

55543

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO - %6 Bi₂O₃ İKİLİ SİSTEMİNDE CoO İLAVESİNİN
MİKROYAPI VE TANE BÜYÜME KİNETİĞİNE ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Özlem ŞULAN

ANABİLİM DALI: METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ
PROGRAMI : ÜRETİM

Haziran 1996

**ZnO - %6 Bi₂O₃ İKİLİ SİSTEMİNDE CoO İLAVESİNİN
MİKROYAPI VE TANE BÜYÜME KİNETİĞİNE ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Özlem ŞULAN

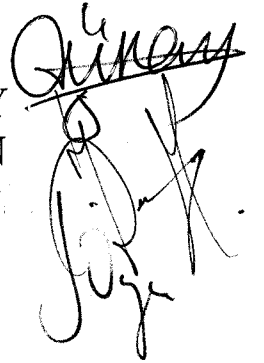
TEZİN ENSTİTÜYE VERİLDİĞİ TARİH :19.09.1996

TEZİN SAVUNULDUĞU TARİH : 30.09.1996

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Volkan GÜNAY

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN

: Prof. Dr. Serdar ÖZGEN



Haziran 1996

ÖNSÖZ

Sunulan bu tez çalışması esnasında elindeki her imkanı ve bilgiyi sunmaya çalışan sayın hocam Doç.Dr. Volkan Günay'a deneysel çalışmalarda yardım ve bilgilerini esirgemeyen başta Prof. Dr Osman özkan olmak üzere tüm TÜBİTAK Malzeme Bölümü çalışanlarına üniversite eğitimim boyunca bana hertürlü desteği sağlayan aileme varlığı ile her zaman yanımda olan ,bu tezin yazımında emeği geçen sevgili eşim Tuncay Şulan'a okul hayatım boyunca her zaman moral kaynağı olan dostlarıma ve eğitimim sırasında bana emeği geçmiş olan tüm hocalarıma ve İTÜ çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim

MAYIS 1996

Met. Müh. ÖZLEM ŞULAN



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. ZnO VARİSTÖRLER:	5
2.1. ZnO Varistör Malzemelerinin Elektriksel Özellikleri:	5
2.1.1. İletkenlik Mekanizması	7
2.2. ZnO Varistor Malzemelerinin Mikroyapısı.....	8
2.2.1. Tipik ZnO Varistör Malzemesindeki Mikroyapı Değişimi ve İçerdiği Fazlar:	8
2.2.2. Mikroyapının Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi:	11
2.3. ZnO Varistörlerin Üretim Yöntemleri	12
2.2.4. Uygulama Alanları :	14
BÖLÜM 3. ZnO BAZLI SERAMİKLERİN 2'Lİ ve 3'LÜ OKSİT SİSTEMLERİNDE İNCELENMESİ :	16
3.1. ZnO - Sb ₂ O ₃ İkili Sistemi ve Sb ₂ O ₃ 'ün Sisteme Etkileri :	16
3.1.1. ZnO - %6 Sb ₂ O ₃ Sistemine MnO İlavesinin Mikroyapı Üzerine etkileri :	17
3.2. ZnO - Bi ₂ O ₃ İkili Sisteminin İncelenmesi.....	17
3.2.1 Bi ₂ O ₃ İlavesi İle Oluşan Mikroyapı ve Fazlar	17
3.2.2. Bi ₂ O ₃ İlavesinin ZnO Tane Büyümesi Üzerine Etkileri :	19
3.2.3 Bi ₂ O ₃ İlavesinin Porozite ve Yoğunluk Üzerine Etkileri.	21
3.3. ZnO - Bi ₂ O ₃ Sistemine İlave Edilen Oksitlerin Mikroyapıya Etkileri :	23
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR :	25
4.1 Giriş:.....	25
4.2 Kullanılan Malzemelerin Özellikleri :	25
4.3 Karışım Hazırlama	26
4.4. Şekillendirme.....	27
4.5. Sinterleme.....	27
4.5.1. Sıvı Faz Sinterlemesi	28
4.5.3. Deneysel Çalışmadaki Sinterleme Süreci :	30
4.6. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları	31
4.6.1. Numunelerin Yoğunluk ve Ağırlık Değişimi Ölçümleri.....	31
4.6.2. Metalografik İşlemler	31
BÖLÜM 5. SONUÇLAR.	32
5.1. ZnO - %6 Bi ₂ O ₃ - %x CoO Sisteminde Yoğunluk ve Ağırlık Değişimleri	32
5.2 ZnO-%6Bi ₂ O ₃ -%xCoO Sisteminde X-Işınları Analizi ve Saptanan Fazlar	39
5.3 Tane Boyutu Analizleri Ve Kinetik Hesaplamalar.....	43
5.3.1 Tane Boyutu Ölçümleri.....	43
5.3.2 Aktivasyon Enerjisi Hesabı	53

ÖZET:

Sunulan bu tez çalışması, varistör seramikleri üzerine yapılan bir dizi çalışmanın bir halkası olup, çalışmada ZnO - %6 Bi_2O_3 ikili seramik sisteminde CoO ilavesinin sistemin tane boyutu kinetiğine ve mikroyapısına olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 3 ayrı bileşimde hazırlanan toz karışımları; presleme, farklı sıcaklık ve sürelerde sinterleme süreçlerinden geçmiş, daha sonra numunelerin fiziksel ve mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Fiziksel karakterizasyon çalışmasında yoğunluk ölçümleri ve ağırlık kayıplarının sinterleme sıcaklığı ile değişimi saptanmıştır. Mikroyapısal karakterizasyon çalışmalarında ise bileşim, sıcaklık ve süre ile birlikte tane boyutlarının ne şekilde değiştiği saptanmış ve her bileşime ait aktivasyon enerjisi hesaplamaları yapılarak CoO 'in sisteme etkisi saptanmıştır.

SUMMARY

EFFECT of CoO ADDITION on MICROSTRUCTURE and GRAIN GROWTH KINETICS at ZnO - %6 Bi₂O₃ BINARY SYSTEM

During 1950's, first investigations related with usage of ZnO ceramics as a resistor to provide protection against over voltage in electronic devices was began. Besides successive results at Rusia on ZnO / Bi₂O₃ ceramics in 1961, industrial vise usage of these materials was not practical. In 1967, the first project on ZnO devices development started in Japan with following discovery of bulk nonlinearity in ZnO ceramics with Ag electrodes in 1967 and fast development of industrial prototype and commercial production realised in 1968 (1).

The reasons of preference of ZnO material besides the other semi-conductive materials are the simplicity of sintering of it and ability of keeping under control of its electrical resistance. Realisation of some specifications such as non-ohmic exponent, threshold voltage region, surge withstand capability and long term reliability, made ZnO ceramics more popular and ensured a lot of investigations on it (2).

ZnO varistors are produced by classical ceramic production methods. A typical commercial varistor has a combination of; % 98 ZnO, % 0.5 Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃. The Production of the material with this combination is as follows;

- Mixing and wet grinding
- Drying and granulating
- Shaping by press ($\varnothing = 4 - 10$ mm, $h = 1 - 40$ mm)
- Sintering at 1100 - 1300 °C in an electrical resistance furnace.
- Electroding with Ag or Al (Ag for low voltage applications and Al for high voltage applications).
- Characterisation (electrical properties).

There are three important parameters effecting on electrical properties of varistors during production (3);

- Thicness and grain size effects on breakdown voltage.
- Electrode surface area effects on surge current withstanding capability.
- Ceramic bulc volume effects on transient energy capability.

The breakdown voltage which has to be achieved is controlled by changing grain size or the thickness of the varistor. Depending on the thickness, the bulk volume of the varistor will also change, and this will effect the transient energy capability.

The surge current withstand capability is directly controlled by electrode surface area. Increasing of surface area increases withstanding capability against to surge current i.e. while the withstanding capability of 1cm² surface area is 5000A, it rises up to 10000A for 2 cm².

The primery function of the varistors is to protect electronic device against high voltage by limiting surge voltage which has been produced by electronic curcuits. Varistors ensure this by their non-ohmic current - voltage characteristics. Varistors can be used in AC or DC fields and over a wide range of voltages, from a few volts to tens or kilovolts, and the wide range of currents from microamperes to kiloamperes. Varistors have additional property of high energy absorption capability, ranging from a few joules to thousand of joules (5).

The non-ohmic current - voltage relationship which is the most important characteristics of these ceramics can be formulated as follows;

$$I = K V^{\alpha}$$

I = Current (A)

V = Voltage (V)

K = Constant

α = Non-ohmic exponent

α , which is used in the equation is a measure of the device nonlinearity and varies with voltage. The increase in α increases the protection property. This value is about 30 for commercial varistors (3).

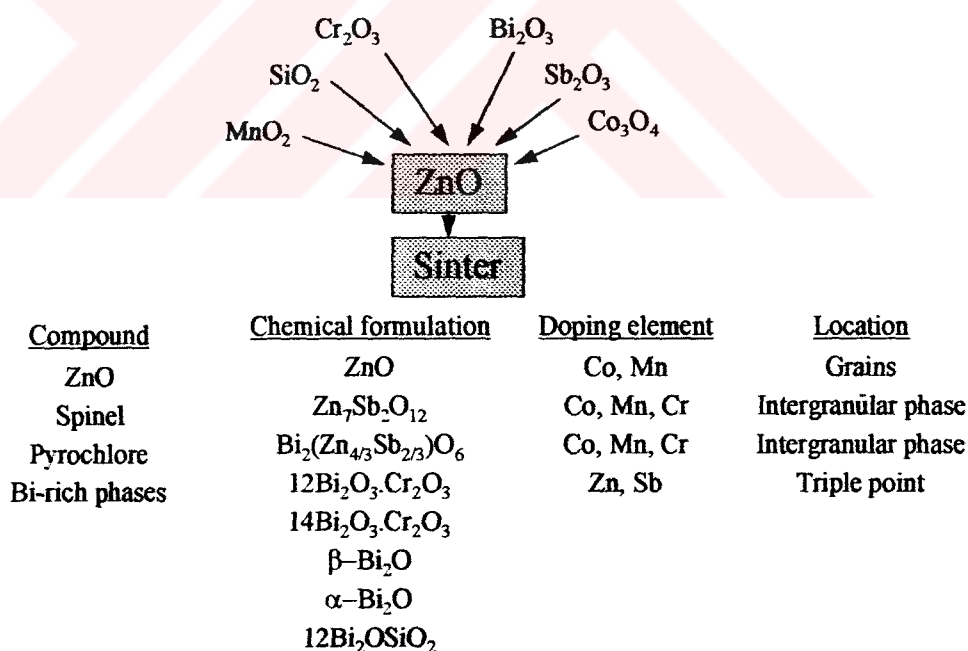
The advantages and properties of varistors can be summerised as follows;

- Static voltage - current relationship
- Capacitance and dielectric losses
- Response time
- Surge withstand capability
- Surge energy capability
- Reliability

ZnO varistors are polycrystalline ceramics with more than one phase. Microstructures of them consists of ZnO grains, spinel phases and intergranular Bismuth-rich phases. Intergranular regions inhibit electron transitions and act as barriers against to current. This phenomenon gives varistor characteristics to these materials.

At the beginning these barriers which occurred at the grain boundaries was realized by physicists and generally, first investigations was made by them. According to these investigations too much models related with conductivity mechanisms of ZnO ceramics was reported. Because of the electrical properties of the varistors are the subjects of another study, in this thesis conductivity mechanisms are not investigated.

Because of the direct effect of the microstructure on varistor properties, and composition and production parameters effect on microstructure, material scientists began to interest with this material. Since 1970's the effect of some oxides on microstructure and electrical properties have been investigated. As a result of these investigations, addition of Bi_2O_3 has been found to be essential for forming non-ohmic behaviour. However, addition of transition oxides such as Co_3O_4 , and MnO_2 also enhance nonlinearity. Similarly multiple dopants such as a combination of Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 , Co_3O_4 etc. have produced greater nonlinearity than that by a single dopant. While, Bi_2O_3 and MnO contribute to grain coarsening, Sb_2O_3 inhibit grain growth (4). The major findings of the microstructural analyses are summarized in below figure (4);



To outline the effect of individual oxides on microstructure and electrical properties, last few years investigations oriented to binary and ternary systems instead of multisystems. Among these investigations ZnO- Sb_2O_3 , ZnO- Bi_2O_3 binary systems, and effect of some oxides on these systems can be told. R.C. Bradt and his work group have

been researching ZnO- Bi₂O₃ and ZnO- Sb₂O₃ systems and effect of some oxides such as TiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₃ on kinetics of grain growth.

In these thesis it is aim at outlining the effect of CoO on microstructure and grain growth on ZnO- %6 Bi₂O₃ binary siystem. The reason of chosing ZnO-%6 Bi₂O₃ binary siystem is the result of the previous investigations of Bradt and well known charecteristics of it. Because there is'nt any research about CoO effects on grain growth of ZnO-Bi₂O₃ system it was selected.

Three type of composition was prepared. This blends was wet mixed in a conventionel attritör with 600 rpm for 1 hour. The mixture dried in etuv at 100-150oC and granulated A uniaxial press and stainless steel mould was used for shaping. 44 samples with about 123 mm diameter, 3 mm height and 2.5 gr weight was prepared. The combination of samples as fallows;

% 94 ZnO - % 6 Bi₂O₃
 % 92 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 2 CoO
 % 90 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 4 CoO

For sintering oxide athmosphere electrical furnace was used . Sintering curcle included; 5°C heating up rate, 1000-1100-1200-1300°C for sintering temperatures; 1, 3, 5, 10 hours for sintering times and atmosphere cooling .

Sintered samples was characterised by means of microstructure (grain size measurements), density (weight loss) and XRD analysis (phase composition). Microstructurel analysis was made by using optical microscopy and SEM. 48 photos from optical microsoy and 12 photes from SEM was obtained and used for grain size measurmentsto outline kinetic of grain growth. Activation energies and grain growth rate exponencial was determined by using fallowing equation;

$$G^n - G_0^n = k_0 \exp(-Q/RT)$$

In this equation n is the kinetic grain growth exponent, Go is the initial grain size, G is the avarage grain size at the time , ko is aconstant, Q is the activation energy.

Results of density measurements show decrease on densities with increasing temperature and time. In ceramic systems usually densty of sintering materials increase with temperature and time and sometimes % 100 of theoretical densities can be obtained. In these system volatization of Bi₂O₃ can be couosed a decrease on densty value. Weight measurements which was made on four different temperature similarly show weight lossin the system espacially after 1200°C. Similar results was obtained by Bradt and Wong in ZnO- Bi₂O₃ system (14,16).

Grain measurements by using linear intercept method show there is no important effect of CoO on ZnO grain size. Activation analysis by using kinetic grain growth equation gave following results; 204 KJ/mol for %0 CoO , 187 KJ/mol for %2 CoO, 203 KJ/mol for % 4 CoO additions. Kinetic grain growth exponents were 5.3 for %0 CoO, 5.6 %2CoO, 5.2 for %4 CoO.

From XRD analysis of six samples which have three different composition sintered at 1000°C and 1300°C during 1 hour only ZnO and β Bi₂O₃ phases were obtained. There isn't any compound of CoO with Bi₂O₃ or ZnO and Bi₂O₃ with ZnO. CoO may exist in system as solid solution.

SEM and optical microphotos show effects of sintering temperature and time on grain size . Coarsening at grain sizes are occurring with increasing temperature and time.

BÖLÜM 1: GİRİŞ

Elektronik devrelerde karşılaşılan aşırı voltaja karşı koruma sağlaması amacı ile ZnO malzemelerinin rezistör olarak kullanılması yönünde ilk çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. 1961 yılında ZnO / Bi₂O₃ seramikleri üzerine Rusya'da başarılı sonuçlar alınmakla birlikte bu malzemeler endüstride kullanılabilecek boyutlara indirilememiştir. 1967 yılında Japonya'da ZnO seramikleri üzerine ilk projeler başlatılmış ve hızlı bir gelişimle bu malzemenin endüstride kullanılabilecek prototipi 1968 yılında üretilmiştir (1).

ZnO malzemesinin diğer yarı iletkenler arasından seçilmesinin nedeni, sinterlenmesinin kolay oluşu ve elektriksel direncinin kontrol edilebilir olması idi. 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 bir çok araştırmanın yapılmasını sağlamıştır (2).

ZnO varistörler geleneksel seramik üretim yöntemleri ile üretilmektedir. Ticari bir varistör %98 ZnO, %0.5'er Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃ bileşimine sahiptir. Bu bileşimdeki toz malzeme önce harmanlama ve yaş öğütmeden geçer, kurutulduktan sonra 4 ile 10 mm çaplarında ve 1 ile 40 mm kalınlığında preslenerek elektrikli bir fırında 1100-1300 °C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenir. Sinterleme aşamasından sonra düşük voltaj uygulamaları için gümüşle, yüksek voltaj uygulamaları için ise alüminyum ile kaplanarak elektrotlama işlemi yapılır (3). Üretim yöntemleri ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2'de verilmiştir. Varistörlerin üretimleri esnasında elektriksel özelliklerde başlıca üç mekanik parametre önem kazanır.

- Kalınlık ve tane boyutu, delinme voltajını,
- Elektrot yüzey alanı, aşırı akıma dayanma kabiliyetini
- Seramiğin hacmi ise geçiş enerjisine dayanım kabiliyetini kontrol etmektedir (3).

Bu sayılan parametreler sayesinde ulaşılmak istenen delinme voltajına, tane boyutu üzerinde oynanarak veya üretilecek varistörün kalınlığı ayarlanarak ulaşılabilir. Varistör kalınlığına bağlı olarak hacimde değişeceğinden, geçiş enerjisine dayanım kabiliyetide değişir.

Aşırı akıma dayanım kabiliyeti direkt olarak elektrot yüzey alanı ile kontrol edilir. Yüzey alanı genişledikçe yüksek akıma dayanımda artar. Örnek verilecek olursa 1 cm² yüzey alanının dayanımı 5000 A iken 2 cm²'ye çıkarıldığında bu değer 10000 A'a ulaşır (3).

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. Bu malzemeler, çok geniş voltaj ve akım aralıklarında, alternatif ve doğru akım alanlarında kullanılabilirler (4).

Bu seramiklerin en önemli özellikleri olan lineer olmayan akım - voltaj ilişkisi aşağıdaki formülle verilebilir;

$$I = K V^{\alpha} \quad (1)$$

I = Akım V = Voltaj

K = Sabit α = Lineersizlik katsayısı

Denklemdaki α varistörlük özelliğini ifade eder ve bu katsayı arttıkça malzemenin varistörlük özelliği artmaktadır (5). Bu değer ticari varistörlerde yaklaşık 30'dur.

ZnO varistörlerin avantaj ve özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (3,4);

- 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 varistörler birden fazla faza sahip çok kristalli seramiklerdir. Mikroyapılarında ZnO taneler, spinel fazlar ve tanelerarası Bizmutça zengin fazlar vardır. Taneler arasında yer alan bölgeler elektron geçişlerine engel olarak akıma karşı engeller oluştururlar. Malzemeye varistörlük özelliğini sağlayan bu olaydır.

ZnO seramiklerin tane sınırlarında akıma karşı oluşan bu engeller öncelikle fizikçilerin dikkatini çekmiş ve bu konuyla ilgili ilk çalışmalar yoğunluklu olarak fizikçiler tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalara bağlı olarak ZnO seramiklerin iletkenlik mekanizması üzerine bir çok model ortaya atılmıştır. Bu konudaki çalışmalar bakıldığında özellikle Philipp ve Levinson'un (5) makalelerinin referans olarak alındığı görülmektedir. Varistörlerin elektriksel özellikleri ayrı bir çalışma konusu olduğunda sunulan bu tezde iletkenlik mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

ZnO seramiklerin mikroyapısal özelliklerinin varistörlük özelliğini direkt olarak etkilemesi bunun yanında bileşim ve üretim koşullarının mikroyapıyı belirlemesi malzeme bilimcilerinin de bu alana kaymasını sağlamıştır. 1970'lerden bu güne kadar yapılan ve yapılmakta olan çalışmalarda oksit ilavelerinin yapıya ve elektriksel özelliklere etkisi incelenmektedir. Bu araştırmaların sonuçlarında tipik bir varistörde bulunan Bi_2O_3 ve MnO 'in tane büyümesine katkıda bulunduğu Sb_2O_3 'ün ise tane büyümesini engellediği saptanmıştır. Bu oksitlerin yanısıra Ba, Ti, Sr, Al, Ni, Ga, Ag Si elementlerinin oksitlerinin elektriksel özelliklere olan etkisi Bölüm 2'de tablo halinde verilmiştir.

