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir. Tipik sinterleme sıcaklığı 1000-1400°C arasında varistörün bileşimine göre değişmektedir. Sinterlenen malzemeler elektrolanmakta ve bu işlem için genellikle gümüş veya alüminyum kullanılmaktadır [1, 2, 3, 4]. Şekil I.1.'de ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı verilmektedir.

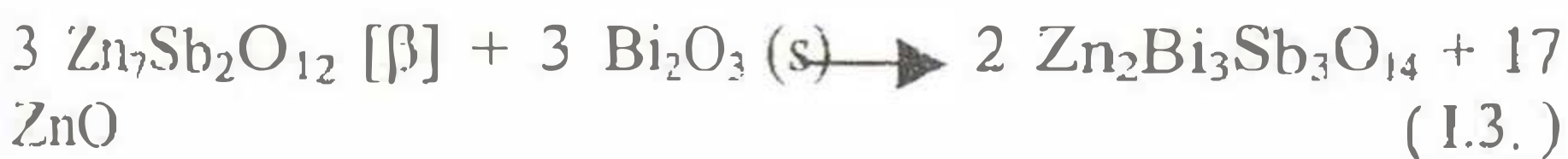
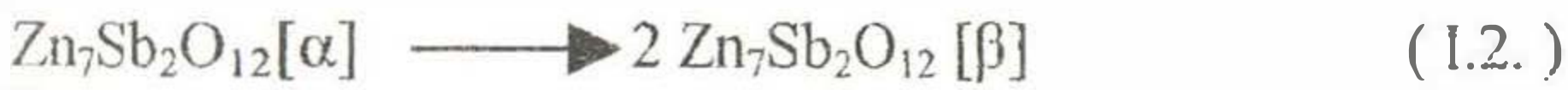
İnada[5], varistör sisteminin faz oluşumu üzerinde çalışmıştır. Araştırmacı, çok bileşenli ZnO seramiklerin oluşum mekanizmasını ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (ZBS) üçlü sistemindeki ısıtma ve soğutma sırasında oluşan reaksiyonlardan ve sistemdeki ilavelerin etkilerinden anlaşılabilirliğini göstermiştir. Saf ZBS sistemindeki Py fazı (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄) 650°C'm üzerinde oluşur ve 1280°C'ta ergir. (I.1) nolu reaksiyona göre ZnO ile Py reaksiyona girer ve serbest sıvı Bi₂O₃ ile β-spinelini oluşturur.



α-spineli ise ZnO ve serbest Sb₂O₃'ten 900°C'nin üzerinde oluşur ve 1000-1300 °C arasında β-spinel'e dönüşür. Cr, Mn ve Co ilavesi 800°C'nin üzerinde β-spinel'e dönüşüm olmaksızın kararlı α-spinel oluşturur. β-spinel ve α-spinel küçük partiküller halinde tane sınırlarında yer alırlar.

Sıvı Bi₂O₃, ZnO ve Zn₇Sb₂O₁₂'den küçük bir miktar Sb ve oldukça büyük miktar Zn çözerek sıvı faz sinterlemesine yardımcı olur. Sb/Bi molar konsantrasyon oranı 1'den az ise fazla sıvı Bi₂O₃ miktarı Py fazını oluşturur. Sıvı faz, Bi₂O₃ ergidiği sıcaklık olan 740°C'de oluşur.

Soğutma hızına ve sıvı Bi₂O₃ varlığına bağlı olarak soğutma işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonlar (I.2) ve (I.3) nolu reaksiyonlarda verilmektedir.



