

**ALÜMİNYUM TİTANAT SERAMİKLERİNİN
ISIL KARARLILIK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE İYİLEŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Melih ÖZÇATAL

Danışman

Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Kasım 2019

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL.04 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ALÜMİNYUM TİTANAT SERAMİKLERİNİN ISIL KARARLILIK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE İYİLEŞTİRİLMESİ

Melih ÖZÇATAL

Danışman

Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kasım 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Melih ÖZÇATAL tarafından hazırlanan “Alüminyum Titanat Seramiklerinin Isıl Kararlılık Özelliklerinin İncelenmesi ve İyileştirilmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 29/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği **Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

Başkan : Prof. Dr. İsmail DEMİR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Ayhan EROL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yavuz ERGÜN
Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Çetin ÖZTÜRK
Necmettin Erbakan Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi

İmza



Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

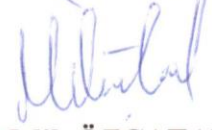
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29 / 11 / 2019



Melih ÖZÇATAL

ÖZET
Doktora Tezi

**ALÜMİNYUM TİTANAT SERAMİKLERİNİN ISIL KARARLILIK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE İYİLEŞTİRİLMESİ**

Melih ÖZÇATAL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5), düşük ısı iletkenlik katsayısına ve yüksek ısı şok direncine sahip seramik bir malzemedir. Al_2TiO_5 , yaklaşık 1300 °C'nin üzerinde kararlı olan bir fazdır, bu sıcaklığın altında ayrışma göstermektedir. Ayrıca, Al_2TiO_5 'in sinterlemesi süresince oluşan mikro çatlaklar düşük mekanik dayanıma neden olmaktadır. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve Al_2TiO_5 fazını ısı olarak kararlı hale getirmek amacıyla çeşitli oksit katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada katkı malzemesi olarak SiO_2 , MgO ve Fe_2O_3 kullanılmış, gözeneklilik, faz kompozisyonu, eğme dayanımı, mikroyapı, ısı şok dayanımı üzerindeki etkileri araştırılmış ve ayrıca ısı kararlılık ile ilgili çıkarımlar yapılmıştır. Numuneler tek eksenli bir pres vasıtasıyla şekillendirilmiş, 1450 °C'de ve 1600 °C'de 3 saat sinterlenerek farklı kompozisyonlarda numuneler elde edilmiştir. Aynı şartlar altında üretilmiş numunelere yapılan katkıların, sinterleme, ısı şok dayanımı ve ısı kararlılık davranışına olan etkileri değerlendirildiğinde, katkı oranları ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak çok değişken bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, SiO_2 , MgO ve Fe_2O_3 ilavesi Al_2TiO_5 seramiklerinin ısı kararlılık özelliklerinin iyileştirilmesinde etkin bir rol oynamıştır.

2019, x + 108 sayfa

Anahtar Kelimeler: Al_2TiO_5 , Sinterleme, 3 Nokta Eğme Dayanımı, Isı Şok Dayanımı, Isı Kararlılık

ABSTRACT
Ph.D. Thesis

INVESTIGATION AND IMPROVEMENT OF THERMAL STABILITY
PROPERTIES OF ALUMINUM TITANATE CERAMICS

Melih ÖZÇATAL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. M. Serhat BAŞPINAR

Aluminum Titanate (Al_2TiO_5) is a ceramic material with low thermal conductivity coefficient and high thermal shock resistance. Al_2TiO_5 is a phase which is stable above about 1300 °C, showing decomposition below this temperature. In addition, the micro cracks formed during the sintering of Al_2TiO_5 lead to low mechanical strength. Various oxide additives are used to improve mechanical properties and to stabilize the Al_2TiO_5 phase. In this study, SiO_2 , MgO and Fe_2O_3 were used as additives and their effects on porosity, phase composition, bending strength, microstructure, thermal shock resistance were investigated and inferences were made about thermal stability. The samples were shaped by an uniaxial press, sintered at 1450 °C and 1600 °C for 3 hours to obtain different samples of compositions. It was determined that sintering, thermal shock resistance and thermal stability behaviors of the samples produced under same conditions vary depending on the ratio of additives and sintering temperature. As a result, the addition of SiO_2 , MgO and Fe_2O_3 has played an active role in improving the thermal stability properties of Al_2TiO_5 ceramics.

2019, x + 108 pages

Keywords: Al_2TiO_5 , Sintering, 3 Point Bending Strength, Thermal Shock Resistance, Thermal Stability

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Faruk Emre AYSAL, Mehmet Ali UĞUR, İsmail Sinan ATLI, Yelda AKÇİN ve Ersin DURAK'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bu tez çalışmasına 16.FEN.BİL.04 nolu proje ile destek verdiği için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı babam Mehmet Fuat ÖZÇATAL'a, annem Hamide ÖZÇATAL'a ve ablam Hande Melis ÖZÇATAL'a teşekkür ederim.

