

T.C.

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

PROJE ADI: Geleneksel ve Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi ile hazırlanan ZnO-Bi₂O₃ esaslı seramiklerin elektriksel özelliklerinin kıyaslanması.

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr.Öğr. Üyesi Fatih APAYDIN

PROJE NOSU: 2016-02.BŞEÜ.03-04

ARAŞTIRMACILAR:

1- Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇELİK

2- Prof. Dr. Ferhat KARA

BAŞLAMA TARİHİ: 15.02.2017

BİTİŞ TARİHİ: 15.09.2018

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2018**

ÖZET

Bu çalışmada geleneksel ve spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile hazırlanan ZnO-Bi₂O₃-CuO esaslı varistörlerin mikroyapısal ve elektriksel özellikleri karşılaştırılmıştır. (99-x mol) ZnO, % 1 mol Bi₂O₃, % x CuO kompozisyonunda karışımlar hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlarda hazırlanan numuneler geleneksel ve SPS yöntemi ile ayrı ayrı sinterlenmiştir. Bu farklı iki yöntemle hazırlanan varistörlerin mikroyapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Geleneksel yöntemde sinterlenme 5 farklı sıcaklık (900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C) 4 farklı kompozisyon (x = 0, 0.5, 1 ve 2 CuO) ve 3 farklı sürede (1, 2 ve 3 saat) gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemde sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve % CuO miktarının artışıyla tane boyutunda artış meydana gelmiştir.

SPS yöntemi ile sinterleme 800 °C' sıcaklıkta 5, 10 ve 15 dk. sinterleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde sinterlenme süresi ve % CuO miktarının artışıyla tane boyutu artış göstermiştir.

Her iki yöntemde de % CuO miktarının artması varistörlerin kırılma voltajını (V_k) artırmıştır. Sinterleme süresi ve sıcaklığının artması V_k değerini düşürmüştür.

ABSTRACT

In this study, the microstructural and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃-CuO based varistoles prepared by conventional and spark plasma sintering (SPS) method were compared. (99-x mol) ZnO, 1 mole% Bi₂O₃, x% mixtures were prepared in CuO. The prepared samples were sintered separately by the conventional method and SPS method. The microstructural and electrical properties of varistors prepared by these two different methods were investigated.

Sintering in the traditional method 5 different temperatures (900, 950, 1000, 1050 and 1100 ° C) were performed in 4 different compositions (x = 0, 0.5, 1 and 2 CuO) and in 3 different times (1, 2 and 3 hours). Sintering temperature, sintering time and% CuO amount increase in grain size.

Sintering by SPS method 5, 10 and 15 min at 800 ° C C. sintering times. In this method, grain size increased with increasing sintering time and% CuO amount.

In both methods, the increase in the amount of CuO increased the breaking voltage (V_k) of the varistors. The increase in sintering time and temperature decreased the V_k value.

TEŐEKKÖR

Proje kapsamında SPS yönteminin gerçekleştirildiği Eskiőehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, Elektriksel ölçümlerin yapılmasında yardımcı olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Nazım İMAL'a ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
Teşekkür	iii
İçindekiler.....	iv
Şekiller dizini	vi
Tablolar dizini	viii
1. GİRİŞ	1
1.1.Varistör Nedir?.....	1
1.2. Varistörlerin Üretilmesi.....	2
1.3. ZnO Varistörlerin Mikroyapısı.....	2
1.4. Varistörlerin Elektriksel Özellikleri	4
1.4.1. Düşük akımlı lineer bölge (ön kırılma bölgesi)	4
1.4.2. Lineer olmayan bölge.....	4
1.4.3.Yüksek akımda dönüş noktası (upturn).....	5
1.5. Spark Plazma Sinterleme	5
2. MATERYAL VE YÖNTEM	8
2.1. Deney Programı.....	8
2.2. Numunelerin hazırlanması	8
2.2. Şekillendirme	9
2.3. Sinterleme.....	9
2.3. Karakterizasyon çalışmaları	9
2.3.1. Termal analiz çalışmaları	9
2.3.2. Bulk yoğunluk	9
2.3.3. SEM ve EDS analizleri	10
2.3.4 XRD analizi.....	10

2.3.5. Tane boyutunun ölçülmesi	10
2.3.6. Elektriksel ölçümler	10
3. ANALİZ VE BULGULAR.....	12
3.1. Termal Analizleri	12
3.2. XRD analizi.....	14
3.2. Bulk yoğunluk.....	16
3.3. SEM çalışmaları	20
3.4. Tane büyümesi	28
3.5 Elektriksel özellikleri	32
4. SONUÇLAR	39
5. KAYNAKLAR.....	40
6. EKLER	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Değişik “ α ” değerlerine sahip I-V eğrileri [6]	1
Şekil 2. Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterilmesi (A) ZnO fazı, (B) Zn ₇ SbO ₁₂ fazı (C) Bi’ça zengin faz [3].....	3
Şekil 3. ZnO varistörlerin a) gerçek b) ideal yapıları [3].	3
Şekil 4. ZnO varistörlerin tipik I-V karakteristikleri [3][15]	4
Şekil 5. Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen malzeme örnekleri [20]	6
Şekil 6. Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görünümü [20]	7
Şekil 7. Deneysel çalışmanın akış diyagramı	8
Şekil 8. Elektriksel ölçümlerin yapıldığı cihazın düzenek	11
Şekil 9. A numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi	12
Şekil 10. B numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi	13
Şekil 11. C numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi	13
Şekil 12. D numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi	14
Şekil 13. 1000 °C’de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin XRD analizleri	15
Şekil 14. 800 °C’de 5 dakika SPS yöntemi ile sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin XRD analizleri	15
Şekil 15. Oluşan sinter ürünlerin mikro yapısı	21
Şekil 16. 900 °C 'de 1, 2 ve 3 saat siterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri	22
Şekil 17. 950 °C 'de 1, 2 ve 3 saat siterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri	23
Şekil 18. 1000 °C 'de 1, 2 ve 3 saat siterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri	24
Şekil 19. 1050 °C 'de 1, 2 ve 3 saat siterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri	25

Şekil 20. 1100 °C 'de 1, 2 ve 3 saat sinterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri	26
Şekil 21. 800 °C 'de 5, 10 ve 15 dakikalık sürelerde SPS yöntemi ile sinterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri.	27
Şekil 22. 1, 2 ve 3 saat sürelerde sinterlenmiş varistörlerin sıcaklıkla tane boyutu değişimleri eğrileri	29
Şekil 23. 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş varistörlerin % CuO miktarının tane boyutuna etkisi	31
Şekil 24. 800 °C'de SPS yöntemi ile üretilen varistör numunelerinin % CuO - tane boyutu ilişkisi.	32
Şekil 25. 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C'de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerin I-V eğrileri	33
Şekil 26. Farklı sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 saat sinterlenmiş A ve B numunelerin I-V eğrileri.....	34
Şekil 27. SPS yöntemi ile 5, 10 ve 15 dakika sinterlenmiş numunelerin I-V eğrileri.....	36

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. ZnO varistör üretiminin özeti [7].	2
Tablo 2. Karışımların kodlanması	9
Tablo 3. Farklı sıcaklı ve sürelerde sinterlenmiş A kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları	16
Tablo 4. Farklı sıcaklı ve sürelerde sinterlenmiş B kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları	17
Tablo 5. Farklı sıcaklı ve sürelerde sinterlenmiş C kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları	18
Tablo 6. Farklı sıcaklı ve sürelerde sinterlenmiş D kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları	19
Tablo 7. SPS yöntemi ile üretilen varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları	20
Tablo 8. Geleneksel sinterlenmiş varistörlerin elektriksel özellikleri	37
Tablo 9. SPS ile sinterlenmiş varistörlerin elektriksel özellikleri	38

1. GİRİŞ

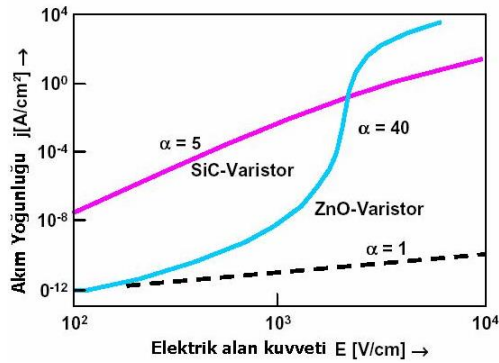
1.1.Varistör Nedir?

Çinko oksit esaslı varistörler sahip oldukları doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) özelliği sayesinde elektronik devreleri ve devre elemanlarını voltaj dalgalanmalarına karşı korumaktadır. Doğrusal olmayan I-V özelliği varistörün farklı voltaj değerlerinde farklı direnç göstermesidir ve kritik voltaj değeri aşıldığı takdirde, varistör direncinin büyük bölümünü kaybederek oluşan yüksek akımı kendi üzerinden geçmesini sağlayarak devreyi korur [1].

ZnO varistörlerin lineer olmayan davranışları ilk olarak 1960'larda Sovyetler Birliğinde keşfedildi. Daha sonra Matsuoka tarafından geliştirilen ZnO/Bi sistemi ve üretim lisansı dünyanın birçok yerindeki üreticilere satıldı. Kobayashi ve Sakshaug 1977'de ilk boşluksuz tip ZnO dalga koruyucunu üretti. Meidensha ve General Elektrik şirketleri kısa bir süre sonra bu ilk olarak ticari olarak üretti. ZnO varistörlerin pazardaki payı, ana rakibi olan SiC malzemesine göre daha çok lineersizlik ve daha iyi enerji tutma kabiliyetinden dolayı hızla arttı [2]. Bir varistörün I-V karakteristiği aşağıdaki eşitliğe göre tanımlanır:

$$I = C.V^\alpha \text{ ya da } J = C.E^\alpha \quad (1.1)$$

Buradaki " α " değeri varistörün lineersizlik katsayısını ifade etmektedir. "V" gerilimi gösterir. "J" akım yoğunluğunu, "C" orantı sabitini, "E" ise uygulanan elektrik alanı gösterir. Düzensizlik katsayısı sabit bir değer değildir ve voltaja bağlı olarak değişmektedir. Düzensizlik katsayısı ne kadar yüksek ise malzeme o kadar iyi bir varistördür ve " α " değeri sonsuz ise malzeme ideal bir varistör olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu ZnO varistör sistemlerindeki " α " değeri 35-100 arasında değişmektedir. Bu lineersizlik aynı zamanda sıcaklık ve basınç gibi iki faktöre de bağlıdır [2] [3] [4] [5]. Şekil 1.'de varistörler için bazı I-V karakteristik eğrileri ve farklı " α " değerleri verilmiştir [6].



Şekil 1. Değişik " α " değerlerine sahip I-V eğrileri [6]

1.2. Varistörlerin Üretilmesi

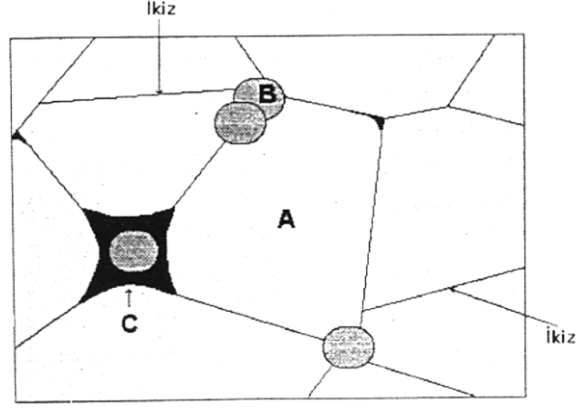
ZnO varistörler genellikle geleneksel seramik üretim yöntemi olan metal oksit tozlarının karıştırılması ile üretilirler. ZnO ve diğer metal oksit ilaveler homojen olarak karıştırılır. Öğütme işleminden sonra karışım kurutulur ve granüle hale getirilir. Daha sonra karışım istenilen şekil verilmek üzere preslenmekte ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir. Genellikle diske benzer şekilde preslenirler. Tipik sinterleme sıcaklığı 900- 1400 °C arasında varistörün bileşimine göre değişmektedir. Sinterlenen malzemeler elektrodlanmakta ve bu işlem için genellikle gümüş veya alüminyum kullanılmaktadır [7]. Varistörlerin üretiminde kullanılan farklı teknikler ve malzemeye olan etkileri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. ZnO varistör üretiminin özeti [7].

Proses	Maddeler ve Süreç	Etki
Hammaddeler (partikül boyu $\cong 1 \mu\text{m}$)	İnce partiküller ($<0,1 \mu\text{m}$) İri partiküller ($> 50 \mu\text{m}$)	Homojenlik Tane büyümesi
Karıştırma	Bilyeli değirmen Yüksek enerjili değirmen	Homojenlik Homojenlik
Presleme (kalıp)	Soğuk izostatik presleme (CIP) Şerit	Homojenlik Çok katmanlı
Sinterleme	Isıl işlem Sıcak presleme Mikro dalga Sıcak izostatik presleme (HIP) SPS	Kararlılık Homojenlik Homojenlik Homojenlik Homojen ve yoğun yapı

1.3. ZnO Varistörlerin Mikroyapısı

Varistörlerin elektriksel karakteristikleri doğrudan malzemenin mikroyapısına bağlıdır[8][9][10]. Üretim prosesi sırasında çeşitli kimyasal elementler mikro yapıya dağılırlar ve tane sınırlarında yüksek direnç oluşurken tane içinde ise yüksek iletkenlik oluşur [11]. Şekil 1’de gösterildiği gibi kompozit karakterli olan ZnO varistörlerde üç tipik faz bulunmaktadır. Bunlar; ZnO, spinel faz ve taneler arası bizmutça zengin fazdır [12]. ZnO varistör seramiklere katılan başlıca oksitler Bi, Sb, Co, Mn, Ni ve Cr’dir [13]. ZnO-Bi₂O₃ ikili sistemi 750 °C’de ötektik yapıda olup, bu durum sıvı fazın oluşumunu ve yoğunluk artışı sağlar. Sıvı faz sinterlemesindeki spesifik difüzyon tane büyümesi kinetiğini belirleyen mekanizmadır [14].

