



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



ZnO ilavesinin magnezyum alüminat spinel'in özelliklerine etkisi

The effect of ZnO addition on properties of magnesium aluminate spinel

Yazar(lar) (Author(s)): Nuray CANİKOĞLU

ORCID: 0000-0003-3480-5096

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Canikoğlu N., "ZnO ilavesinin magnezyum alüminat spinel'in özelliklerine etkisi", *Politeknik Dergisi*, 22(3): 749-754, (2019).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.439622

ZnO İlavesinin Magnezyum Alüminat Spinel'in Özelliklerine Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Nuray CANİKOĞLU*

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya-Türkiye

(Geliş/Received : 02.07.2018 ; Kabul/Accepted : 07.08.2018)

ÖZ

MgO ve Al₂O₃ karışımının katı hal reaksiyonu sonucunda magnezyum alüminat (MgAl₂O₄) spinel oluşmaktadır. Bu çalışmada spinel sentezi için başlangıç malzemesi olarak manyezit atığı ve Al₂O₃ kullanılmıştır. Bu sayede manyezit fabrikasından çıkan atığın değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca başlangıç karışımına ilave edilen ZnO'in magnezyum alüminat spinelin yoğunlaşması üzerine etkileri incelenmiştir. Manyezit atığı, Al₂O₃ ve ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 oranlarında ZnO ilavesiyle hazırlanan karışımlar kuru preslenmiş ve sonrasında farklı sıcaklıklarda (1300-1350-1400-1450 ve 1500°C) 1 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Üretilen ürünlerin XRD, SEM-EDS analizleri yapılmış, bulk yoğunluk, görünür gözenek ve mikro sertlik değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre magnezyum alüminat üretimi için optimum şartlar belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum alüminat (MgAl₂O₄), spinel, ZnO, bulk yoğunluk.

The Effect of ZnO Addition on Properties of Magnesium Aluminate Spinel

ABSTRACT

The magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄) is obtained at the end of solid-state reaction of MgO and Al₂O₃ mixture. In this study, magnesite waste and Al₂O₃ were used as initial materials for spinel synthesis. In this way, the recycling of waste materials disposed from magnesite factory was aimed. In addition, the effect of ZnO added into beginning mixture on densification of magnesium aluminate spinel was investigated. The initial mixture containing magnesite waste, Al₂O₃ and 1, 2, 3 and 4 wt. % ZnO addition were dry pressed and the specimens were exposed to sintering process at different temperatures (1300-1350-1400-1450 and 1500°C) for 1 hour. The produced specimens were exposed to XRD, SEM-EDS analysis, bulk density, % apparent porosity and micro-hardness measurements were performed. In the light of findings, the optimum conditions for magnesium aluminate spinel production were determined.

Keywords: Magnesium aluminate (MgAl₂O₄), spinel, ZnO, bulk density.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Spinelin genel formülü AB₂O₄ şeklindedir ve kübik kristal yapıya sahiptir; kübik sıkı paket latisinde anyonlar bulunmaktadır, A ve B katyonları tetrahedral ve oktoedral yapının tamamını veya bir kısmını işgal eder. Magnezyum alüminat (MgAl₂O₄) endüstride en iyi bilenen spinellerdendir [1].

Son yıllarda yüksek mukavemet, sertlik ve yüksek sıcaklıkta kararlılık özellikleri ve bu özelliklerin iyi kombinasyonu nedeniyle magnezyum alüminat (MgAl₂O₄) seramiklere ilgi artmıştır [2]. Mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal özelliklere sahiptirler ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıkta da korumaktadırlar. Bu nedenle metalurji sektöründe refrakter uygulamalarında ve diğer yüksek sıcaklık proseslerinde yaygın şekilde kullanılmaktadırlar [3]. Ayrıca, bazı uygulamalarda kataliz desteği olarak, sensör, membran, adsorblayıcı olarak, optik özellikleri sebebiyle saydam seramik olarak kullanılmaktadırlar [1,2,4].

Magnezyum alüminatın ergime derecesi 2135°C'dir. MgAl₂O₄ doğal olarak oluşmadığı için magnezyumla

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : nurayc@sakarya.edu.tr

alüminyum oksitlerin reaksiyonu ile üretilir. Magnezyum alüminat spinelin (MAS) teorik stokiometrik kompozisyonu (ağırlıkça) %71.68 Al₂O₃ ve %28.32 MgO'dir [5].