Melih ÖZÇATAL
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ | 3 |
| 2.1 Al ₂ TiO ₅ Seramikleri | 3 |
| 2.2 Termodinamik Isıl Kararlılık..... | 16 |
| 2.3 Kinetik Isıl Kararlılık | 18 |
| 2.4 Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar | 19 |
| 3. MATERYAL VE METOD | 27 |
| 3.1 Hammadde ve Kompozisyon Hazırlama..... | 28 |
| 3.2 Şekillendirme..... | 31 |
| 3.3 Sinterleme..... | 33 |
| 3.4 Karakterizasyon..... | 34 |
| 3.4.1 Kütle (Bulk) Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik (Porozite) ve Su Emme Yüzdesi Ölçümü | 34 |
| 3.4.2 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi | 34 |
| 3.4.3 Isıl Şok Testleri | 35 |
| 3.4.4 Faz Analizi | 36 |
| 3.4.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi..... | 36 |
| 3.4.6 Isıl İletkenlik Ölçümü..... | 36 |
| 4. BULGULAR | 37 |
| 4.1 SiO ₂ Katkısının Etkileri..... | 37 |
| 4.1.1 Kütle Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik ve Su Emme Sonuçları | 37 |
| 4.1.2 3 Nokta Eğme Dayanımları | 39 |
| 4.1.3 Isıl Şok Dayanımları..... | 40 |
| 4.1.4 Faz Analizi | 43 |
| 4.1.5 SEM ve EDX Analizi | 45 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.5.1 Katkısız Numunelerin SEM ve EDX Analizi | 45 |
| 4.1.5.2 SiO ₂ Katkılı Numunelerin SEM ve EDX Analizi | 48 |
| 4.1.6 Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları | 52 |
| 4.1.6.1 Katkısız Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları..... | 52 |
| 4.1.6.2 SiO ₂ Katkılı Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları | 53 |
| 4.2 MgO Katkısının Etkileri..... | 54 |
| 4.2.1 Kütle Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik ve Su Emme Sonuçları | 54 |
| 4.2.2 3 Nokta Eğme Dayanımları | 57 |
| 4.2.3 Isıl Şok Dayanımları..... | 58 |
| 4.2.4 Faz Analizi | 61 |
| 4.2.5 MgO Katkılı Numunelerin SEM ve EDX Analizi | 62 |
| 4.2.6 MgO Katkılı Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları..... | 68 |
| 4.3 Fe ₂ O ₃ Katkısının Etkileri..... | 69 |
| 4.3.1 Kütle Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik ve Su Emme Sonuçları | 69 |
| 4.3.2 3 Nokta Eğme Dayanımları | 72 |
| 4.3.3 Isıl Şok Dayanımları..... | 73 |
| 4.3.4 Faz Analizi | 78 |
| 4.3.5 Fe ₂ O ₃ Katkılı Numunelerin SEM ve EDX Analizi | 79 |
| 4.3.6 Fe ₂ O ₃ Katkılı Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları..... | 83 |
| 4.4 Katkı Malzemelerinin Kıyaslanması | 84 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 92 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 98 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 106 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|---------------|----------------------------|
| Å | Angstrom |
| dk | Dakika |
| g | Gram |
| α | Isıl genleşme katsayısı |
| k | Isıl iletkenlik katsayısı |
| K | Kelvin |
| kV | Kilovolt |
| μm | Mikrometre |
| mA | Miliamper |
| mm | Milimetre |
| °C | Santigrat derece (celcius) |