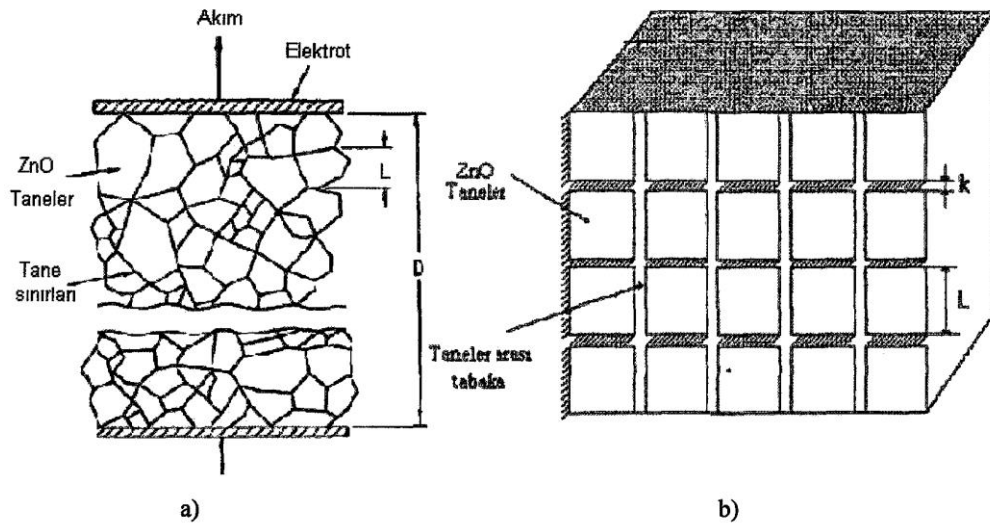


Şekil 2. Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterilmesi (A) ZnO fazı, (B) Zn₇SbO₁₂ fazı (C) Bi'çe zengin faz [3]

Sinterleme sonrası oluşan ZnO varistörlerin mikroyapısı Şekil 2.'de gösterilen blok model ile temsil edilmektedir. Modelde yapı "k" kalınlığındaki yalıtkan alanlar ile birbirinden ayrılmış "L" boyutundaki iletken ZnO taneler şeklinde karakterize edilmektedir. Bu nedenle malzemeye voltaj uygulandığında varistör taneler arasında yer alan yalıtkan fazlardan dolayı akımı iletmemektedir. Akım ancak bu fazların voltaja dayanım noktası olarak tanımlanan ve "kırılma voltajı" olarak bilinen bir voltaj değerinden sonra akımı iletmektedir. Bu nedenle varistörün elektirksel özelliği ZnO tanelerin büyüklüğüne ve ara fazların miktarına bağlıdır. Kırılma voltajı ise şu şekilde ifade edilebilir [3] ;

$$E_k = n_b \cdot V_b = D \cdot V_b / L \quad (1.1)$$

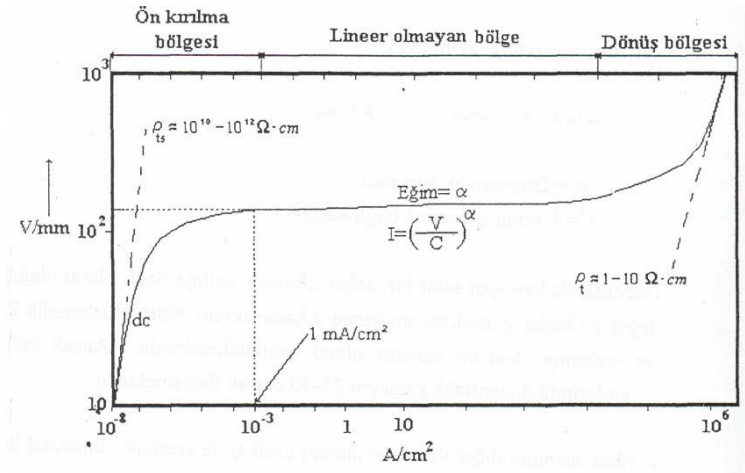
Burada, "E_k" Kırılma voltajı, "n_b" bariyer sayısı, "L" ZnO tane boyutu, "v_b" bariyer voltajı ve "D" sabiti ifade etmektedir.



Şekil 3. ZnO varistörlerin a) gerçek b) ideal yapıları [3].

1.4. Varistörlerin Elektriksel Özellikleri

Varistör belirli bir voltaj'a kadar yalıtkan olup kırılma voltajında iletken hale geçmektedir. Bu konumdan sonra tatbik edilen çok küçük voltaj artışına karşılık malzemenin yüksek akım geçmeye başlamakta ve eğri bir plato göstermektedir. Eğrinin bu konumdaki eğimi malzemenin özelliği hakkında bilgi vermektedir. Bu eğim " $1/\alpha$ " olarak ifade edilmektedir ve burada, α malzemenin düzensizlik katsayısıdır. Düzensizlik katsayısı 1 olduğunda malzeme için ohm kanunu geçerlidir. ZnO varistörlerin, lineer olmayan I-V karakteristikleri Şekil 4'de verilmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi eğride üç önemli bölge vardır [3][15].



Şekil 4. ZnO varistörlerin tipik I-V karakteristikleri [3][15]

1.4.1. Düşük akımlı lineer bölge (ön kırılma bölgesi)

Bu bölge alçak akım alanı olarak da bilinmektedir ve uygulamalar için oldukça önemlidir. Bu bölge, aşırı voltajın olmadığı varistör uygulamaları için önemlidir. Bu alanda çok az da olsa bir lineersizlik söz konusudur. Sıcaklık artışı ile birlikte kaçak akım da artmaktadır. Örneğin oda sıcaklığından 125°C'ye çıkıldığında kaçak akım 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ den 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye artmaktadır. Diğer bir deyişle kaçak akımlar ısıl olarak artmakta ve ZnO varistörün elektriksel performansını sınırlamaktadır [3],[7].

1.4.2. Lineer olmayan bölge

Kırılma voltajı varistör hareketinin esasını teşkil etmektedir. Akım, uygulanan voltajın yüksek lineersizlik gösteren bir fonksiyonudur ve aşağıdaki şekilde formüle edilebilir:

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \text{ veya } \alpha = \frac{d(\log J)}{d(\log E)} \quad (1.2)$$

Varistörün geçirdiği akım [7] [16], [17];

$$J = C.V^\alpha \text{ veya } J = C.E^\alpha \text{ dır.} \quad (1.3)$$

α = Düzensizlik katsayısı, C= Üretim prosesine bağlı katsayı

Düzensizlik katsayısı sabit bir değer olmayıp voltaja bağlı olarak değişmektedir. Bu değer ne kadar yüksek ise malzeme o kadar tercih edilir. Düzensizlik katsayısı sonsuz ise malzeme ideal bir varistör olarak tanımlanmaktadır. Ancak kullanılan varistör sistemlerinde düzensizlik katsayısı 25-50 olarak değişmektedir [6] [7],

1.4.3.Yüksek akımda dönüş noktası (upturn)

Akım, lineer olmayan bölgenin limitlerinden daha yüksek ise (bu limit varistörün tipine bağlıdır) I-V karakteristiği düşük akım bölgesindeki gibi tekrar lineer hale gelir ve voltaj ile birlikte akım hızla artmaya başlar. Böylece bu nokta dönüş noktası olarak adlandırılır. Bu bölge ZnO tanelerin özdirenci ile kontrol edilir ve I-V karakteristiği aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$V = r_t.I \quad (1.4)$$

Burada, “rt” ZnO tane özdirencidir [6] [7].

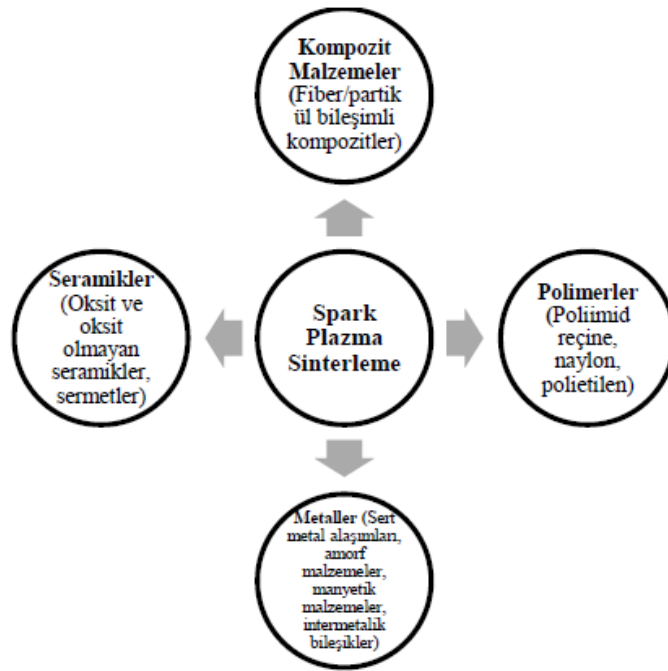
1.5. Spark Plazma Sinterleme

Spark plazma sinterleme yöntemi 90'lı yıllardan itibaren sıcak pres yönteminin geliştirilerek darbeli doğru akım uygulanmasıyla keşfedilmiştir. Spark plazma sinterleme, toz partiküllerini elektrik enerjisi ile yükleyerek düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde tozların bağlanmasını sağlar [18], [19]. Spark plazma sinterleme ve (Plazma Etkin Sinterleme (PAS) ve Elektrik Akımı Destekli Sinterleme (ECAS) şeklinde de adlandırılan, çok yüksek termal verime sahip teknikler nano taneli ve nano yapıları ve neredeyse tamamıyla yoğun malzemelerin üretimi için kullanılır. Bu tür tekniklerde yüksek ısıtma ve soğuma hızı, kısa sinterleme süreleri ve uygulanan basınç ve atmosfer kontrolü sayesinde homojen yapılar elde edilerek yeni malzemeler geliştirilebilmiştir. SPS prosesi, kompozitler, seramikler, nano malzemeler, yarı iletkenler, intermetalikler gibi üretimi zor olan malzemelerin üretilmesinde son yıllarda yaygın olarak kullanılır [20], [21].

Spark plazma sinterleme yöntemi, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve basınçsız sinterleme gibi konvansiyonel yöntemlere kıyasla, işlem kolaylığı, sinterleme enerjisinin kesin kontrolü, hızla tekrarlanabilme, iş güvenliği ve güvenilebilirliği gibi birçok avantaja sahiptir. Spark plazma sinterleme yönteminin temel çalışma prensibi, grafit kalıp sistemi ve kompakt hâle gelmesi istenen tozun içerisinden yüksek akım yoğunluğuna sahip doğru elektrik akımının (DC) geçirilmesidir. Diğer sinterleme yöntemlerinin aksine, spark

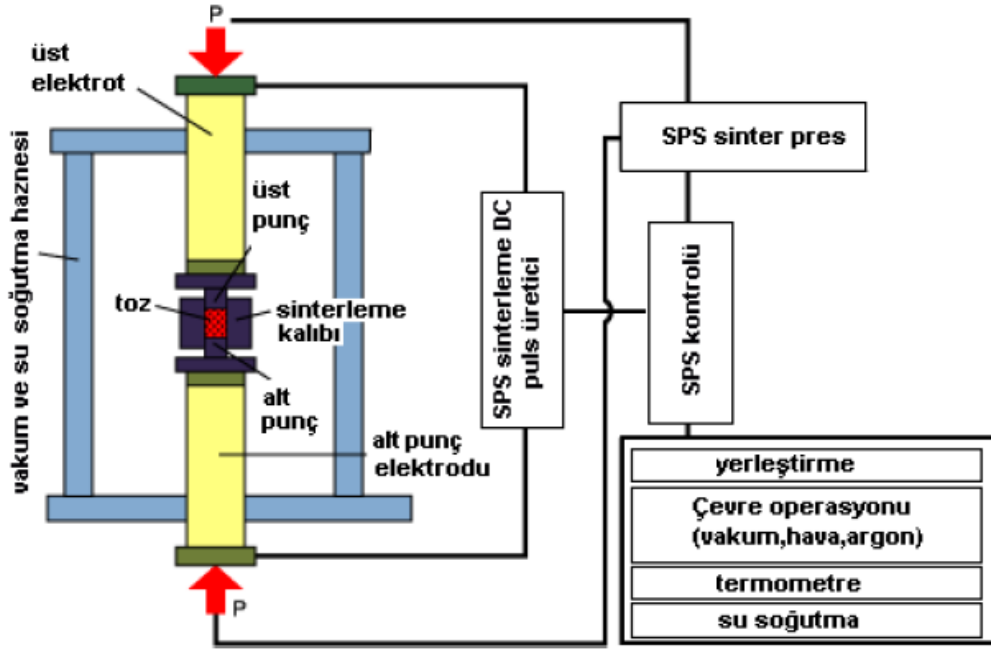
plazma sinterleme tekniğinde numune içeriden ısınır. SPS yönteminde, sisteme dışarıdan bağlı herhangi bir harici ısıtıcı olmaksızın, elektrik akımını oluşturan ve bu akımı kalıp sistemine götüren bir elektrik akım jeneratörü bulunmaktadır. Böylece 600°C/dk. gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabildiği gibi, sinterleme işlemi dakikalar içerisinde tamamlanabilmektedir [20].

Spark plazma sinterleme prosesi ile, konvansiyonel sinterleme metotları ile sinterlenmesi zor olan intermetalik bileşikler, fiber takviyeli seramikler (FRC), metal matrisli kompozitler (MMC) ve nanokristalin malzemeler gibi malzeme grupları sinterlenebilmektedir. Şekil 5’de SPS prosesi ile üretilen malzemelerin şeması verilmiştir.



Şekil 5. Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen malzeme örnekleri [20]

Bir SPS sistemi; dikey tek-eksenli basınçlandırma mekanizması, su soğutma sistemi ile birleştirilmiş özel dizayn edilen panç elektrotları, su soğutmalı vakum haznesi, vakum/hava/argon-gaz atmosferi kontrol mekanizması, doğru akım-darbeli sinterleme güç jeneratörü, soğutma suyu kontrol ünitesi, konum ölçme ünitesi, sıcaklık ölçme ünitesi, uygulanan basınç görüntü ünitesi ve çeşitli entegre güvenlik ünitelerinden meydana gelmektedir. Şekil 6’da bir SPS sistemi verilmiştir. Sinterleme işlemi esnasında, sıcaklık, akım, voltaj ve basınç değerleri, zamanın fonksiyonu olarak malzemenin sinterlenmesi boyunca takip edilebilir. Sinterleme sıcaklığı, kalıba odaklanmış bir optik pirometre ile görüntülenebilir ve kontrol edilebilir.



Şekil 6. Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görünümü [20]

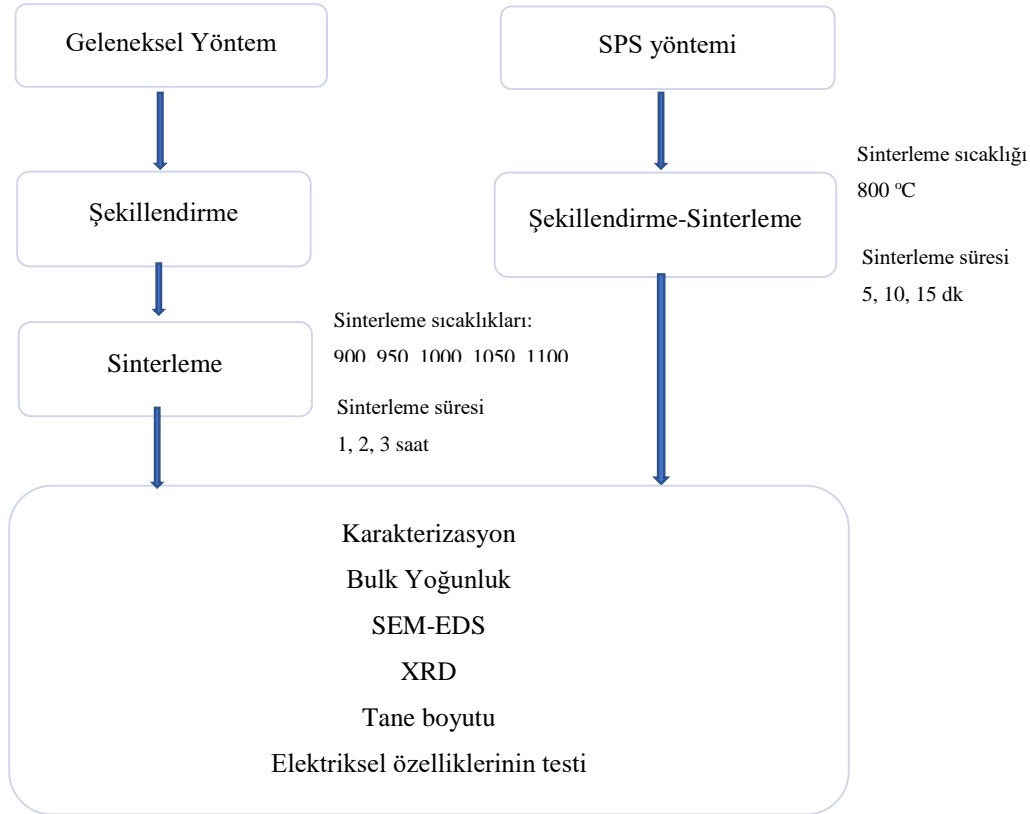
Sinterleme esnasında uygulanan basınç, mekanik olarak partikül düzenlenmesinde ve topakların ortadan kalkmasında doğrudan etkiye sahiptir. Konvansiyonel sıcak presleme ile spark plazma sinterleme arasındaki temel farklardan biri de ısıtma hızıdır. SPS yönteminde ısıtma hızı, $600^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'ya kadar çıkabilmektedir. Genellikle, sıcak presleme sırasında numune ve kalıp, kapalı bir fırın tarafından radyasyonla ısıtılırken, spark plazma sinterleme metodunda numune ve grafit kalıp, aralarından geçirilen akım ile oluşan Joule ısıtması ile ısıtılır. Kullanılan bu doğru akım, ısıtmayı sağlamanın yanı sıra plazmanın oluşmasını da sağlar. Meydana gelen bu plazmanın, toz partikülleri yüzeyinde temizleyici etkide bulunarak sinterleme hızını artırıcı rol oynadığı düşünülmektedir.