Magnezyum alüminat spinel (MAS) genel olarak katı hal reaksiyonuyla Mg ve Al başlangıç malzemelerinin mekanik olarak karıştırılması veya öğütülmesi ve sonrasında uygulanan ısı işlem neticesinde üretilir. Yaş kimyasal çözelti tekniklerinde ise, Mg ve Al başlangıç malzemeleri kimyasal bir çözelti içerisinde çözündürülür ve 80-140°C arasındaki düşük bir sıcaklıkta termal işleme tabi tutulur. Her iki yöntemde de homojenleştirici bazı ilaveler kullanılmaktadır. Geleneksel katı hal yönteminde yoğun ve benzer yapıda spinel üretimi için iki aşamalı ısı işlem gereklidir [6]. Bu çalışmada ise tek aşamada MAS seramik üretimi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca, geçmiş yıllarda MAS seramikler geleneksel basınçsız sinterleme yöntemiyle üretilmekteydi. Bu işlemin yoğun seramik üretilmesi için 1900°C'nin üzerinde gerçekleşmesi gereklidir, fakat bu yoğunlaşma aşırı büyümüş tane boyutuyla meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıkta daha küçük tane boyutuyla üretim için spark plazma sinterleme veya mikrodalga sinterleme

yöntemleriyle hızlı bir şekilde yoğunlaşma sağlanabilir. MAS seramiklerin nispeten küçük tane boyutuyla, düşük sıcaklıkta basınçsız sinterlenmesi arzu edilir ve bunun için de iki aşamalı sinterleme işlemi uygulanabilir [7].

MAS'ın içerisinde herhangi bir sinterleme yardımcısı olmadan düşük sıcaklıkta yoğun bir şekilde sinterlenmesi oldukça zordur. Dolayısıyla basınçsız sinterlenmenin gerçekleştirilmesi için literatürde sinterleme yardımcılarının ilavesiyle gerçekleştirilen spinel üretim çalışmaları bulunmaktadır. Örneğin; SnO_2 , Sc_2O_3 , Na_3AlF_6 , AlCl_3 , CaCO_3 , LiF , CaB_4O_7 , B_2O_3 , NaF , CaF_2 , ZnF_2 , BaF_2 , CaCl_2 , TiO_2 katkıları gibi...

Bu çalışmada MAS seramiği üretiminde başlangıç tozları olarak, daha ekonomik olması için saf oksit tozlar değil atık bir malzeme olan manyezit atığı kullanılmıştır. Ekonomikliğe ilave olarak, manyezit atığının içinde bulunan oksit kalıntılarının sinterleme yardımcısı gibi davranarak yoğunlaşmayı teşvik edeceği ve daha düşük sıcaklıkta sinterlemeyi kolaylaştıracağı düşünülmüştür. Ayrıca, üretim öncesinde sisteme ilave edilen küçük miktarlarda ZnO'nin MAS seramiğin yoğunlaşmasına ve diğer bazı özelliklerine etkisinin incelenmesi de amaçlanmıştır.

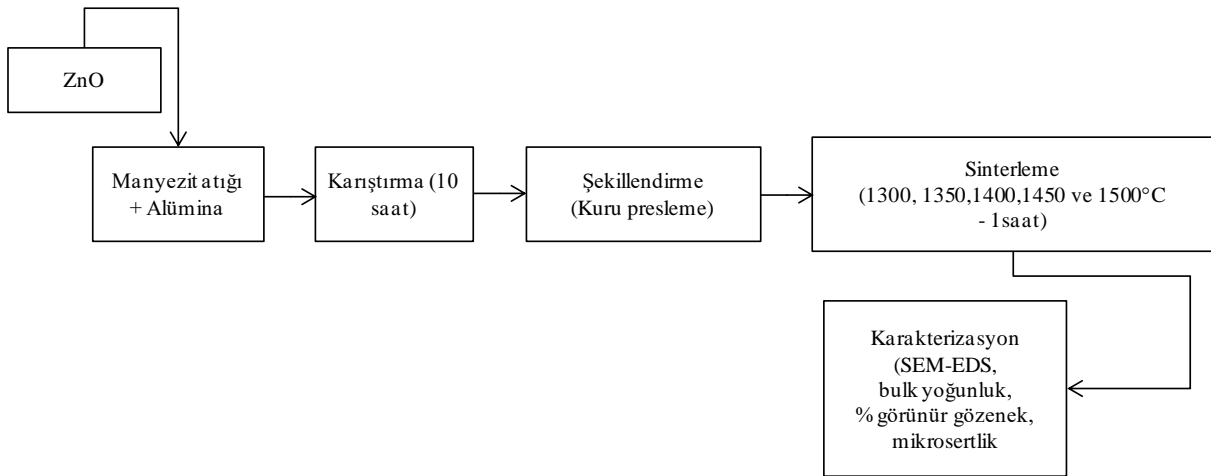
2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