Kısaltmalar

| | |
|--------------------------------|------------------------------|
| 3NED | 3 nokta eğme dayanımı |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Alfa alümina |
| Al_2TiO_5 | Alüminyum titanat |
| Fe_2O_3 | Demir(II) oksit |
| Fe_2TiO_5 | Demir(II) titanat |
| EDX | Elektron saçınımlı X-ışını |
| BSE | Geri saçılan elektron |
| SE | İkincil elektron |
| MA | Magnezyum alüminat |
| MgAl_2O_4 | Magnezyum alüminat |
| MgO | Magnezyum dioksit |
| MgTi_2O_5 | Magnezyum titanat |
| SiO_2 | Silisyum dioksit |
| SEM | Taramalı elektron mikroskopu |
| TiO_2 | Titanyum dioksit |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Al ₂ TiO ₅ kristal yapısı: a) köşe paylaşımı yapan çarpık oktahedral yapısı, b) atomların renklendirilmiş olarak gösterimleri (yeşil: Alüminyum, mor: Titanyum, kırmızı: oksijen). | 5 |
| Şekil 2.2 Al ₂ O ₃ -TiO ₂ denge diyagramı, Freudenberg tarafından deneysel olarak açık atmosferde hesaplanmış (Freudenberg 1987). | 6 |
| Şekil 2.3 Molca eşit miktarda Al ₂ O ₃ ve TiO ₂ 'nin katkı malzemesiz 1450 °C'de 3 saat sinterleme sonrası XRD paterni. | 8 |
| Şekil 2.4 a) Ağırlıkça % 6 V ₂ O ₅ katılmış ve 1450 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunenin SEM-BSE görüntüsü, b) taneler arası sıvı fazın EDS analizi, (Al:Al ₂ O ₃ , Ti:TiO ₂ , AT:Al ₂ TiO ₅ , GP:Tane sınırı fazı). | 10 |
| Şekil 2.5 a) Ağırlıkça % 6 MnO katılmış ve 1450 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunenin SEM-BSE görüntüsü, b) taneler arası oluşan MnTiO ₃ fazının EDS analizi, (Al:Al ₂ O ₃ , AT:Al ₂ TiO ₅ , EP:ötektik faz). | 10 |
| Şekil 2.6 a) Ağırlıkça % 6 FeSi ₂ .Si katılmış ve 1450 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunenin SEM-BSE görüntüsü, b) Al ₂ TiO ₅ fazının EDS analizi (AT), c) 3'lü ötektik fazının EDS analizi (TE), d) taneler arası demirce zengin faz (FeP). | 11 |
| Şekil 2.7 Saf FeTiO ₃ (ağ. % 6) katkı malzemesi ilave edilmiş numunenin 1000 ve 3000 büyütmede çekilen SEM-BSE görüntüsü. | 12 |
| Şekil 2.8 a) Ağırlıkça % 6 ilave edilen mineral ilmenit (FeTiO ₃) katkısının 3000 büyütmede çekilmiş SEM-BSE görüntüsü, b) Safsızlık olarak sistemde bulunan ve tane sınırlarında çökelen SiO ₂ fazı (IP). | 12 |
| Şekil 2.9 1100 °C'de 100 saat ısıtım sonrası numunelerin BSE görüntüleri (3000 büyütme), a) V ₂ O ₅ ağ. % 6, b) MnO ağ. % 6, c) FeSi ₂ .SiO ₂ ağ. % 6, d) FeTiO ₃ ağ. % 6, e) FeTiO ₃ .SiO ₂ ağ. %9, (AT: Al ₂ TiO ₅ , Ti: TiO ₂ , Al: Al ₂ O ₃). | 15 |
| Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan üretim akış şeması ve karakterizasyon yöntemleri. | 27 |
| Şekil 3.2 Toz karıştırmada kullanılan jet değirmen ve porselen kavanozlar. | 28 |
| Şekil 3.3 α-Al ₂ O ₃ (Korundum) ve TiO ₂ (rutil) XRD paterni. | 30 |
| Şekil 3.4 MgO tozunun XRD paterni. | 30 |
| Şekil 3.5 SiO ₂ tozunun XRD paterni. | 31 |
| Şekil 3.6 Fe ₂ O ₃ tozunun XRD paterni. | 31 |
| Şekil 3.7 Şekillendirme için kullanılan hidrolik pres. | 32 |
| Şekil 3.8 Sinterleme için kullanılan yüksek sıcaklık fırını. | 33 |
| Şekil 3.9 Sinterleme rejimi. | 33 |
| Şekil 3.10 3 nokta eğme testinin şekilsel gösterimi. | 35 |
| Şekil 3.11 Isıl iletkenlik katsayısı ölçüm cihazı. | 36 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.1 SiO ₂ katkılı numunelerin kütle yoğunluğu değerleri (g/cm ³). | 37 |
| Şekil 4.2 SiO ₂ katkılı numunelerin görünür gözeneklilik değerleri (%). | 38 |
| Şekil 4.3 SiO ₂ katkılı numunelerin su emme değerleri (%). | 38 |
| Şekil 4.4 SiO ₂ katkılı numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerleri (MPa). | 39 |
| Şekil 4.5 SiO ₂ katkılı numunelerin 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa). | 41 |
| Şekil 4.6 SiO ₂ katkılı numunelerin 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa). | 42 |
| Şekil 4.7 Katkısız olarak üretilen referans numunelerin XRD paternleri (AT:1450 °C, ATH:1600 °C'de sinterlenmiş numunelerdir). | 43 |
| Şekil 4.8 1450 °C'de SiO ₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri..... | 44 |
| Şekil 4.9 1600 °C'de SiO ₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri..... | 45 |
| Şekil 4.10 1600 °C'de katkısız olarak sinterlenen numunenin SEM-EDX nokta analizi, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b) Al ₂ TiO ₅ fazı, c) α-Al ₂ O ₃ fazı, d) TiO ₂ fazı..... | 46 |
| Şekil 4.11 Katkısız olarak sinterlenen numunelerin SEM-SE mikroyapı görüntüleri (AT: 1450 °C, ATH:1600 °C'de sinterlenmiş numunelerdir). | 47 |
| Şekil 4.12 Katkısız olarak sinterlenen numunelerin SEM-BSE görüntüleri (AT: 1450 °C, ATH: 1600 °C'de sinterlenmiş numunelerdir). | 48 |
| Şekil 4.13 1450 °C'de ağırlıkça % 10 SiO ₂ katkısı ile sinterlenmiş numunenin SEM-EDX nokta analizi, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b) Al ₂ TiO ₅ fazı, c) mullit ve α-Al ₂ O ₃ fazı, d) TiO ₂ fazı (rutil). | 49 |
| Şekil 4.14 1450 °C'de ağırlıkça SiO ₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) S1, b) S2, c) S3, d) S4 (kırmızı oklar çatlakları göstermektedir). | 50 |