SPS sisteminde, bir özel akım jeneratörü ile açık-kapalı darbeleri doğru akım uygulanması ile spark plazma, spark darbe basıncı, Joule ısıtması ve elektrik alan difüzyonu etkisi oluşturulmaktadır. Spark plazma sinterleme prosesinde, toz partikülleri arasında etkin bir deşarj meydana gelmektedir. Spark plazmalar tarafından yüksek sıcaklıkta püskürtme olayı gerçekleşir ve spark darbe basıncı, absorblanan gazları ve toz partiküllerinin yüzeylerindeki impüriteleri elimine eder. Meydana gelen elektrik alan, yüksek hızdaki iyon göçü sonucunda yüksek hızda difüzyona neden olmaktadır. Toz partiküllerinin temas noktalarında veya partiküller arası boşluklarda spark deşarjlar meydana geldiğinde, anlık yüksek sıcaklık bölgeleri oluşur. Bu olay, toz partiküllerinin yüzeyinde buharlaşma ve ergimeye neden olarak partiküller arasında boyun oluşumunu gerçekleştirir [20].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Deneysel Programı

Bu çalışmada geleneksel ve Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi ile hazırlanan ZnO-Bi₂O₃-CuO esaslı varistörlerin mikroyapısal ve elektriksel özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 7’de deney akış planı verilmiştir.



Şekil 7. Deneysel çalışmanın akış diyagramı

2.2. Numunelerin hazırlanması

Merk marka %99,9 saflık ZnO, Alfa-Aesar marka %99,999 saflıkta Bi₂O₃ ve Merk marka %99,997 saflıkta CuO hammaddeler ile % (99-x mol) ZnO, % 1 (mol) Bi₂O₃ , % CuO x (0,5-2) kompozisyonunda karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımlar propil alkol ortamında bilyeli değirmende homojen olarak karıştırılmış, sonrasında vakumlu evedaratörde kurutulup toz haline getirilmiştir. Tablo 2’de hazırlanan numunelerin oranları ve kodlama sistemi belirtilmiştir.

Tablo 2. Karışımların kodlanması

Numune Adı	% ZnO (mol)	% Bi ₂ O ₃ (mol)	% CuO (mol)
A	99	1	-
B	98,5	1	0,5
C	98	1	1
D	97	1	2

2.2. Şekillendirme

Hazırlanan toz karışımları 1,5 g tartılarak 13 mm çapında pelet kalıbında şekillendirilmiş. Şekillendirilen peletler soğuk izostatik presle (CİP) preslenmiştir. Spark plazma sinterleme numuneleri ise direk olarak spark plazma sinterleme cihazında şekillendirilmiştir.

2.3. Sinterleme

Geleneksel yöntemde sinterleme 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarda 1,2 ve 3 saat sinterleme sürelerinde 10 °C/dk ısıtma ve soğutma sürelerinde kül fırınında gerçekleştirilmiştir.

Spark plazma sinterleme ise 800°C'de 5, 10 ve 15 dk sürelerde Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarında bulunan SPS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.3. Karakterizasyon çalışmaları

2.3.1. Termal analiz çalışmaları

Hazırlanmış karışımların termal analiz çalışmaları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Netzsch marka optik dilatometre ile 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

2.3.2. Bulk yoğunluk

Kuru numunenin bulk yoğunlukları Arşimet Prensibine göre aşağıdaki (2.1), (2.2) ve (2.3) formüllerine göre hesaplanmıştır.

$$\text{Bağıl yoğunluk} = \frac{W_{yaş}}{W_{yaş} - W_{arş}} \quad (2.1)$$

Malzemenin relatif yoğunluğu (2) nolu eşitlikte verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Relatif yoğunluk} = \frac{\rho (\text{bulk yoğunluk})}{\rho (\text{Teorik yoğunluk})} \times 100 \quad (2.2)$$

Varistör karışımlarının teorik yoğunlukları (2.3) denkleme göre hesaplanmıştır. (Vi, karışımda bulunan metal oksidin hacim oranı)

$$\rho_T = V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2 + \dots \quad (2.3)$$

2.3.3. SEM ve EDS analizleri

Üretilen varistörlerin mikroyapısının incelenmesi ve EDS analizleri yapılması için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Uygulama Merkezinde bulunan Zeiss Supra 40 modeli SEM cihazında alınmıştır. SEM numunelerinin hazırlanması için numuneler zımparalama işleminin ardından elmas pasta ile parlatılmış ve sonrasında iletkenlik sağlanması için altın kaplanmıştır.

2.3.4 XRD analizi

Sinterleme sonrası oluşan ürünlerin XRD analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi ve Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical marka Empryan model cihazda tarama açısı 10-90 ° aralığında yapılmıştır.

2.3.5. Tane boyutunun ölçülmesi

Sinterleme sonrası varistörlerin tane boyutunun belirlenmesinde lineer kesişme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde ortalama lineer kesişme rastgele çizilen çizgi üzerinde, iki tane arasındaki ortalama uzunluktur. Uzunluğu bilinen bir çizgi üzerinde taneler, saymakla bulunacağı gibi aynı çizgi üzerinde tane sınırlarının üzerine kesişimi ölçülerek de bulunabilir. Genellikle doğru çizgiler kullanılarak ölçümler yapılır. Elde edilen değerler (2.4) formülünde yerine konarak istatistiki olarak ortalama tane boyutu “G” hesaplanır. Buradaki 1,56 değeri iki boyutlu fotoğraftan alınan değerlerin üç boyuta çevrilmesi için kullanılan matematiksel katsayıdır.

$$G = 1,56 \cdot \bar{L} \quad (2.4)$$

2.3.6. Elektriksel ölçümler

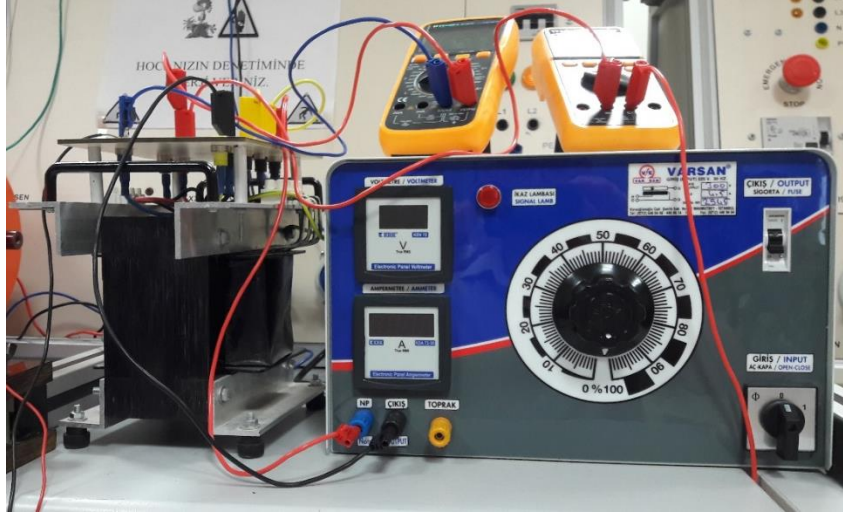
Sinterlenen varistörlerin yüzeyleri Sputter kaplama teknolojisi ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesinde bulunan Qourum marka sputter cihazı ile altın kaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin elektriksel ölçümleri voltaj dc kaynağı ile yapılmıştır. Test düzeneği Şekil 8’de gösterilmiştir.

Elektriksel karakterizasyon öncesi numunelerin ilgili yüzleri Au ile kaplanmıştır. Kırılma voltajının (V_k) ve doğrusal olmayan katsayının (α) hesaplanması için 0,1 ve 1 mA/cm² akımlarda numunelerin nominal varistör voltajları ölçülmüştür. α değerleri denklem (1.2) de verilen formül ile hesaplanmıştır. Kırılma voltajı (V_k) 0,1 mA/cm²’deki voltaj değeri olarak alınmıştır.

Kırılma voltajı varistör hareketinin esasını teşkil etmektedir. Varistörlerin düzensizlik katsayısı (α) I-V eğrisi üzerinde 0,1-1 mA/cm² arasındaki Akım, uygulanan voltajın yüksek lineersizlik gösteren bir fonksiyonudur ve aşağıdaki şekilde formüle edilebilir:

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \text{ veya } \alpha = \frac{d(\log J)}{d(\log E)} \quad (1.2)$$

α = Düzensizlik katsayısı, C= Üretim prosesine bağlı katsayı

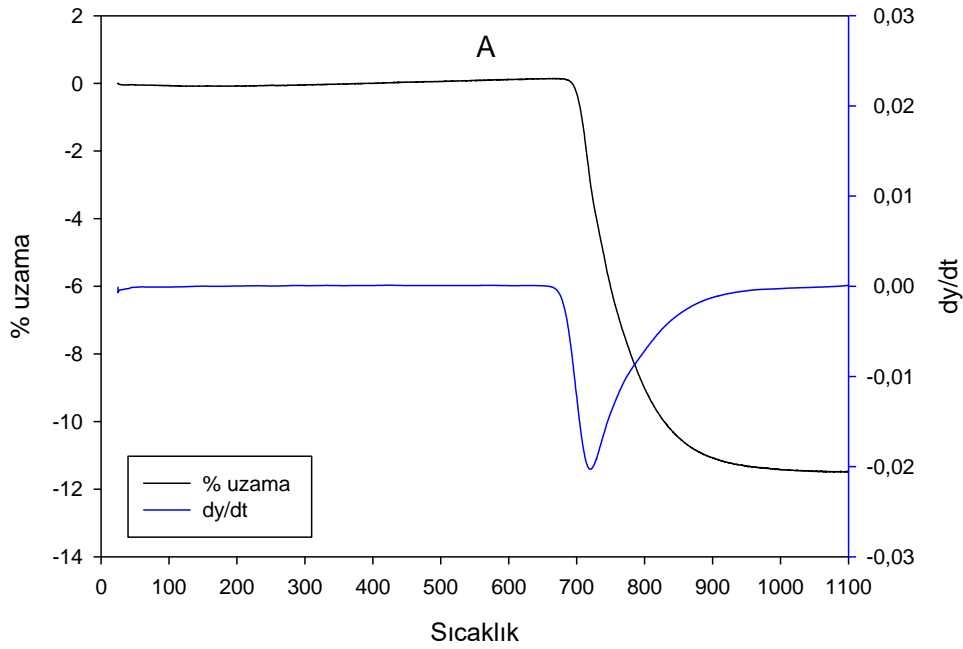


Şekil 8. Elektriksel ölçümlerin yapıldığı cihazın düzenek

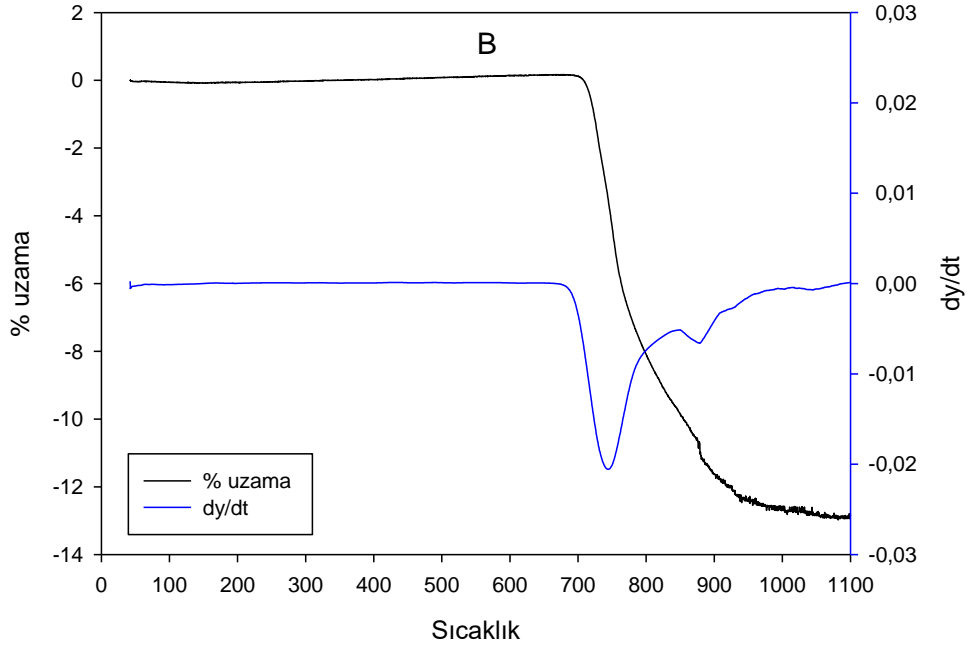
3. ANALİZ VE BULGULAR

3.1. Termal Analizleri

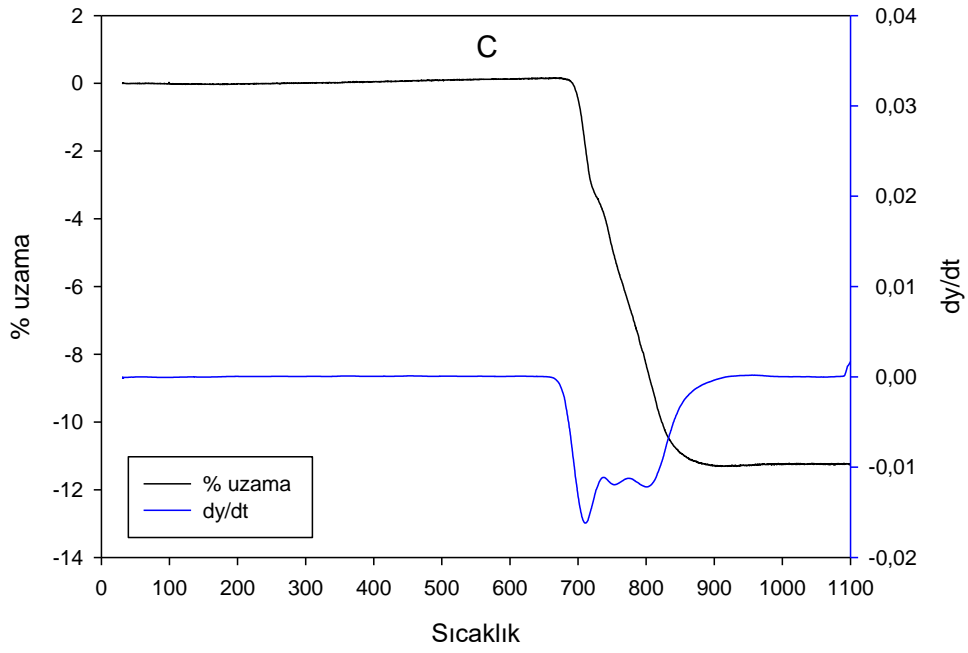
Numunelerin sinterleşme davranışlarını tespit etmek için yapılan termal analiz sonuçları Şekil 9-12' de gösterilmiştir. Xu ve arkadaşları [22] yaptıkları çalışmada Bi_2O_3 'ün $825\text{ }^\circ\text{C}$ 'de erimesine rağmen $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ötektik sıcaklığının $740\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu için $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ numunelerinin $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında erimeye başladığını belirtmişlerdir. Ayrıca ötektik noktada sıvı oluştuğu için ağırlık kaybında artış olduğunu bunun sonrasında ise Bi_2O_3 'ün buharlaşmaya başladığını belirtmişlerdir. Yapılan bu çalışmaya benzer durumda Şekil 9'da belirtilen $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sistemi bizim çalışmamızda da $700-750\text{ }^\circ\text{C}$ civarında erimeye başlamıştır. İkedâ yaptığı çalışmada [23] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ sisteminin ötektik sıcaklığının $750-760\text{ }^\circ\text{C}$ arasında olduğunu Bi_2O_3 dönüşümünün monoklinikten ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) kübik ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) $730\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak Şekil 10-13 arasında $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sistemine artan miktarda CuO ilavesiyle birlikte oluşan dönüşümler $760\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra oluşmaya başlamıştır.