MAS seramiğin üretilebilmesi için endüstriyel bir atık olan manyezit atığı ve alümina (Al_2O_3) tozu kullanılmıştır. Manyezit atığı KÜMAŞ AŞ.'den, alümina tozu ise KALEMADEN'den temin edilmiştir. Kullanılan başlangıç malzemelerinin bileşimleri Çizelge 1. ve Çizelge 2.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Manyezit atığının kimyasal bileşimi (Chemical compound of magnesite waste)

Bileşen	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	L.O.I*
(ağ.%)	15,56	1,79	0,28	3,36	45	33,96

* Loss on ignition: kızdırma kaybı



Şekil 1. Deneysel çalışmaların akım şeması (Flow chart of experimental studies)

Çizelge 2. Alümina tozunun kimyasal bileşimi (Chemical compound of alumina powder)

Bileşen	Al_2O_3	Na_2O	L.O.I*
(ağ.%)	99,85	0,06	0,29

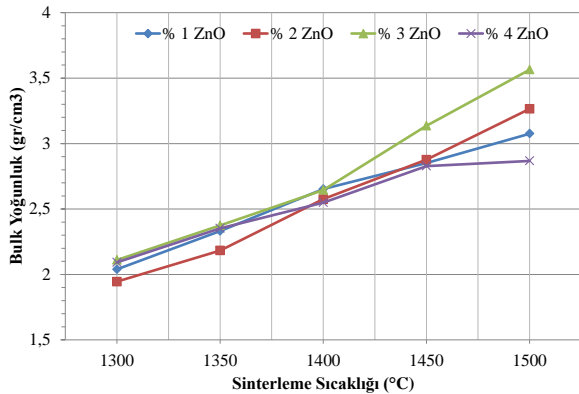
* Loss on ignition: kızdırma kaybı

Çalışmada ilk olarak, Al_2O_3 zengin MAS üretimi için (%78 Al_2O_3 -%22 MgO) bileşimine göre uygun miktarlarda manyezit atığı ve Al_2O_3 tozu tartılmıştır. Ayrıca bu tartımların içersine ağ. %1, 2, 3 ve 4 oranlarında ZnO ilavesi yapılmış ve 10 saat süre ile bilyalı değirmende kuru olarak karıştırılmışlardır. Hazırlanan karışımlar 60 MPa basınç altında kuru olarak preslenmiş, sonrasında şekillendirilen numuneler 1300, 1350, 1400, 1450 ve 1500°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Deneysel çalışmalara ait akım şeması Şekil 1.'de verilmiştir. Üretilen numunelerin Archimed yöntemiyle bulk yoğunlukları ve % görünür gözenek değerleri ölçülmüştür. Aynı şartlarda üretilen diğer numuneler ise önce metalografik olarak hazırlanmış ve sonrasında sinterleme sıcaklıklarının 50°C altındaki sıcaklıklarda termal olarak dağlanmışlardır. Elde edilen numuneler mikro yapı ve elementel analiz için SEM ve EDS analizlerine tabi tutulmuşlardır. İlave olarak, sinterlenen numunelerin mikrosertlik yöntemiyle 500 gr yük altında Vickers sertlikleri ölçülmüştür. Bütün sonuçlar göz önünde bulundurularak kullanılan başlangıç malzemeleriyle MAS üretimi için optimum şartlar belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Deneysel çalışmalarda açıklandığı gibi başlangıç hammaddeleriyle oluşturulan karışımlardan kuru presleme ile hazırlanmış olan numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Elde edilen numunelerin