Son yıllarda çalışmalar çok bileşenli sistemlerden ikili ve üçlü sistemlere kaymıştır. Bu sayede her bir oksidin tek tek yapıya ve elektriksel özelliklere olan etkisi anlaşılmaktadır. Literatüre bakıldığında son 4 - 5 yıl içinde özellikle R.C.Bradt'ın ZnO Bi_2O_3 ve ZnO - Sb_2O_3 sistemleri ile bu sistemlere TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_3 gibi oksitleri ilavesinin tane büyüme kinetiği üzerine etkilerini araştırdığı görülmektedir () Yukarıdaki çalışmalarda referans olarak alınması ile yapılan bu tez çalışmasında ZnO

- %6 Bi_2O_3 ikili sistemine CoO ilavesinin mikroyapıya ve tane büyümesine olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

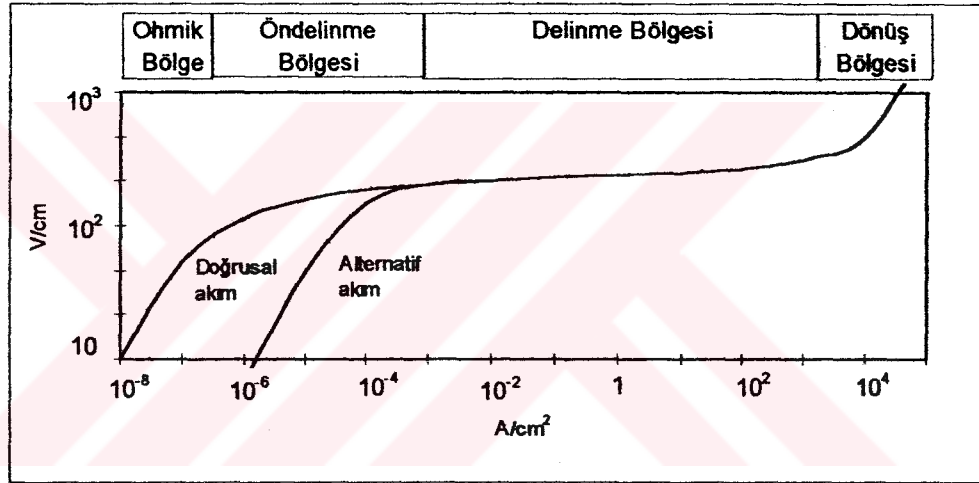
ZnO - %6 Bi_2O_3 ikili sistemine sırasıyla %0, %2 ve %4 CoO ilavesi yapılarak hazırlanan karışım geleneksel yöntemlerle preslenmiş ve 1000 - 1300 °C arasında 4 farklı sıcaklıkta ve sürede (1, 3, 5, 10 saat) sinterlenmiştir. Metalografik işlemler sonrasında yapılan optik mikroskop, SEM ve XRD incelemeleri ile CoO'in yapıda ne şekilde bulunduğu, tane büyüme kinetiğine ve numune yoğunluğuna olan etkileri incelenmiştir.



BÖLÜM 2. ZnO VARİSTÖRLER:

2.1. ZnO Varistör Malzemelerinin Elektriksel Özellikleri:

ZnO varistörler sahip oldukları lineer olmayan akım - voltaj özellikleri ile günümüzde elektronik seramikler arasında önemli bir yer almışlardır. ZnO varistörlerdeki bu lineer olmayan akım-voltaj ilişkisi Şekil 1'deki elektrik alanı - akım yoğunluğu grafiği ile gösterilmiştir.



Şekil 1 Tipik bir ZnO varistörün akım - voltaj grafiği

Grafikte akım yoğunluğunun geniş bir aralıkta (10^{-6} - 10^2) değişmesiyle beraber elektrik alanının hemen hemen sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Bu bölge için aşağıdaki eşitlik yazılabilir (5);

$$J_1 / J_2 = (F_1 / F_2)^\alpha$$

Buradaki J değerleri akım yoğunluğunu, F elektrik alanını ve α 'da lineersizlik katsayısını ifade eder. $\alpha = 1$ durumunda ohmik bir devre elde edilmiş olur. α değeri arttıkça varistör özelliği de artar. $\alpha \rightarrow \infty$ durumu mükemmel varistörlük özelliğini ifade eder. Tipik varistörlerde α değeri 25 - 50 arasında veya biraz daha üstündedir.

Grafik incelendiğinde 4 bölgenin varolduğu görülür (3);

1. Ohmik bölge: Akım - voltaj ilişkisi lineerdir ve akım yoğunluğu değerleri birkaç nA/cm^2 veya daha azdır.

2. Ön delinme bölgesi: Kaçak akım bölgesi olarak da bilinen bu bölgede akım, ısısal iyonik yayınmalar sonucu zayıf bir lineersizliğin oluşması yolu ile sağlanır. Sıcaklık artışı ile kaçak akımda da bir artış görülür. Oda sıcaklığında akım 1 nA/cm^2 iken 125°C sıcaklığına çıkıldığında akım 100 nA/cm^2 olur.

3. Delinme bölgesi: Varistör özelliği açısından en önemli bölgedir. Bu bölgede voltajdaki çok düşük değişimlere karşın akımın büyük oranda arttığı görülmektedir. Buradaki akım - voltaj ilişkisi aşağıdaki gibidir;

$$I = K \cdot V^\alpha \quad (2)$$

Burada, K üretim koşullarına bağlı olarak değişen bir sabittir. α katsayısı ise voltaja bağlı olarak değişmektedir.

4. Dönüş bölgesi: 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 - voltaj arasındaki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$V = R_g I \quad (R_g = \text{tane öz direnci}) \quad (3)$$

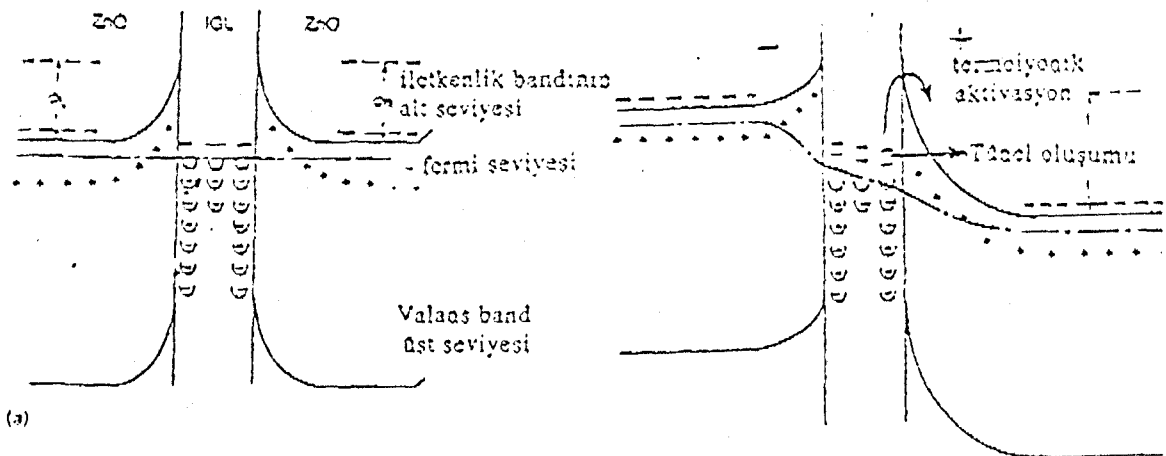
Varistörlerdeki iletkenlik mekanizmasının açıklanabilmesi açısından bu devrelerde gözlenen bazı özellikler şu şekilde sıralanabilir (5);

1. Delinme olayı sıcaklık değişimlerinden etkilenmez.
2. Varistör delinme voltajı ZnO taneleri içindeki taşıyıcı konsantrasyonundan bağımsızdır.
3. Sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonunun artışları kaçak akımın artmasına neden olur.

4. Varistördeki her bir tanenin delinme 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 delinme bölgesine gelindiğinde ani bir şekilde artış gösterir.

2.1.1. İletkenlik Mekanizması

Varistörlerdeki iletkenlik mekanizması, mikroyapı özelliklerinden çok taneler arasındaki bağlantı noktalarının davranışından etkilenmektedir. İletkenlik mekanizmaları ile ilgili olarak bir çok model ortaya atılmıştır. Şekil 2.1'de komşu ZnO tanelerinin elektrikselsel yük dağılımları ve iletkenlik mekanizması basitçe verilmektedir (6). Şekil 2.1a'da herhangi bir elektrik alanının uygulanmadığı durumu göstermektedir. ZnO taneleri arasında yer alan bölge elektrikselsel olarak alıcı konumdadır ve komşu tanelerden elektronları çekerek yüzeye yakın bölgelerde pozitif yüklü elektron boşlukları yaratmaktadır. Böylece komşu tanelerde karşılıklı olarak Schottky engelleri oluşturulmuş olur. Bu engeller ise herhangi bir yönden elektron akımına karşı direnç gösterirler. Şekil 2.1b ise düşük ve yüksek elektrikselsel alanda elektronların davranışını vermektedir. Düşük elektrik alanında elektronların engelleri aşması için ısısal olarak aktive edilmeleri yeterlidir. Böylece bir taneden diğerine sıcaklığa duyarlı kaçak akımlar oluşur. Elektrik alanının yükseltilmesi durumunda ise birinci tanedeki engeli geçen elektronlar ikinci tanedeki pozitif yüklü bölgedeki engeli tünel oluşturarak aşarlar (6).



Şekil 2.2: ZnO varistörlerde tane sınırlarında iletkenlik mekanizması

2.2. ZnO Varistor Malzemelerinin Mikroyapısı

2.2.1. Tipik ZnO Varistör Malzemesindeki 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.

Bir ZnO varistör yapısında 3 faz mevcuttur (7);

- ZnO taneleri
- Taneler arası Bizmutca zengin fazlar
- Spinel fazı

ZnO Taneler iletken olup Bizmutca zengin fazlar tarafından çevrelenmişlerdir. Taneler yapılarında, spinel faz partiküllerini ve çözülmüş halde bulunan Kobalt, Nikel ve Mangan metalik elementlerini porozitelerle birlikte içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre ZnO taneler hegzagonal kristal yapısına sahiptirler (7).

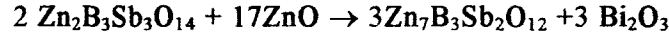
Taneler Arası Bizmutca Zengin Fazlar Üç tipte gözlenmiştir;

- Amorf faz
- Bi₂O₃
- Phyroclore (Zn₂B₃Sb₃O₁₄)

Taneler arasında yeralan bu fazlar, soğuma esnasında meydana gelirler. Soğuma esnasında sıvı fazdan oluşan ilk faz olan Phyroclore (Zn₂B₃Sb₃O₁₄) 1000-800 °C arasında meydana gelir ve oluşan fazın hacimsel oranı soğutma hızı ile ters orantılı olarak değişir (8).

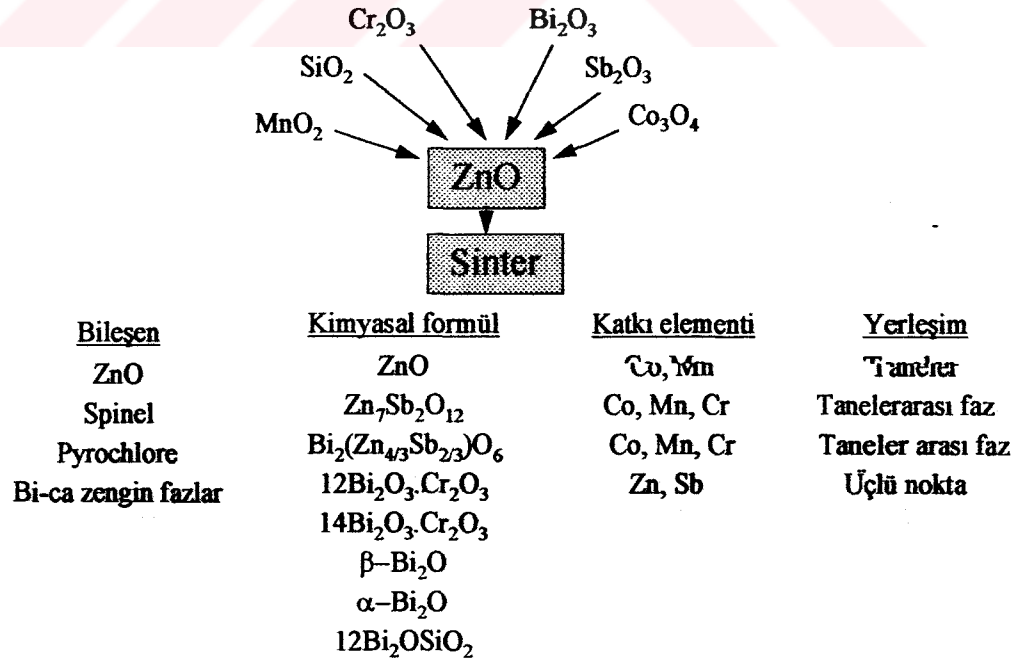
800-700 °C sıcaklıkları arasında Bi_2O_3 'ün sıvı fazdan çekirdeklendiği görülür. ZnO - Bi_2O_3 faz diyagramına göre çekirdeklenen Bi_2O_3 kristalleri α - Bi_2O_3 ve β - Bi_2O_3 ve δ - Bi_2O_3 olmak üzere 3 poliformdan oluşur (9).

Spinel Taneler Bi_2O_3 'ce zengin fazlar tarafından çevrenir ve ZnO taneler arasında yer alırlar. Spinel taneler genellikle Bizmutca zengin inklüzyonlarla ZnO inklüzyonlarını içermektedirler. İnada (8) tarafından yapılan çalışmada, spinel fazın sinterleme esnasında pyrochlore fazı ile ZnO 'nun reaksiyona girmesi sonucu aşağıdaki reaksiyon gereğince oluştuğu gösterilmiştir ;

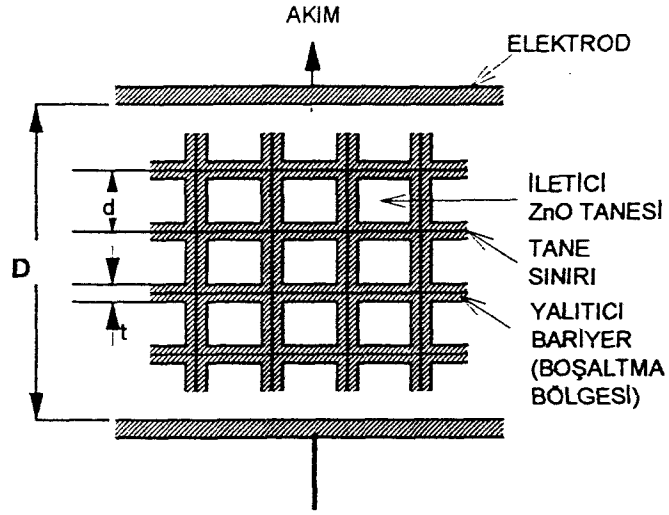


bu reaksiyon 950 - 1050 °C sıcaklıkları arasında meydana gelmektedir.

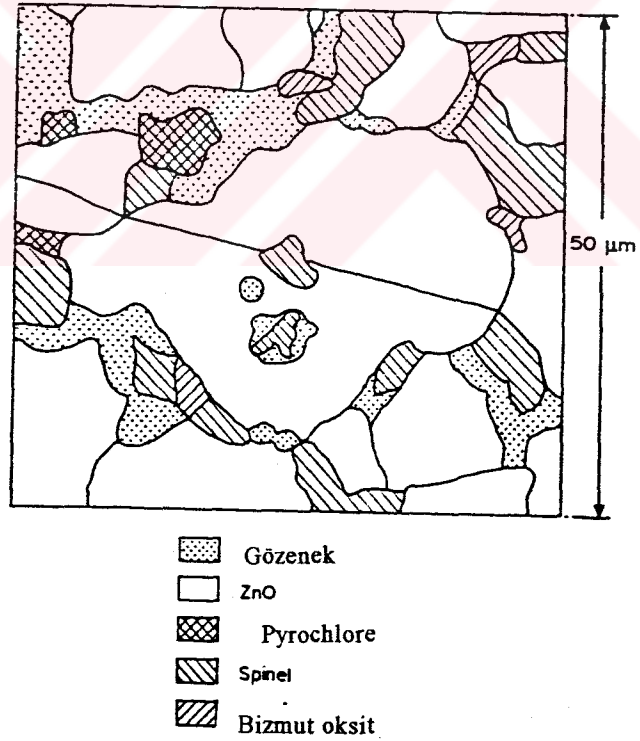
Katkı elementlerinin ve sinterlemenin etkisiyle oluşabilecek mikroyapısal bileşenler Şekil 2.3'de verilmiştir. ZnO varistörlerin mikroyapıları ise şematik olarak Şekil 2.4.a ve Şekil 2.4.b'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi iletken ZnO taneleri birbirlerinden yalıtkan olan taneler arası faz tarafından ayrılmaktadır ve malzemenin varistör özelliği de yine bu faz tarafından sağlanmaktadır.



Şekil 2.3: Farklı kristalin fazlardan, kimyasal formülasyonlarından ve katkı elementlerinden oluşan ZnO varistörlerin mikroyapısal bileşenleri



Şekil 2.4.a: ZnO varistörlerin mikroyapılarının şematik olarak gösterimi



Şekil 2.4.b: ZnO varistörlerin mikroyapılarının şematik olarak gösterimi

2.2.2. Mikroyapının Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi:

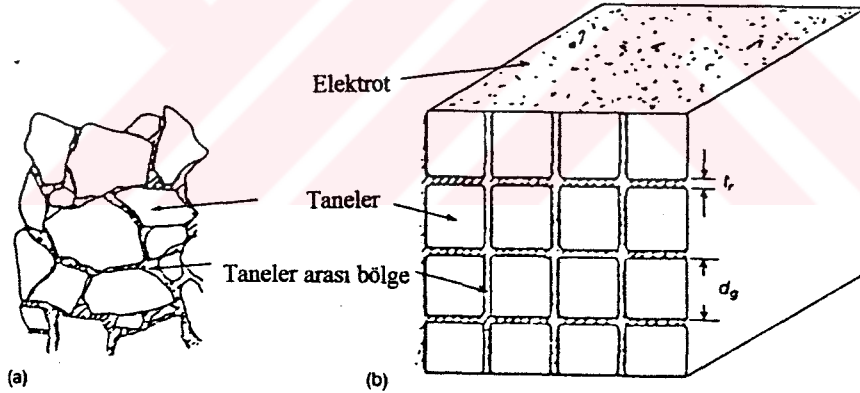
Varistör davranışının daha iyi anlaşılması açısından Şekil 2.5’de verilen blok modelinin incelenmesinde yarar vardır (5). Bu modele göre iletken d boyutundaki taneler, yalıtkan “t” kalınlığındaki bölgelerle birbirlerinden ayrılmışlardır. Akım ZnO taneler içinden geçerken aşağıda verilen formül gereğince ara bölgelerde tutulur;

$$V_g = F_{BR} \cdot d$$

Buradaki V_g herbir ara bölgede tutulan akım değerini, F_{BR} ortalama delinme alan değerini, d ise tane boyutunu vermektedir. Yapılan çalışmalar birçok varistörde V_g değerinin 3 civarında olduğunu göstermiştir (5). Yukarıdaki formülü bütün malzeme için düzenleyecek olursak şu şekilde ifade edebiliriz;

$$V_{BR} = n \cdot V_g = D \cdot V_g / d$$

burada, V_{BR} = delinme voltajı, n = ara bölge sayısı, D = sabittir.



Şekil 2.5: a) gerçek, b) ideal varistör mikroyapısı

Verilen blok modeli ve formüllerden de anlaşılacağı gibi varistörlerin elektriksel özellikleri mikroyapıları ile yakından ilişkilidir. Ulaşılmak istenen V_{BR} delinme voltaj değeri yapıdaki tane sayısı, n değerine 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 (5).

2.3. ZnO Varistörlerin Üretim Yöntemleri

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 Tablo 2.1'de verilmiştir (10).

Tablo 2.1: Varistör üretiminin tarihsel gelişimi (10)			
YIL	YÜZEY TİPİ	KÜTLE TİPİ	BAĞLANTI TİPİ
1968	ZnO'nun Ag elektrotla birlik - te 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 sıçratılması
1984		Sol-jel (Laufl) Sıcak izostatik presleme	
1985	Elektrodların lazer ile üretimi (Modine)	Camla kalın filim kaplanması	
1986	İyon yayını 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 delinme voltajı elde edilmiştir (600V/ mm). Bağlantı tipi varistör ise ilk olarak Schwing tarafından üretilmiştir. Bu yöntemde iki ZnO tek kristal arasına metaloksit tabaka yerleştirilmiştir.

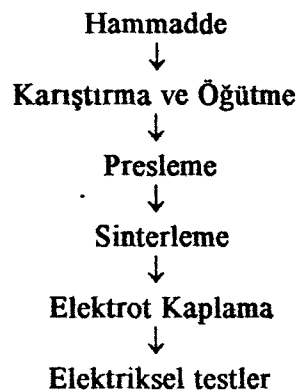
1984 yılında sol - jel yöntemi ile oldukça ince tozların üniform bir şekilde karışımı sağlanmış ve yüksek bir delinme voltajı elde edilmiştir (980 V/mm, $\alpha=30$) (10).

Bu gelişmeler arasında yeni katkı maddelerinin bulunuşu ve proses koşullarına uyarlanması da yer almaktadır. Bir çok katkı maddesi Matsuoka ve araştırma grubu tarafından bulunmuştur. 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 Tablo 2.2'de özetlenmiştir (10).

Tablo 2.2 ZnO varistörlere Katkı maddelerinin etkisi

Etki	İlaveler
ZnO taneleri arası izolasyon	Bi
Tane sınırlarına ihtiyaç duyulan elementlerin taşınması (O ₂ , Co, Mn, Zn vs.)	Pr, Ba, Sr, Pb, U.
Lineersizlik katsayısının artması - yüzey özelliklerinin oluşması.	Co, Mn, (Sb)
Kararlılığın artması.	Sb, Cam frit, Ag, B, Ni, Cr.
Yüksek akımda lineersizlik katsayısının artması - ZnO içinde donörlerin oluşması.	Al, Ga, F, Cr.
Tane büyümesinin engellenmesi.	Sb, Si.
Tane büyümesinin teşvik edilmesi	Be, Ti, Sn.