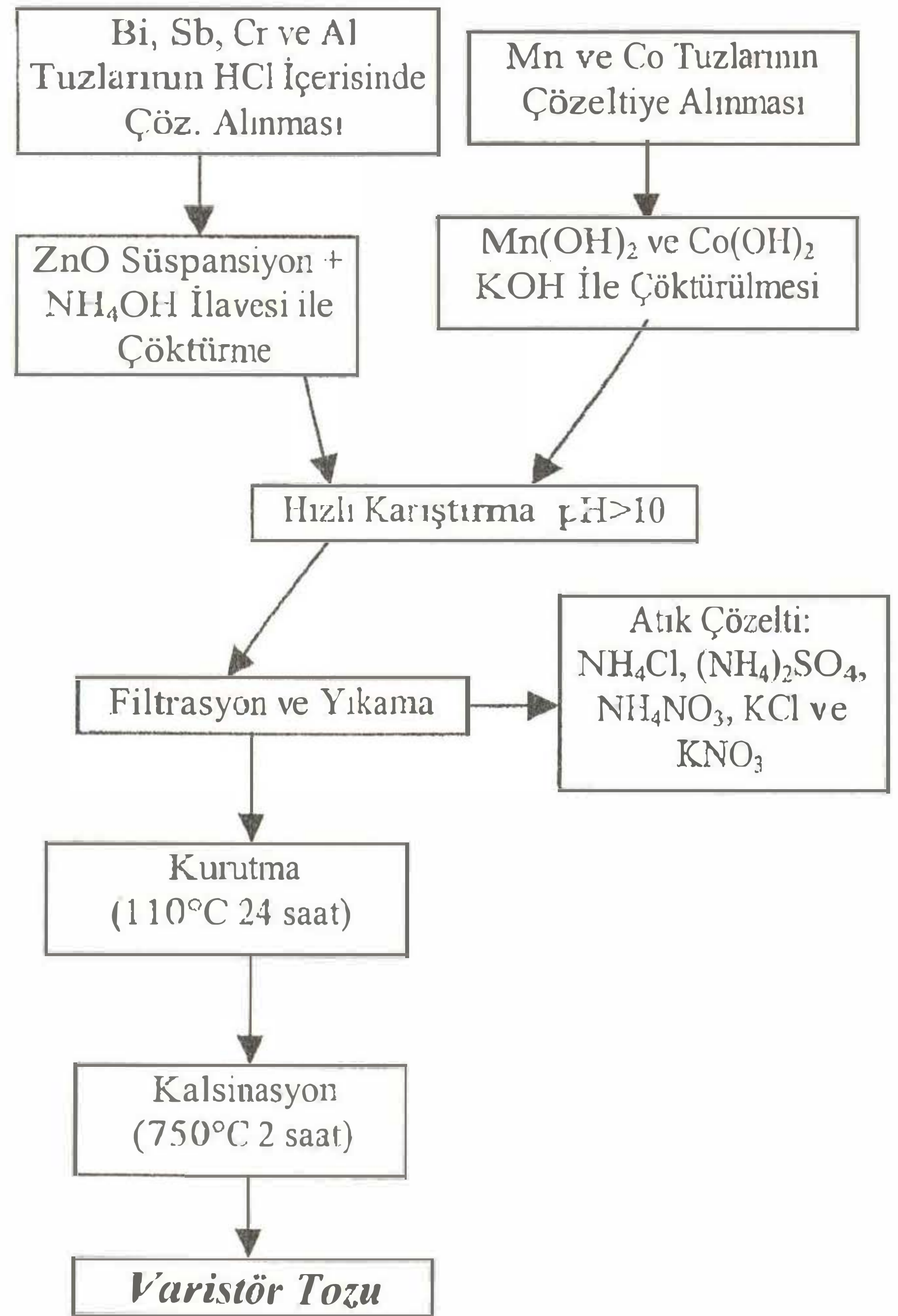
Sıvı Bi₂O₃, β ve δ-Bi₂O₃ olarak kristallenir. Bu görünüm ticari varistörlerde kullanılan oksit ilaveler ile oldukça kompleks hale gelir. Co, Mn ve Cr büyük oranda Py ve spinel faz içerisinde çözünür. İlave edilen SiO₂, Bi₂O₃ içerisinde çözünür ve sıvının viskozitesini artırır, böylece sıvı faz sinterleme mekanizmasını kontrol eder.

400-600°C sıcaklıkları arasında Sb₂O₃, Sb₂O₄'e dönüşmektedir. 600-650 °C sıcaklıkları arasında α-Bi₂O₃, γ-Bi₂O₃'e dönüşür. Bu faz 750°C'de ergir ve Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ (Py) fazının oluşumu başlar. 800°C'nin üzerinde α-spinel oluşumunun x-ışınları pikleri görülmektedir. 900°C'nin üzerinde Py ile ZnO reaksiyona girerek α-spinel ve sıvı Bi₂O₃ fazları oluşur.

Pek çok araştırmacı, klasik üretim yöntemine alternatif olarak, değişik kimyasal çöktürme yöntemleri ile varistör tozlarının hidroksit olarak çöktürmek için metal klorürler veya nitratlar kullanmışlardır. Bu çalışmada ; kontrollü kimyasal çöktürme yöntemiyle ZnO varistör üretilmiştir. Elde edilen tozun mikroyapısal özellikleri ve faz dağılımı incelenmiştir.