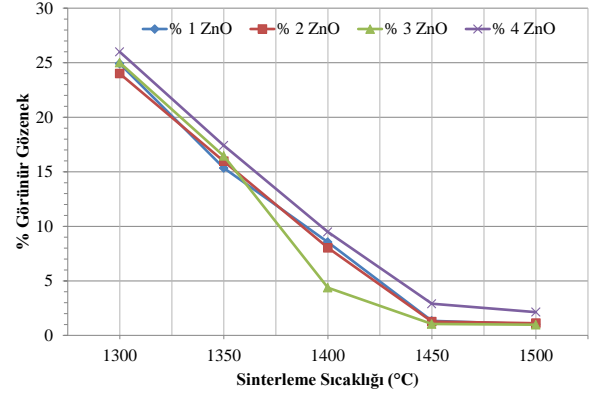
bulk yoğunluklarındaki değişim sinterleme sıcaklıklarına ve ilave edilen ZnO miktarına bağlı olarak Şekil 2.'de verilmiştir. Burada genel olarak sinterleme sıcaklığının artmasıyla yoğunluklarda artış olduğu görülmektedir. Ayrıca düşük ZnO miktarındaki artışın da yoğunluğu arttırdığı, sonrasında ZnO miktarının %4 olması halinde ise yoğunlukta düşüş meydana geldiği söylenebilir. İçerisinde ZnO ilavesi olmayan bileşimde en yüksek yoğunluk 1500°C sıcaklıkta 2,94 gr/cm³ olarak elde edilirken (sonuç grafik üzerinde verilmemiştir), katkılı olarak üretilen numunelerde ise %3 ZnO ilaveli numunenin 1500°C'de sinterlenmesi sonucunda 3,56 gr/cm³ ile en yüksek yoğunluk değeri sağlanmıştır. MgAl₂O₄'ün teorik yoğunluğu 3,58 gr/cm³ olduğundan hareketle burada elde edilen spinelin relatif yoğunluğu %99,44 olarak hesaplanmıştır. Literatürde, B₂O₃ katkısıyla ve saf hammaddelerle 1200-1400°C sıcaklıklarda üretilen spinellerde %95,2 ile 99,7 arasında relatif yoğunluk elde edilmiştir [8]. Sc₂O₃ ilavesiyle üretilen spinellerde 1650°C'de en yüksek relatif yoğunluk %96,17 olarak bulunmuştur. Yapılan bu ilavelerin yoğunluğu artırırken görünür gözenek de düşürdüğü belirtilmiştir [9]. Başka bir çalışmada ise, ZnO ilavesiyle kalsine magnezya ve kalsine alüminadan 1550°C'de üretilen MgAl₂O₄ spinelin %99 relatif yoğunluğa ulaştığı rapor edilmiş ve bu durum ZnO ilavesiyle, anyon boşluğunun oluşumu ile spinelin yoğunlaşmasına neden olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Ayrıca ZnO miktarının çözünürlük sınırının üzerinde olması halinde özellikleri kötüleştirdiği de belirtilmiştir [10]. Dolayısıyla bu çalışmada atık bir malzemeden ekonomik bir şekilde 1500°C gibi çok yüksek olmayan bir sıcaklıkta %3 ZnO katkılı oldukça yoğun (relatif yoğunluk: %99,44) spinel üretilmiştir.



Şekil 2. Sinterleme sıcaklığıyla bulk yoğunluk değişimleri (Bulk density changes with sintering temperature)

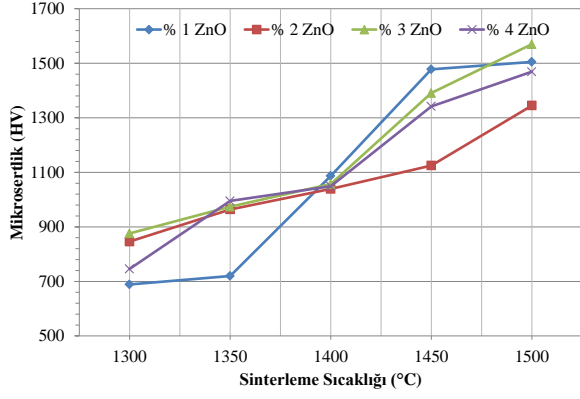
Şekil 3.'de ZnO katkılı üretilmiş olan numunelerin sinterleme sıcaklığına göre hesaplanan % görünür gözenek değerleri grafik olarak görülmektedir. Burada beklenildiği şekilde sinterleme sıcaklığının artması gözenek miktarını düşürmüştür. Ayrıca ZnO miktarının artması görünür gözenek değeri düşürürken, yoğunluk