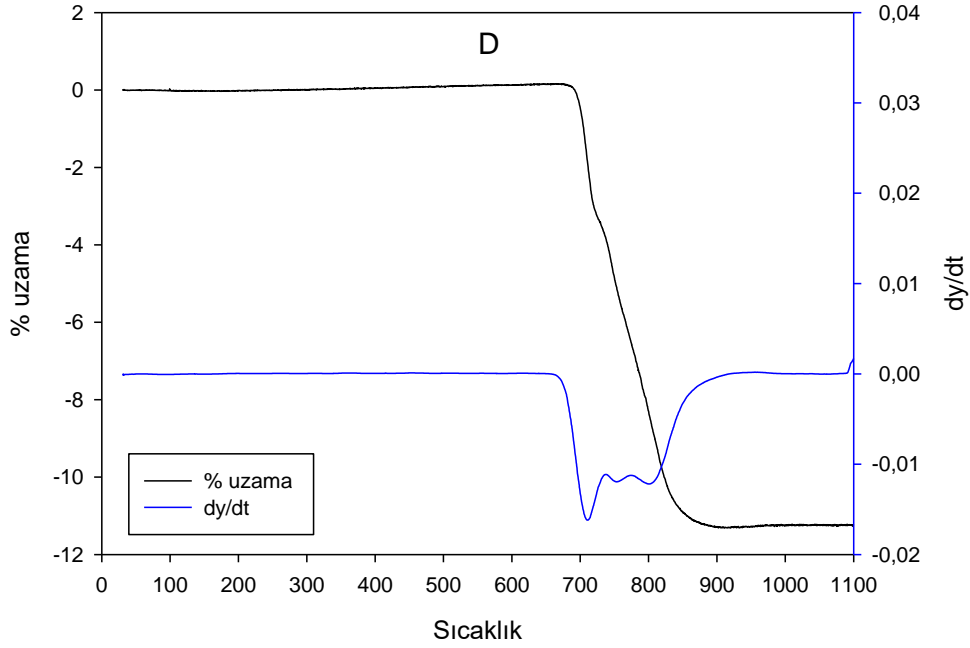
Şekil 9. A numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi



Şekil 10. B numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi



Şekil 11. C numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi

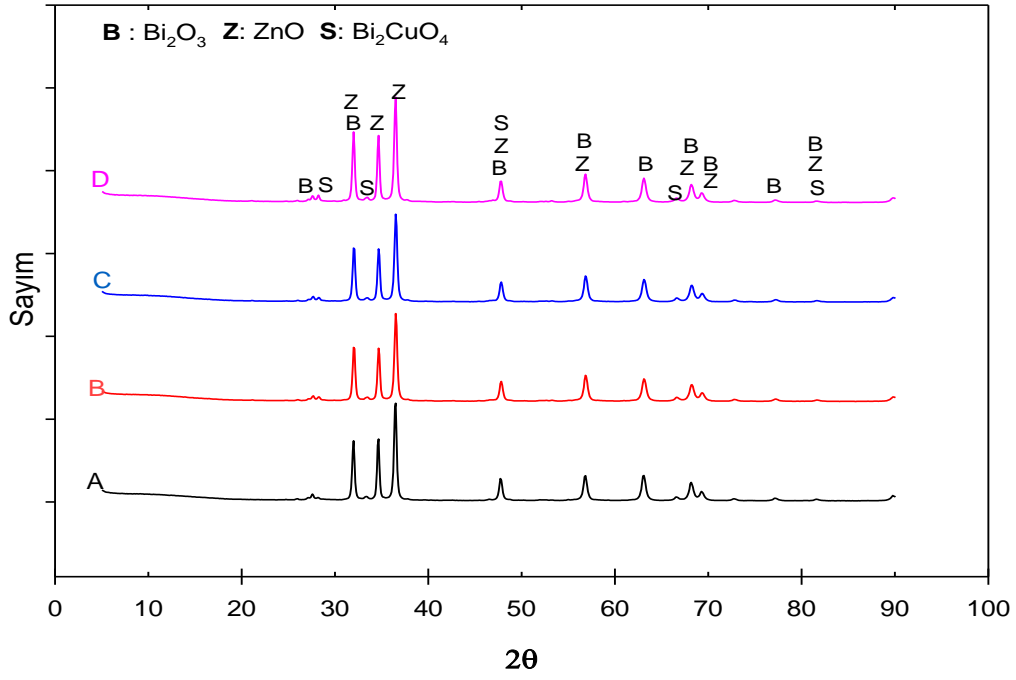


Şekil 12. D numunesinin DTA ve dilatometre eğrisi

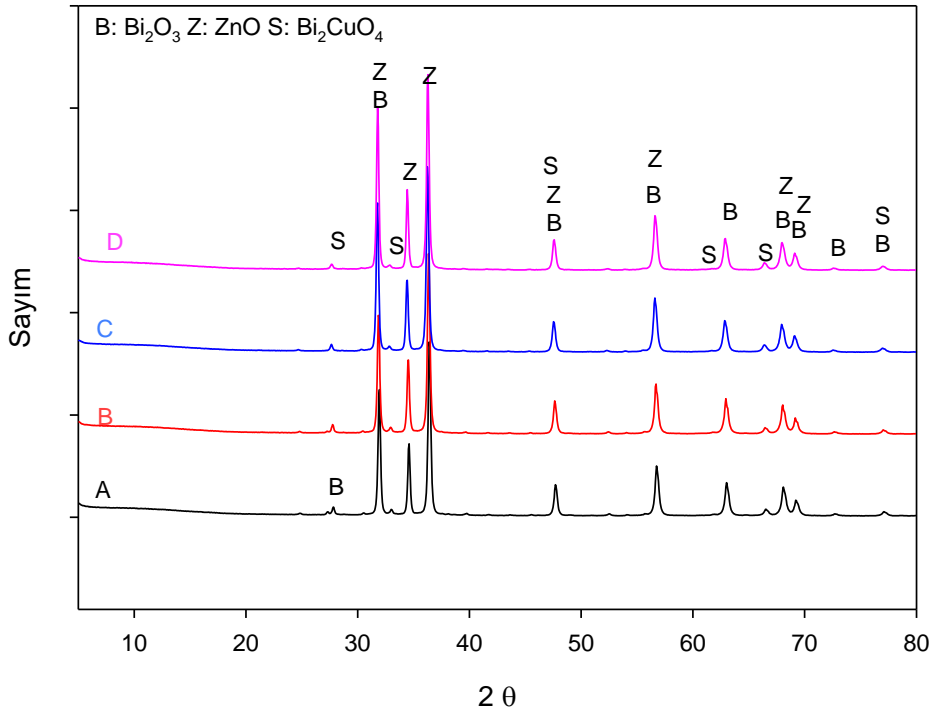
Şekil 9-12 belirtilen dilatometre analizlerine göre sinterleşmenin 1000 °C civarında başladığı tespit edilmiştir. Buna göre sinterleme sıcaklıkları $1000 \pm 100^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiş ve sinterleme sıcaklığı olarak 900-1100°C'lerde çalışılmıştır.

3.2. XRD analizi

Şekil 13'de 1000 °C'de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin XRD analizleri verilmiştir. Bu XRD analiz sonuçlarına göre C ve D numunelerinde CuO miktarının artışına bağlı olarak yapıda spinel fazlarının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. İkedo, Gheno ve arkadaşları [23],[24] yaptıkları çalışmalarda oluşan ürünlerin fazlarını benzer şekilde bulmuşlardır. Şekil 14'de 800 °C'de 5 dakika SPS yöntemi ile sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. Bu XRD analiz sonuçları geleneksel yöntem ve SPS yöntemi ile üretilen numunelerin aynı fazları oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 13. 1000 °C’de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin XRD analizleri



Şekil 14. 800 °C’de 5 dakika SPS yöntemi ile sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin XRD analizleri

3.2. Bulk yoğunluk

Farklı sıcaklık ve farklı sürelerde sinterlenen farklı numunelere ait numunelerin relatif yoğunlukları Tablo 3 - Tablo 6 arasında verilmiştir. Buna göre relatif yoğunluk en çok sıcaklıktan etkilenmiştir. Bunun nedeni ise ZnO-Bi₂O₃-CuO sistemi içerisinde Bi₂O₃'ün bu sıcaklık aralığında artan buharlaşma miktarına bağlı olarak bünyeden uzaklaşması ve yapıda poroz yapı oluşturmasıdır.

Tablo 3. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş A kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (saat)	Bağlı Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk	Tane Boyutu (µm)
900	1	5,3700	0,94	6,83
900	2	5,3844	0,94	8,92
900	3	5,3804	0,94	10,06
950	1	5,3600	0,94	7,50
950	2	5,3536	0,94	8,94
950	3	5,4071	0,94	10,77
1000	1	5,3177	0,93	8,48
1000	2	5,3041	0,93	9,14
1000	3	5,3400	0,93	11,35
1050	1	5,3146	0,93	10,00
1050	2	5,3442	0,93	11,19
1050	3	5,3221	0,93	13,40
1100	1	5,2399	0,92	12,56
1100	2	5,2400	0,92	12,80
1100	3	5,2100	0,91	15,51

Tablo 4. Farklı sıcaklı ve sürelerde sinterlenmiş B kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (saat)	Bağlı Yoğunluk (g/cm³)	Relatif Yoğunluk	Tane Boyutu (µm)
900	1	5,3882	0,94	7,62
900	2	5,4275	0,95	11,56
900	3	5,3768	0,94	15,38
950	1	5,2805	0,92	8,55
950	2	5,3985	0,94	14,58
950	3	5,3350	0,93	16,02
1000	1	5,3627	0,94	9,59
1000	2	5,3874	0,94	16,03
1000	3	5,3338	0,93	18,21
1050	1	5,3378	0,93	13,31
1050	2	5,3247	0,93	23,84
1050	3	5,3053	0,93	26,69
1100	1	5,3317	0,93	22,55
1100	2	5,3423	0,93	29,18
1100	3	5,0893	0,89	33,36

Tablo 5. Farklı sıcaklı ve sürelerde sinterlenmiş C kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (saat)	Bağlı Yoğunluk (g/cm³)	Relatif Yoğunluk	Tane Boyutu (µm)
900	1	5,3700	0,94	8,53
900	2	5,4084	0,94	13,93
900	3	5,3986	0,94	15,94
950	1	5,3082	0,93	9,28
950	2	5,3365	0,93	18,10
950	3	5,3425	0,93	18,58
1000	1	5,3300	0,93	11,75
1000	2	5,3023	0,93	21,18
1000	3	5,3121	0,93	23,35
1050	1	5,3040	0,93	15,19
1050	2	5,3503	0,93	25,69
1050	3	5,0949	0,89	30,49
1100	1	5,2888	0,92	25,56
1100	2	5,2972	0,92	31,79
1100	3	5,2443	0,91	34,94

Tablo 6. Farklı sıcaklı ve sürelerde sinterlenmiş D kompozisyonuna sahip varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (saat)	Bağlı Yoğunluk (g/cm³)	Relatif Yoğunluk	Tane Boyutu (µm)
900	1	5,3999	0,94	9,89
900	2	5,3940	0,94	17,23
900	3	5,3371	0,93	19,39
950	1	5,2685	0,92	18,48
950	2	5,3671	0,94	24,51
950	3	5,3164	0,93	27,40
1000	1	5,2673	0,92	23,56
1000	2	5,3799	0,94	27,53
1000	3	5,2589	0,92	28,35
1050	1	5,3598	0,93	27,03
1050	2	5,3468	0,93	30,54
1050	3	5,2626	0,92	33,14
1100	1	5,2745	0,92	27,69
1100	2	5,3032	0,92	33,51
1100	3	5,2725	0,92	35,99

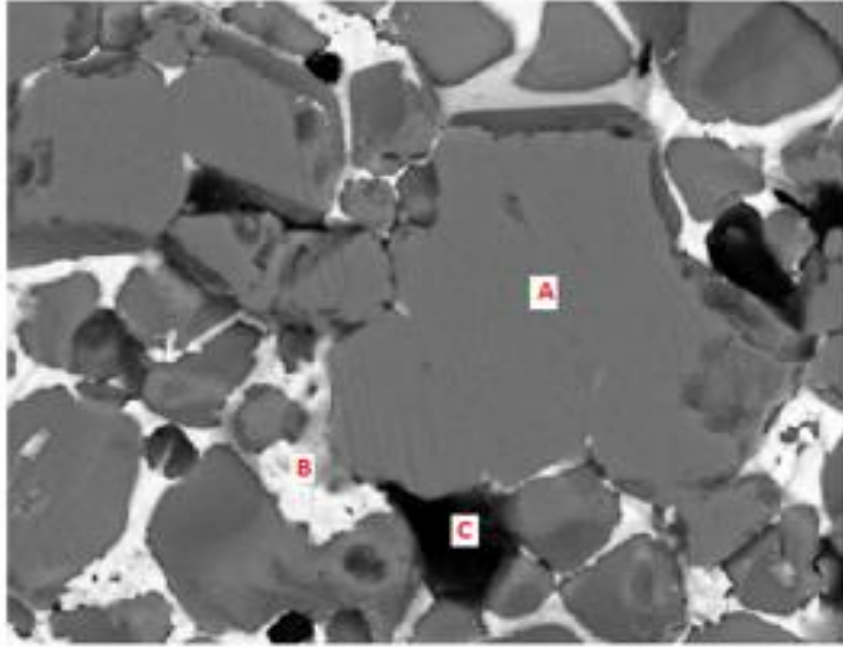
Tablo 7. SPS yöntemi ile üretilen varistörlerin yoğunluk ve tane boyutları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dakika)	Bağlı Yoğunluk (g/cm³)	Relatif Yoğunluk	Tane Boyutu (µm)
800	5	5,8109	1,01	7,72
800	10	5,7108	1,00	8,06
800	15	6,0806	1,06	10,29
800	5	5,7408	1,00	9,50
800	10	5,6470	0,99	9,69
800	15	5,8475	1,02	10,95
800	5	5,7053	1,00	10,24
800	10	5,7011	0,99	11,36
800	15	5,7191	1,00	11,59
800	5	5,7093	1,00	12,56
800	10	5,7490	1,00	12,74
800	15	5,6696	0,99	13,92

3.3. SEM çalışmaları

Sinterlenmiş numuneler zımparalama (800 ve 1200'lük) ve parlatma (6 ve 1 µm'luk elmas pasta) kademelerinden geçirildikten sonra altın kaplanmış SEM ve EDS analizleri alınmıştır. Şekil 15'da 1000°C'de sıcaklıkta 1 saat sinterlenmiş D numunesinin SEM –EDS analizi verilmiştir buna göre yapının A noktasının ZnO, B noktasının Bizmutça zengin faz ve C noktasıyla belirtilen Bi₂CuO₄ spinel fazından oluştuğu görülmektedir. ZnO-Bi₂O₃ sistemi ile ilgili yapılan çalışmalarda da bu sistem yapısını ZnO taneleri, tane sınırlarında Bizmutça zengin faz ve genelde tanelerin üçlü birleşim notlarında da spinel ve pyroklar fazlarından oluştukları belirtilmiştir [25] [26]. 900-1100 °C sıcaklıkları arasında 1,2 ve 3 saat geleneksel sinterleme