Varistör üretim teknolojisinde birçok gelişme kaydedilmekle birlikte üretim aşamaları diğer seramik üretim yöntemlerine benzer olarak aşağıdaki sırayı izlemektedir;



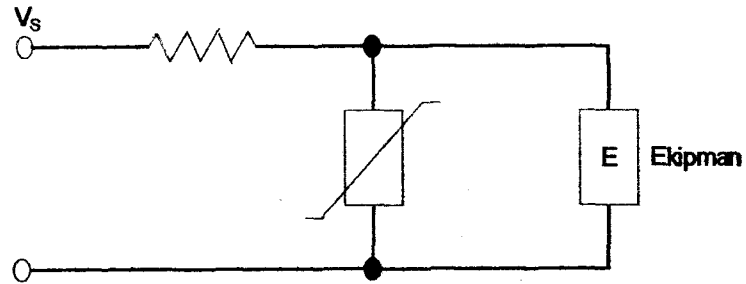
Kütle tipi varistörlerin üretiminde kullanılan farklı teknikler ve malzemeye olan etkileri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. ZnO Varistör Üretiminin Özeti

Proses	Maddeler ve Süreç	Etki
Hammaddeler (partikül boyu: $\cong$ $1\mu\text{m}$).	İnce partiküller ($< 0.1\mu\text{m}$)	Homojenlik
	İri Partiküller ($> 50\mu\text{m}$)	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
	Mikro dalga	Homojenlik
	Sıcak izostatik presleme (HIP)	Homojenlik

2.2.4. Uygulama Alanları :

Bir elektrik devresinde oluşabilecek ani voltaj yüklemelerine karşı, devre elemanlarını korumak amacı ile kullanılan varistörlerin uygulama prensibi basittir. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi varistör, yükün oluşacağı elemana paralel olacak biçimde devrenin ortasına yerleştirilir. Uygulama esnasında dikkat edilecek nokta kullanılacak varistörün delinme voltajının sisteme uygulanacak voltajdan daha yüksek olması gerekliliğidir.



Şekil 2.6: Varistörün uygulanma prensibi

BÖLÜM 3. ZnO BAZLI SERAMİKLERİN 2'Lİ ve 3'LÜ OKSİT SİSTEMLERİNDE İNCELENMESİ :

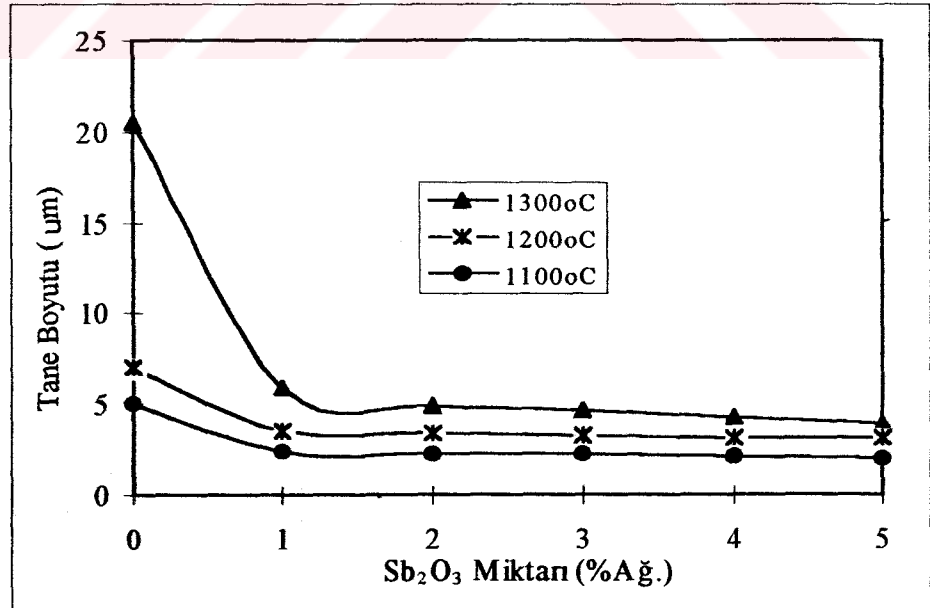
3.1. ZnO - Sb₂O₃ İkili Sistemi ve Sb₂O₃'ün Sisteme Etkileri :

Sb₂O₃, ZnO varistör seramiklerinde oldukça yaygın olarak kullanılan düşük ergime noktasına (655 °C) sahip bir oksittir. Bu oksit mikroyapı kontrolünün yanısıra kırılma voltajının arttırılması gibi elektriksel özelliklerini gelişimine de yardımcı olmaktadır (11)

Sb₂O₃, 700 °C'de ZnO ile reaksiyona girerek ZnSb₂O₆ spinelini oluşturur ve yüksek sıcaklıklarda ise yine bir spinel olan Zn₇Sb₂O₁₂ fazına dönüşerek tane sınırlarına yerleşir (11).



Tane sınırlarına yerleşen bu spinel partikülleri ise tanenin büyümesinde engelleyici rol oynamaktadır. Şekil 3.1'de Sb₂O₃ ilavesinin tane boyutuna etkisi görülmektedir (18).



Şekil 3.1: ZnO varistörlerde Sb₂O₃ ilavesinin tane boyutuna etkisi

Bradt ve Senda (12), 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 içinse $Q = 220$ KJ/mol ve $n = 3$ dür.

3.1.1. ZnO - %6 Sb₂O₃ Sistemine MnO İlavesinin Mikroyapı Üzerine etkileri :

MnO ticari varistör seramiklerinde katkı maddesi olarak kullanılan oksitlerden biridir ve mikroyapı üzerine etkileri Özkan ve Toplan (11) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmaya göre yapıda sadece ZnO ve Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄ fazları görülmüştür. MnO ise ZnO içerisinde 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.

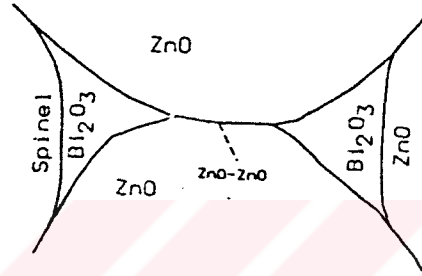
MnO ilavesinin ZnO tane boyutu üzerine etkisi ise tane büyümesini artırıcı yönde olmuştur. Yapılan kinetik hesaplamalara göre aktivasyon enerjisi %2 MnO için 656 KJ/mol, tane büyüme üssü " n " 1200 - 1300 °C arasındaki sıcaklıklar ve %1 - %5 MnO bileşimleri için 3.5 ile 6.6 arasında değişmiştir.

3.2. ZnO - Bi₂O₃ İkili Sisteminin İncelenmesi

3.2.1 Bi₂O₃ İlavesi İle Oluşan Mikroyapı ve Fazlar

Bi₂O₃'ün mikroyapı üzerine etkilerinin anlaşılması özellikle bu oksitin varistör seramiklere ohmik olmayan elektriksel özellikleri kazandırması nedeniyle önemlidir. İlk olarak Matsuoka (8) 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 katılaştıran Bi₂O₃ fazı şematik olarak Şekil 3.2 de verilmiştir (9).

Bizmut oksit üzerine yapılan araştırmalarda bu oksitin α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 ve δ - Bi_2O_3 olmak üzere 3 formu tespit edilmiştir. Bunlardan α - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığında kararlı olup monoklinik yapıdadır (9). Wong (13) Bi_2O_3 fazları üzerinde yaptığı araştırmasında α - Bi_2O_3 fazının ZnO taneleri arasında yer alarak iletken taneleri birbirinden izole ettiğini saptamıştır. β - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığında yarı kararlı olup tetragonal kristal yapısındadır. Kübik yapıdaki Bi_2O_3 fazı ise yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösterir. δ ve β fazları yüksek sıcaklıklarda kararlı olmakla birlikte bu fazları çamırlı metaloksit ilveleri ile oda sıcaklığında kararlı hale getirmek mümkündür (9).



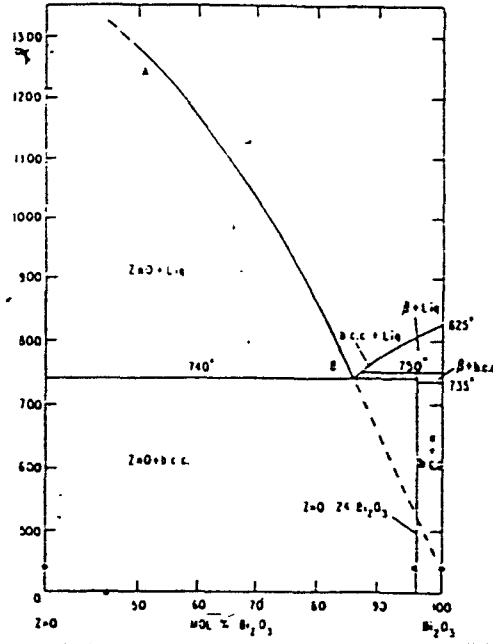
Şekil 3.2: ZnO varistörlerde fazların şematik olarak yerleşim düzeni

Wong'un çeşitli oranlarda Bi_2O_3 katımı ile elde ettiği fazlar Tablo 3.1'de verilmektedir. Şekil 3.3'de ise ZnO - Bi_2O_3 ikili sistemi ile ilgili olarak çıkartılan faz diyagramında sıcaklık ve bileşime bağlı olarak oluşan fazlar görülmektedir (13).

Tablo 3.1 : Çeşitli sıcaklıklarda sinterlenen ZnO- Bi_2O_3 seramiklerinde oda sıcaklıklarında tespit edilen fazlar								
Sinterleme Sıc (°C)	mol % Bi_2O_3							
	0.5	5	10	20	33	50	86	100
700 °C	ZnO+h mk	ZnO+h mk	ZnO+h hmk	ZnO+h mk	ZnO+h mk	ZnO+h mk	hmk	α
1000 °C (yavaş soğ)	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α		
1200 °C (yavaş soğ)	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ hmk	ZnO+ α	α	
1200 °C (hızlı soğ.)	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	ZnO+ α	α	

hmk: hacim merkezli kübik $\text{ZnO} \cdot 24\text{Bi}_2\text{O}_3$ fazıdır, $a_0=10.20 \text{ \AA}$.

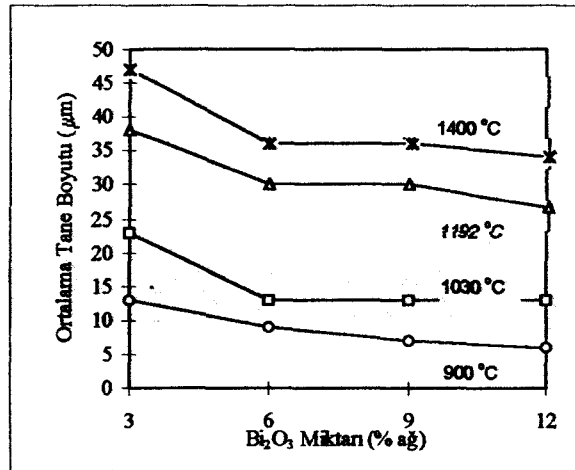
α : Bi_2O_3 'ün monoklinik α -formu.



Şekil 3.3: ZnO - Bi₂O₃ ikili denge diyagramı

3.2.2. Bi₂O₃ İlavesinin ZnO Tane Büyümesi Üzerine Etkileri :

ZnO - Bi₂O₃ ikili sisteminde Bi₂O₃ ilavesinin ZnO tane boyutu üzerine etkisi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiş ve özellikle ağırlıkça %3 Bi₂O₃ altındaki bileşimlerde Bi₂O₃ ilavesinin tane boyutunu arttırdığı tespit edilmiştir. Joe Wong ve Kim (14) %0,5 mol (ağırlıkça %2,8) Bi₂O₃ oranına kadar ilavelerde tane boyutlarında artış tespit etmiş bu oranın üstündeki oranlarda tane boyutlarının küçüldüğünü saptamışlardır. Yine Bradt (15) ağırlıkça %3'ün üstündeki Bi₂O₃ ilavelerinde tane boyutunda azalmalar tespit etmiştir (Şekil 3.4) .



Şekil 3.4 Bi₂O₃ miktarı ve sıcaklığa göre tane boyutu değişimi (15)

Çeşitli saflık oranlarına sahip ZnO bileşimlerinin tane büyüme kinetiği incelenirken kinetik tane büyüme denkleminde yararlanılır (15).

$$G_n - G_{on} = K_o.t.exp (-Q/RT) \quad (7)$$

G = t anındaki ortalama tane boyutu (μm)

G_o = başlangıçtaki tane boyutu (μm)

n = kinetik tane büyüme üssü

K_o = sabit

Q = aktivasyon enerjisi KJ/mol

R = gaz sabiti

T = sıcaklık (Mutlak)

buradaki n kinetik tane büyüme üssü ve Q aktivasyon enerjisi parametrelerinin göz önüne alınarak Bi_2O_3 etkisinin kantitatif olarak incelenmesi Bradt ve ekibi tarafından yapılmıştır (15,16).

Saf ZnO için yapılan çalışmalarda tane büyüme üssü bir çok araştırmacı tarafından 3 olarak bulunmuştur. Hesaplanan aktivasyon enerjileri ise 224 ile 460 KJ/mol arasında değişmektedir (16). Sisteme Bi_2O_3 ilavesinin yapılması durumunda elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri ise Tablo 3.3’de verilmiştir (15).

Tablodan da görüldüğü gibi %4 Bi_2O_3 oranına kadar yapılan ilavelerle aktivasyon enerjisi değerleri düşüş göstermiş bunun üstündeki ilavelerde ise artış meydana gelmiştir. Senda ve Bradt (15) elde ettikleri bu düşüşü tane büyüme mekanizmalarında meydana gelen değişim ile açıklamaktadır .

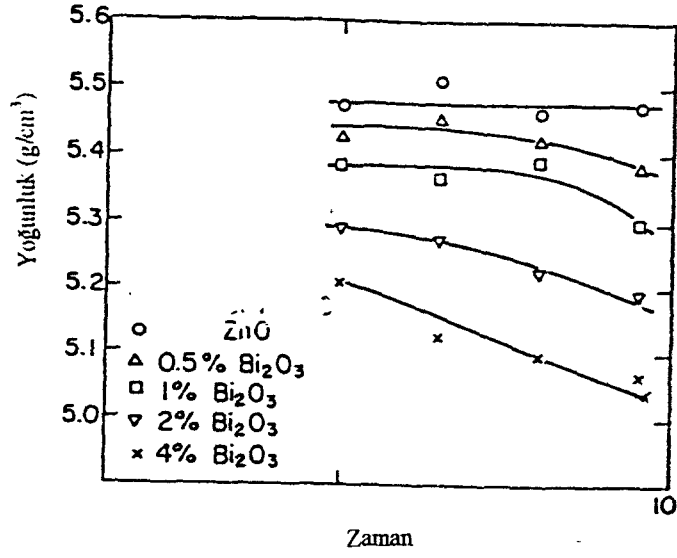
Saf ZnO sisteminde tane büyümesi, Zn^{+2} katyonlarının ZnO latis içine katı hal difüzyonu ile oluşmaktadır. Sisteme Bi_2O_3 ilave edilmesi durumunda sinterleme esnasında oluşan sıvı faz, mekanizmanın katı-katı difüzyonundan erime - yeniden kristalleşmesine mekanizmasına dönmesine neden olur. Sıvı faz içinde Zn^{+2} katyonları eriyerek büyük ZnO taneleri üzerinde yeniden çökelirler. Bu mekanizma ile tanelerin büyümesi daha kolay gerçekleştiğinden aktivasyon enerjisinde bir düşüş gözlenir (15).

%4 Bi_2O_3 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 % Bi_2O_3 miktarının artması ile birlikte artan sıvı faz miktarı tane boyutlarının büyümesini engellemiştir. Bradt bu sonuçları çıkarırken Wagner ve Lay'ın matematiksel modellemelerinden yararlanmıştır (15).

Tablo 3.2: ZnO-Bi ₂ O ₃ Sisteminde bulunan Q,n,Ko değerleri				
Araştıran	%Bi ₂ O ₃ (Ağ)	Q (Kj/mol)	n	Ko($\mu\text{m}^5/\text{s}$)
Gupta ve Coble	0	276±13	3	
Dutta ve Spriggs	0	213±30	3	
Wong	0	243	3	
Senda ve Bradt	0	224±16		
Wong	0.57	190	5	
	2.8	165	5	
Senda ve Bradt	0.5	150±25	5	6.76x10 ¹²
	1	148±31	5	8.89x10 ¹²
	2	153±48	5	1.49x10 ¹³
	3	156±30	5	1.35x10 ¹³
	4	178±16	5	2.34x10 ¹³
	6	232±34	5	4.47x10 ¹⁴
	9	269±37	5	7.41x10 ¹⁵
	12	274±44	5	8.71x10 ¹⁵

3.2.3 Bi₂O₃ İlavesinin Porozite ve Yoğunluk Üzerine Etkileri.

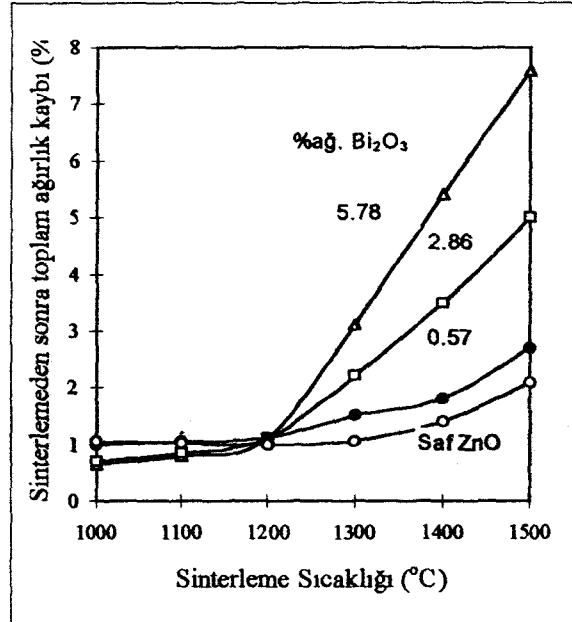
ZnO - Bi₂O₃ sisteminde porozitefer tane içinde ve tane sınırlarında yer almaktadır. Bi₂O₃ miktarının ve sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte porozite miktarındaki artış çeşitli araştırmalarla tespit edilmiştir. Bradt'ın çalışmasında yoğunluk azalışı zamana ve Bi₂O₃ oranına bağlı olarak görülmektedir (Şekil 3.5) (16).



Şekil 3.5: 1192 °C'de sinterlenmiş ZnO - Bi₂O₃ seramiklerinde yoğunluk ölçümleri

Yoğunluktaki bu azalma gözenek artışının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Gözenekteki bu artışın sistemdeki Bi₂O₃'ün çeşitli empirütelerin ve yüksek sıcaklıklarda (1400°C üstü) ZnO'in buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (16,14). Şekil 3.6'da sinterleme sıcaklığı ve Bi₂O₃ miktarının ağırlık kaybına etkisi görülmektedir. Artan Bi₂O₃ ve sıcaklıkla birlikte ağırlık kaybında büyük artışlar olması Bi₂O₃'in buharlaştığını ve buna bağlı olarak gözeneklerin arttığını göstermektedir (14).

3.3. ZnO - Bi₂O₃ Sistemine İlave Edilen Oksitlerin Mikroyapıya Etkileri :



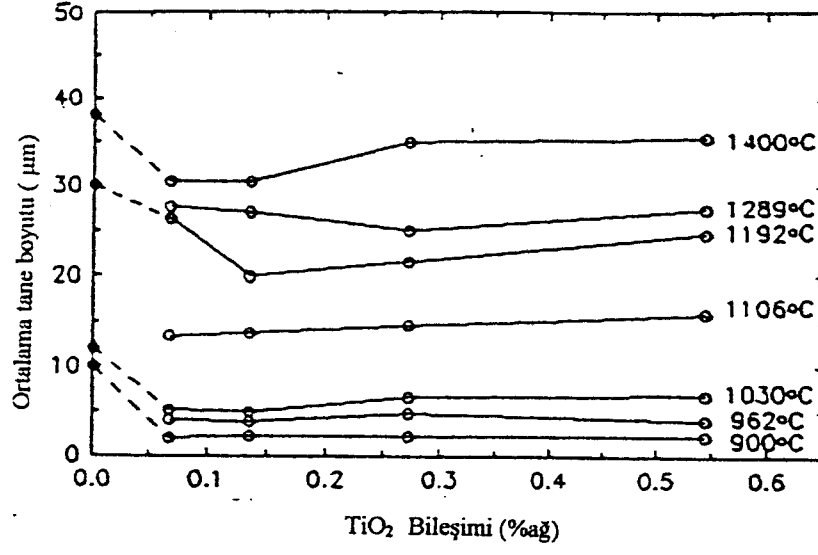
Şekil 3.6: Sinterleme sıcaklığı ve Bi₂O₃ miktarının ağırlık kaybına etkileri

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 (15) ZnO - Bi₂O₃ sisteminde TiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅'in tane büyümesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. ZnO - Bi₂O₃ sisteminde MnO'in etkisi Özkan ve ekibi (11) tarafından araştırılmış yine TiO₂'in etkileri üzerine bir başka çalışma Trontelj (18) tarafından yapılmıştır.

ZnO - Bi₂O₃ - Al₂O₃ sisteminde Al₂O₃'ün ilavesi tane boyutlarını küçültmüştür. ZnO sinterleme esnasında Al₂O₃ ile reaksiyona girerek ZnAl₂O₄ spinel fazını oluşturmaktadır. Oluşan bu spinel faz'ın ZnO nun tane büyümesi üzerinde azaltıcı etki yaptığı Bradt(17) tarafından saptanmıştır. Bu üçlü sistem için kinetik tane büyüme üssü 4 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri ise 400 Kj/mol dır.

ZnO - Bi₂O₃ - Nb₂O₅ sistemindeki incelemelerde düşük oranlarda yapılan Nb₂O₅ ilavesi (% 0.05) tane boyutlarında düşüşe neden olmuş, %0.1 - 0.2 arasındaki bileşimlerde ise boyutlarda artış gözlenmiştir (16,18). %0.2'nin üstündeki ilavelerde Zn₃Nb₂O₈ fazı oluşarak tane boyutu üzerine azaltıcı etki yapmıştır. Bu üçlü sistem için aktivasyon enerjisi 360 Kj/mol olarak hesaplanmıştır (16).