değişiminde olduğu gibi ZnO miktarının belli bir değerinden sonra tam tersi bir durum söz konusu olmuş ve görünür gözenek miktarı artmıştır. Dolayısıyla bu durum Şekil 2'de verilen yoğunluk değişimleriyle tutarlıdır ve en düşük görünür gözenek miktarı %3 ZnO ilaveli numunenin 1500°C'de sinterlenmesi sonucunda %0,98 olarak belirlenmiştir.



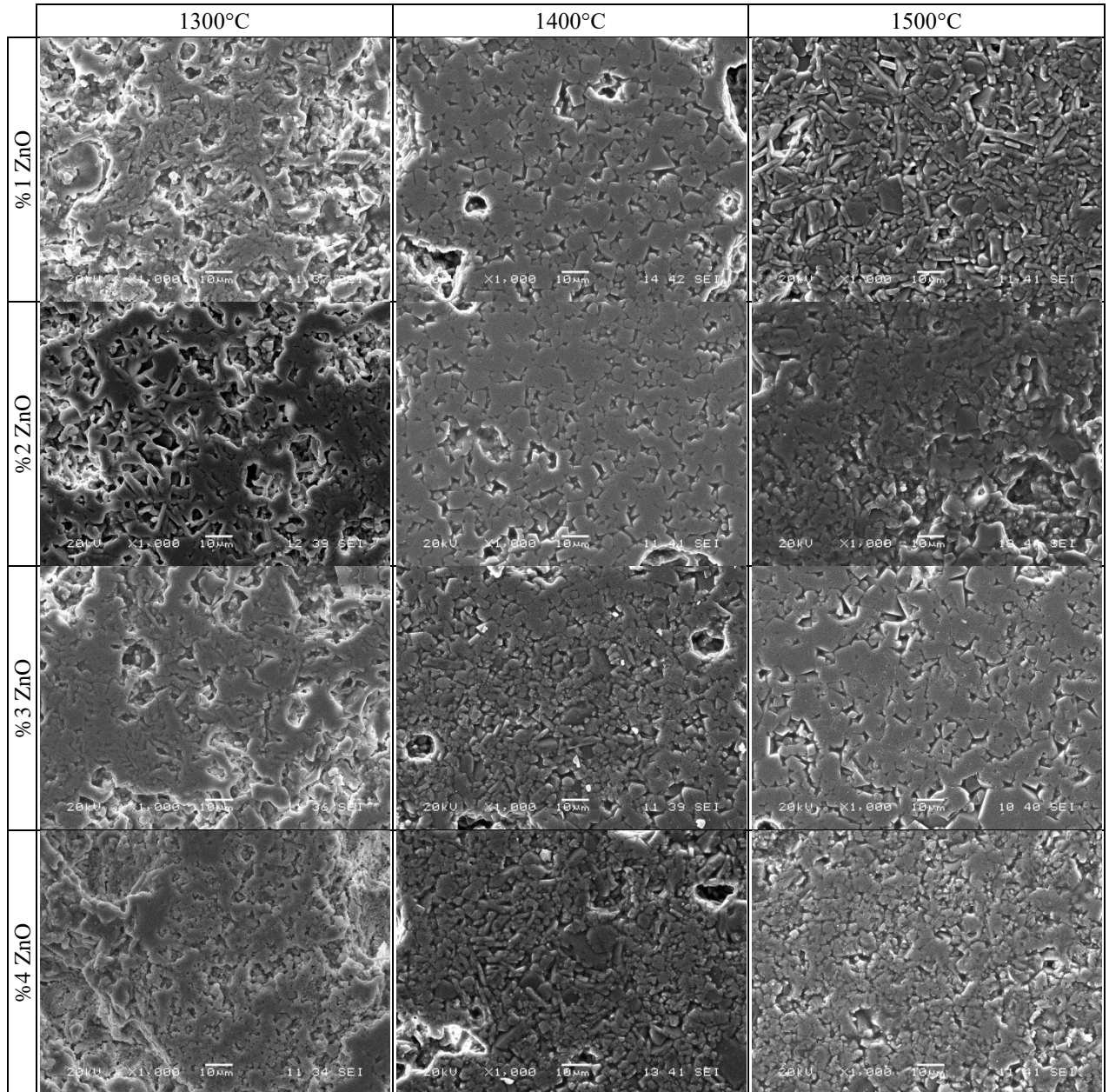
Şekil 3. Sinterleme sıcaklığıyla % görünür gözenek değişimleri (% Apparent porosity changes with sintering temperature)