| Şekil 4.15 1450 °C'de SiO ₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri ve fazların gösterimi, a) S1, b) S2, c) S3, d) S4. | 50 |
| Şekil 4.16 1600 °C'de SiO ₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) S5, b) S6, c) S7, d) S8. | 51 |
| Şekil 4.17 1600 °C'de SiO ₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) S5, b) S6, c) S7, d) S8. | 52 |
| Şekil 4.18 MgO katkılı numunelerin kütle yoğunluğu değerleri (g/cm ³)..... | 55 |
| Şekil 4.19 MgO katkılı numunelerin görünür gözeneklilik değerleri (%). | 56 |
| Şekil 4.20 MgO katkılı numunelerin su emme değerleri (%). | 56 |
| Şekil 4.21 MgO katkılı numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerleri (MPa). | 57 |
| Şekil 4.22 MgO katkılı numunelerin 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa). | 59 |
| Şekil 4.23 MgO katkılı numunelerin 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa). | 61 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Şekil 4.24 | 1450 °C'de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri..... | 62 |
| Şekil 4.25 | 1600 °C'de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri..... | 62 |
| Şekil 4.26 | 1600 °C'de ağırlıkça % 10 MgO katkısı ile sinterlenmiş numunenin SEM-EDX nokta analizleri, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b) MA fazı, c) Al ₂ TiO ₅ fazı, d) α-Al ₂ O ₃ fazı. | 63 |
| Şekil 4.27 | 1450 °C'de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4. | 64 |
| Şekil 4.28 | 1450 °C'de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4. | 65 |
| Şekil 4.29 | 1600 °C'de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) M5, b) M6, c) M7, d) M8. | 66 |
| Şekil 4.30 | 1600 °C'de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) M5, b) M6, c) M7, d) M8. | 67 |
| Şekil 4.31 | Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin kütle yoğunluğu değerleri (g/cm ³). | 69 |
| Şekil 4.32 | Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin görünür gözeneklilik değerleri (%). | 70 |
| Şekil 4.33 | Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin görünür su emme değerleri (%). | 71 |
| Şekil 4.34 | Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerleri (MPa). | 72 |
| Şekil 4.35 | Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa). | 73 |
| Şekil 4.36 | Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa). | 75 |
| Şekil 4.37 | 1450 °C'de Fe ₂ O ₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri..... | 78 |
| Şekil 4.38 | 1600 °C'de Fe ₂ O ₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri..... | 79 |
| Şekil 4.39 | 1600°C'de ağırlıkça %5 Fe ₂ O ₃ katkısı ile sinterlenmiş numunenin SEM-EDX nokta analizleri, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b), c) Al ₂ TiO ₅ fazı, d) α-Al ₂ O ₃ fazı. | 80 |
| Şekil 4.40 | Fe ₂ O ₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) F2, b) F3, c) F4, d) F6, e) F7, f)F8. | 81 |
| Şekil 4.41 | Fe ₂ O ₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) F2, b) F3, c) F4, d) F6, e) F7, f)F8. | 82 |
| Şekil 4.42 | 1450 °C'de sinterlenen numunelerde katkı malzemelerinin 3 nokta eğme dayanımına etkisi. | 84 |
| Şekil 4.43 | 1600 °C'de sinterlenen numunelerde katkı malzemelerinin 3 nokta eğme dayanımına etkisi. | 85 |
| Şekil 4.44 | Sinterlenen numunelerin pişme küçülmeleri. | 86 |
| Şekil 4.45 | AT, S1, M5 ve F2 numunelerinin genel mikro-yapısı (BSE). | 89 |
| Şekil 4.46 | AT, S1, M5 ve F2 numunelerinin XRD patternleri. | 90 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Al ₂ TiO ₅ 'ın bazı fiziksel ve ısıl özellikleri (Palacio 2012). | 4 |
| Çizelge 2.2 1450 °C 3 saat sinterlenen numunelerin katkı oranları ve oluşan faz miktarları..... | 9 |
| Çizelge 2.3 1100 °C'de 100 saat yapılan ısıl işlem sonrası faz miktarları..... | 13 |
| Çizelge 2.4 FeTiO ₃ katkısının Al ₂ TiO ₅ 'ın ısıl genleşme katsayısına etkisi. | 14 |
| Çizelge 2.5 Katkı maddelerinin Al ₂ TiO ₅ , A ₂ BO ₅ katı çözeltilerinin özelliklerine etkisi [iyon A: Al ³⁺ (0.54Å), iyon B: Ti ⁴⁺ (0.61 Å)] (Kim 1986)..... | 17 |
| Çizelge 3.1 Katkı miktarı ve sinterleme sıcaklığına göre numune isimleri. | 29 |
| Çizelge 3.2 Kullanılan toz hammaddelerin özellikleri. | 29 |
| Çizelge 4.1 1450 °C'de SiO ₂ katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri. | 40 |
| Çizelge 4.2 1600 °C'de SiO ₂ katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri. | 42 |
| Çizelge 4.3 Katkısız AT ve ATH numunelerinin ısıl iletkenlik değerleri. | 53 |
| Çizelge 4.4 SiO ₂ katkılı numunelerin ısıl iletkenlik değerleri..... | 53 |
| Çizelge 4.5 1450 °C'de MgO katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri. | 58 |
| Çizelge 4.6 1600 °C'de MgO katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri. | 60 |
| Çizelge 4.7 MgO katkılı numunelerin ısıl iletkenlik değerleri..... | 68 |
| Çizelge 4.8 1450 °C'de Fe ₂ O ₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri. | 74 |
| Çizelge 4.9 1600 °C'de Fe ₂ O ₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri. | 76 |
| Çizelge 4.10 Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin ısıl iletkenlik değerleri..... | 83 |