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. %0.068 ile 0.55 TiO₂ arası yapılan ilavelerde ise tane boyutlarında bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 3.7) (16). Yine Trontelj yaptığı bir çalışmada 800-1000°C arasında TiO₂ ilavesi ile ZnO tane büyümesinde azalma olduğunu saptamıştır (36). Bu üçlü sistemde Bi₂O₃ ile TiO₂ reaksiyona girerek Bi₄Ti₃O₁₂ katı bileşiğini oluşturmaktadır ve ardından bu katı bileşik yine katı ZnO taneleri ile reaksiyona girerek Zn₂TiO₄ spinelini meydana getirmektedir. Bu üçlü sistem için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri TiO₂ ve sıcaklık arttıkça artmakta ve 288 - 356 Kj/mol arasında değişmektedir. Hesaplanan kinetik tane büyüme üssü n ise 900 - 1030 °C arasında 3, 1192 - 1400 °C arasında 6 değerini almıştır (17).



Şekil 3.7: Ortalama tane boyutunun TiO₂ miktarı ile değişimi

BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR :

4.1 Giriş:

ZnO - %6 Bi₂O₃ ikili sistemine CoO ilavesinin mikroyapı üzerine etkilerini incelemek amacı ile gerçekleştirilen bu çalışma son yıllarda bu ikili sistem üzerine yapılan incelemelerin bir uzantısı olarakta görülebilir. Özellikle Bradt ve ekibi ZnO - Bi₂O₃ ikili sisteminde Al₂O₃, TiO₂, Nb₂O₃ gibi oksitlerin ZnO tane büyüme kinetiği üstüne etkilerini incelemişlerdir. Ülkemizde ise Özkan ve ekibi tarafından MnO'in bu sisteme etkisi araştırılmıştır. Bütün bu araştırmalar dizisinde amaç varistör seramiklerinde yaygın olarak kullanılan bir çok oksidin tek başlarına mikroyapıya nasıl bir etkide bulunduklarını özellikle tane büyüme kinetiği açısından incelemektir.

Üç ayrı bileşimde hazırlanan 144 numunenin üretim aşamaları aşağıdaki gibidir.

Karışım hazırlama



Şekillendirme



Sinterleme

Üretim aşamalarından geçen numunelerin daha sonra karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.2 Kullanılan Malzemelerin Özellikleri :

Deneylerde kullanılan ZnO tozlarının safiyeti % 99.7 olup kimyasal bileşimleri aşağıdaki gibidir.

FeO	(maksimum)	% 0.02
CuO.....	(maksimum)	% 0.002
PbO.....	(maksimum)	% 0.25
ZnO.....	(minimum)	% 99
900 °C ‘da yapılan kalsinasyon sonucu kaybı	(maksimum)	% 0.5
1050 °C da yapılan ısıtma sonucu kayıp	(maksimum)	%0.2

Tozların TEM incelemeleri sırasında tanelerin ortorombik kristal yapısında ve iğnesel şekilde olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %6 oranında kullanılan Bi_2O_3 tozları ise Fluka firmasından saf Bi_2O_3 olarak tedarik edilmiştir. Ateş kaybı %2’dir. Sisteme çeşitli oranlarda ilave edilen CoO ise Co_3O_4 formunda siyah kobaltoksit olup Merck firmasından alınmıştır.

4.3 Karışım Hazırlama

Seramik malzemelerin üretim proseslerinden biri olan tozların birbiri ile harmanlanması kademesi, istenen bileşimde hazırlanan tozların birbiri ile homojen olarak karışması açısından önemlidir. Başlangıç tozlarının tane boyutu şekli, yapısı, kimyasal bileşimi, yoğunluk gibi özellikleri sonuç ürünün özellikleri üstüne doğrudan etki edeceğinden hazırlanacak toz karışımında farklı oksitlerin homojen bir yapı oluşturacak şekilde dağılımları sağlanmalıdır (20). Seramik sistemlerde bu amaçla mekanik karıştırma yöntemi yaş, kuru ve plastik olmak üzere üç şekilde uygulanır. Sulu ortamda genellikle bilyalı değirmenlerde yapılan karıştırma istenen özellikleri sağlaması açısından tercih edilmektedir.

Yapılan deneysel çalışmada da benzer olarak sulu ortamda 600devir/saat hıza sahip attritör yardımı ile bir saat boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Üç farklı bileşimde karıştırılan tozlar daha sonra 100 - 150°C sıcaklıkları arasında etüvde kurutulmuş ve ardından granülasyon işlemi gerçekleştirilerek ince tane boyutlarına sahip karışım elde edilmiştir. Hazırlanan üç farklı bileşim aşağıdaki gibidir.

- % 94 ZnO - % 6 Bi₂O₃
 % 92 ZnO- %6 Bi₂O₃ - % 2 CoO
 % 90 ZnO - %6 Bi₂O₃ - % 4 CoO

4.4. Şekillendirme

Seramik üretiminde hazırlanan karışımın istenen biçimde şekillendirilmesi için uygulanan çeşitli yöntemler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Seramik üretiminde kullanılan şekillendirme yöntemleri	
Şekillendirme Yöntemi	Verilen Şekil
Kuru presleme	Küçük basit şekiller
Izostatik presleme	Kompleks ve büyük şekiller
Ekstürüzyon	Kesitli uzun parçalar
Enjeksiyon	Küçük ve kompleks şekiller
Slip döküm	Yuvarlak şekilli parçalar
Şerit döküm	İnce şerit biçiminde şekiller

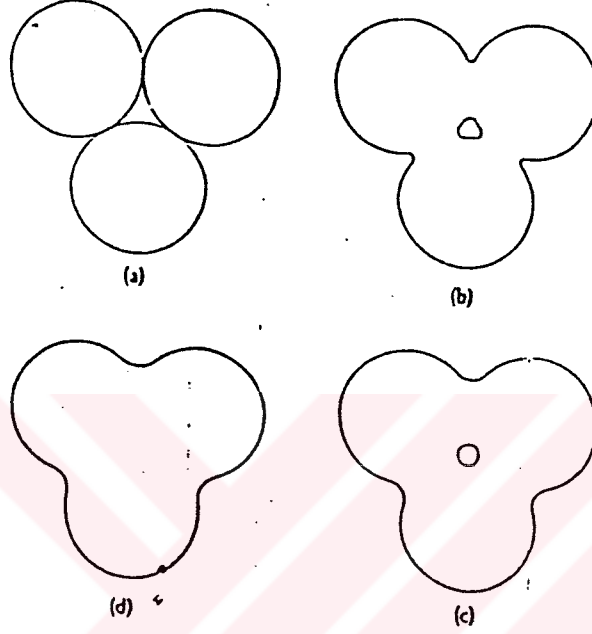
Bu yöntemler arasında kuru presleme en uygun yöntem olduğu için deney numunelerinin şekillendirilmesinde kullanılmıştır. Her bir bileşimden 48 adet olmak üzere toplam 144 adet numune 1000 Kg/cm²’lik yük uygulanmak sureti ile tek eksenli preste ve çelik kalıp kullanılarak basılmıştır. Elde edilen disklerin ortalama çapı 23 mm, yüksekliği 3 mm ağırlığı ise 2.5 gr civarındadır.

4.5. Sinterleme

Sinterleme toz hammaddeden üretim süreci içinde yer alan kademelerden sonuç ürünün özelliklerine etkisi açısından en önemlisidir. Üretilcek 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 en basit tanımıyla yüksek sıcaklıklara çıkılması ile toz partikülleri arasında bir bağın oluşması ve daha sonrada bu partiküllerin çeşitli difüzyon mekanizmaları yardımıyla birbirleri ile kaynaşması prosesidir. Bu proseste üç temel aşama gözlenir.

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 ve yoğunlaşma artarken tane boyutlarındada büyüme görülür. Son aşama yoğunlaşmanın son bulduğu aşamadır ve bu aşama ile tane içinde ve tane sınırlarında kapalı gözenekler oluşur (Şekil 4.1) (21).

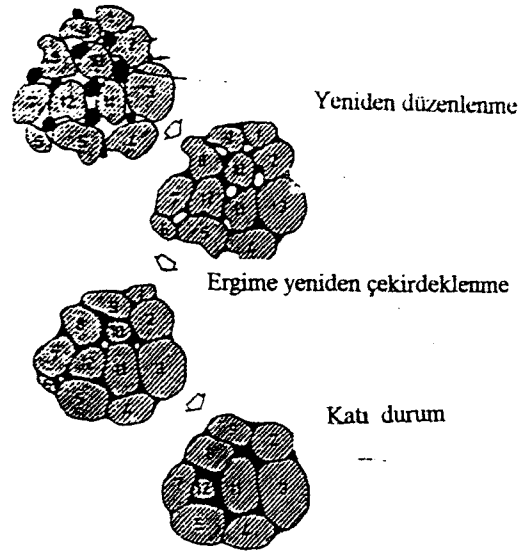


Şekil 4.1: Sinterleme aşamaları

4.5.1. Sıvı Faz Sinterlemesi

Yüksek ve düşük ergime sıcaklıklarına sahip farklı tozların sinterlenmeleri sırasında oluşan sıvı faz sinterlemesi düşük ergime sıcaklığına sahip toz partiküllerinin ergiyerek katı tanelerin etrafını sarması ve kaynaşmanın bu sıvı köprü yardımı ile sağlanması prensibine dayanır. Sıvı faz sinterlemesi 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 çökelme aşaması
3. Katı hal sinterlemesi aşamasıdır (Şekil 4.2) (22).



Şekil 4.2: Sıvı faz sinterlemesi aşamaları

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 (22).

Çözünme, yeniden çökelme 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 tanelere difüzyon yolu ile taşınımın olduğu bu aşamaya Oswald İrileşmesi adı verilir (20).

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

Sıvı faz sinterlemesi ile üretilmiş numunelerde, katı fazın sıvı faz içindeki çözünürlüğüne bağlı olarak iki farklı mikroyapı gelişir. ZnO - Bi₂O₃ sisteminde görüldüğü gibi

çözünürlüğün yüksek olduğu durumlarda küreselleşen ve irileşen katı partiküllerin sıvı matriks içinde yayıldıkları bir mikroyapı gelişirken çözünürlüğün düşük olduğu durumlarda çözünme ve yeniden çökme mekanizması etkili olmadığı için prizmatik şekilli ve başlangıç toz boyutuna yakın boyutlarda partiküllerin olduğu bir mikroyapı gelişir (20).

4.5.3. Deneysel Çalışmadaki Sinterleme Süreci :

Sinterleme aşamasında hazırlanan 144 adet numune içerdikleri bileşim, sinterleme süreleri ve sıcaklıklara göre Tablo 4.2’de verildiği biçimde kodlanmıştır. Kodlanan numuneler, 1, 3, 5 ve 10 saat olmak üzere dört ayrı sürede ve 1000, 1100, 1200, 1300 °C olmak üzere dört ayrı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi normal fırın atmosferinde ve 5 °C/dak.’lık ısıtma rejimi ile yapılmıştır. Sinterleme işleminde fırın olarak Nabertherm marka 1x380 V, 50 Hz, 32/21 A, 12/8 Kw’lık teknik özelliklere sahip ve 1750 °C’a çıkabilen elektrikli bir fırın kullanılmıştır.

Tablo 4.2 Sinterlenen numunelerin kodlanma şekilleri			
0-1-1000	0-1-1100	0-1-1200	0-1-1300
0-3-1000	0-3-1100	0-3-1200	0-3-1300
0-5-1000	0-5-1100	0-5-1200	0-5-1300
0-10-1000	0-10-1100	0-10-1200	0-10-1300
2-1-1000	2-1-1100	2-1-1200	2-1-1300
2-3-1000	2-3-1100	2-3-1200	2-3-1300
2-5-1000	2-5-1100	2-5-1200	2-5-1300
2-10-1000	2-10-1100	2-10-1200	2-10-1300
4-1-1000	4-1-1100	4-1-1200	4-1-1300
4-3-1000	4-3-1100	4-3-1200	4-3-1300
4-5-1000	4-5-1100	4-5-1200	4-5-1300
4-10-1000	4-10-1100	4-10-1200	4-10-1300

Kodlamada ilk değer, % CoO miktarını; ikinci değer, sinterleme süresini ve son değerse, sinterleme sıcaklığını ifade etmektedir.

4.6. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

4.6.1. Numunelerin Yoğunluk ve Ağırlık Değişimi Ölçümleri

Herbir bileşim, sıcaklık ve zaman için üçer adet hazırlanan numunelerin boyut, çap ve ağırlık ölçümleri tek tek yapılarak elde edilen sonuçların ortalaması alınmış ve daha sonra yine herbir grup için hacim ve yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Boyutsal ölçümlerde kumpas, ağırlık ölçümlerinde ise Metter PM 2000TM hassas elektronik tartı kullanılmıştır.

Sinterleme esnasında sıcaklık artışı ile birlikte numunelerde ağırlık kaybı olup olmadığının saptanması amacıyla her bileşimden hazırlanan üç numune sırasıyla 1000, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarına çıkartılmış ve her sıcaklıkta 15'er dakika tutularak bu süreler sonunda tartımları yapılmış ve ağırlık değişimleri tesbit edilmiştir. Bu işlem yine aynı sinterleme koşullarında ve aynı fırında yapılmıştır.

4.6.2. Metalografik İşlemler

Mikroyapısal incelemeler için uygulanan metalografi aşamasında sinterlenen numuneler öncelikle Buehler marka cihazla bakalite alınmış, arkasından Ecomet 4 parlatma cihazı ile elmas pasta ve Tex-met 1000 parlatma bezi ile otomatik olarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler %20'lik asetik asit çözeltisi içinde dağlanarak Rechert MF2TM optik mikroskopta 100, 250 ve 500 büyütmede incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. SEM ile yapılan çekimler ise Jeol 5200TM mikroskopta ve 1000 ile 1500büyütmeler kullanılarak yapılmıştır. Optik mikroskoptan elde edilen görüntülerden yararlanılarak tane boyutu hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca numunelerin faz incelemeleri için X ışınları analizinden yararlanılmıştır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR.

5.1. ZnO - %6 Bi₂O₃ - %x CoO Sisteminde Yoğunluk ve Ağırlık Değişimleri

Sinterleme sürecinde malzemenin sertlik, mukavemet, tokluk, elektrik iletkenliği, ısısal genleşme, korozyon direnci ve magnetik özellikleri gibi özellikler gelişim gösterir ve bu özellikler malzemenin sinterlenebilme kabiliyeti arttıkça artar. Sinterlenebilirlik özelliğini artıran parametre ise yoğunlaşmadır (23).

Toz hammaddeden sinterlenerek üretilen malzemelerde sinterleme esnasında yoğunlukta artışın sağlanması istenen bir durumdur. Çoğu malzeme sinterleme sonunda teorik yoğunluğunun %92'sine ulaşmaktadır. Sıvı faz sinterlemesi esnasında Oswald İrileşmesi olarak bilinen proseste bu değer %100'ü bulmakta dır (20).

Bölüm 4'de değinildiği gibi sinterleme sürecinde yoğunlaşma gözenek miktarının ve boyutunun azalması ile artmaktadır. Diğer taraftan, yoğunlaşma gözeneklerin mikroyapıda ne şekilde dağıldıkları ile de yakından ilgilidir. Tane sınırlarında yer alan gözeneklerin tane sınırı enerjisini düşürdükleri ve yoğunlaşmaya engel oluşturmadıkları görülür. Gözeneklerin tane sınırından uzaklaşıp tane içinde yayıldıkları durumda ise yoğunlaşmanın engellendiği tespit edilmiştir (23). Gözeneklerin yanısıra yoğunlaşmaya etki eden diğer önemli faktörler partikül boyutu, boyut dağılımı, şekli, topaklanma kabiliyeti gibi başlangıç tozunun karakteristikleri, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, sisteme yapılan ilaveler, fırın atmosferi ve ısıtma rejimi olarak sıralanabilir (24).

Deneyssel çalışmalar sırasında fiziksel ölçümlere dayanılarak elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 5.1'de ve bu yoğunlukların zaman, sıcaklık ve % CoO miktarı ile değişimleri Şekil 5.1, 5.2, 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Sıcaklık ve zamana karşı yoğunluk (g/cm^3) değişimleri

%94 ZnO - %6 Bi ₂ O ₃ - %0 CoO				
	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
1000 °C	5.34	5.23	5.18	5.28
1100 °C	5.06	5.12	4.92	4.88
1200 °C	5.09	4.96	4.96	4.94
1300 °C	4.91	4.97	4.92	5

%92 ZnO - %6 Bi ₂ O ₃ - %2 CoO				
	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
1000 °C	5.41	5.32	5.23	5.17
1100 °C	5.36	5.23	5.19	5.12
1200 °C	5.15	5.03	5.06	5.02
1300 °C	5.07	5.01	4.94	5

%90 ZnO - %6 Bi ₂ O ₃ - %4 CoO				
	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
1000 °C	5.35	5.36	5.33	5.28
1100 °C	5.32	5.16	5.14	5.09
1200 °C	5.18	4.89	4.97	4.97
1300 °C	5.09	4.96	4.82	4.92

Tablo ve grafiklerden de görüldüğü gibi çalışılan sistemde ZnO - Sb₂O₃ sistemlerinden farklı olarak yoğunlaşmada bir düşüş meydana gelmiştir. Bu deneysel sonuçlara benzer sonuçlar Bradt ve Wong (14,15) tarafından da elde edilmiştir. Yoğunlukta meydana gelen bu düşüşün Bölüm 3'de açıklandığı gibi Bi₂O₃'ün buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ZnO'da buharlaşma meydana gelmekle birlikte bu buharlaşma yoğun olarak 1400 °C'ın üstünde oluşmaktadır. Çalıştığımız sıcaklık 1300 °C'ı geçmediğinden ZnO'da belirgin bir buharlaşma olmadığını kabul edebiliriz.

Bu fiziksel ölçümlerin yanısıra üç ayrı bileşim ve dört ayrı sıcaklıkta 3 saat boyunca sinterlenen numunelerin Arşimet prensibine dayanılarak yapılan kaynatma deneyi sonuçlarına göre yoğunluklarda genelde bir azalma olmakla birlikte bir düzensizlik söz konusudur (tablo 5.2).

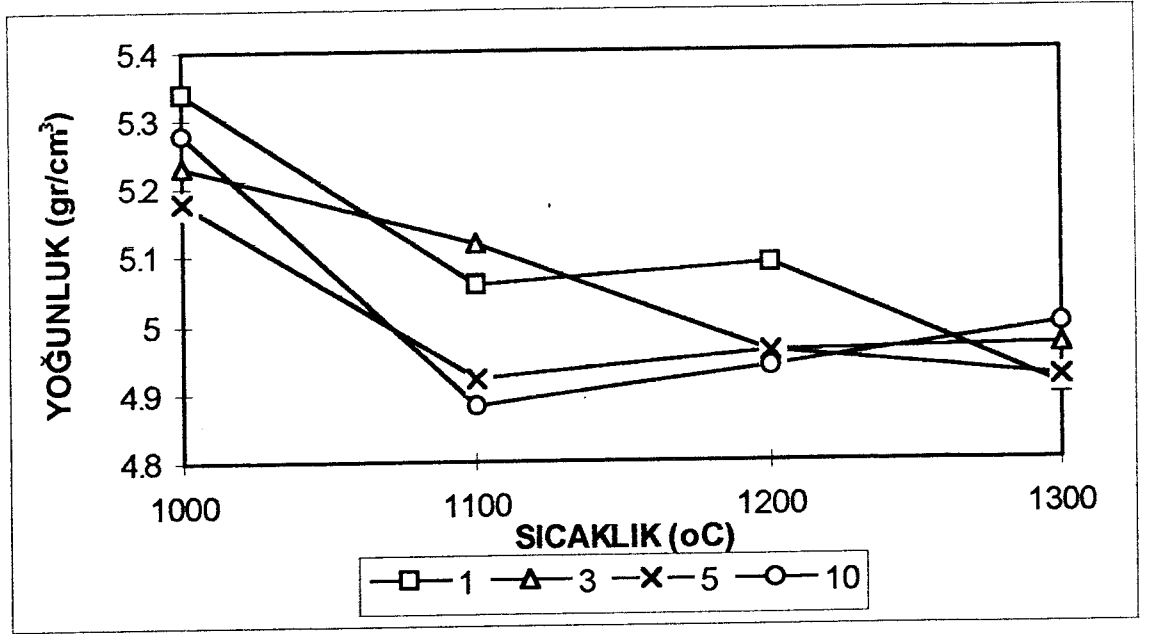
Tablo5.2: 3 saat sinterlenmiş numunelerin kaynatma deneyi sonuçlarına göre yoğunluk değerleri

% 94 ZnO- % Bi ₂ O ₃ -%0 CoO	
1000°C	5.41
1100°C	5.46
1200°C	5.14
1300°C	5.1

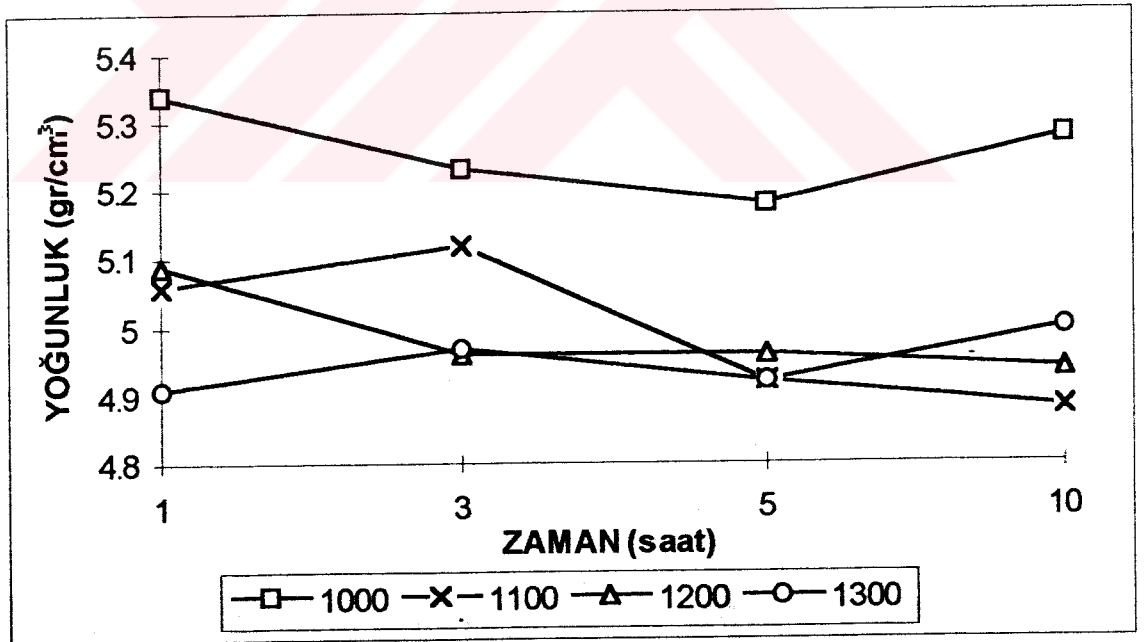
% 92 ZnO- % Bi ₂ O ₃ -%2 CoO	
1000°C	5.28
1100°C	5.27
1200°C	5
1300°C	5.23