II.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada; kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen ZnO – Mol. %0.50 Bi₂O₃ + %1.0 Sb₂O₃ + %1.0 CoO + %0.50 Cr₂O₃ + %0.50 MnO + % 0.025 Al₂O₃ kompozisyonuna sahip seramik sisteminin mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Şekil II.1.'de kimyasal çöktürme sisteminin üretim akım şeması verilmektedir



Şekil II.1. Deneysel çalışmanın akış diyagramı

Çalışma da, sathıkları belli ZnO, Bi(NO₃)₃.5H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O, MnCl₂.4H₂O, SbCl₃, Cr(NO₃)₃.9H₂O, AlCl₃.6H₂O metal tuzları başlangıç kimyasalları olarak kullanılmıştır. Sb, Bi Cr ve Al tuzları su içerisinde çözeltiye alındı ve HCl eklenerek asidik çözelti elde edildi. Başka bir kaptaki ZnO + Su süspansiyonu hazırlandı ve süspansiyona NH₄OH ilave edildi. Asidik çözelti ve ZnO süspansiyonu hızla karıştırılarak Sb, Bi, Cr ve Al hidroksitlerin çökmesi sağlandı. Çökeltme sırasında, diğer kaptaki hazırlanmış olan Mn, Co tuzları çözeltisine KOH'li sulu süspansiyonu ilave edilerek Mn ve Co hidroksitlerinin çökmesi sağlandı. Daha sonra her iki kaptaki bulunan metal hidroksitler hızlı karıştırılarak üretim tamamlandı.

Elde edilen çökelti birkaç kez yıkandıktan sonra 110°C'de 48 saat kurutuldu. Daha sonra 750°C'de 2 saat kalsinasyon işlemi ile ZnO - Bi₂O₃ - Sb₂O₃ - CoO - Cr₂O₃ - MnO - Al₂O₃ bileşimindeki varistör tozu elde edildi. Elde edilen varistör tozu granülleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra kuru pres yardımıyla şekillendirilmiştir. Şekillendirme işleminden sonra elde edilen peletler 1100-1200 ve 1300°C sinterleme sıcaklıklarında 1-2-3 ve 5 saat süre ile sinterlenmişlerdir.