1. GİRİŞ

Aluminum Titanat (Al_2TiO_5) yüksek erime noktasına (1860 °C), düşük ısıl genleşme katsayısına ($0,2 - 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), yüksek ısıl şok direncine sahip sentetik seramik bir malzemedir. Buna ek olarak, eriyik alüminyum korozyonuna karşı direncinin yüksek olması gibi üstün özellikleri sayesinde özellikle şiddetli ısıl şok uygulamalarında öne çıkan malzeme seçeneklerinden birisi olmaktadır. Günümüzde Al_2TiO_5 seramikleri özellikle ısı yalıtım dolgusu ve dizel parçacık filtresi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride nozül yapımında, dökümcülükte ve demir dışı döküm sanayinde kullanılmaktadır (Ishitsuka *et al.* 1987, Palacio 2012). Ancak, bu malzemenin endüstriyel olarak kullanımını sınırlayan dezavantajları vardır.

İlk sorun, düşük mekanik dayanımdır. Sinterleme sırasında, üç kristalografik eksenin ısıl genleşme katsayılarının yüksek anizotropisi nedeniyle mikro çatlak oluşumu meydana gelir. Dahası, Al_2TiO_5 , $3,70 \text{ g/cm}^3$ teorik yoğunluğa sahip psödebrookite tipi bir kristal yapıya sahiptir. Başlangıç malzemeleri $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve TiO_2 , sırasıyla $3,99$ ve $4,25 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklara sahiptir. Bu nedenle, Al_2TiO_5 oluşumu % 11 hacim artışına neden olur (Freudenberg and Mocellin 1987).

İkinci sorun, Al_2TiO_5 ısıl olarak kararsızdır bir fazdır. Al_2TiO_5 fazı, 800 ve 1300 °C sıcaklık aralığında bozulma eğilimindedir (Parker 1990). Ayrışmanın nedeni, Al^{3+} iyonları tarafından işgal edilen kafes bölgelerinin çok büyük olması ve bitişik Al^{3+} ($0,54 \text{ \AA}$) ve Ti^{4+} ($0,61 \text{ \AA}$) oktahedrasının çökmesidir. Bu çökmeden elde edilen ısıl enerji Al^{3+} iyonlarının yer değiştirmesine izin vermektedir. Sonuç olarak korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ve rutil (TiO_2) fazlarına yapısal çözünme gerçekleşmektedir (Bayer 1971).

Bu sorunların üstesinden gelmek ve Al_2TiO_5 seramik özelliklerini geliştirmek için araştırmacılar, mineral psödobrookite ile izomorf olan sistemde MgO veya Fe_2O_3 gibi oksit katkı maddeleri ile katı çözeltilerin oluşumu üzerinde çalışmalar yapmışlardır. SiO_2 , ZrO_2 , ZrTiO_4 veya Mullit, Al_2TiO_5 seramiklerini güçlendirmek için de kullanılır. Bu katkı maddeleri Al_2TiO_5 ile katı çözeltiler oluşturmaz, ancak Al_2TiO_5 ayrışma eğilimini engeller (Korim 2009, Nagano 1999, Oikonomou 2007, Kim and Gauckler 2012).

Literatürde yapılmış çalışmalarda, farklı başlangıç hammaddeleri farklı şekillendirme ve sinterleme yöntemleri kullanılarak değişik katkı malzemelerinin Al_2TiO_5 'ın ısıl kararlılığı üzerinde farklı yargılara varılmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, katkı malzemeleri dışındaki üretim değişkenlerinin tamamını sabitleyerek kullanılan katkıların etkilerini daha net ortaya koymaktır. Böylece bilimsel literatürdeki bu eksikliğe katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Al_2TiO_5 'a eklenen katkı malzemelerinin ısıl kararlılığa etkisini belirlemek amacıyla elde edilen numunelerin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Deneysel sonuçlardan yola çıkılarak ısıl kararlılık ile ilgili gerekli çıkarımlar yapılmıştır.

Bu çalışmanın bilime olan en önemli katkısı, Al_2TiO_5 seramiklerine yapılan farklı katkı malzeme ilavelerinin avantaj ve dezavantajları ortaya çıkarmak ve özelliklerin iyileştirilmesinde yeni bir yaklaşım getirmektir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Al₂TiO₅ Seramikleri

Günümüz teknolojisinde üretilen birçok malzeme yüksek sıcaklığın kullanıldığı üretim yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Refrakter oksitler, bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen malzemelerdir. Refrakterler yüksek sıcaklık süreçlerinde üretimi kolaylaştırır ve ekonomik halde üretilmesini sağlar. Refrakter terimi ısı ve etkilerine dayanıklı malzeme olarak tanımlanır (Schacht 2004).

Günümüze, “ileri seramikler” adı verilen yeni bir seramik sınıfı ortaya çıkmıştır. Malzeme sistemleri daha da rafine hale geldikçe, yapısal ve elektronik uygulamalar için özel bileşikler ve işlemler geliştirilmektedir. İleri seramikler yüksek kimyasal saflıkları, dikkatli işlemleri ve kullanışlı özelliklerinin yüksek değerleri ile ayırt edilir. Genel olarak, oksit seramikler, düşük elektriksel ve ısı iletkenlik, düşük ısı genleşme, iyi kimyasal ve ısı kararlılık, iyi sürünme direnci, yüksek elastik modül ve yüksek basınç dayanımı ile sert, kırılğan ve yüksek erime noktasına sahip malzemelerdir.