% 90 ZnO- % Bi ₂ O ₃ -%4 CoO	
1000°C	5.5
1100°C	5.3
1200°C	5.7
1300°C	5.28

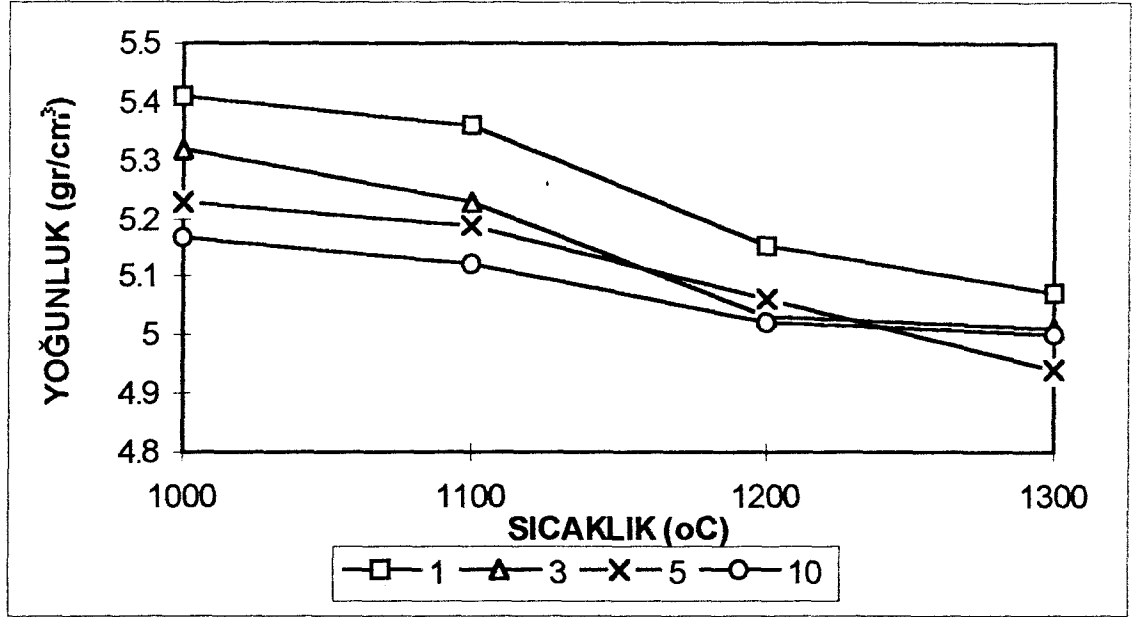
Farklı sıcaklıklara farklı bileşimlerle çıkılarak yapılan ağırlık ölçümleri sonuçları ise bize sistemde yine bir kütle kaybı olduğunu göstermektedir. Bu ölçümlerle ilgili sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.4’de verilmektedir.



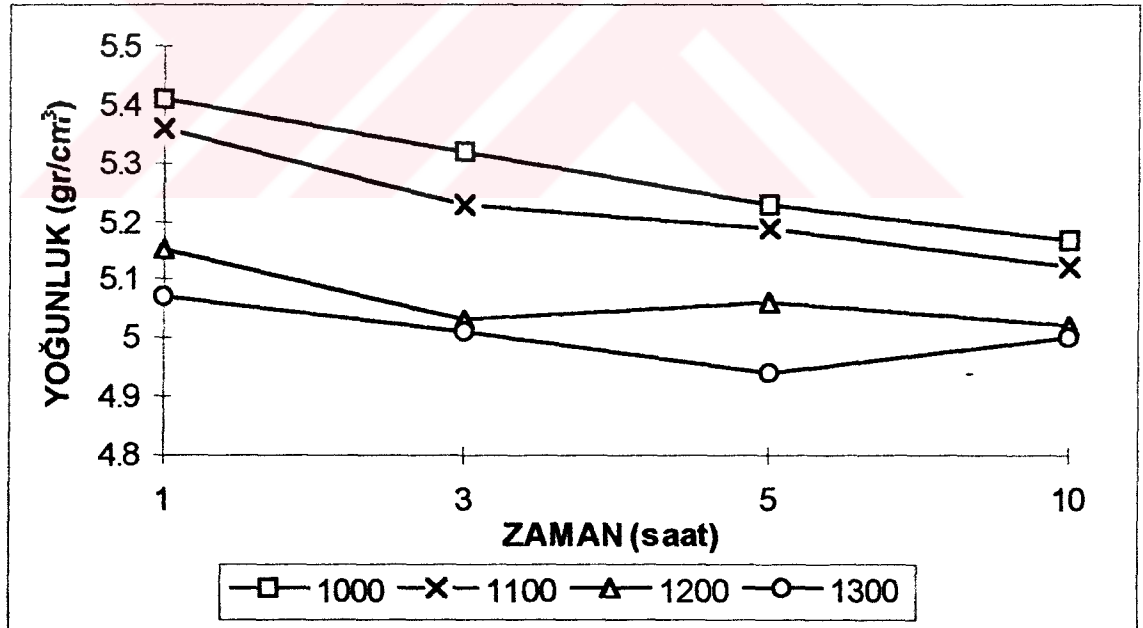
Şekil 5.1.a % 94 ZnO - % 6 Bi₂O₃ bileşiminde farklı sürelerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi



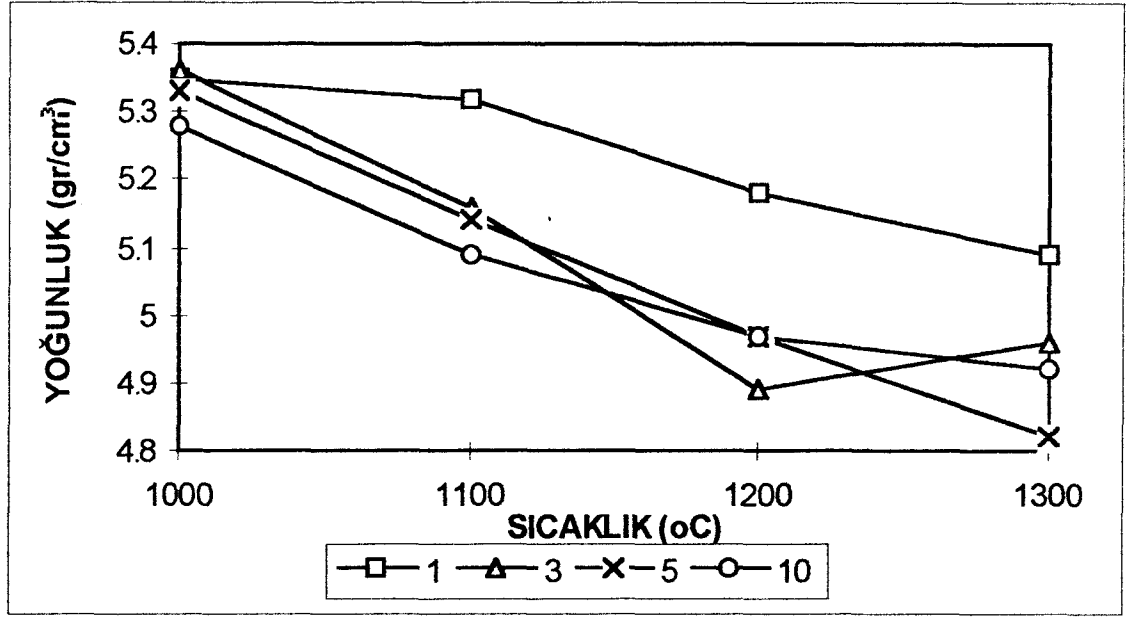
Şekil 5.1.b % 94 ZnO - % 6 Bi₂O₃ bileşiminde farklı sıcaklıklarda yoğunluğun zamana göre değişimi



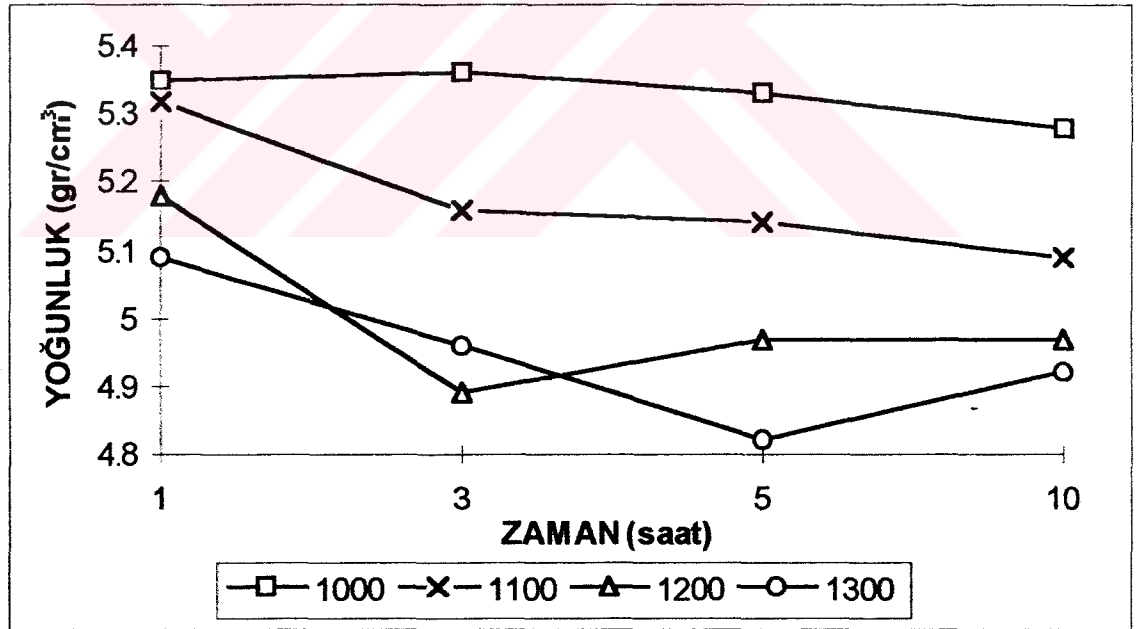
Şekil 5.2.a % 92 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 2 CoO bileşiminde farklı sürelerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi



Şekil 5.2.b % 92 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 2 CoO bileşiminde farklı sıcaklıklarda yoğunluğun zamana göre değişimi



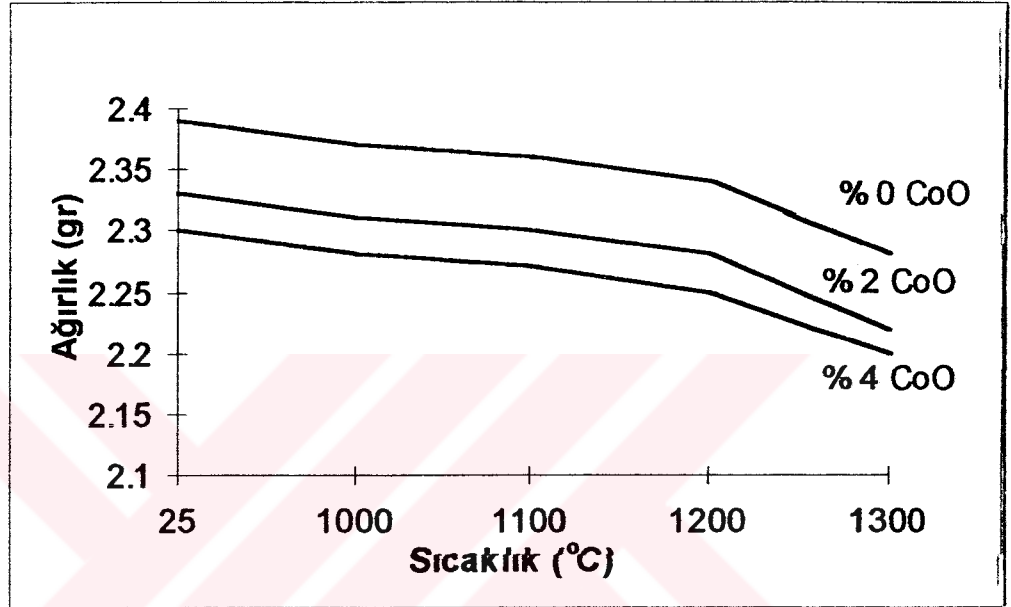
Şekil 5.3.a % 90 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 4 CoO bileşiminde farklı sürelerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi



Şekil 5.3.b % 90 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 4 CoO bileşiminde farklı sıcaklıklarda yoğunluğun zamana göre değişimi

Tablo 5.3: Ağırlıkların Sıcaklığa Göre Değişimi

Sıcaklık (°C)	Bileşim		
	%0 CoO	%2 CoO	%4 CoO
25	2.39	2.33	2.30
1000	2.37	2.31	2.28
1100	2.36	2.30	2.27
1200	2.34	2.28	2.25
1300	2.28	2.22	2.20



Şekil 5.4 Sıcaklığa bağlı olarak ağırlıklarda meydana gelen kayıplar.

% 0, %2 ve %4 CoO içeren numunelerde Toplam ağırlıklardaki kayıplar %3.5 - % 4 arasında olmuştur. Sisteme CoO ilavesinin ağırlık kayıplarına etki etmediği görülmektedir. Elde edilen sonuçlarla Wong'un (14) ağırlık kayıpları ile ilgili çalışmasındaki sonuçlar benzerlik taşımaktadır (Bölüm 3, Şekil 3.6).

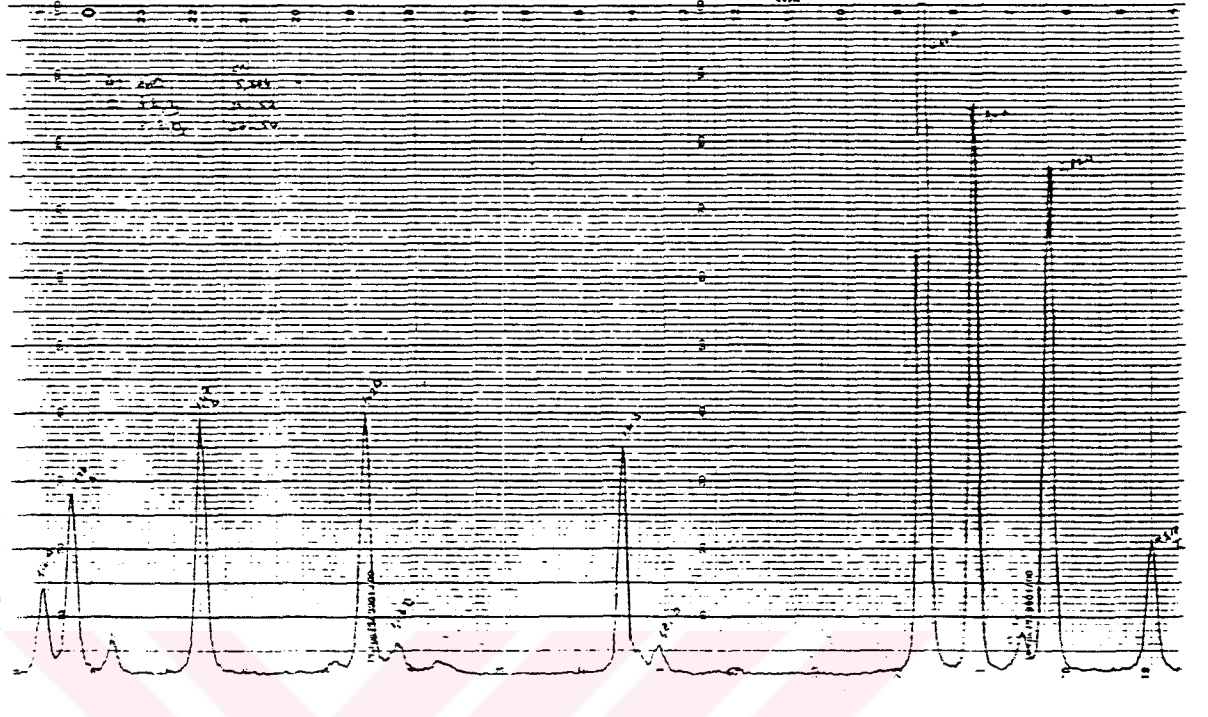
Ağırlıklarda meydana gelen azalmanın 1200°C'tan sonra artan bir eğimle devam etmesi, bu sıcaklıktan sonra Bi_2O_3 'ün buharlaşma mekanizmasında değişim olduğunu göstermektedir. Mekanizmada nasıl bir değişim meydana geldiği ayrı bir araştırma konusu olup Wong (14) incelemesinde kütle spektroskopik analizinin, buharlaşma mekanizmasının saptanmasına yardımcı olabileceğine işaret etmektedir .

5.2 ZnO-%6Bi₂O₃-%xCoO Sisteminde X-Işınlari Analizi ve Saptanan Fazlar

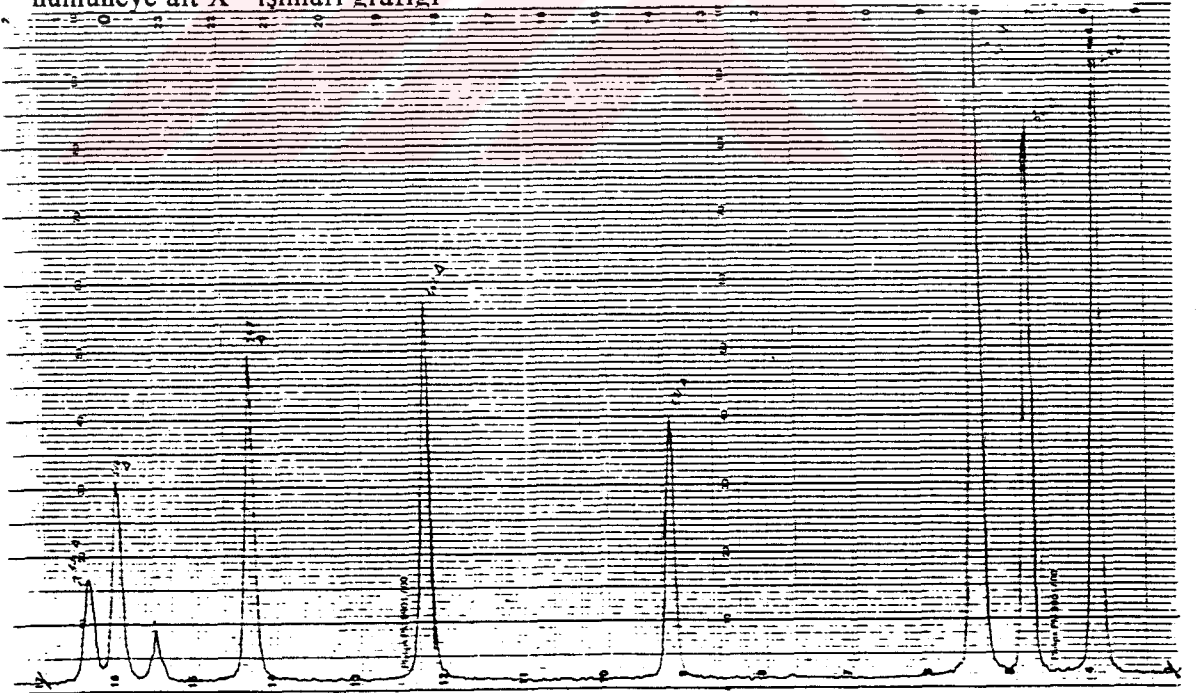
Çalışılan üçlü sistemde 1000°C ve 1300°C'ta sinterlenmiş %0, %2, %4, CoO bileşimindeki numunelerin X-ışınları incelemeleri yapılmıştır. X-ışınları analizinde monokromatik Cu-K_{2α} ışını kullanılmıştır. İnceleme sonucu elde edilen X-ışını kırınımları Şekil 5.5'de verilmektedir. Kırınımlarda yalnızca ZnO pikleri ile β-Bi₂O₃ piklerine rastlanmıştır. Bunlardan β- Bi₂O₃'e ait piklerin, bu fazın 1200°C'ın üstünde büyük oranda buharlaşması sebebi ile 1300°C'a ait kırınımlarda yer almadığı görülmektedir.

Yapılan çeşitli araştırmalar göz önüne alındığında (14,9)saptanan Bi₂O₃ fazının oda sıcaklığında α-formunda olması beklenirken, β-Bi₂O₃'ün elde edilmesi soğumanın β→α dönüşümüne izin vermeyecek bir hızda gerçekleştiğini göstermektedir.