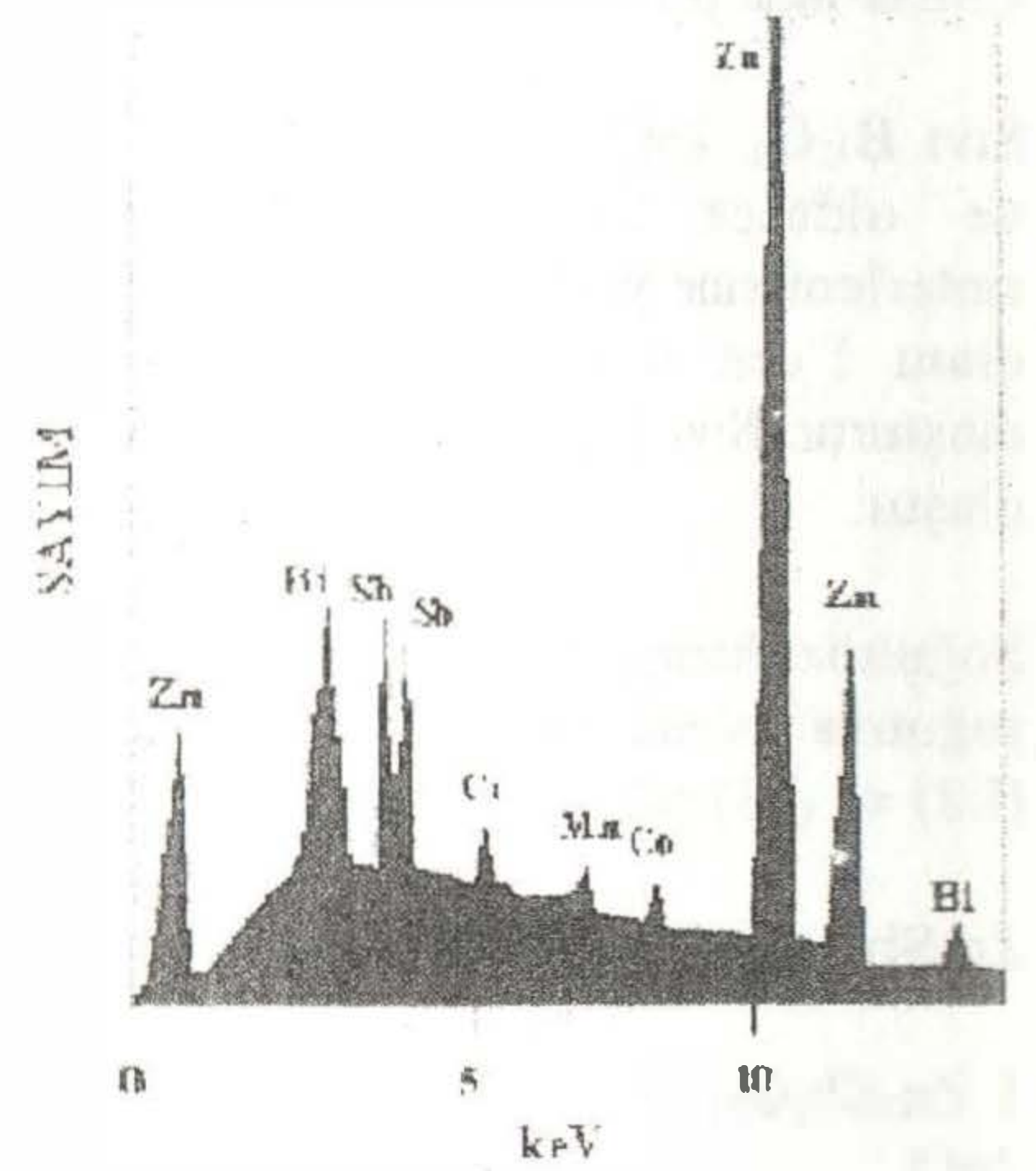
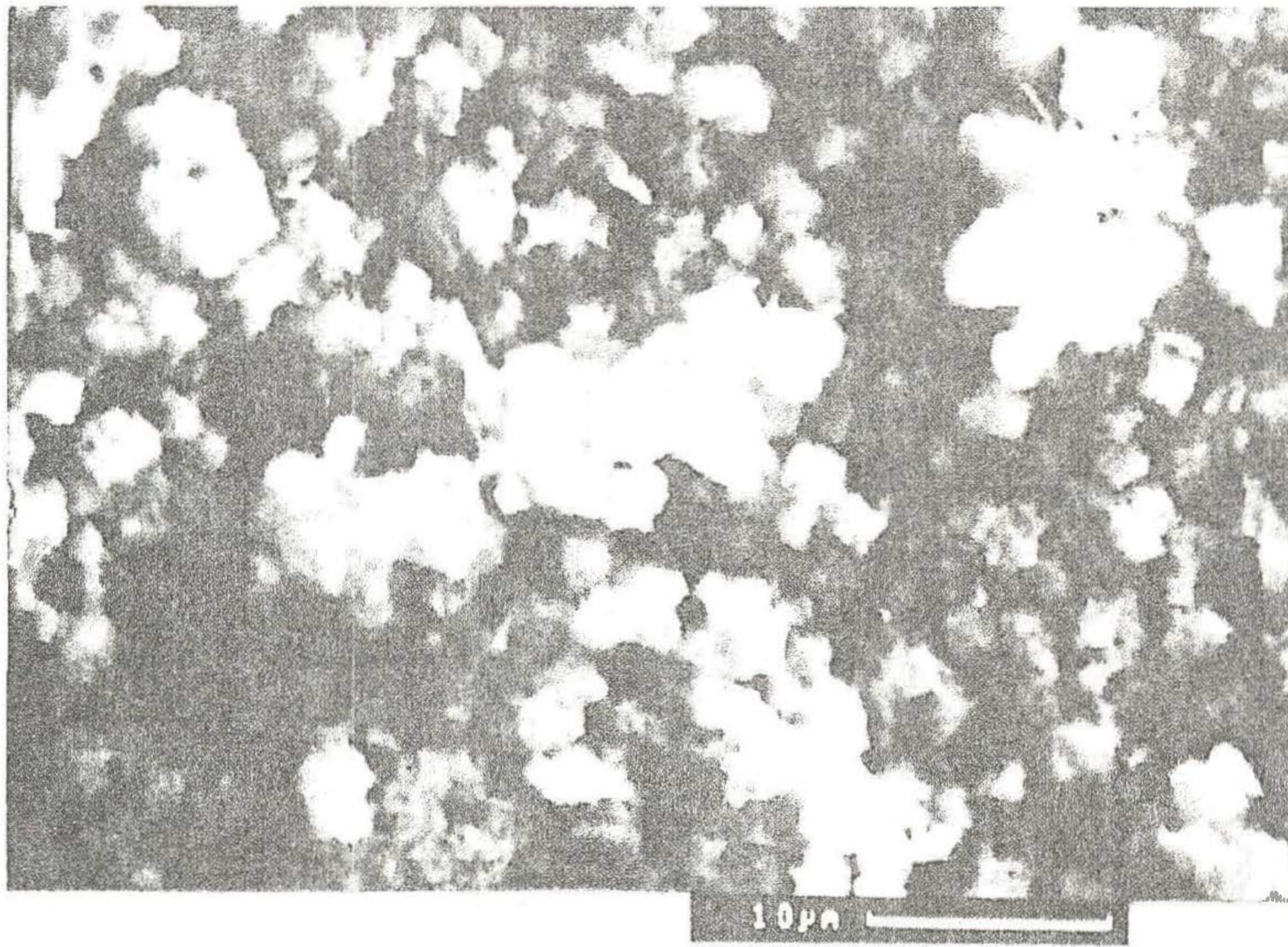
Elde edilen sinterlenmiş peletlerin karakterizasyonu için X-ışınları analizi, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca atık çözeltinin ICP (spektral kimyasal analizi) analizi yapılmıştır.