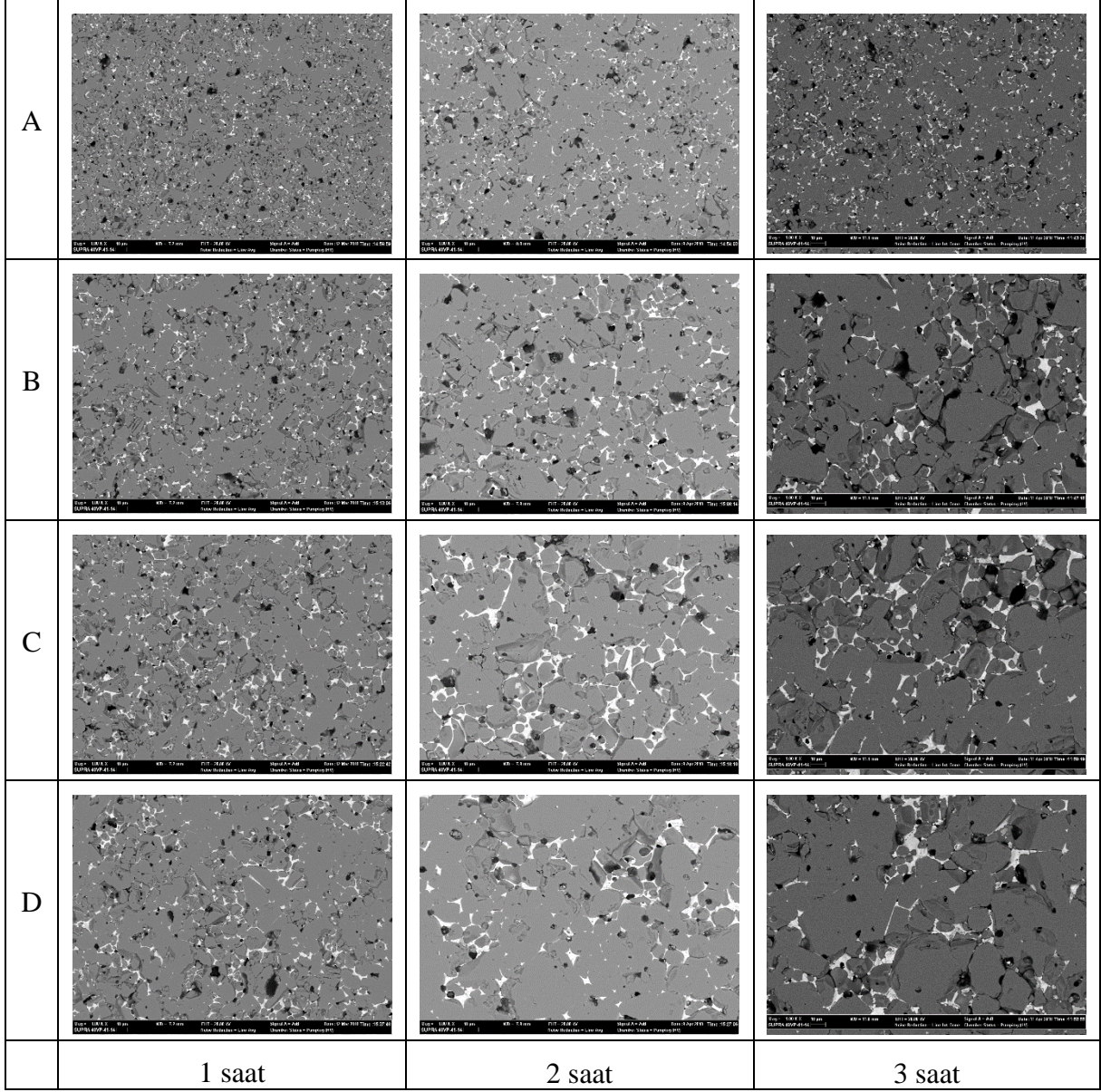
yöntemi ile sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri sıcaklık ve bileşim farklılıklarına göre Şekil 16 - Şekil 20 aralığında verilmiştir.



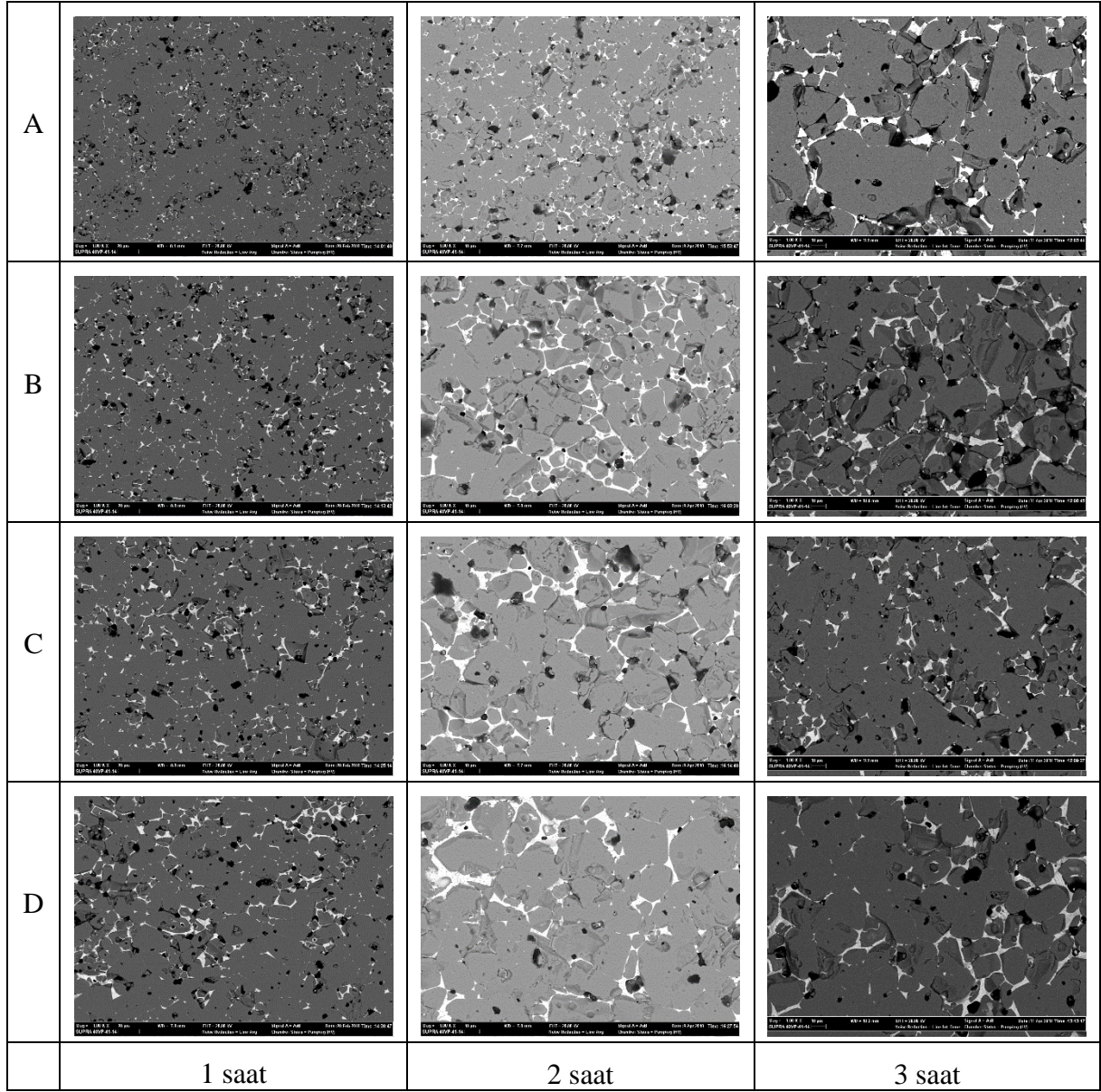
	Zn	Bi	Cu	O
A	80,34	-	-	19,66
B	11,83	83,42	1,86	2,89
C	46,47	34,95	7,09	11,39

Şekil 15. Oluşan sinter ürünlerin mikro yapısı

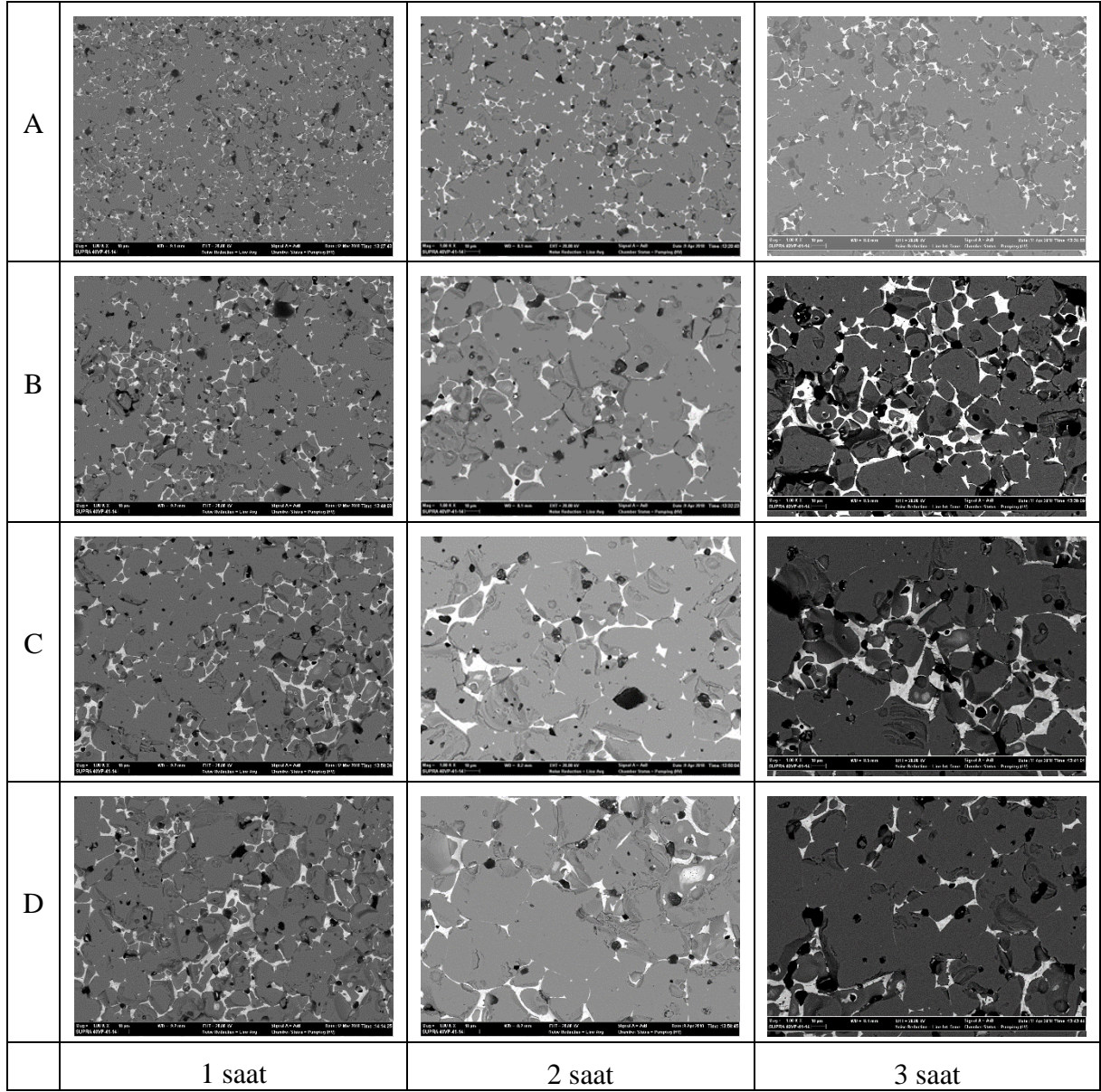
Şekil 16- Şekil 20 arasındaki mikroyapılar incelendiğinde ZnO-Bi₂O₃ sisteminde CuO miktarı artıka tane boyutunda artış gözlemlenmiştir. Yine aynı şekilde sinterleme süresinin artışı ve sinterleme sıcaklığının artışının tane boyutunu artıran etkiler arasında olduğu gözlemlenmiştir.



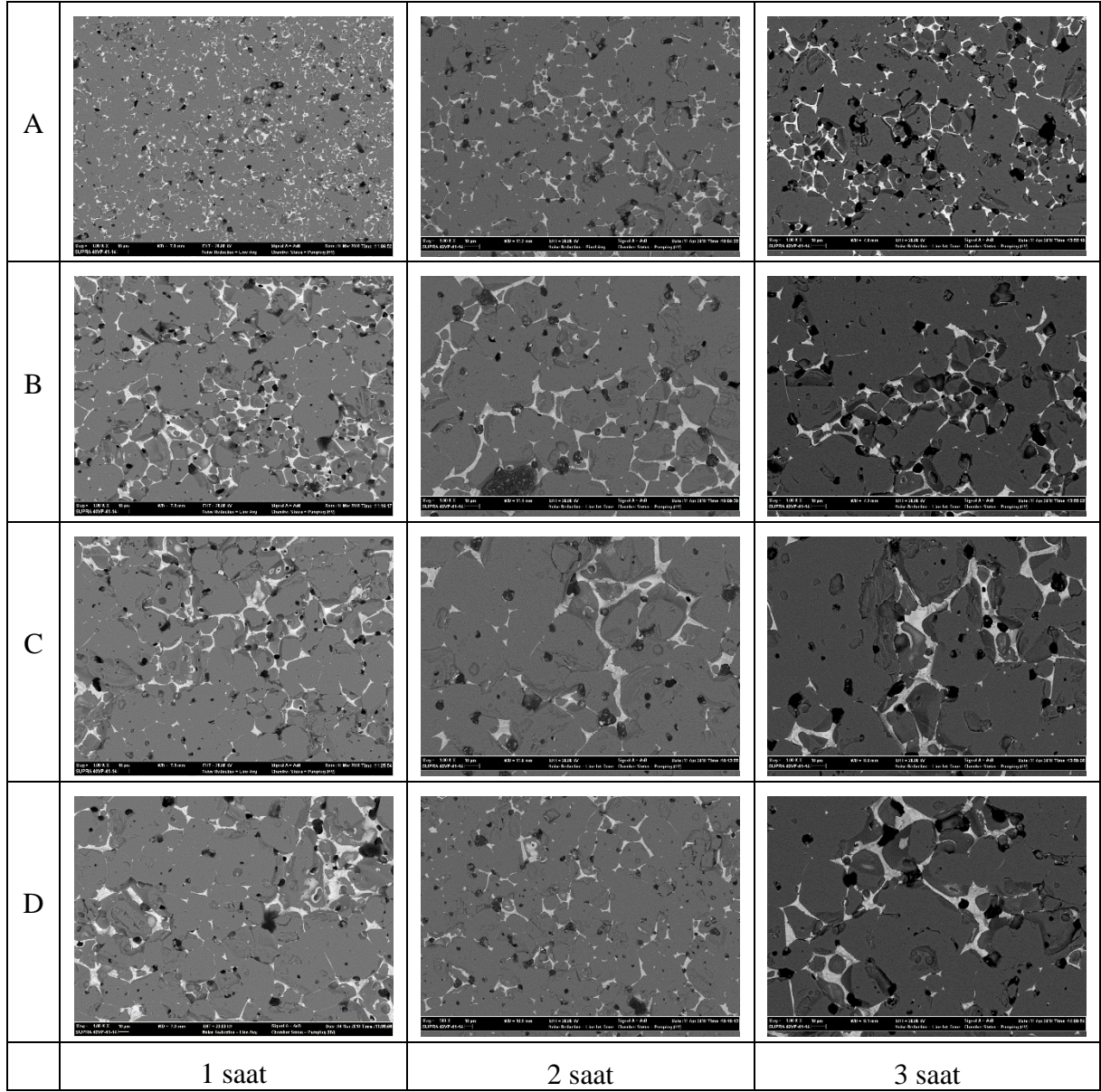
Şekil 16. 900 °C 'de 1, 2 ve 3 saat sinterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri



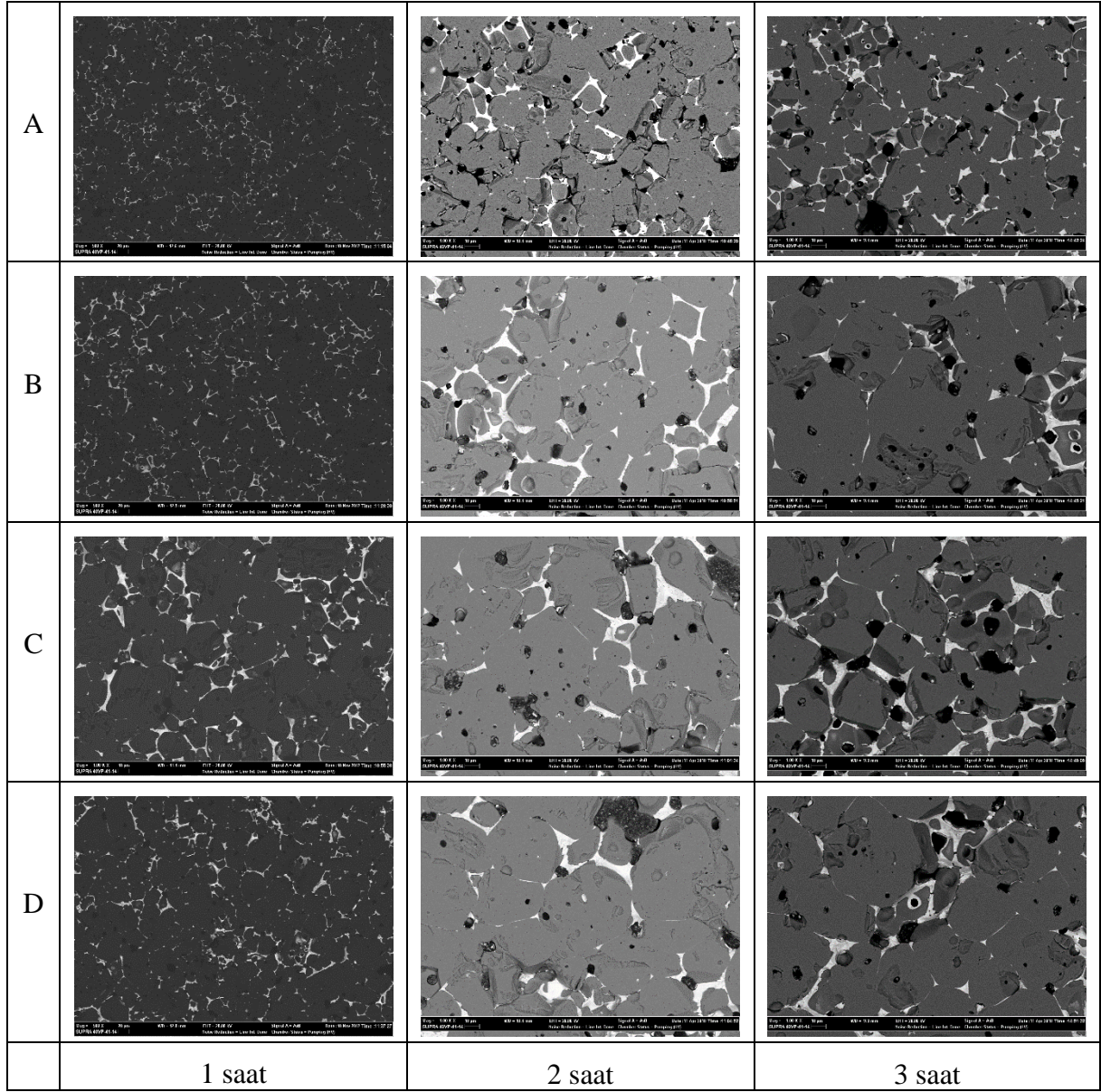
Şekil 17. 950 °C 'de 1, 2 ve 3 saat siterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri



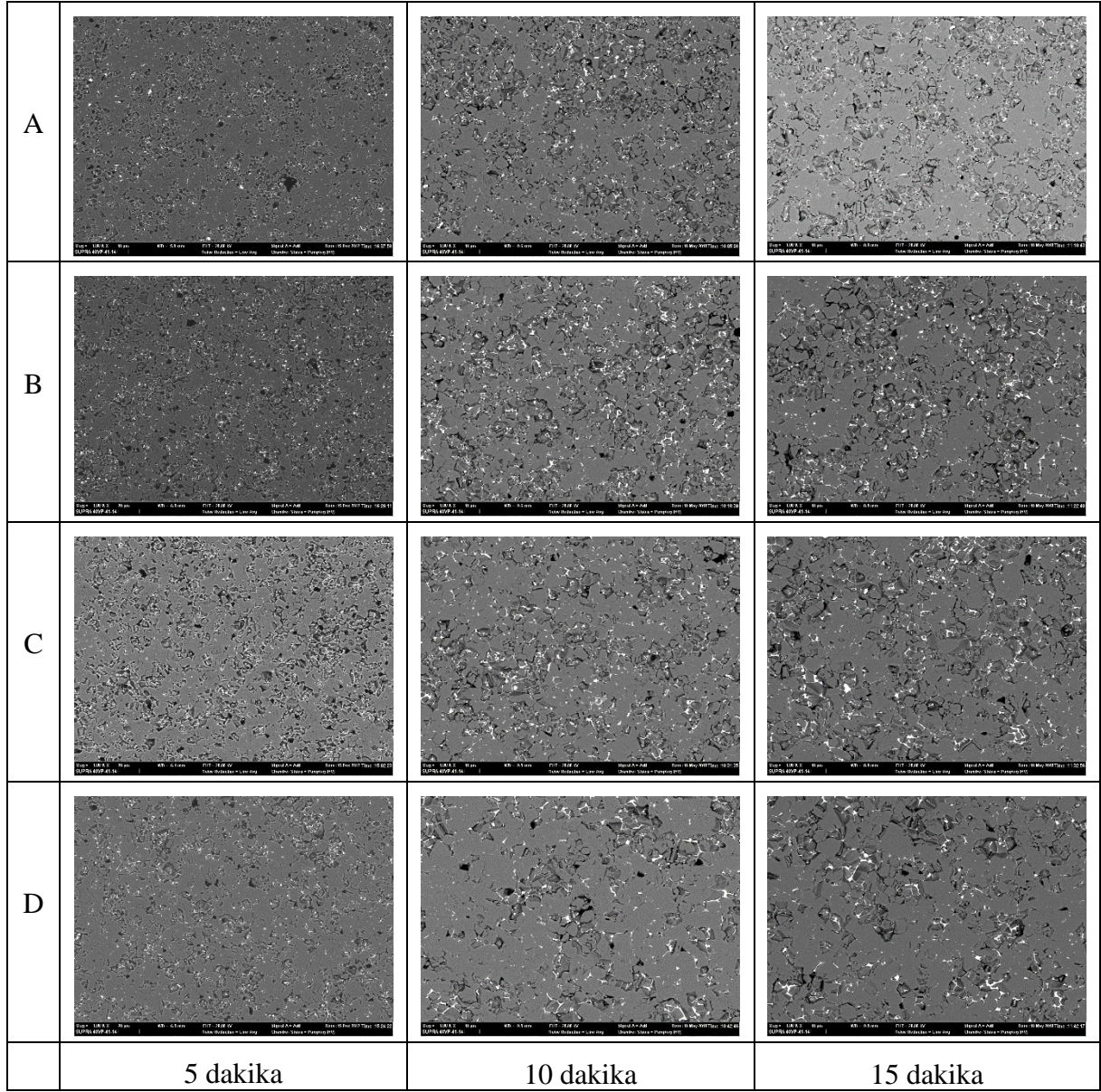
Şekil 18. 1000 °C 'de 1, 2 ve 3 saat sinterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri



Şekil 19. 1050 °C 'de 1, 2 ve 3 saat sinterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri



Şekil 20. 1100 °C 'de 1, 2 ve 3 saat siterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri



Şekil 21. 800 °C 'de 5, 10 ve 15 dakikalık sürelerde SPS yöntemi ile sinterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonların SEM görüntüleri.

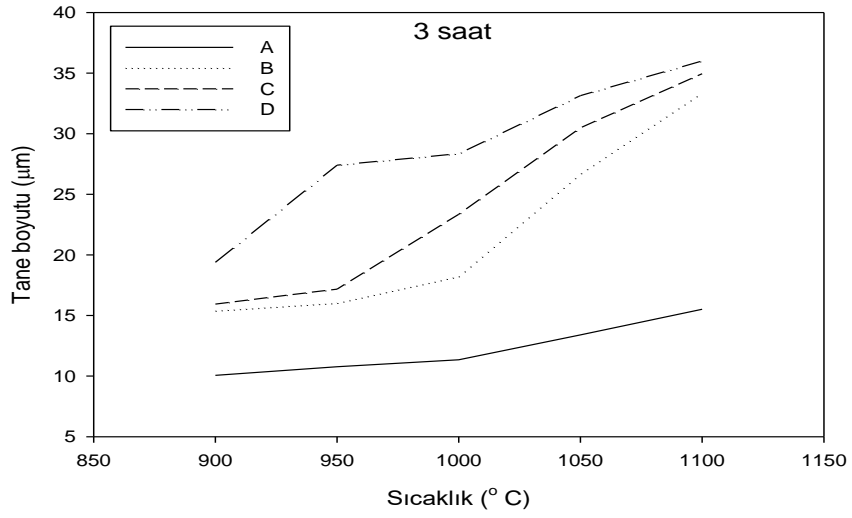
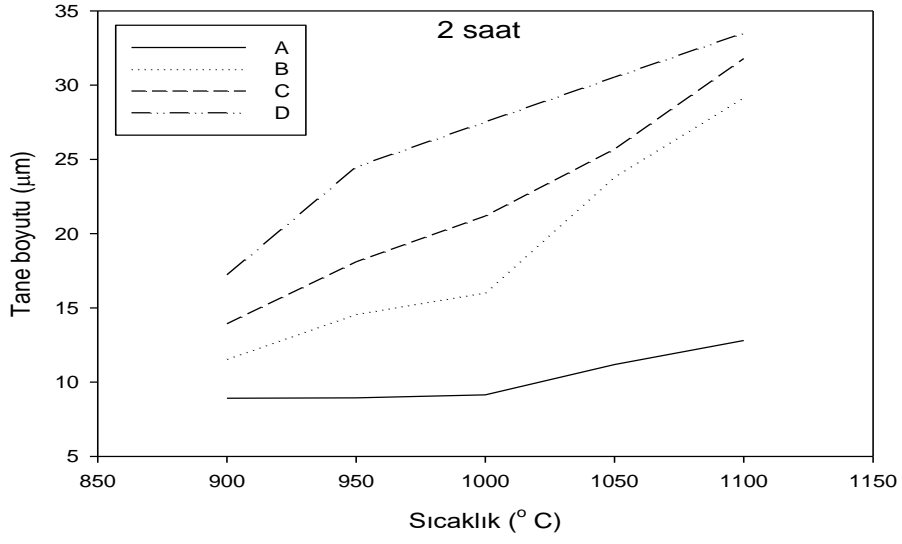
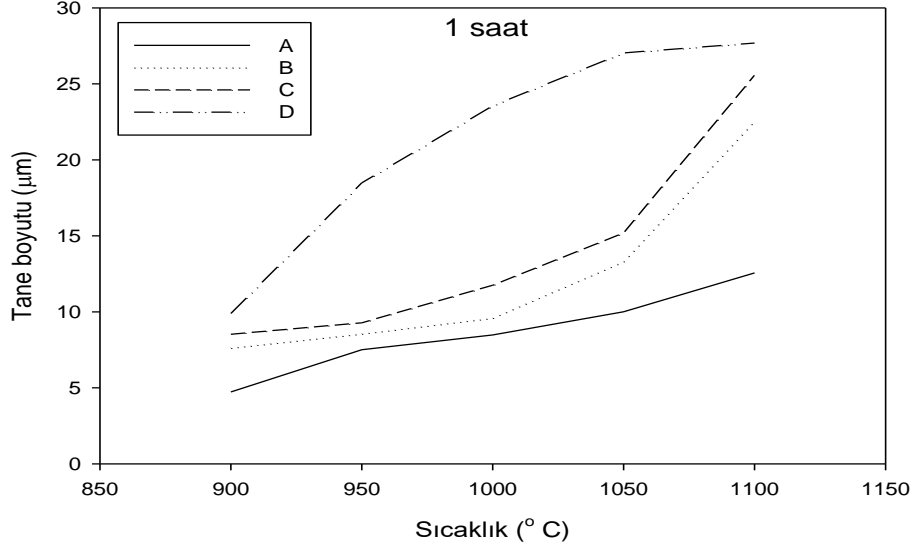
Şekil 21 'de 800 °C 'de 5, 10 ve 15 dakikalık sürelerde SPS yöntemi ile sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden SPS ile üretilen tane boyutlarının geleneksel sinterleme yöntemine göre daha ince ve homojen yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Sinterleme süresinin artışı ve % CuO artışı aynı geleneksel sinterleme yönteminde olduğu gibi tane boyutunu artırmıştır.

3.4. Tane büyümesi

Farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerden alınan SEM görüntülerinden lineer kesişme yöntemiyle hesaplanan tane boyutları daha önce Tablo 3-7 arasında belirtilmişti. Bu tablolardan elde edilen tane boyutunun sinterleme süresine bağlı olarak değişim grafikleri Şekil 22 verilmiştir. Bu şekillerden sinterleme süresinin artmasıyla birlikte tane boyutunda da bir artış olduğu gözlemlenmiştir.