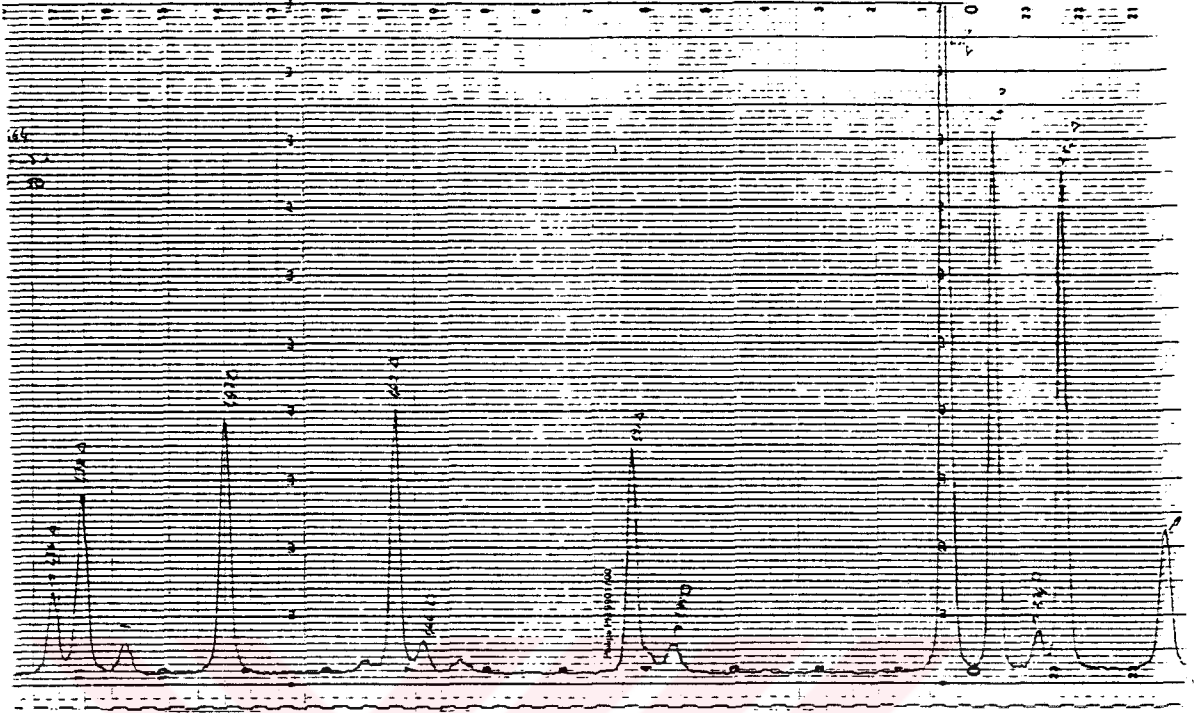




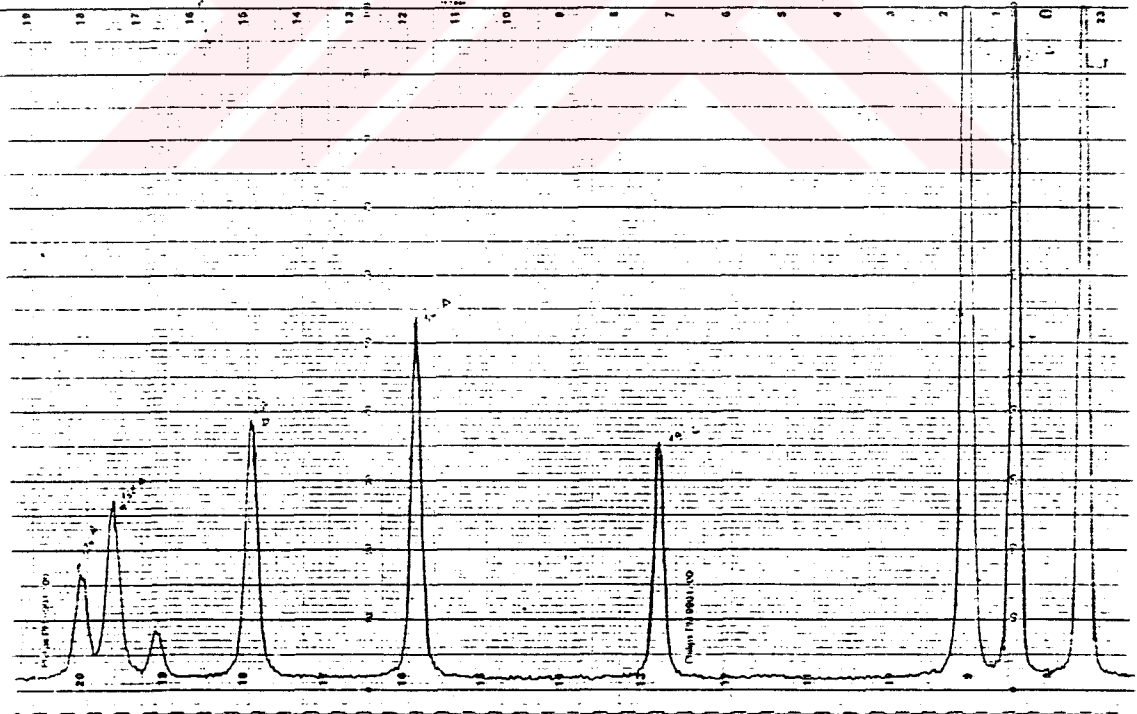
Şekil 5.5: %94ZnO - %6 Bi₂O₃ - %0 CoO bileşimine sahip 1000 °C’de sinterlenmiş numuneyle ait X - ışınları grafiği



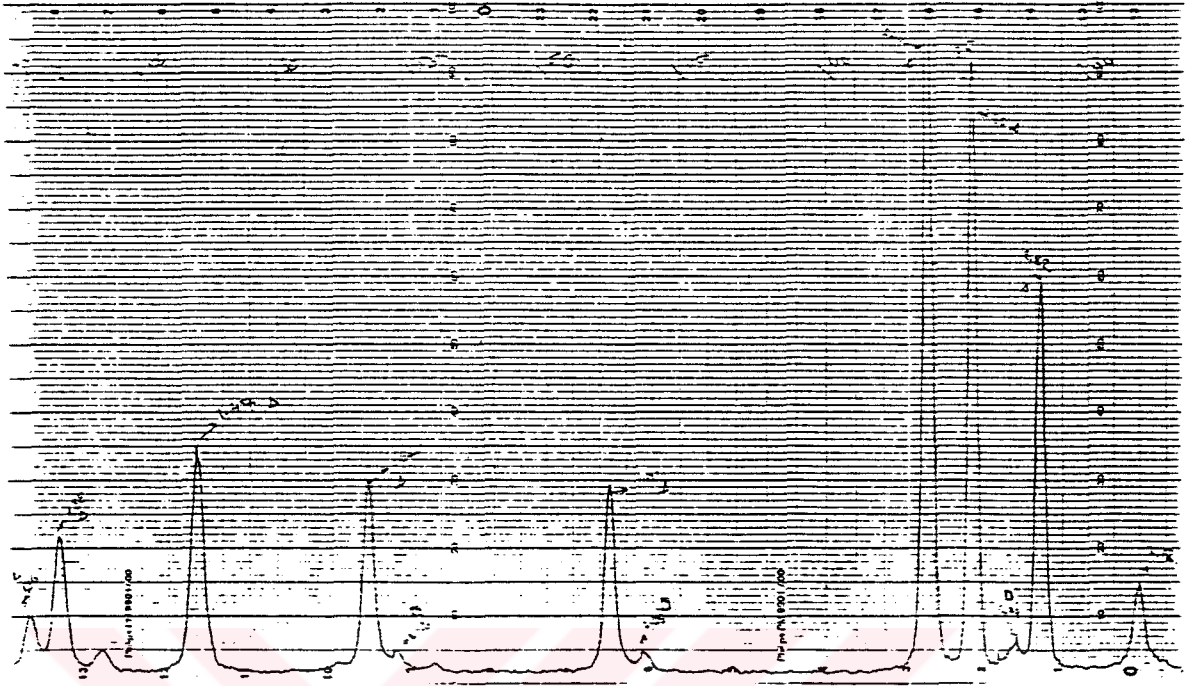
Şekil 5.6: %94ZnO - %6 Bi₂O₃ - %0 CoO bileşimine sahip 1300 °C’de sinterlenmiş numuneyle ait X - ışınları grafiği



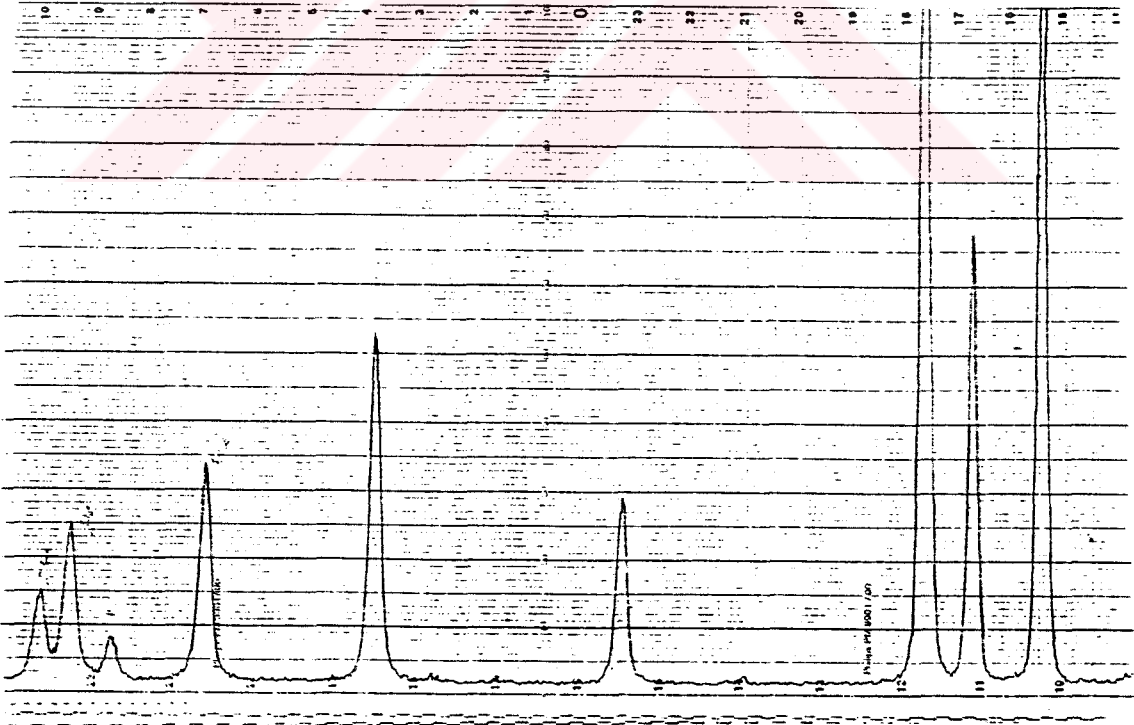
Şekil 5.7: %92ZnO - %6 Bi₂O₃ - %2 CoO bileşimine sahip 1000 °C'de sinterlenmiş numuneye ait X - ışınları grafiği



Şekil 5.8: %92ZnO - %6 Bi₂O₃ - %2 CoO bileşimine sahip 1300 °C'de sinterlenmiş numuneye ait X - ışınları grafiği



Şekil 5.9: %90ZnO - %6 Bi₂O₃ - %4 CoO bileşimine sahip 1000 °C’de sinterlenmiş numuneye ait X - ışınları grafiği



Şekil 5.10: %90ZnO - %6 Bi₂O₃ - %4 CoO bileşimine sahip 1300 °C’de sinterlenmiş numuneye ait X - ışınları grafiği

5.3 Tane Boyutu Analizleri ve Kinetik Hesaplamalar

5.3.1 Tane Boyutu Ölçümleri

ZnO - %6 Bi₂O₃ - %x CoO sisteminde 4 farklı sıcaklık ve sürede sinterlenen 3 ayrı bileşime sahip toplam 48 adet numunenin optik mikroskop yardımı ile elde edilen mikroyapı fotoğrafları üzerinden tane boyutu ölçümleri Lineer Kesişme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Seramik malzemelerin tane boyutu ölçümlerinde çoğunlukla kullanılan bu yöntem yaklaşık sonuçları vermekle birlikte numuneden alınan kesit üzerinden 2 boyutlu bir ölçüme dayandığından çok sağlıklı olmadığı söylenebilir.

Yapılan çalışmada mikroyapı fotoğrafları üzerinde alınan 4 farklı uzunluğa sahip lineer doğrunun kestiği tanelerin sayıları saptanıp ortalama bir değere ulaşılmıştır. Elde edilen bu ortalama değer yine ortalaması alınan lineer doğruların uzunluklarına bölünerek ortalama tane boyutu elde edilmiştir. Elde edilen (cm) cinsinden bu değer kalibrasyon fotoğrafları referans alınarak (μm)cinsine çevrilmiştir. Bu tane boyutları Lineer Kesişme Yönteminde verilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak son değerini almıştır (25).

$$G = C \cdot 1.56 \quad (8)$$

G = Ortalama tane boyutu

C = Ölçülen tane boyutu

Lineer Kesişme Yöntemi kullanılarak farklı sayımlar sonucu elde edilmiş ortalama tane boyutlarına ait sonuçlar Tablo 5.3’de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde CoO ilavesinin tane boyutlarını önemli ölçüde değiştirmedeği görülmektedir. Bunun yanında sinterleme süresi ve sıcaklığının artması ile birlikte boyutlarda önemli bir artış meydana gelmektedir.

Tablo 5.4.a: % 94 ZnO - % 6 Bi₂O₃ Bileşimindeki Tane Boyutları (µm)

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)			
	1	3	5	10
1000	11.3	14.5	15.8	18.0
1100	17.6	19.2	23.2	28.5
1200	23.0	30.0	35.0	36.5
1300	39.0	44.8	47.0	52.0

Tablo5.4.b: % 92 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 2 CoO Bileşimindeki Tane Boyutları (µm)

Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)			
	1	3	5	10
1000	10.2	13.5	15.0	18.9
1100	17.8	21.5	25.5	28.9
1200	26.3	31.5	34.0	39.0
1300	35.0	38.0	41.0	46.6

Tablo5.4.c: % 90 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 4 CoO Bileşimindeki Tane boyutları (µm)

Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)			
	1	3	5	10
1000	10.3	13.9	17.5	20.5
1100	18.0	20.8	24.7	27.4
1200	29.0	33.2	40.5	44.0
1300	38.0	40.4	46.0	50.0

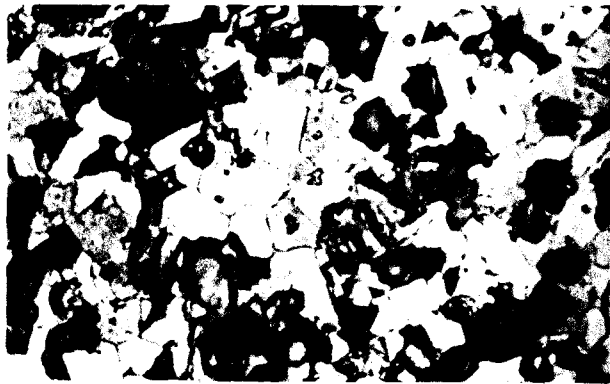
Süre, sıcaklık ve bileşimin tane boyutları üzerine etkisi aşağıda verilmiş olan mikroyapı ve SEM fotoğrafları yardımı ile görülebilir.



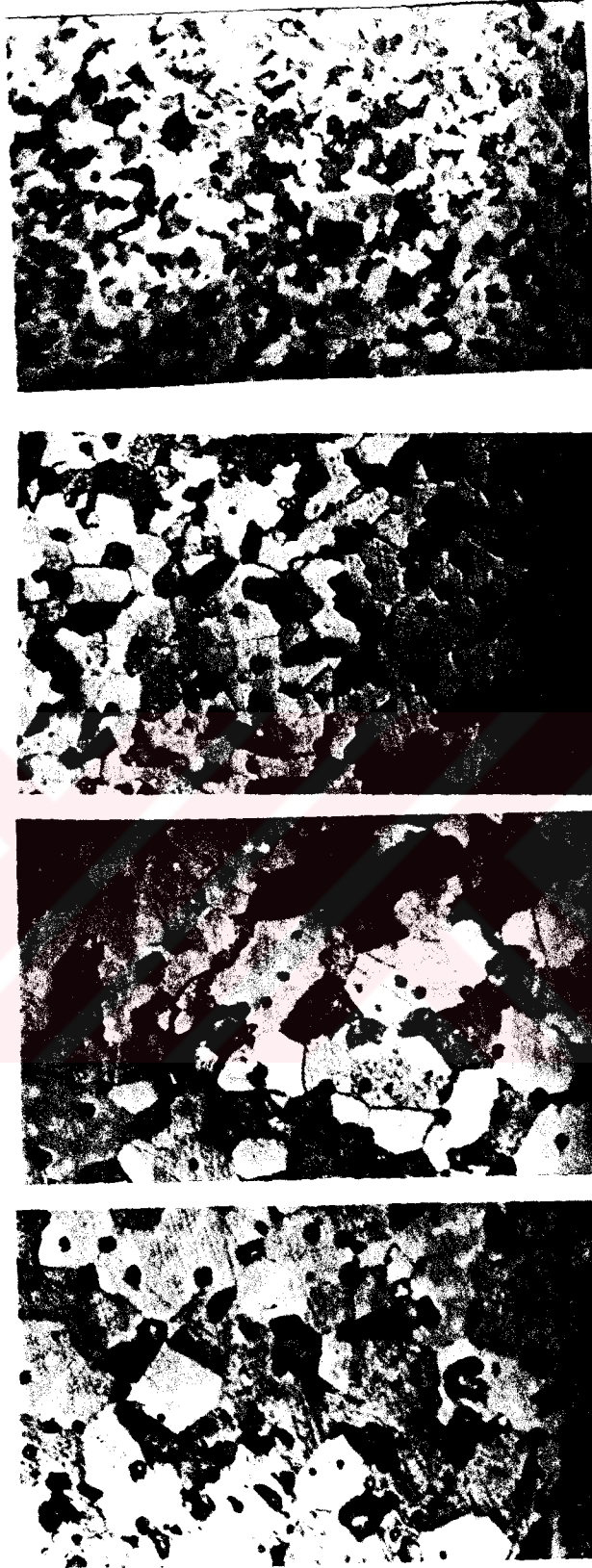
Şekil 5.11.a: %94 CoO - %6 Bi₂O₃ Bileşiminde 1100 °C'de 5 saat boyunca sinterlenmiş numuneye ait optik mikroskop görüntüsü (X500)



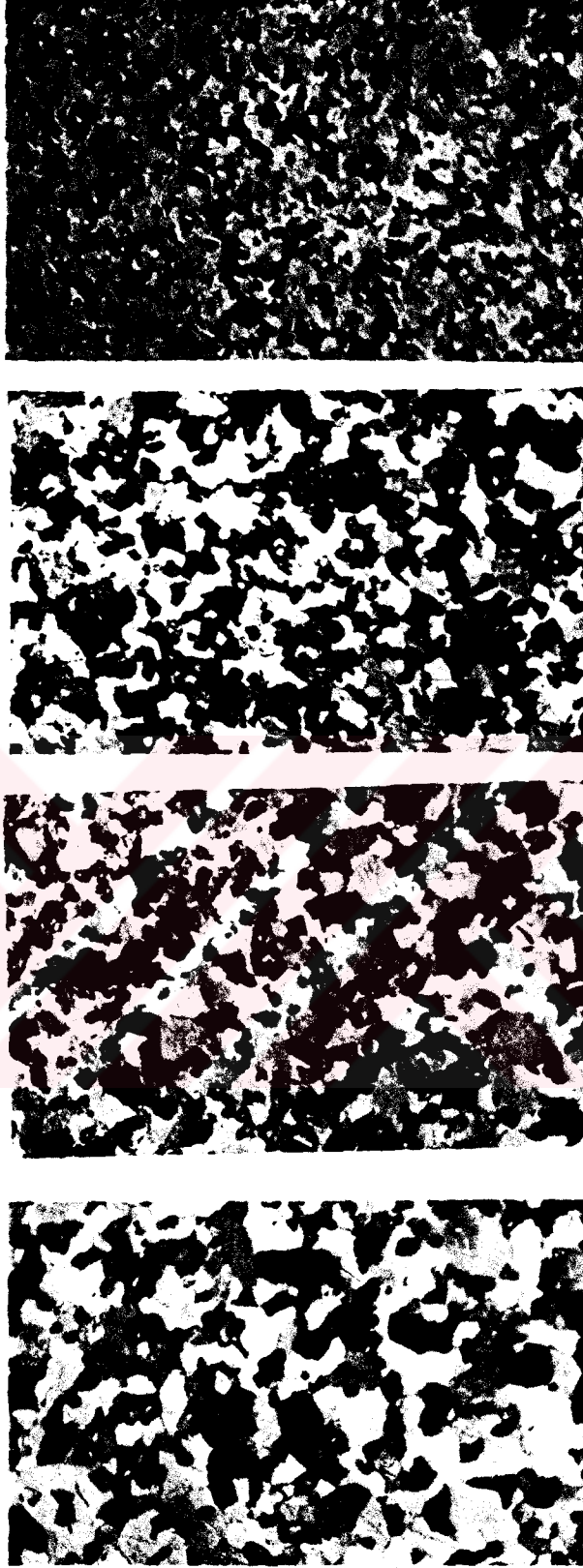
Şekil 5.11.b: %92 ZnO - %6 Bi₂O₃ -%2 CoO Bileşiminde 1100 °C'de 5 saat sinterlenmiş numuneye ait optik mikroskop görüntüsü (X500)