Oksit seramikler arasında alümina (Al₂O₃), yüksek ısı iletkenliği, yüksek sertlik ve korozyon direnci, aşınma direnci, düşük yoğunluk ve yüksek elektiriksel direnç gibi özellikleri nedeniyle çok çeşitli teknolojik ve endüstriyel uygulamalara sahip yaygın olarak kullanılan bir seramiktir. Ayrıca, çeşitli uygulamalardaki güçlü talebi nedeniyle, alümina daha gelişmiş veya belirli özellikler ve mikro yapılar elde etmek için sık sık başka malzemelerle birleştirilir.

Al₂TiO₅ seramik refrakterler özellikle şiddetli ısı şok uygulamalarında öne çıkan malzeme seçeneklerinden birisi olmaktadır. Günümüzde Al₂TiO₅ seramikleri özellikle ısı yalıtım dolgusu ve dizel parçacık filtresi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride nozül yapımında, dökümcülükte ve demir dışı döküm sanayinde kullanılmaktadır (Jiang *et al.* 2011).

Alüminyum titanat (Al_2TiO_5) düşük genleşme katsayısına ($\sim 1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ve yüksek ergime sıcaklığına (1860 $^\circ\text{C}$) sahip ısı şok direnci yüksek refrakter bir malzemedir. Bu özellikler Al_2TiO_5 'ı ısı yalıtkanlığın ve ısı şok direncinin gerekli olduğu yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun yapmaktadır (Skala *et al.* 2009). Al_2TiO_5 'ın bazı fiziksel ve ısı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Palacio 2012).

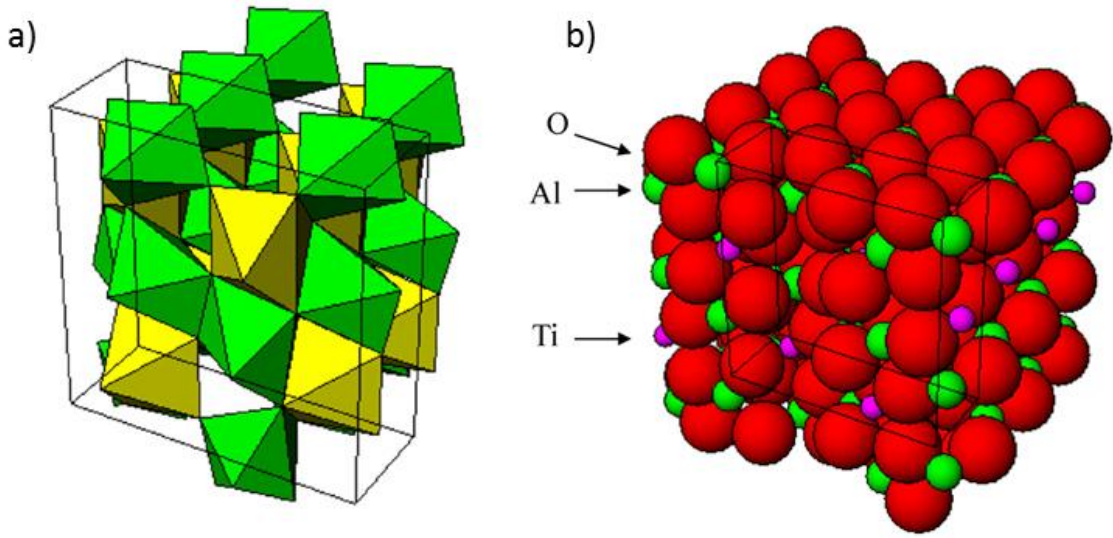
Çizelge 2.1 Al_2TiO_5 'ın bazı fiziksel ve ısı özellikleri (Palacio 2012).

| ÖZELLİK | Al_2TiO_5 |
|---|---|
| Yoğunluk (g/cm^3) | 3,702 |
| Isıl Genleşme Katsayısı Ortalama ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) | |
| $\alpha_{a20-520} - \alpha_{a20-1000}$ | -2,9 - -3 |
| $\alpha_{b20-520} - \alpha_{b20-1000}$ | 10,3 - 11,8 |
| $\alpha_{c20-520} - \alpha_{c20-1000}$ | 20,1 - 21,8 |
| Isıl Genleşme Katsayısı Ortalama ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) | |
| Kristalografik | |
| $\alpha_{20-520} - \alpha_{20-1000}$ | 9,2 - 10,2 |
| Makroskopik | |
| $\alpha_{20-1000}$ | 1,0 - 1,5 |
| $\alpha_{20-1000}$ | 1,5 - 1,7 |
| Anizotropi | |
| $\Delta\alpha_{20-520} - \Delta\alpha_{20-1000}$ | 23 - 24,8 |
| Erime Noktası | 1860 |
| | 12 - 18 |
| Elastik Modülü, E (GPa) | 10 - 20 |
| | 13 - 15 |
| Sertlik, Hv (GPa) | 5 |
| | 4 - 20 |
| Eğme Dayanımı, σ (MPa) | 25 - 40 |
| Isıl Şok Direnci, (Wm^{-1}) | 500 |
| Isıl İletkenlik Katsayısı, k ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) | 1,5 - 2,5 |

Al_2TiO_5 birer mol Al_2O_3 ve TiO_2 'nin reaktif sinterlenmesiyle elde edilir. 1 mol Al_2TiO_5 oluşması için dört Al^{3+} kaytonunun TiO_2 arayüzüne, üç Ti^{4+} kationunu Al_2O_3 arayüzüne difüze olması gerekir. Polikristal Al_2TiO_5 'a ilgi Bachmann'ın (1948) yaptığı çalışmadan

sonra başlamıştır. Bachmann'ın yaptığı çalışmaya göre Al_2TiO_5 'ın ısı genleşme katsayısı camsı silikaya göre daha düşük olabilir.