III. DENEYSEL SONUÇLAR

Kimyasal çöktürme sırasında meydana gelen reaksiyonlar (III.1.-7) nolu eşitliklerde verilmiştir [6].



Çöktürme işleminden sonra elde edilen nemli toz sırasıyla kurutma ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra varistör tozu elde edilmiştir. Elde edilen tozun Şekil III.2'de SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları görülmektedir. SEM fotoğrafından görülebileceği gibi kimyasal çöktürme işlemi sonucunda oldukça homojen bir tane boyut dağılımı görülmüştür. Tane boyutu yaklaşık 1-2 µm'dur ve EDS analizi sonucunda katkıların başarılı olarak çöktürüldüğü görülmektedir. Ayrıca atık çözeltinin kimyasal analizi sonucunda kayıpların ihmal edilebilir limite içerisinde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil III.2. Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Tozun SEM Görüntüsü ve EDS Analizi

Kuru pres yardımıyla şekillendirilen peletler farklı sinterleme şartlarında sinterlendikten sonra X-ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda yapıda; ZnO (ASTM no: 5-0664), β-Bi₂O₃ (ASTM no: 27-050) ve Zn₇Sb₂O₁₂ spinel (ASTM no: 15-

687) fazları tespit edilmiştir. Bu sonuçlar pek çok araştırmacı ile paralellik göstermektedir.

Şekil III.3'de 1175°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin SEM (backscatter) görüntüsünde mikroyapıda bulunan üç faz açık bir şekilde görülmektedir. Şekil III.3'de

görüldüğü gibi elde edilen mikroyapı Karakaş ve Lee[7] nin kimyasal çöktürme yöntemi ile elde ettiği varistör mikroyapısı ile bir paralellik göstermektedir.



Şekil III.3. 1175°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü.

VI. GENEL SONUÇLAR

Kimyasal çöktürme yöntemi ile ZnO varistör tozu başarı ile üretilmiştir. Yapılan EDS analizi ve atık çözeltiye uygulanan kimyasal analiz sonucunda tüm katkıların başarı ile çöktürüldüğü ve bununla birlikte kayıpların ihmal edilebilir seviyede olduğu görülmüştür. Yapılan XRD analizinde, sinterleme sonucunda oluşan mikroyapıda ; ZnO, β -Bi₂O₃ ve Zn/Sb₂O₃ spinel fazları tespit edilmiştir. Sonuç olarak nihai mikroyapının hem literatüre hem de ticari olarak kullanılan varistörlerin mikroyapısına uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] TOPLAN, H.Ö., KARAKAŞ, Y., "ZnO Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özellikleri" Metalurji, Cilt/Volum: 24, Sayı/No:125, 1999
- [2] TOPLAN, H.Ö., "Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerine TiO₂'nin Etkisi" SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 1998, Sakarya

- [3] TOPLAN, H.Ö., ÇİŞMECİ, R., ÖZKAN, O.T., "ZnO Esaslı Varistörlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları" 6. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 1995, Denizli
- [4] GUPTA, T. K., "Application of Zinc Oxide Varistor-A Review" J. Am. Ceram. Soc. 73 [7], pp. 1817-1840 (1990)
- [5] INADA, M., "Microstructure of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 17, No.4, pp.673-77, April 1978.
- [6] SVEHLA, G., "Vogel's Quantitative Inorganic Analysis" Longmans 6th Edition, 1990.
- [7] KARAKAŞ, Y., LEE, W. E., "Processing and Phase Evolution in ZnO Varistor Prepared by Oxide Coprecipitation" Br. Ceram. Trans., 93, [2], 1994.