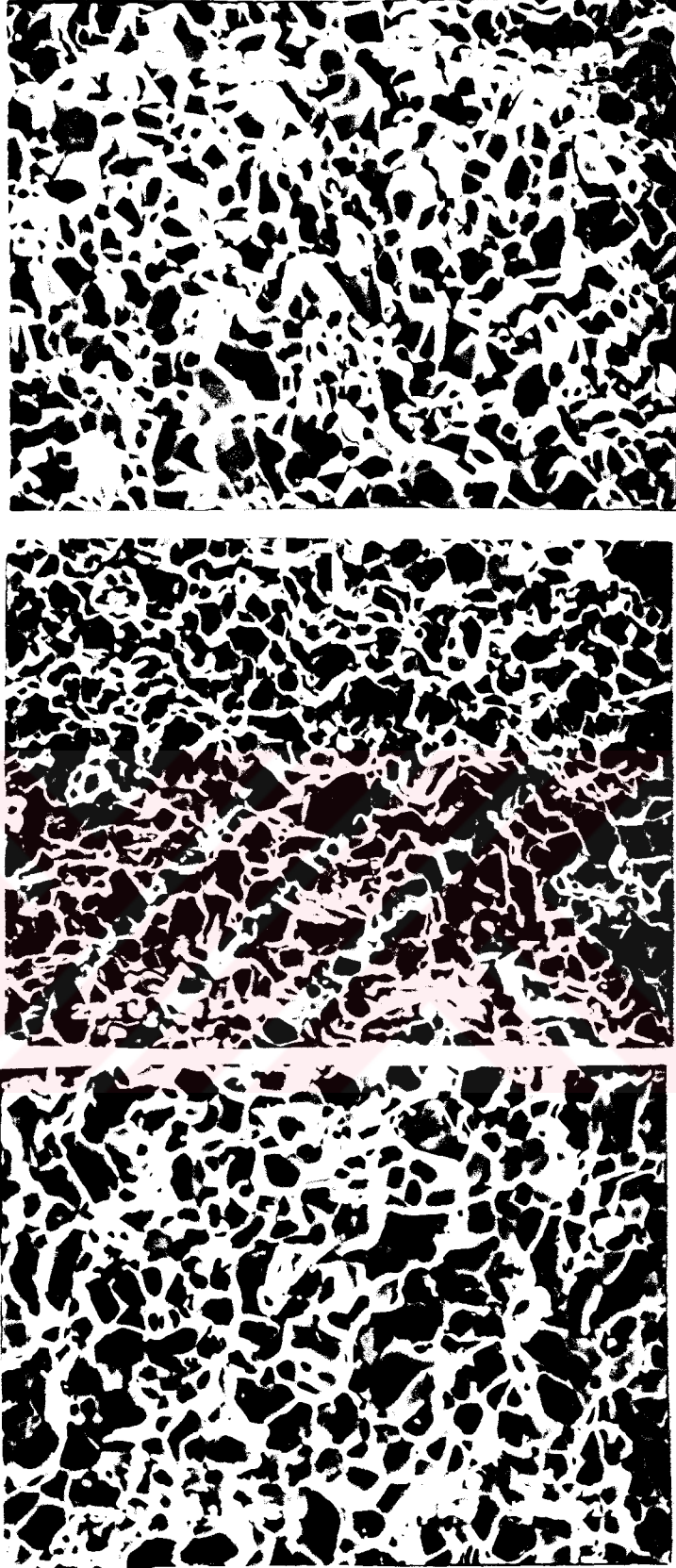
Şekil 5.11.c: % 90 ZnO - % 6 Bi₂O₃ -%4 CoO Bileşiminde 1100 °C'de 5 saat sinterlenen numuneye ait optik mikroskop görüntüsü (X500)



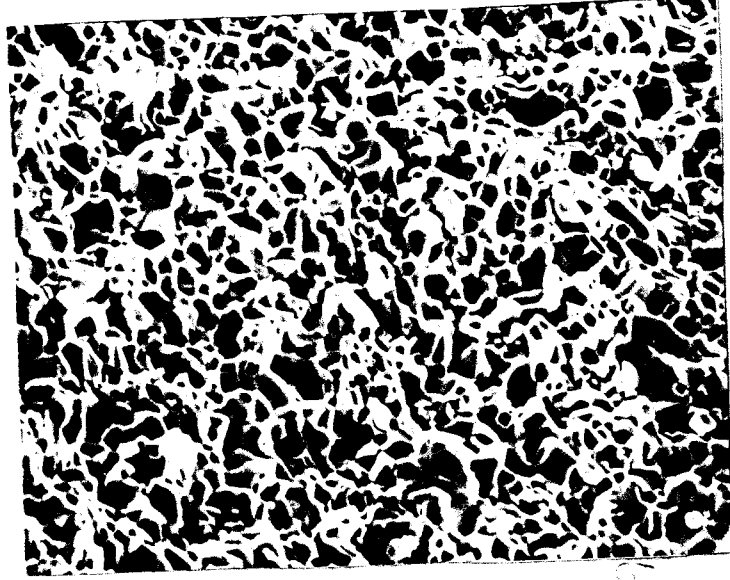
Şekil 5.12: %94 ZnO - %6 Bi₂O₃ Bileşiminde 1000, 1100, 1200, 1300°C 'de 3 saat sinterlenmiş numunelere ait optik mikroskop görüntüleri (X500)



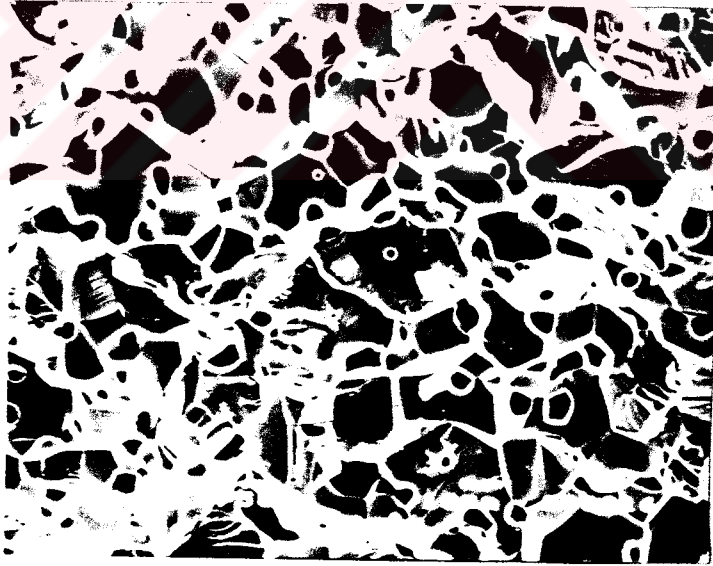
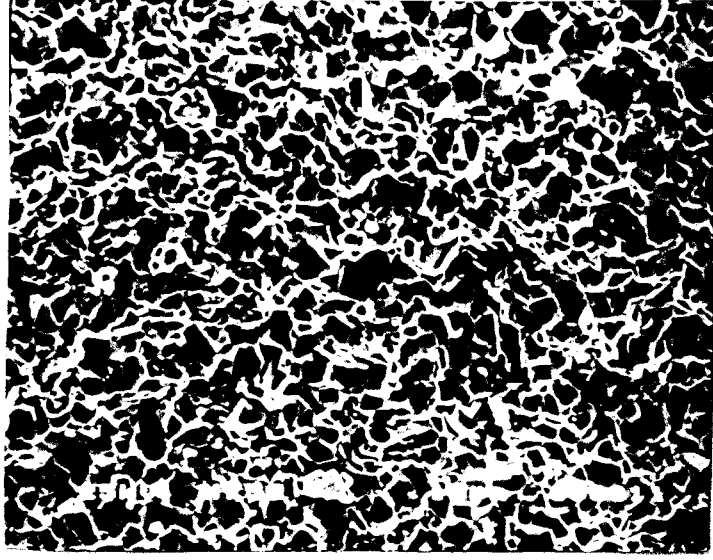
Şekil 5.13: %90 ZnO - %6 Bi₂O₃ - %4 CoO Bileşiminde T=1000 °C'ta 1, 3, 5 ve 10 saat boyunca sinterlenen numunelere ait optik mikroskop görüntüleri (X500)



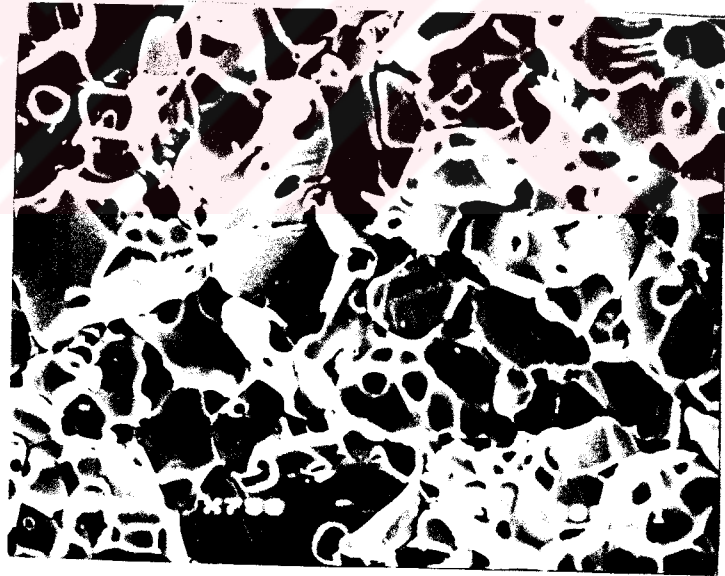
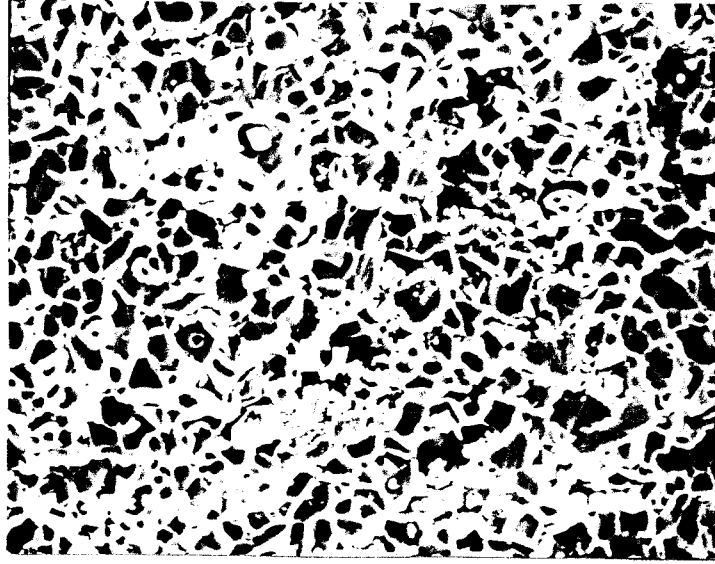
Şekil 5.14: Sırasıyla %0, %2 ve %4 CoO içeren, 1000 °C'de 5 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (X1000)



Şekil 5.16: %0 CoO içeren, 1000 ve 1200 °C’de 5 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (X750)



Şekil 5.17: %2 CoO içeren, 1000 ve 1200 °C'de 5 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (X750)



Şekil 5.18: %4 CoO içeren, 1000 ve 1100 °C'de 5 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (X750)

5.3.2 Aktivasyon Enerjisi Hesaplaması

Bir sistemin tane büyüme kinetiğinin incelenmesi esnasında göz önüne alınan en önemli büyüklüklerden biri Aktivasyon Enerjisidir. Bu değer bilindiği gibi sistemde oluşan reaksiyonların mekanizmaları, oluşup oluşamayacakları gibi konularda fikir verir. Aynı zamanda farklı bileşimlerde ve sıcaklıklarda meydana gelen tane boyutu değişimlerinin saptanmasında bu değerlerden yararlanılması Aktivasyon Enerjisi Analizinin önemini ortaya koymaktadır.

ZnO - Bi₂O₃ seramikleri ile ilgili olarak yapılan aktivasyon enerjisi analizi çalışmaları daha önceki bölümlerde verilmiştir (Bölüm 3). Tane büyüme kinetiği hesaplamalarında yine daha önce Bölüm 3.2.2’de verilen aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$G^n - G_o^n = K_o \cdot t \exp(-Q/RT)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak elde edilen logG - logt grafiğinin eğiminden kinetik tane büyüme üssü “n” hesaplanmaktadır. Aşağıda verilen eşitlik tane boyutu ve zamanın, kinetik tane büyüme üssü “n” ile olan ilişkisini göstermektedir (16);

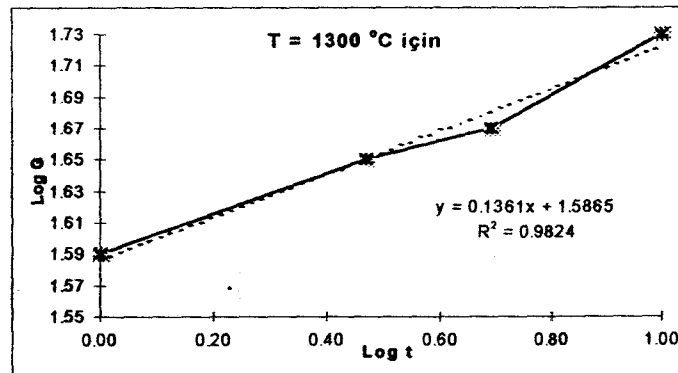
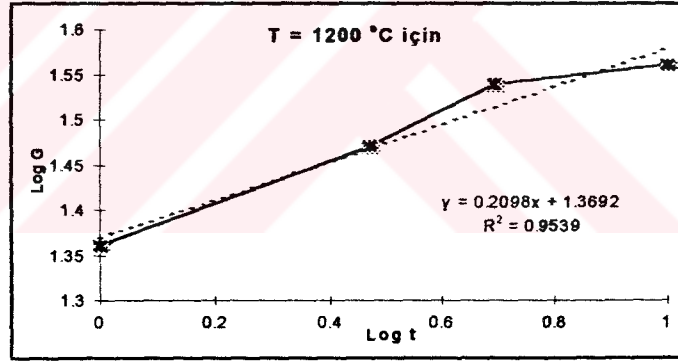
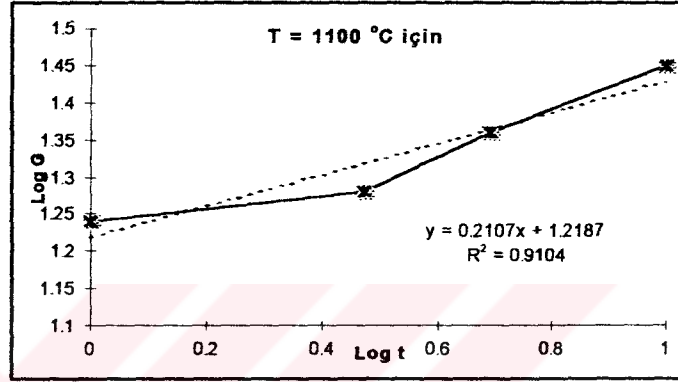
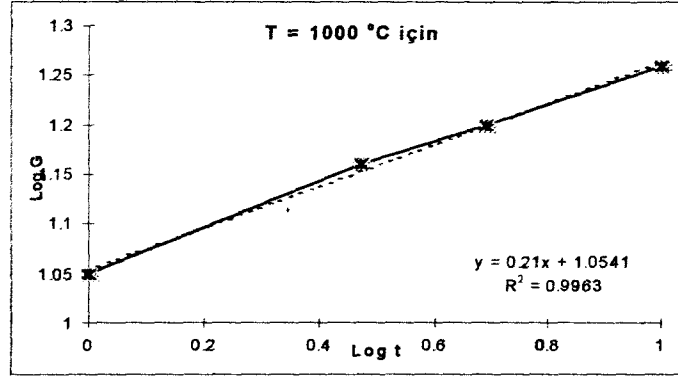
$$n (\log G) = \log K_o + \log t + 0.434(-Q / RT)$$

$$d (\log G) / d (\log t) = 1 / n$$

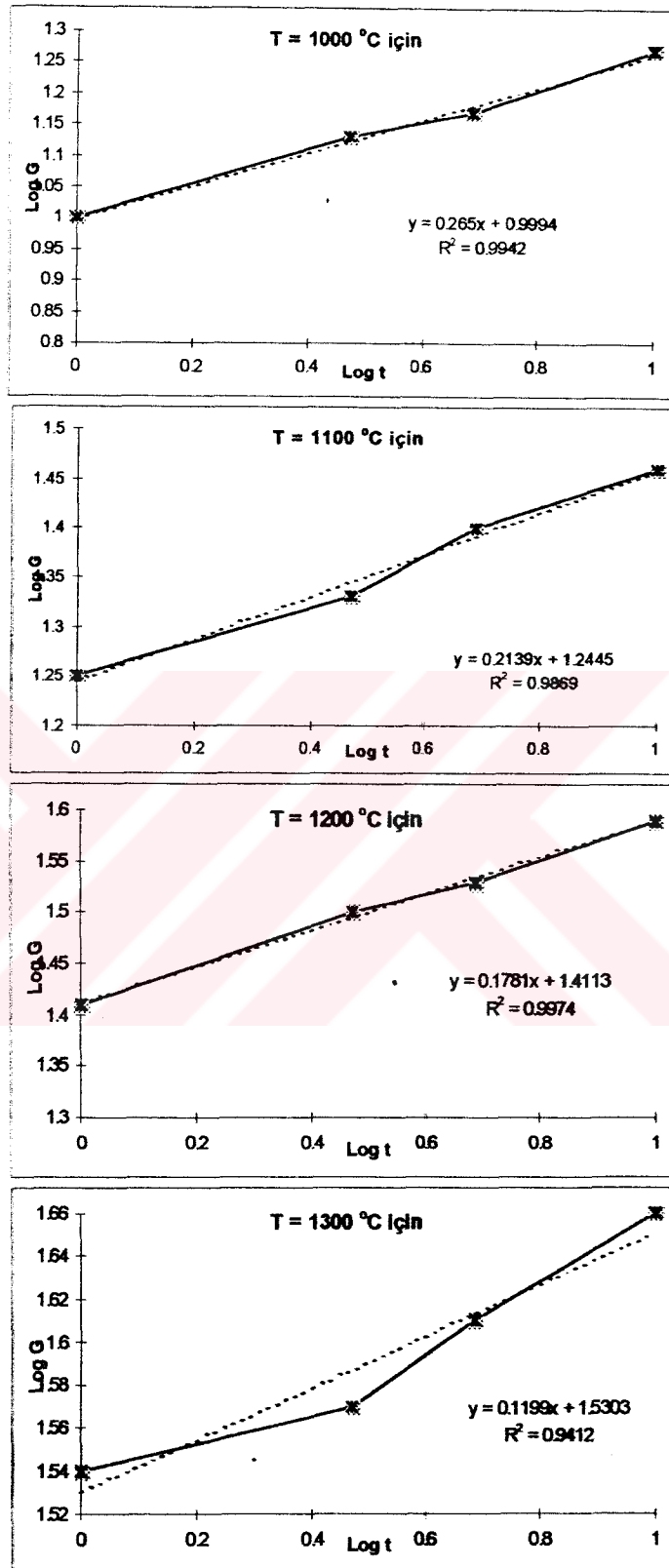
Bu “n” değerinden yararlanılarak çizilen log (Gⁿ/t)- 1/T grafiğinin eğimi ise aktivasyon enerjisi (Q) değerini vermektedir.

$$\text{Log } (G^n/t) = \log K_o + 0.434(-Q / R)1/T$$

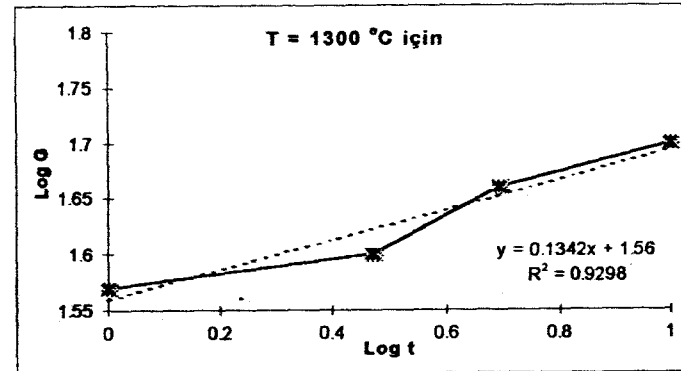
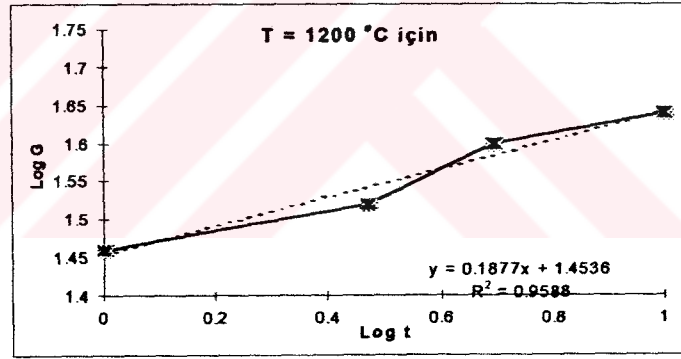
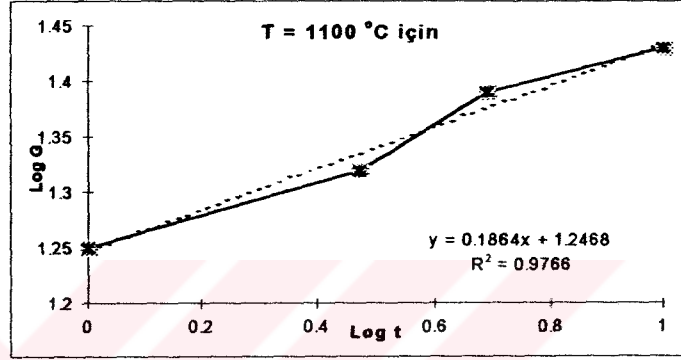
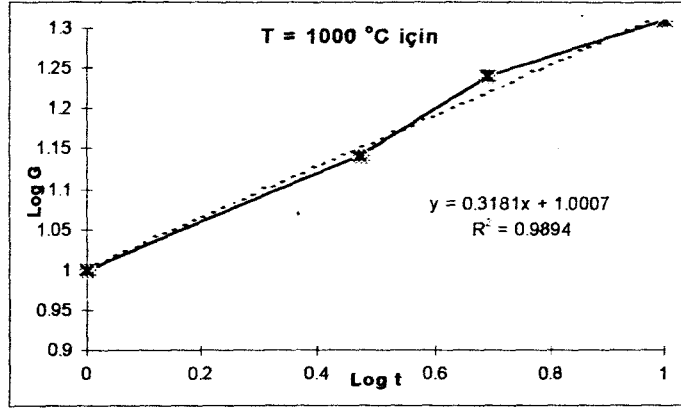
Elde edilen kinetik tane büyüme üssü “n” değeri, tane büyüme hızı hakkında bilgi vermektedir. Artan “n” değerleri ile birlikte tane büyüme hızı azalmaktadır (16). Yani büyük “n” değerleri tanelerin yavaşça büyüdüğü bir mikroyapıyı verir. Aktivasyon enerjisi (Q) değerlerinin büyüklüğü ise tane boyutu ile ters orantılıdır. Çalışılan sistemde elde edilen tane boyutu değerleri ile çizilen logG - logt, log (Gⁿ/t)-1/T grafikleri ve bu grafiklerin eğimlerinden hesaplanan n ve Q değerleri aşağıda verilmektedir.