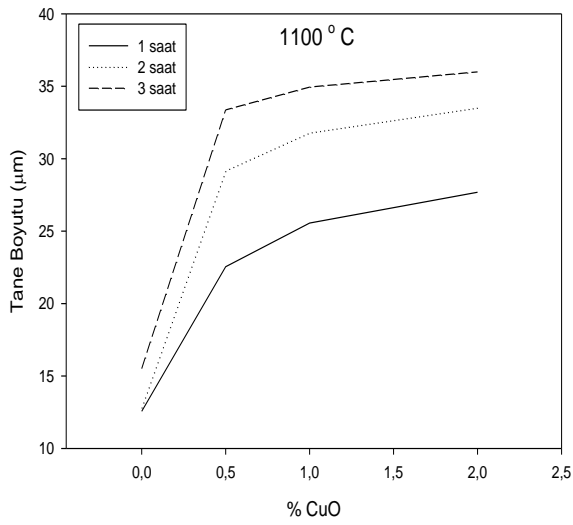
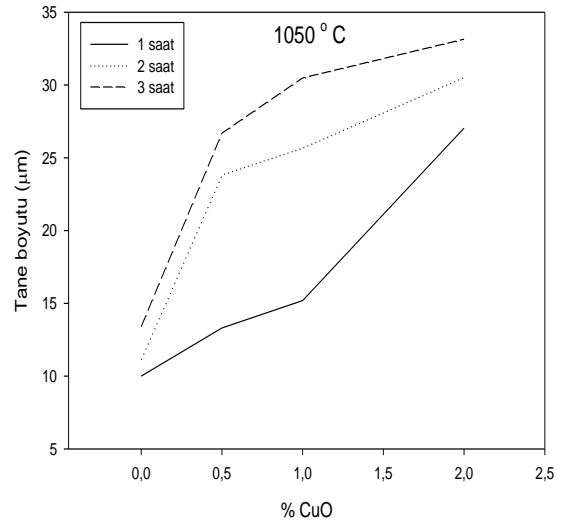
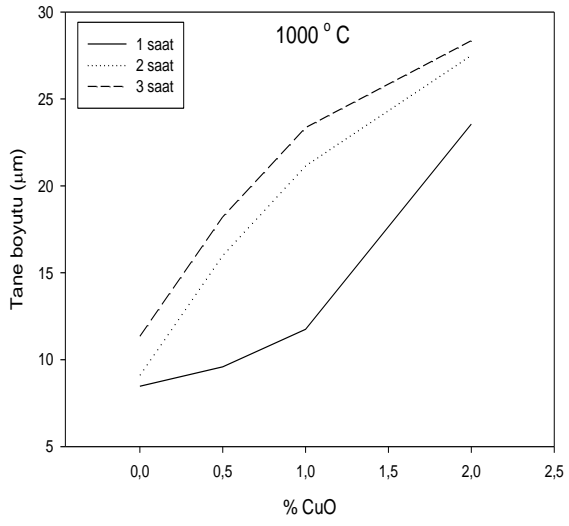
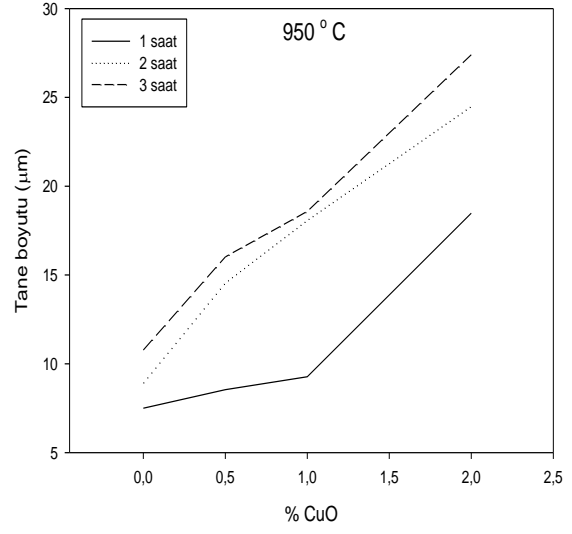
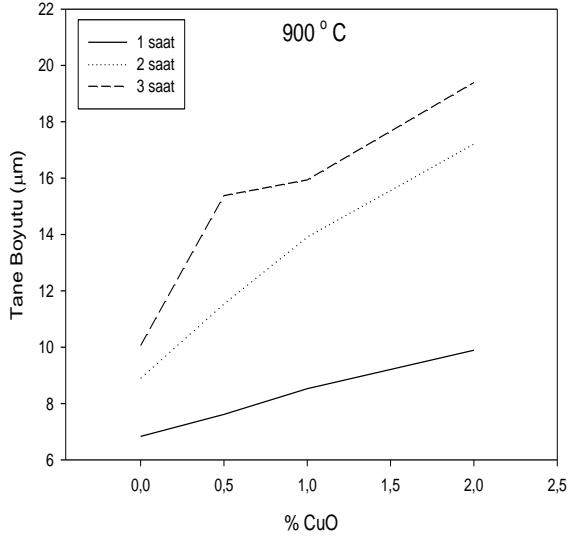
900 °C'de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin tane boyutları sırasıyla 6.83, 7.62, 8.53 ve 9,89 µm olarak ölçülmüştür. 950 °C'de 1 saat sinterleme sonrasında A, B, C ve D numunelerinin tane boyutları sırasıyla 7.50, 8.55, 9.28 ve 18.48 olarak ölçülmüştür. 1000 °C'de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin tane boyutları sırasıyla 8.48, 9.59, 11.75 ve 23.56 µm olarak ölçülmüştür. 1050 °C'de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin tane boyutları sırasıyla 10, 13.31, 15.19 ve 27.03 µm olarak ölçülmüştür. 1100 °C'de 1 saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerinin tane boyutları sırasıyla 12.56, 22.55, 25.56 ve 27.69 µm olarak ölçülmüştür. Tane boyutunun sıcaklık ve % CuO miktarının artışına bağlı değişimi incelendiğinde özellikle D bileşime sahip % 2 CuO miktarlı varistörlerde tane boyutunda ciddi oranda artış gözlemlenmiştir.

Şekil 22'de gösterildiği gibi 900 °C'de 1 saat sinterleme sonrasında A, B, C ve D numunelerinin ortalama tane boyutu yaklaşık 8,2 µm gelirken sinterleme süresinin artışına bağlı olarak 2 saat sinterleme sonrasında 12,9 µm'a 3 saat sinterleme sonrasında ise 15,19 µm'a yükselmiştir. Ayrıca 1000 °C'den sonra tüm numunelerin tane boyutunda ciddi bir artış gerçekleşmiştir.



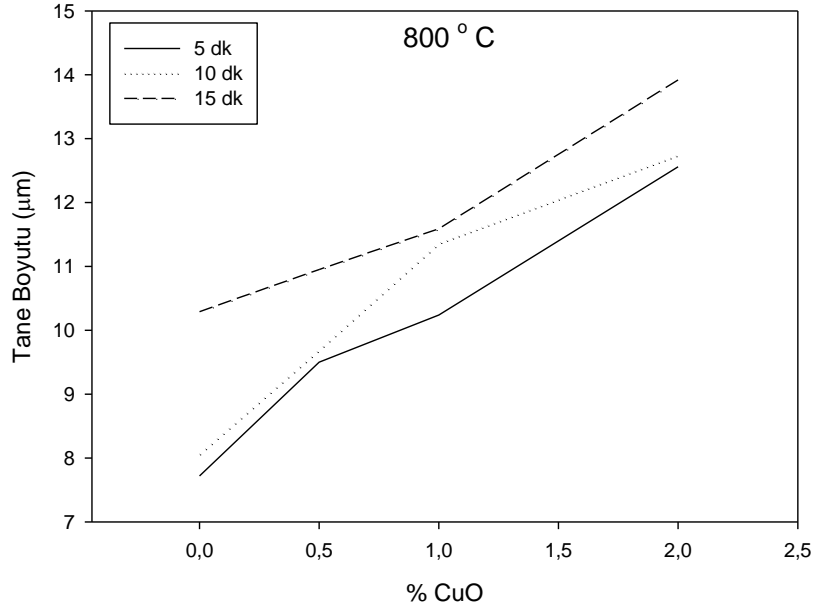
Şekil 22. 1, 2 ve 3 saat sürelerde sinterleşmiş varirsörlerin sıcaklıkla tane boyutu değişimleri eğrileri

% CuO artışına bağlı olarak çeşitli sıcaklıklarda (900, 950, 1000, 1050 ve 1100  C) ve çeşitli sürelerde (1,2 ve 3 saat) sinterlermiş varistörlerin tane boyutundaki değişimler Şekil 23'de grafiksel olarak belirtilmiştir. Bu grafiklerde tüm sıcaklıklarda sinterleme süresinin artışının tane boyutunu belirgin Şekilde artırdığı gözlemlenmiştir. Őöyle ki 900  C'de A numunesinin tane boyutu 1 saat sinterleme sonrasında 6,83  m sinterleme süresinin artışına bağlı olarak 2 ve 3 saat sinterlem sonrasında sırasıyla 8,92 ve 10,06  m olarak ölçülmüştür. % CuO miktarının % 0,5'i geçmesi durumunda tane boyutundaki artış da yine Şekil 23'de göze çarpan diğer bir husus olmuştur.



Şekil 23. 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş varistörlerin % CuO miktarının tane boyutuna etkisi

Şekil 24’de 800 °C’de 5, 10 ve 15 dk sürelerde SPS yöntemi ile sinterlenmiş numunelerin % CuO artışına bağlı olarak tane boyutundaki değişimler grafik halinde belirtilmiştir. Buna göre sinterleme süresinin artışın tane boyutunda artış meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde % CuO miktarındaki artış belirgin bir şekilde tane boyutunda artış meydana getirmiştir.

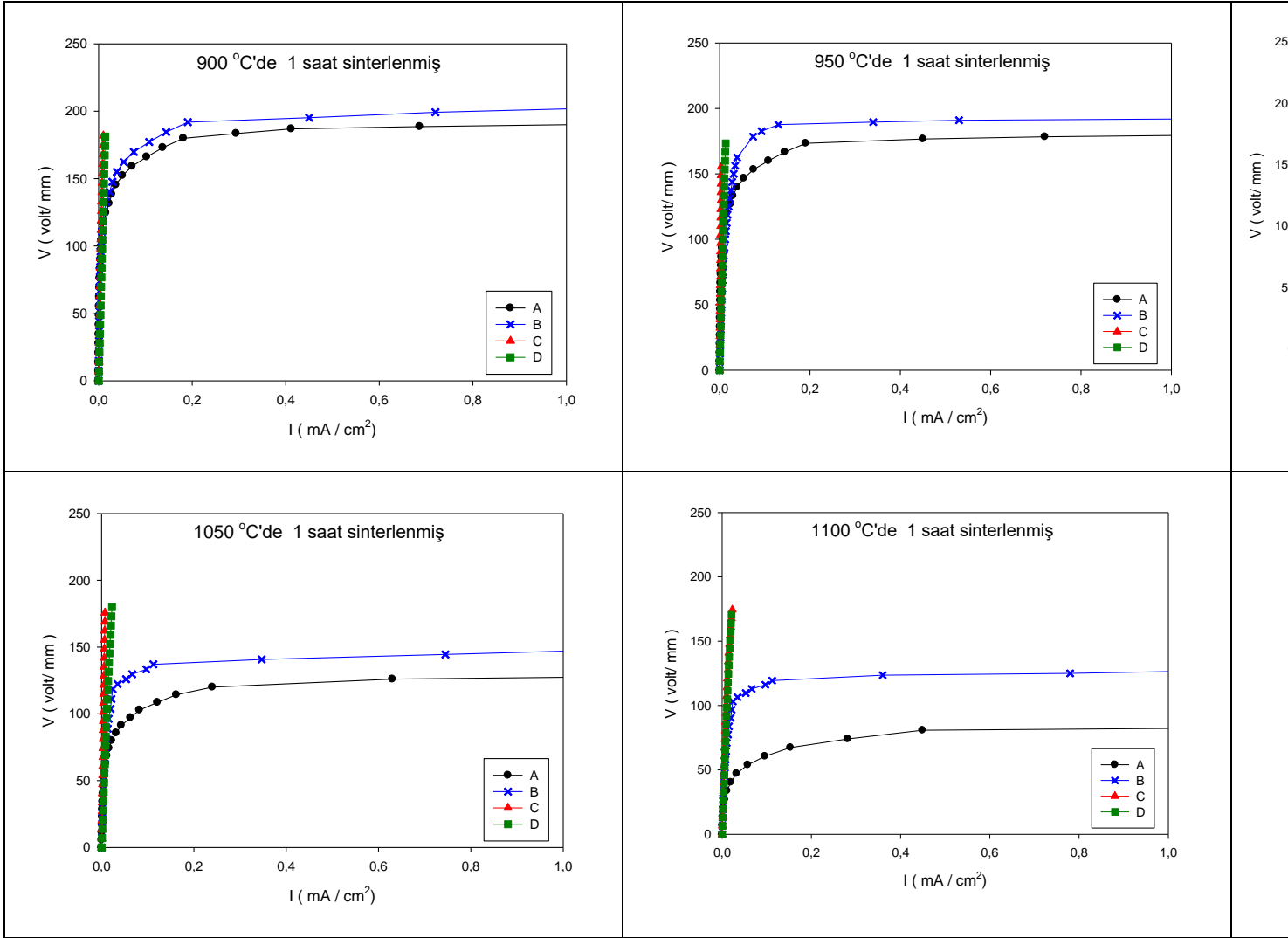


Şekil 24. 800 °C’de SPS yöntemi ile üretilen varistör numunelerinin % CuO - tane boyutu ilişkisi.

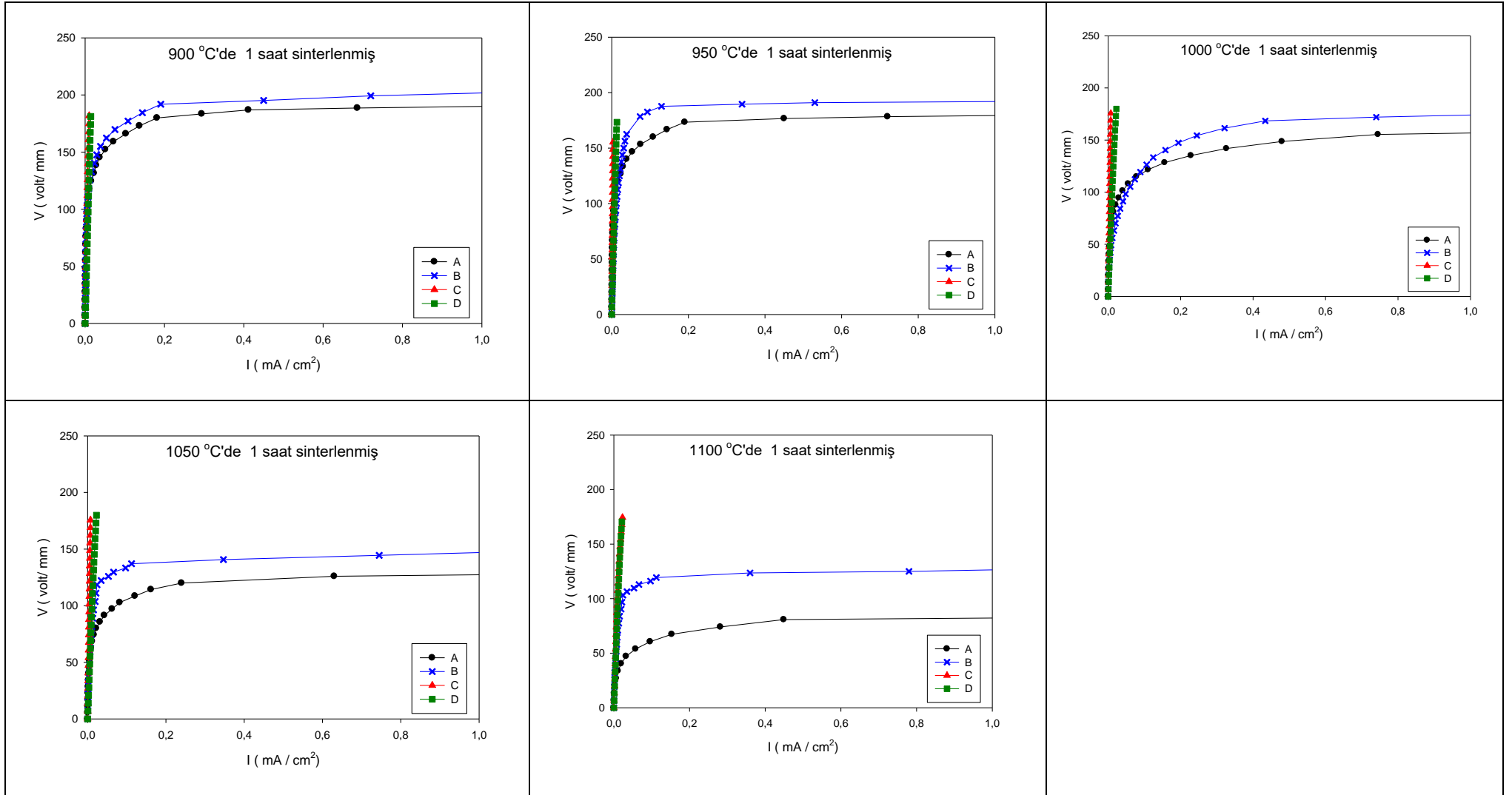
Geleneksel ve SPS yöntemi ile üretilmiş varistörlerin tane boyutları kıyaslandığında SPS yöntemi ile üretilen varistörlerin daha küçük tane boyutunda ve daha homojen bir yapıda oluştuğu görülmektedir.