%1, 2, 3 ve 4 ZnO ilavesiyle farklı sıcaklıklarda sinterlenerek üretilen numunelerin sertlikleri Vickers mikrosertlik yöntemi ile ölçülmüş ve sonuçlar grafik halinde Şekil 4.'de verilmiştir. Burada yoğunlaşmanın sıcaklıkla artması nedeniyle sertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek sertlik değeri 1570 HV olarak, %3 ZnO ilaveli numunenin 1500°C'de sinterlenmesi sonucunda elde edilmiştir. Bu numunenin en yüksek yoğunluğa ve en düşük % görünür gözenek değerine sahip olduğu yukarıda da açıklanmıştır. Yapılan çalışmalarda MgAl₂O₄ spinele ilave edilen oksit katkıların düşük sıcaklıkta sıvı faz sinterlemesine katkı sağlayacağı rapor edilmiş ve bu nedenle bu konuda pek çok çalışma yapılmıştır [11]. Ayrıca, literatürde bulunan benzer çalışmalarda MAS seramiklerin sertliklerinin 2,89-7,79 GPa arasında olduğu belirtilmiştir [12]. Liu ve arkadaşları MAS seramiğin iki aşamalı olarak 1650°C'de ve 1550°C'de 10 saat sinterlenmesi sonrasında %96,17 relatif yoğunluk değeri ve 11,05 GPa Vickers sertlik değeri elde etmişlerdir [7]. Ghosh ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, ZnO ilavesinin spinelin yoğunluğunu artırırken mekanik özelliklerini de iyileştirdiğini açıklamışlardır [10]. Dolayısıyla, bu çalışmada hem başlangıç hammaddesi olan manyezit atığının içinde bulunan oksit kalıntıları, hem de belirli bir değere kadar ZnO ilavesi düşük sıcaklıkta sıvı faz sinterlemesini teşvik etmiş olup yüksek sertlik ve yoğunluğa sahip MgAl₂O₄ spinelin üretilmesini sağlamıştır.



Şekil 4. Sinterleme sıcaklığıyla sertlik değişimleri (Hardness changes with sintering temperature)

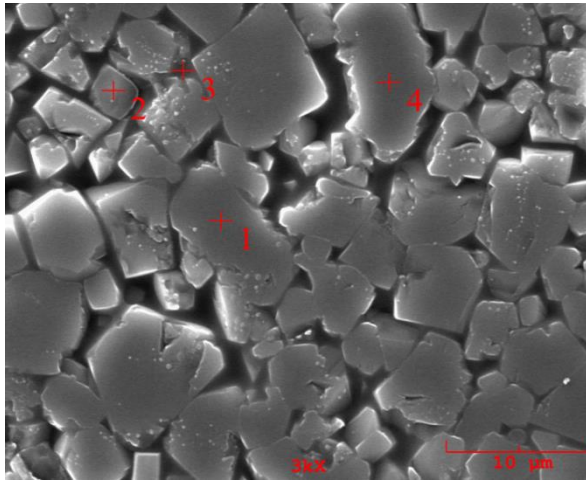
Yapılan bazı çalışmalarda, MAS seramiklerin kırılma tokluğunun düşük olmasından dolayı ilave edilebilecek ZrO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , ZnO , SiC gibi bileşenlerin kırılma tokluğunu ve termal şok özelliklerini de arttırabilecekleri iddia edilmiştir [5,13,14]. Bu çalışmada üretilen spinelin yoğunluk ve sertlik özelliklerinin üzerinde durulduğu için bu ölçümler yapılmamış olup bu açıklamalardan dolayı kırılma tokluğu ve termal özelliklerinin de iyileşmiş olabileceği düşünülerek yapının içinde bulunan bu katkıları ayrıca da avantaj olarak değerlendirilmiştir. Manyezit atığı, alümina tozları ve ZnO katkısıyla farklı sıcaklıklarda sinterlenerek üretilen numuneler metalografik olarak hazırlanmalarının ardından termal olarak dağlanmışlardır. Şekil 5.'de bu numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri (SEM images of samples sintered at different temperatures)

Görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının artması gözeneklerin azalmasını sağlamıştır. 1300°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin hepsinde de gözenek boyutları ve dağılımları oldukça fazladır. 1500°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde ise gözenekler küçülmüş ve azalmıştır, dolayısıyla yoğunluk artışı da buna bağlıdır. Ayrıca sıcaklığın artmasının tane büyümesine de sebep olduğu görülmektedir. Ancak, tane boyutunun yine de oldukça küçük ve yaklaşık 2-10 µm arasında olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır ve bu yapıda ZnO'nin varlığının tane sınırı hareketlerini sınırladığı şeklinde açıklanmıştır [10].

Şekil 6.'da ise daha önce açıklandığı gibi en iyi sonuçları veren %3 ZnO içeren ve 1500°C'de 1 saat sinterlenen numunenin EDS analizi verilmiştir. Burada 1, 2 ve 4 nolu noktalarda spinel yapıya ve ilave edilen ZnO'ye ait elementler (Mg, Al, O ve Zn) belirlenmiştir. İlave edilen ZnO spinel içerisinde katı çözelti oluşturduğu için tanelerden alınan analizde belirlenebilmiştir [10]. Taneler arası bölgeden alınan EDS analizinde ise ilave olarak hammaddeden gelen Si ve Ca elementleri de görülmüştür. Dolayısıyla manyezit atığının içinde bulunan oksit kalıntılarının tanelerin arasında sıvı faz oluşumunu sağladığı ve bu sayede önceki bölümlerde açıklandığı üzere sinterlemeyi kolaylaştırdığı düşünülmektedir.

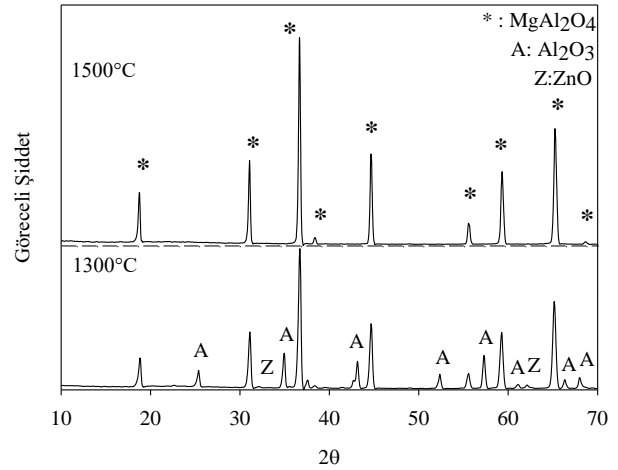


Elementler	1	2	3	4
O	30.276	36.261	25.887	30.909
Mg	13.686	12.568	11.120	13.324
Al	53.468	49.789	43.964	53.070
Si	-	-	15.071	-
Ca	-	-	1.519	-
Zn	2.570	1.382	2.439	2.698

Şekil 6. %3 ZnO içeren 1500°C'de 1 saat sinterlenen numunenin EDS analizi (EDS analysis of the sample containing wt.3% ZnO sintered at 1500°C for 1 hour)

En iyi sonuçları veren %3 ZnO içeren 1300°C ve 1500°C'de 1 saat sinterlenenmesi sonrasında elde edilen numunede oluşan spinel yapının belirlenebilmesi için

uygulanan XRD analizleri Şekil 7.'de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi 1300°C sıcaklıkta tam olarak spinel dönüşümü gerçekleşmemiş ve yapıda çokça Al₂O₃ fazına rastlanmıştır. Sıcaklığın 1500°C'ye çıkarılmasıyla tam olarak MgAl₂O₄ spineli oluşmuş, yapıda dönüşmemiş herhangi bir faz belirlenmemiştir. İlave olarak her iki sıcaklıkta da amorf oluşumların meydana geldiği görülmektedir. Dolayısıyla bu yapının manyezit atığının içinde bulunan ve sıvı faz sinterlemesine katkı sağladığı düşünülen ayrıca Şekil 6.'da verilen EDS analizinde de belirlenen oksit kalıntılardan kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 7. %3 ZnO içeren 1300°C ve 1500°C'de 1 saat sinterlenen numunelerin XRD analizleri (XRD analyses of the samples containing wt.3% ZnO sintered at 1300°C and 1500°C for 1 hour)