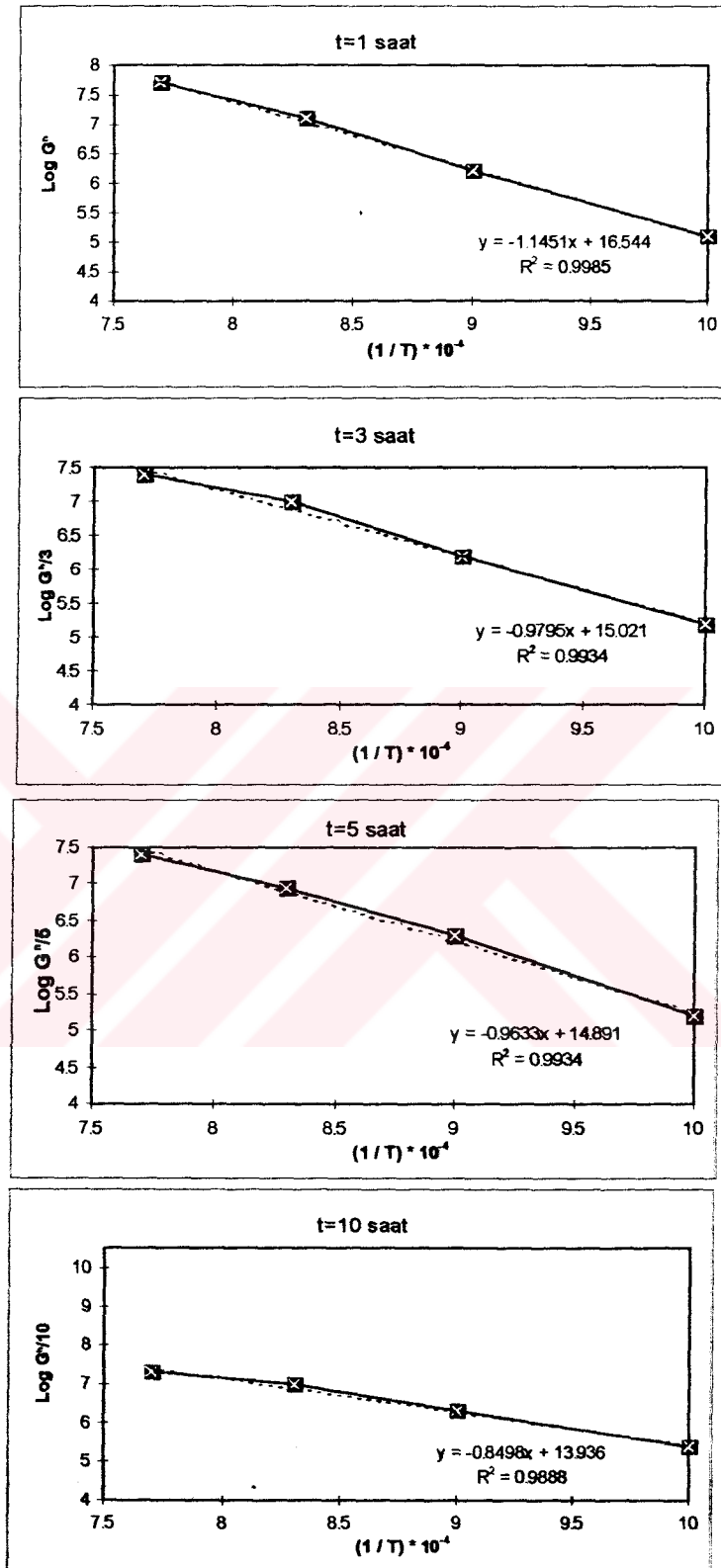
Şekil 5.19: % 94 ZnO - % 6 Bi₂O₃ Bileşimine Ait LogG - Log t Grafikleri



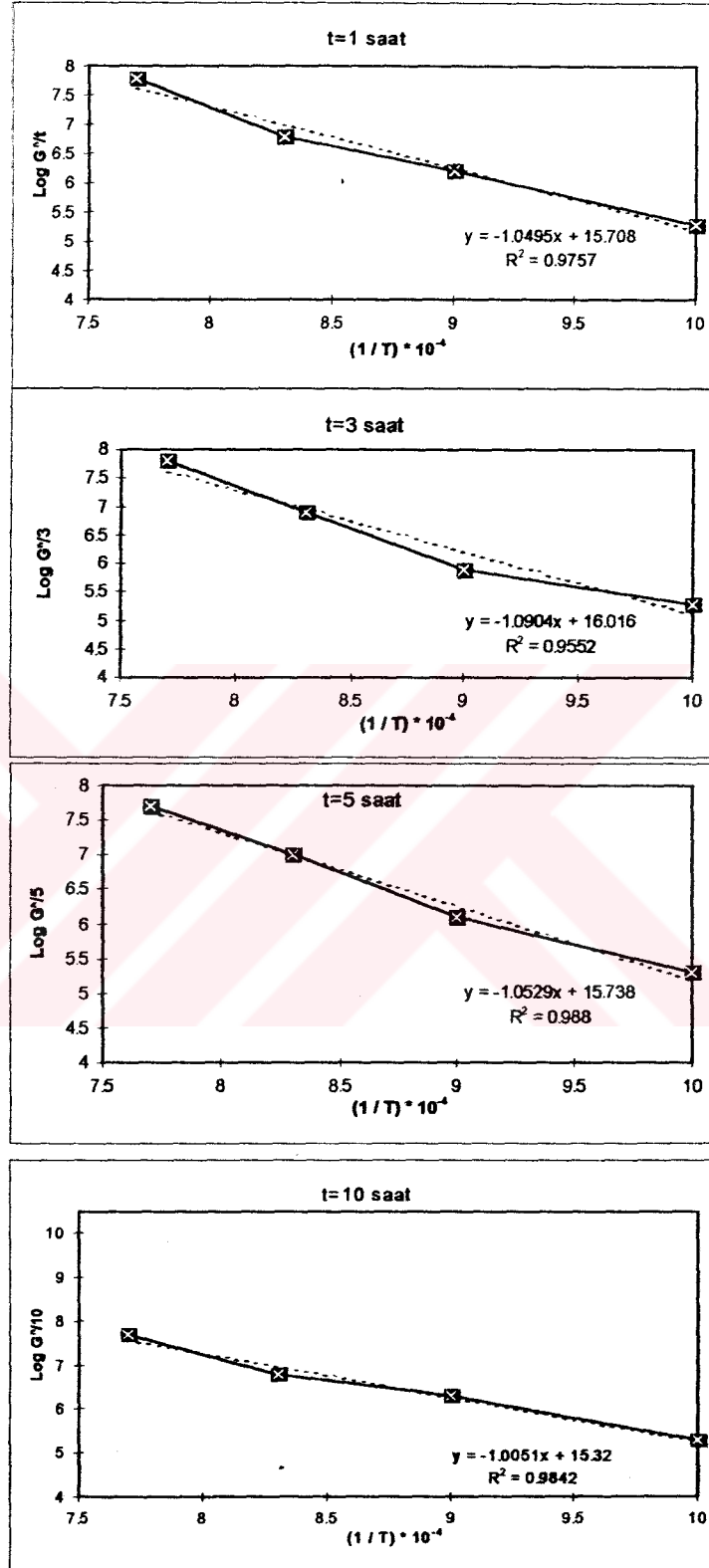
Şekil 5.20: % 92 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 2 CoO Bileşimine Ait LogG - Log t Grafikleri



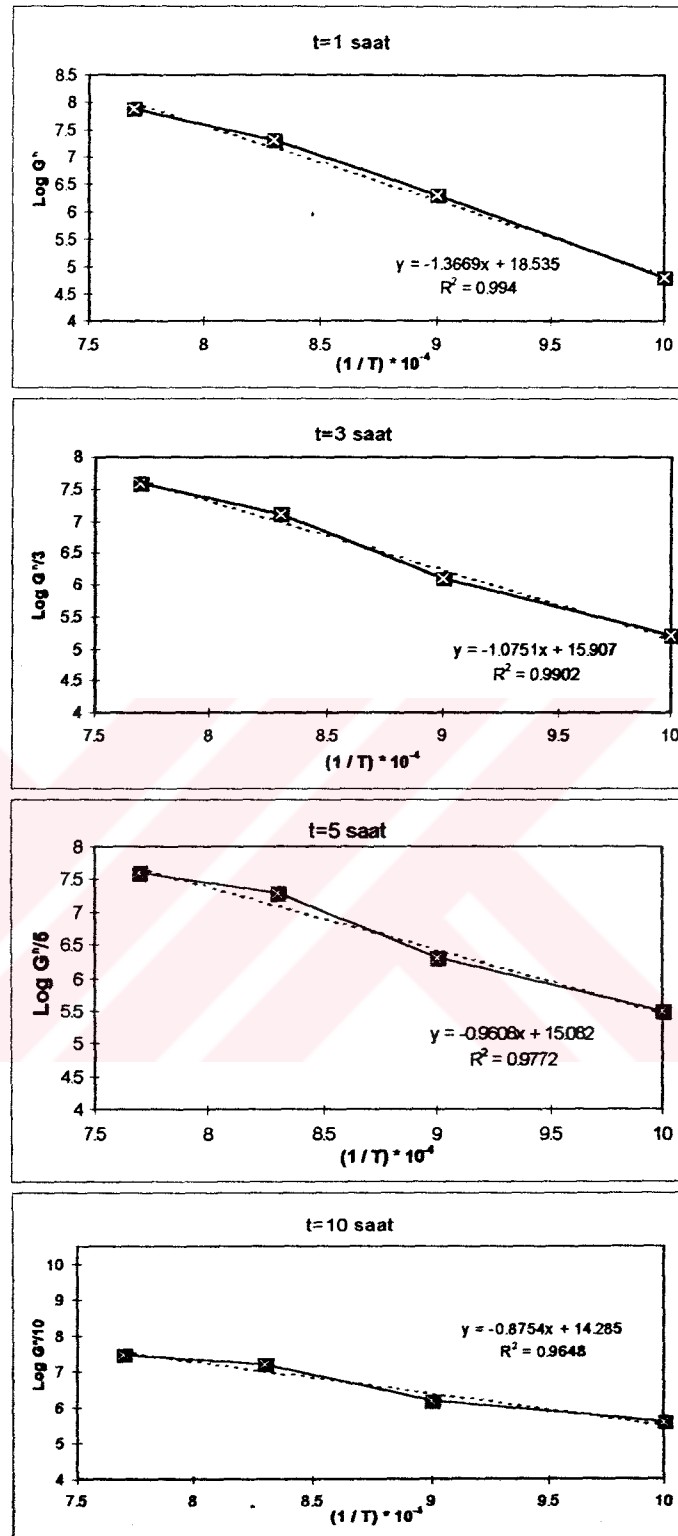
Şekil 5.21: % 90 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 4 CoO Bileşimine Ait LogG - Log t Grafikleri



Şekil 5.22: %92 ZnO - %6 Bi₂O₃ - %2 CoO Bileşimine Ait Log G^n/t - $1/T$ Grafikleri



Şekil 5.22: % 92 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 2 CoO Bileşimine Ait Log G^n/t - $1/T$ Grafikleri



Şekil 5.24: % 90 ZnO - % 6 Bi₂O₃ - % 4 CoO Bileşimine Ait Log G^n/t - LogT Grafikleri

Tablo : % 94 ZnO - % 6Bi ₂ O ₃ Bileşimine ait Q ve n değerleri					
	n	n ortalama	Süre	Q	Q _{ortalama}
1000°C	4.7	5.3	1	214±20	204 ± 20
1100°C	4.7		3	208±23	
1200°C	4.7		5	205 ±25	
1300°C	7.3		10	191±25	

Tablo : % 92 ZnO - % 6Bi ₂ O ₃ - % 2 CoO Bileşimine ait Q ve n değerleri					
	n	n ortalama	Süre	Q	Q _{ortalama}
1000°C	3.8	5.6	1	218± 5	187 ± 15
1100°C	4.7		3	187±30	
1200°C	5.6		5	184±11	
1300°C	8.3		10	160±15	

Tablo : % 90 ZnO - % 6Bi ₂ O ₃ - % 4CoO Bileşimine ait Q ve n değerleri					
	n	nortalama	Süre	Q	Qortalama
1000°C	2.6	5.2	1	261± 48	203 ± 31
1100°C	5.36		3	204 ± 29	
1200°C	5.32		5	183 ± 21	
1300°C	7.45		10	167±26	

Tablolar ve mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde CoO ilavesinin tane boyutunu önemli ölçüde değiştirmedeği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte %2 CoO ilavesi ile aktivasyon enerjisinde önce 204Kj/mol'den 187 Kj/mol'e bir düşüş olmuş daha sonra bu değer %4 CoO ilavesinde yeniden 203 Kj/mol'e yükselmiştir. Aktivasyon enerjisi hesaplamalarında diğer referanslarda göz önünde bulundurularak n değeri 5 alınmıştır.

BÖLÜM 6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER:

Yapılan çalışmada % 0,2 ve 4 CoO ilavesinin, ZnO-% 6 Bi₂O₃ sisteminde tane büyüme kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir. ZnO - Bi₂O₃ sistemi üzerine yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar bileşim için %6 Bi₂O₃ ve % 0,2,4 CoO'ın seçiminde etkili olmuştur. Yoğunluk ve ağırlık kaybı ölçümleri ile sıcaklık, süre ve CoO miktarının sisteme etkieri incelenmiş ve tane boyutu ölçümleri ile de tane büyüme kinetiğinin CoO miktarı ile ne şekilde değiştiği saptanmaya çalışılmıştır.

Yoğunluk ve ağırlık kayıpları ile ilgili elde edilmiş olan deneysel sonuçlar sistemde bir kütle kaybının olduğunu göstermektedir. % 0 CoO bileşiminin fiziksel yoğunluk ölçümlerine göre yoğunluklarda 1000°C -1300°C arasında 1 saatlik sinterleme süresince 5.3 g/cm³'ten 4.9 g/cm³'e düşüş olmuştur. Diğer bileşim ve sinterleme sürelerinded de buna benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yine ağırlık kaybı ölçümlerine bakıldığında %0 CoO bileşimindeki numunede sıcaklık artışı ile birlikte (1000-1300°C) ağırlıkta 2.39 gr'dan 2.28 gr'a düşüş görülmektedir. Bu sonuçlar literatürde yapılmış olan ZnO- Bi₂O₃ sistemiyle ilgili çalışmalarda elde edilmiş sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Sistemde meydana gelen kütle kaybının ün Bi₂O₃ buharlaşması yoluyla olduğu düşünülmektedir. Bu kaybın 1200°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda artması ise buharlaşma mekanizmasında bir değişimi işaret etmektedir. CoO ilavelerinin ağırlık kaybına herhangi bir etkide bulunmadığıda saptanmıştır.

Tane büyüme kinetiğine bakıldığında elde edilen aktivasyon enerjisi sonuçları ve kinetik tane büyüme üssü "n" değerlerinin yine CoO ilavesi ile önemli bir değişim göstermediği görülmüştür. Ortalama "n" değerleri %0,2,4 CoO için sırasıyla 5.3, 5.6, 5.2 olarak tespit edilmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise yine sırasıyla 204 Kj/mol, 187 Kj/mol, 203 Kj/mol olarak bulunmuştur. %2 CoO ilavesi ile sistemin aktivasyon enerjisinde meydana gelen düşüş bu bileşimde tane büyüme hızındaki artışı ifade etmektedir.

X-ışınları analizi sonuçlarına bakıldığında sistemde yalnızca ZnO ve β -Bi₂O₃ fazlarının var olduğu görülür. Sistemde ara bileşik olduğuna dair herhangi bir pik elde edilmemiştir. CoO büyük bir ihtimalle katı-eriyik halde yapıda yer almaktadır. Bileşimdeki miktarı maksimum %4'lerde olduğundan x-ışınları analizinde CoO ile ilgili bir pike rastlanmamıştır.

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında CoO ilavesinin mikroyapıya ve tane büyüme kinetiğine önemli bir etkisi olmadığı söylenebilir. Ancak sınırlı sayıdaki bileşimle yapılmış bu çalışmadan kesin bazı sonuçlar çıkarmak hatalı olabilir. CoO 'in sistemde ne şekilde yer aldığı ve herhangi bir bileşik oluşturup oluşturmadığı farklı bir araştırma konusu olabilir. Öte yandan yapılan bu çalışmada ZnO-Bi₂O₃-CoO sisteminde elektriksel testler yapılmadığından bu oksidin ilavesinin elektriksel özelliklere etkisi incelenebilir.



KAYNAKLAR

- 1- Kravchenko V.B. ZnO-Based Electronic Ceramics, International Workshop on Ceramic Science and Technology, Ankara July 21-22 1993
- 2-Matsuoka , Advances in Varistor Technology syf 3-9
- 3- Steele B.C.H , Electronic Ceramics “ Presentand Future Of ZnO Varistor” syf1-29, 1991
- 4-Tapan T. Gupta, “Application of Zinc Oxide Varistors” j. Am.Ceramic Soc.73(7) syf 1817-1840, 1990
- 5-Levinson M., Philip H.R. “ Zinc Oxide Varistors, A Rewiew “ Ceramic Bull. Vol 65,No;4, syf639-646 1986
- 6- Buchanan R.C. Ceramic materials for electronics, Marcel Dekker, New York (1986)
- 7-Ollson-Falk- Dunlop “The Microstructure of a ZnO Varistor Material”J of Material Sciense 20(1985) syf. 4091-4098
- 8- Olsson- Dunlop “Devolopment of Functional Microstructure in ZnO Varistor Material” Advances in Varistor Technology, syf 57-64
- 9- Cerva H. & Russwurm”Microstructure an Crstal Structure of Bismuth Oxide Phases in Zinc OxideVaristor Ceeramics” J Am. Ceramic Soc. 71(7) 522-30 (1988)
- 10- Eda K. “Discovery of ZnO Varistors and Their Progress for two decadas.” Advances In Varistor Technology.Syf 10-20
- 11- Toplan H.Ö. ZnO -%6 Sb₂O₃-x MnO üçlü sisteminde MnO etkisinin incelenmesi Yüksek Lisans Tez Çalışması Sakarya Üniv. 1995
- 12-Bradt R. - Senda T. “ Grain Growth of ZnO during the sintering of Zinc Oxide Antimony oxide ceram,cs” J. Am. Ceramic Soc. 74 (6) 1991
- 13- Wong- Morris W.G “ Microstructures and phases in non-ohmic ZnO-Bi₂O₃ ceramics” Ceramic Bulletin Vol:53 No: 11 (1974)

- 14- Wong J. " Sintring and varistör charecteristics of ZnO- Bi2O3 ceramics" J. Applaying Physics (51) (1980)
- 15- Dey D.-BradtR. " Grain Growth of ZnO during Bi2O3 -Liquid phase sintering" J.Am. Ceram.Soc. 75 (9) 2529-34 (1992)
- 16- BradtR. SendaT. " Grain growth in sintered Zno and ZnO-Bi2O3 ceramics" J.Am.Cer. Soc. 73 (1) 1990
- 17- BradtR. Suziki T. " Grain growth of ZnO in ZnO-Bi2O3 ceramics with TiO2 additions" J.Am.Cer.Soc. 78(5) 1995
- 18- Trontelj M. And Kolar D. " Sinterig and microstructural evalution in ZnO - Multiphase ceramics" Solid State Phanemona Vol 8/9 1989
- 19- Makovec - Kolar D. "Sintering and microstructurel devolepment of metal oxide varistör ceramics" Material Researchment Bull. Vol28 1993
- 20- Şulan T. "Toz metalurjisi yöntemleri ile geliştirilen 90W7Ni3Fe ağır alaşımlarının sıvı faz sinterlemesi süreçleri ile üretilmesi ve karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi İTÜ (1993)
- 21- Özgen S. Yüksek Lisans Ders Notları İTÜ
- 22- German R.M. Liquid Phase Sintering
- 23- German R.M. Powder Metallurgy Science Second Edition
- 24- Man Y.F "Advences in Ceramics" Vol21 Ceramic Powder Science
- 25- Underwood E. Metals Handbook 8th Edition Vol 9 1973

ÖZGEÇMİŞİM:

1969 yılında Bursa'da doğdum. İlkokul, Ortaokul ve Lise'yi Ayvalık'ta okudum. 1986 yılında İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 1991 yılında aynı bölümden mezun oldum. Aynı yıl aynı bölümün Üretim Anabilim Dalında yüksek lisans'a başladım.