3.5 Elektriksel özellikleri

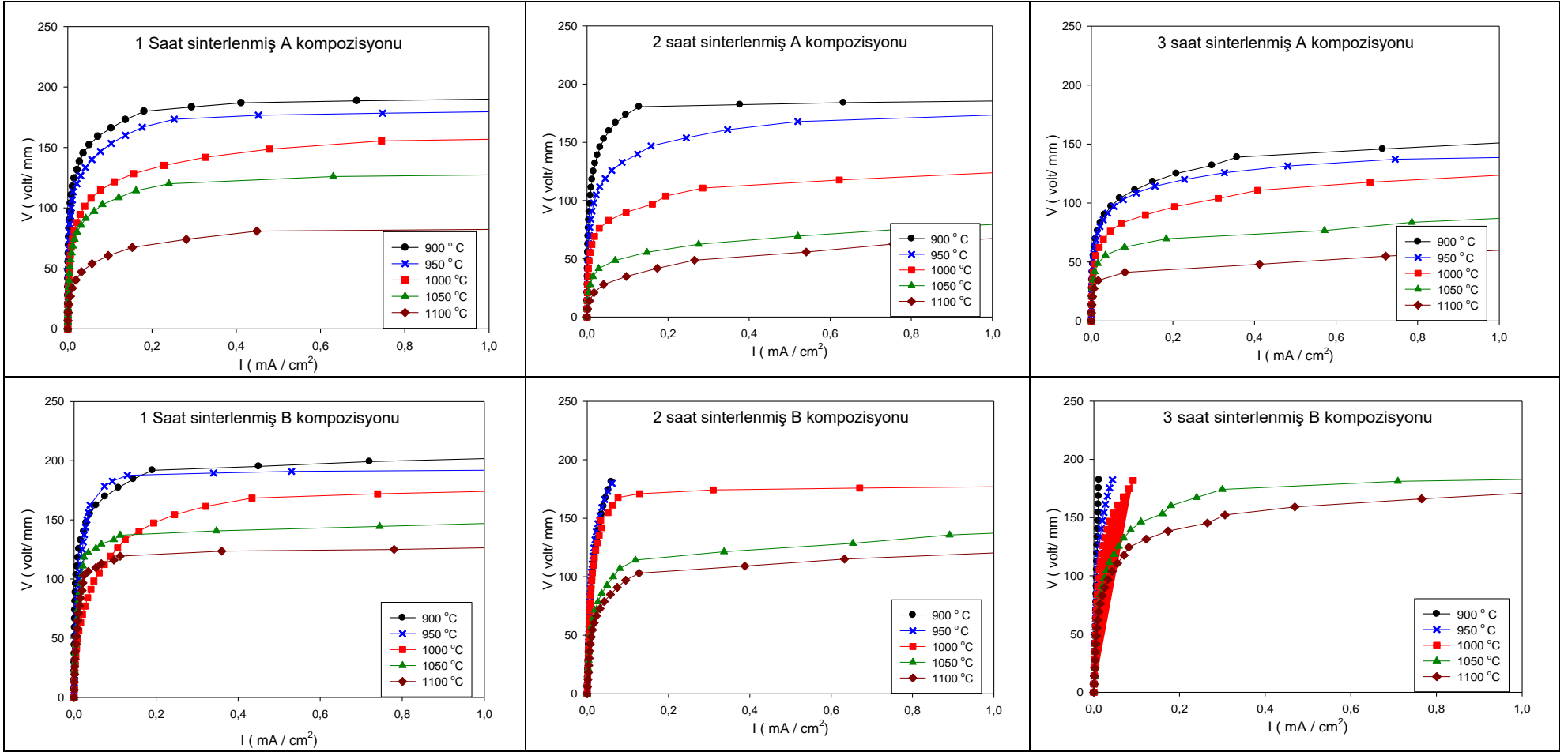
Sinterleme süresinin etkinliğini belirlemek amacıyla 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 ° C’de 1, saat sinterlenmiş A, B, C ve D kompozisyonlarına sahip varistörlerin I-V eğrisi



Şekil 25'de gösterilmiştir. Bu eğrilerden gözüktüğü üzere C ve D numunelerinin elektriksel özelliklerinin ölçümü elimizdeki mevcut cihazın ölçüm gücü yeterli olmadığı için (yüksek gerilim trafosu gerekli olduğu için) ölçümü istenildiği şekilde yapılamamıştır. Ancak elde edilen mevcut veriler ışığında A ve B numunesinde sıcaklık artışına bağlı olarak kırılma voltajında azalma meydana gelmiştir. Bunun muhtemel nedeni tane boyutunun artmasıyla varistördeki bariyer sayısının azalması olabilir.

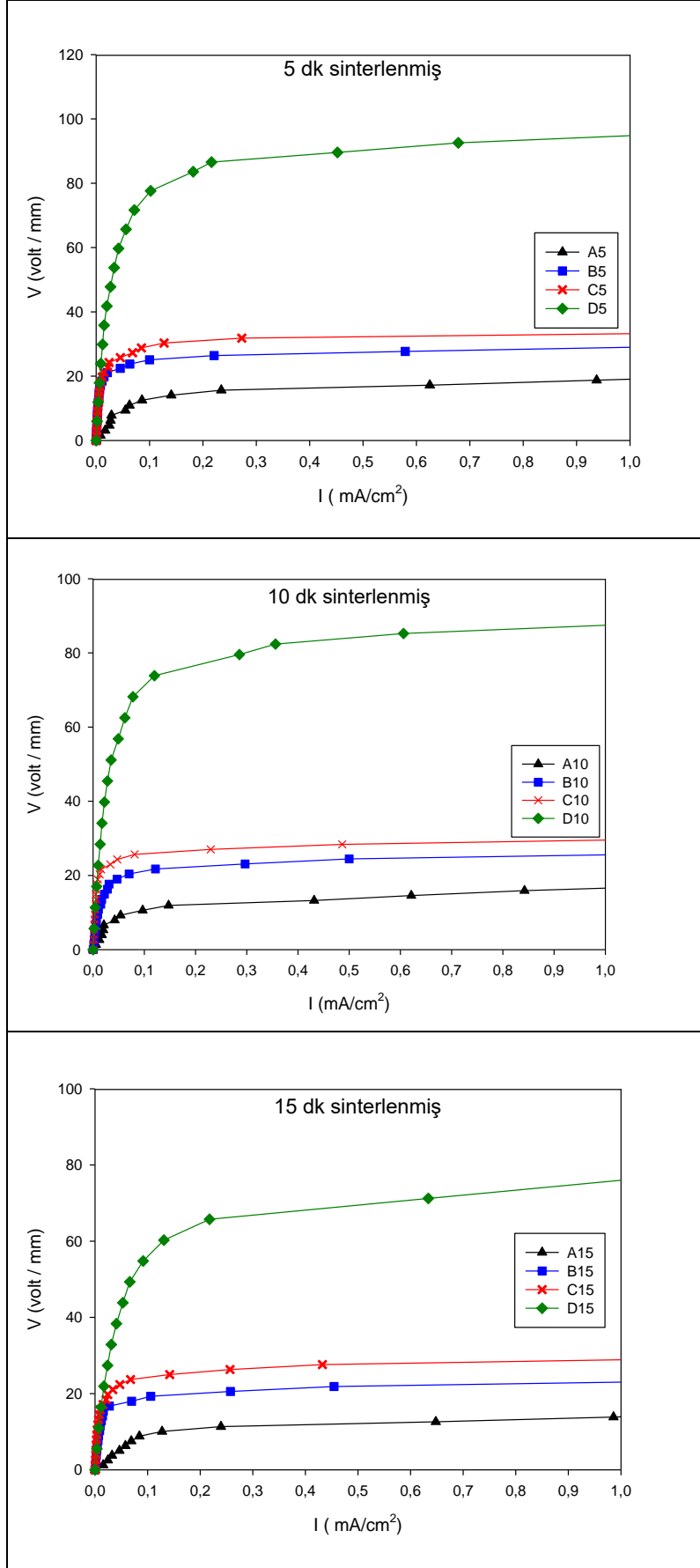


Şekil 25. 900, 950, 1000, 1050 ve 1100 °C'de 1saat sinterlenmiş A, B, C ve D numunelerin I-V eğrileri



Şekil 26. Farklı sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 saat sinterlenmiş A ve B numunelerin I-V eğrileri

Şekil 27’de SPS yöntemi ile 5, 10, 15 dakika sürede sinterlenerek üretilen A, B, C ve D numunelerinin I-V eğrileri verilmiştir. Buna göre CuO katkısı varistörün kırılma voltajını önemli ölçüde etkilemiştir. Tablo 8’de geleneksel olarak sinterlenmiş varistörlere ait numunelerin elektriksel özellikleri belirtilmiştir. C ve D numunelerinin hesaplanması mevcut trafo gücünün yetersizliğinden dolayı hesaplanamamıştır. Bu yüzden sadece A ve B varistörlerinin elektriksel özellikleri belirtilmiştir. Buna göre % 2 (mol) oranında CuO katılmış D kodlu numunelerde kırılma voltajında ciddi artış gözlemlenmiştir. 950 °C’de 1 saat sinterlenmiş varistör A ve B numuneleri arasında kırılma voltajının en yüksek ölçülen (184,3 mA/cm²) varistör olmuştur. Ölçülen 31,17 mA/cm² değeri ile 1100 oC’de 2 saat sinterlenen A numunesi en küçük kırılma voltajına sahip varistör olmuştur.



Şekil 27. SPS yöntemi ile 5, 10 ve 15 dakika sinterlenmiş numunelerin I-V eğrileri

Tablo 8. Geleneksel sinterlenmiş varistörlerin elektriksel özellikleri

Numune Tipi	Sinterleme sıcaklığı °C	Sinterleme süresi (Saat)	V _k (0,1 mA)	α (0,1-1 mA)
A	900	1	166,09	16,9
	900	2	173,86	35,7
	900	3	111,11	8,3
	950	1	152,9	14,0
	950	2	135,05	9,1
	950	3	108,3	9,8
	1000	1	121,2	7,9
	1000	2	89,89	7,1
	1000	3	84,6	6,1
	1050	1	108,57	16,1
	1050	2	51,01	5,5
	1050	3	62,58	8,7
	1100	1	63,64	9,3
	1100	2	31,17	3,0
	1100	3	40,5	6,0
	B	900	1	176,9
900		2	-	-
900		3	-	-
950		1	184,3	59,4
950		2	-	-
950		3	-	-
1000		1	126,3	7,2
1000		2	167,58	40,5
1000		3	-	-
1050		1	133,26	26,2
1050		2	111,21	10,3
1050		3	145,3	10,2
1100		1	116,74	28,5
1100		2	94,05	9,4
1100		3	125,6	7,4

Tablo 9. SPS ile sinterlenmiş varistörlerin elektriksel özellikleri

Kod no	Sinterleme Sıcaklığı °C	Sinterleme Süresi (Saat)	Relatif Yoğunluk (%)	Tane Boyutu (µm)	Vk (0,1 mA)	α (0,1-1 mA)
SPS A	800	5	1	5,40	13,03	5,3
	800	10	1	5,64	10,97	5,6
	800	15	1	7,20	8,63	4,8
SPS B	800	5	1	6,65	19,81	5,8
	800	10	0,99	6,78	21,56	12,4
	800	15	1	7,67	19,81	13,1
SPS C	800	5	1	7,17	29,21	17,6
	800	10	0,99	7,95	25,96	15,6
	800	15	1	8,11	23,9	12,0
SPS D	800	5	1	8,79	77,61	11,4
	800	10	1	8,92	71,39	11,2
	800	15	0,99	9,74	55,17	7,2

4. SONUÇLAR

Geleneksel yöntemde üretilen varistörlerde;

1. Sinterleme süresinin artışı tane boyutunu artırmıştır 3 saat sinterleme süresinde en büyük taneli mikroyapılar elde edilmiştir.
2. % CuO miktarının artışı tane boyutunu artırmıştır % 2 CuO içeren karışımlarda en büyük taneli mikroyapılar elde edilmiştir.
3. Sinterleme sıcaklığının artışı tane boyutunu artırmıştır 1100 °C sıcaklıkta en iri taneli mikroyapılar elde edilmiştir.
4. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin artması varistörün kırılma voltajını (V_k) düşürmüştür.
5. %CuO miktarının artışı varistörün kırılma voltajını (V_k) artırmıştır.

SPY yönteminde üretilen varistörlerde;

1. Sinterleme süresinin artışına bağlı olarak tane boyutu artmıştır 15 dk sinterleme süresinde en büyük tane boyutları elde edilmiştir.
2. % CuO miktarının artışı tane boyutunu artırmıştır % 2 CuO içeren karışımlarda en büyük taneli mikroyapılar elde edilmiştir.
3. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin artışı varistörün kırılma voltajını (V_k) azaltmıştır.
4. % CuO miktarının artışı varistörün V_k değerini artırmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 7, pp. 1817–1840, Jul. 1990.
- [2] M. Elfving, "Nanoscale characterisation of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials," 2002.
- [3] H. Ö. Toplan, "Kimyasal yöntemle üretilen düşük voltaj varistörlerinin mikroyapısal ve elektriksel özelliklerine TiO₂' in etkisi," Sakarya Üniversitesi, 1998.
- [4] T. Senda and R. C. Bradt, "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 106–114, Jan. 1990.
- [5] Ö. ŞULAN, "ZnO-%6 Bi₂O₃ İkili Sisteminde CoO İlavesinin Mikroyapı ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri," İTÜ, 1996.
- [6] F. Apaydın, "Çinko oksidin mikroyapısal özelliklerine bakır oksit katkısının etkisi," Sakarya Üniversitesi, 2004.
- [7] B. Konak Tuncel, "Çinko oksit (ZnO)'in mikroyapısal özelliklerine nikel (NiO)'in etkisi," Sakarya Üniversitesi, 2007.
- [8] Z. Zhou *et al.*, "Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 139–146, Jan. 2004.
- [9] J. Han, P. . Mantas, and a. M. . Senos, "Grain growth in Mn-doped ZnO," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 16, pp. 2753–2758, 2000.
- [10] H. Ö. Toplan and Y. Karakaş, "Grain growth in TiO₂-added ZnO-Bi₂O₃-CoO-MnO ceramics prepared by chemical processing," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 8, pp. 911–915, 2002.
- [11] H. T.-J. of Electroceramics and undefined 1999, "ZnO grain boundaries: electrical activity and diffusion," *Springer*.
- [12] M. Žunić, Z. Branković, S. Bernik, ... M. G.-... the E. C., and undefined 2007, "ZnO varistors from intensively milled powders," *Elsevier*.
- [13] S. Bernik, N. D.-J. of the E. C. Society, and undefined 2007, "Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃," *Elsevier*.
- [14] M. Peiteado, M. D. la Rubia, ... M. V.-J. of the E., and undefined 2005, "Bi₂O₃

- vaporization from ZnO-based varistors,” *Elsevier*.
- [15] D. R. Clarke, “Influence of Dy₂O₃ Addition on Microstructure and Electrical Properties of Pr₆O₁₁ Varistor Ceramics,” *Korean J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 10, pp. 645–650, 2003.
- [16] H. Feng *et al.*, “Effect of SnO₂ doping on microstructural and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁ based varistor ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 25, pp. 7175–7180, 2011.
- [17] D. Xu, L. Shi, Z. Wu, Q. Zhong, and X. Wu, “Microstructure and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics by different sintering processes,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 1789–1794, 2009.
- [18] S.-J. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Elsevier, 2004.
- [19] M. Tokita, “Industrial applications for functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering (SPS) systems,” 2000.
- [20] F. Denizalp, “Yüksek Safiyette Molibden Tozunun Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Şekillendirme Şartlarının Belirlenmesi ve Karakterizasyonu,” 2012.
- [21] “No Title,” 2015.
- [22] D. Xu, L. Shi, Z. Wu, Q. Zhong, and X. Wu, “Microstructure and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics by different sintering processes,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 1789–1794, 2009.
- [23] Y. Ikeda, “Consideration of Bi₂CuO₄ in the Bi₂O₃-CuO System Yoshichika Bando Toshinobu Niinae and Jun Takada reported at,” pp. 41–44, 1993.
- [24] S. M. Gheno, R. H. G. A. Kiminami, M. M. Morelli, J. V. Bellini, and P. I. Paulin Filho, “An AFM/EFM study of the grain boundary in ZnO-based varistor materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 11, pp. 3593–3598, 2008.
- [25] M. Reza, “Metal Oxide ZnO-Based Varistor Ceramics,” *Adv. Ceram. - Electr. Magn. Ceram. Bioceram. Ceram. Environ.*, 2011.
- [26] T. Kato and Y. Takada, “Correlation between electrical properties and crystalline phases for ZnO-Bi₂O₃ based varistor ceramics with rare earth additives,” *J. Electroceramics*, vol. 31, no. 1–2, pp. 138–142, 2013.

6. EKLER