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada magnezyum alüminat spinel, manyezit atığı ve alüminadan hareketle ve ZnO katkısıyla 1300-1500°C aralığında sinterlenerek üretilmiş ve numunelerin özellikleri incelenmiştir. Sisteme yapılan ZnO katkısı %3'e kadar özellikleri iyileştirmiş ve 1500°C sinterleme sıcaklığı sonrasında %99,44 relatif yoğunluğa ve 1570 HV sertliğe sahip MgAl₂O₄ spinel üretilmiştir. İlave olarak, üretilen ürünün tane boyutunun da yaklaşık 2-10 µm arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu sayede atık bir hammaddeden ekonomik olarak spinel üretiminin sağlanabildiği söylenebilir. Ayrıca, ZnO katkısının MgAl₂O₄ spinel üretimi için belirli bir orana kadar teşvik edici olduğu da belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yapılan bu çalışmada hammadde temini için KÜMAŞ Manyezit Sanayi A.Ş.'ye ve yardımlarından dolayı Prof.Dr. Özkan Toplan'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Habibi N., Wang Y., Arandiyani H., Rezaei M., "Low-temperature synthesis of mesoporous nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel with high

- surface area using a novel modified sol-gel method”, *Advanced Powder Technology*, 28: 1249-1257, (2017).
- [2] Zhu L.L., Park Y. J., Gan L., Go S., Kim H. N., Kim J.M., Ko J. W., “Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ from commercial nanopowders by hot-pressing without sintering additive”, *Materials Letters*, 219: 8-11, (2018).
- [3] Liu J., Lv X., Li J., Zhang L., Peng J., “Hot corrosion behavior of two-step sintered magnesium aluminate spinels in molten electrolyte”, *Journal of Alloys and Compounds*, 725: 1313-1319, (2017).
- [4] Araújo G. T., Brito T. S., Souza D. F., Silva A. M. A., Nunes E. H.M., Houmard M., “Preparation of Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ -based samples with tailored macroporous structures”, *Ceramics International*, 44: 580-587, (2018).
- [5] Şahin B., “Zirkon- Y_2O_3 ilavesiyle MgO-Spinel kompozit refrakterlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, (2008).
- [6] Rahmat N., Yaakob Z., Pudukudy M., Rahman N. A., Jahaya S. S., “Single step solid-state fusion for $MgAl_2O_4$ spinel synthesis and its influence on the structural and textural properties”, *Powder Technology*, 329: 409-419, (2018).
- [7] Liu J., Lv X., Li J., Jiang L., “Pressureless sintered magnesium aluminate spinel with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 680: 133-138, (2016).
- [8] SARIDAŞ S., “Spark plazma sinterleme yöntemi ile ışık geçirgenliğine sahip magnezyum alüminat spinel seramiklerinin üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, (2016).
- [9] Li J., Liu J. H., Lü X. J., Lai Y. G., “Effect of Sc_2O_3 addition on densification and microstructure of different spinelized magnesium aluminate spinels”, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 26: 144-151, (2016).
- [10] Ghosh A., Das S. K., Biswas J. R., Tripathi H. S., Banerjee G., “The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel”, *Ceramics International*, 26: 605-608, (2000).
- [11] Liu J., Wang Z., Wang X., Liu H., Ma Y., “The effects of in situ formation of $Y_3Al_5O_{12}$ on property improvement of magnesium aluminate spinel refractories”, Article in Press, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.014>
- [12] Ganesh I., “A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications”, *International Materials Reviews*, 58:2, 63-112, (2013).
- [13] Ceylantekin R., “ $ZrSiO_4$ ve ZrO_2 ilavelerinin MgO- $MgAl_2O_4$ refrakterlerin mekanik, ısı şok ve korozyon davranışlarına etkileri”, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, (2009).
- [14] UĞUR P., “ SnO_2 ilavesiyle MgO- $MgAl_2O_4$ Kompozit refrakterlerin mekanik özelliklerinin, ısı şok ve korozyon davranışlarının araştırılması”, *Yüksek Lisans Tezi* Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, (2010).