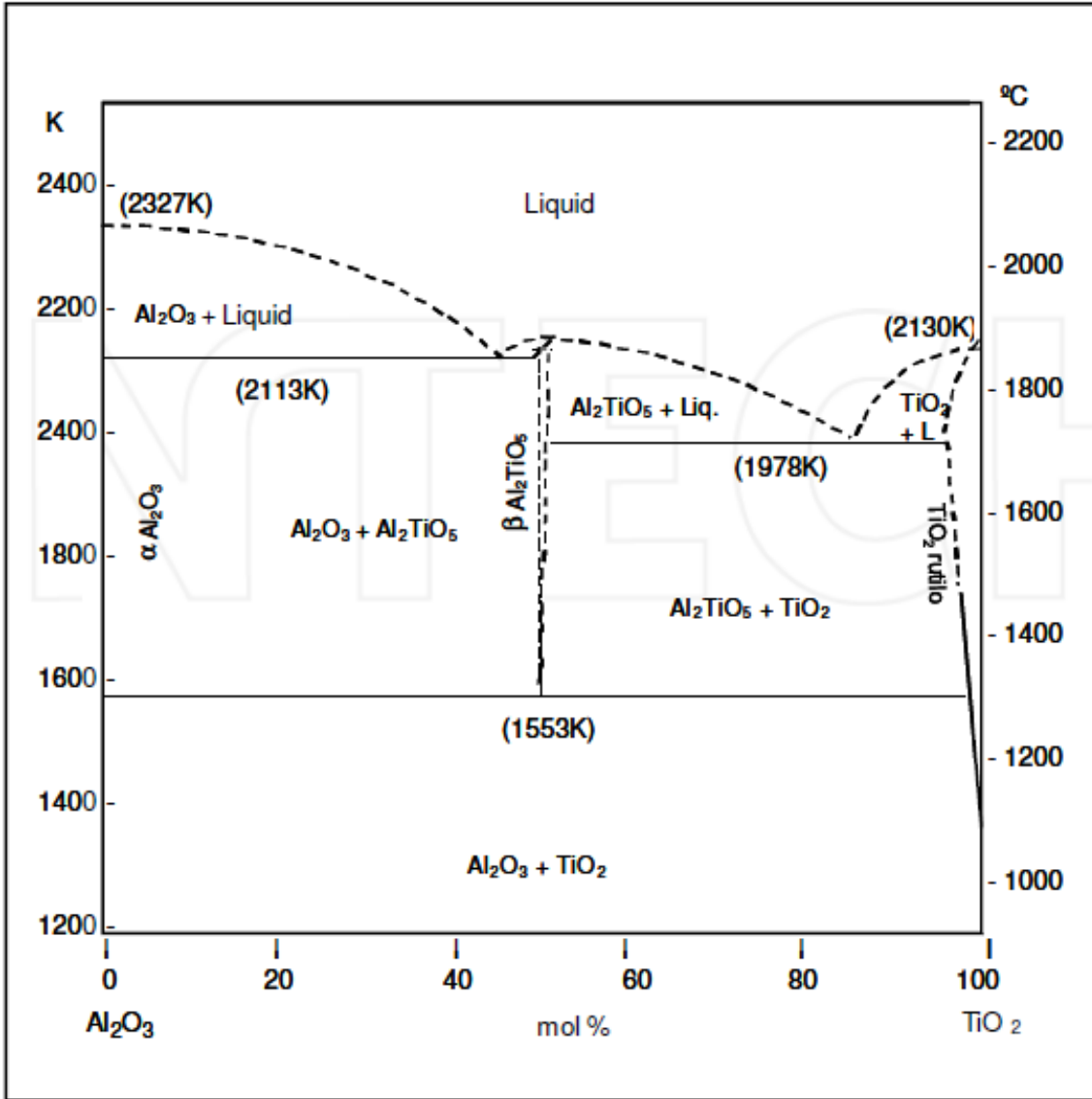
Şekil 2.1'de Al_2TiO_5 'ın kristal yapısı gösterilmektedir. Al_2TiO_5 psödobrokit minerali (Fe_2TiO_5) ile izomorf olan birkaç malzemeden biridir. Bu yapıda her bir Al^{3+} veya Ti^{4+} katyonu 6 oksijen iyonu ile çevrelenerek oksijen oktahedrasını oluşturur. AlO_6 ve TiO_6 oktahedraları $\langle 001 \rangle$ yönünde çift zincirleri oluşturarak zayıf köşe paylaşımı ile bağlanırlar (Freudenberg 1987).



Şekil 2.1 Al_2TiO_5 kristal yapısı: a) köşe paylaşımı yapan çarpık oktahedral yapı, b) atomların renklendirilmiş olarak gösterimleri (yeşil: Alüminyum, mor: Titanyum, kırmızı: oksijen).

Bu yapısal özellik yüksek ısı genleşme anizotropisinden sorumludur. Yüksek anizotropi, ısı uygulamalarda malzeme içinde bölgesel iç gerilmeler oluşturarak mikro çatlaklar oluşturur. Mikro çatlaklar malzemeyi zayıflatmasına rağmen yüksek ısı şok direnci ve düşük ısı genleşme katsayısı kazandırır.

Şekil 2.2'de Al_2O_3 - TiO_2 ikili faz sistemi verilmiştir. Al_2TiO_5 sadece $1280\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda termodinamik olarak kararludur. Bu sıcaklığın altında ötektoid olarak ($900 - 1280\text{ }^\circ\text{C}$) bozunarak α - Al_2O_3 ve TiO_2 (rutil) fazlarına dönüşür. Ötektoid bozunma $1280\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlayarak soğuma esnasında gerçekleşir.



Şekil 2.2 Al₂O₃-TiO₂ denge diyagramı, Freudenberg tarafından deneysel olarak açık atmosferde hesaplanmış (Freudenberg 1987).

Lang vd. (1952)'nin yaptığı çalışmada Al₂TiO₅'in 2 farklı allotropunun olduğunu saptamışlardır. 1820 °C ve erime noktası arasında kararlı olan α-Al₂TiO₅ ve oda sıcaklığından 750 °C'ye kadar ve 1300 °C'den dönüşüm sıcaklığına yani 1820 °C'ye kadar kararlı olan β-Al₂TiO₅. Bu sıcaklık aralıkları dışında kalan sıcaklık aralığında yani yaklaşık 750 °C ve 1300 °C arasında Al₂TiO₅ kararsızdır ve Al₂O₃ ve TiO₂'e dönüşür. Bu iki fazın birbirine dönüşümü kendiliğinden ve tersinirdir.



Al₂TiO₅'ın ısı olarak kararsız olması ve düşük mekanik dayanıma sahip olması nedeniyle bazı katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bu katkı malzemeleri üretim süreci ve son ürünün özelliklerini etkilemektedir. Katkı malzemeleri Al₂TiO₅'ın ısı iletkenlik katsayısını çok fazla yükseltmeden ısı dayanımı ve ısı kararlılığını olumlu yönde etkilemektedir. Al₂TiO₅ 1280 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta oluşur ve soğuma esnasında bu sıcaklığın altında ayrışır, oluşum serbest enerjisi:

$$\Delta G^{\circ} Al_2TiO_5 = \Delta H^{\circ} - \Delta S^{\circ} T \quad (2.2)$$

$$\Delta G^{\circ} Al_2TiO_5 = 17000 - 10,95T \quad (2.3)$$

Entropinin olumlu katkısından dolayı endotermik reaksiyon gerçekleştirilebilir. Diğer psödobrokitler gibi, Al₂TiO₅'da katyon düzensizliği ile entropik olarak kararlı hale getirilebilir (Navrotsky 1975, Morosin *et al.* 1972). Fe³⁺ ve Mg²⁺ iyonlarını taşıyan katı çözeltilerinin dekompozisyon sıcaklığını düşürdüğü fakat kararlılığı artırdığı deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Cr³⁺ iyonlarını taşıyan katı çözeltilerde dekompozisyon sıcaklığının yükseldiği fakat kararlılığın azaldığı gözlemlenmiştir (Palacio 1985).

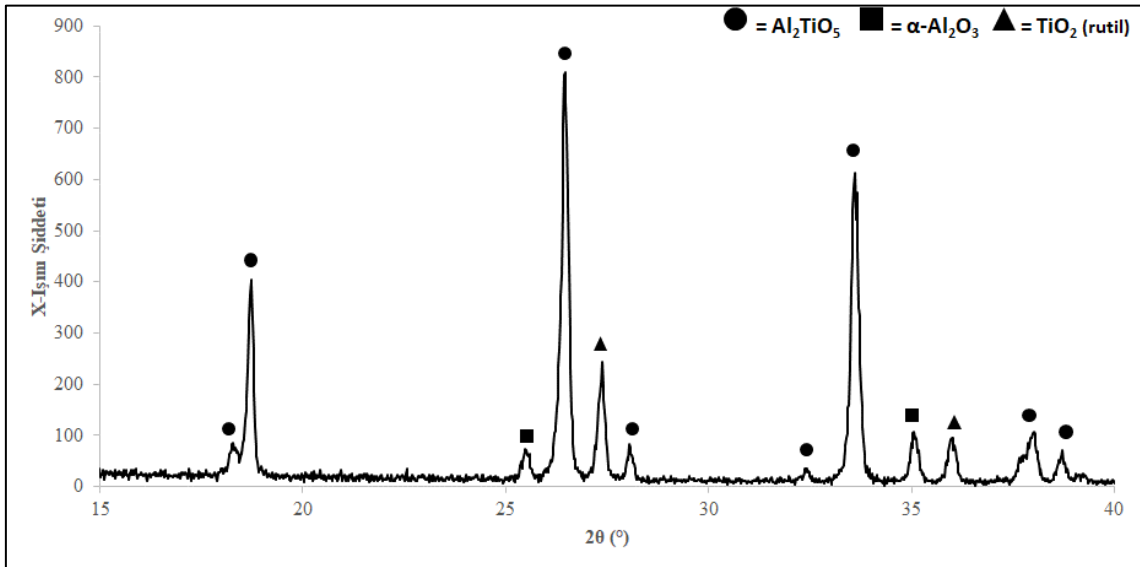
Jung vd. (1993), Ti⁴⁺ iyonlarının Ge⁴⁺ iyonları ile, Al³⁺ iyonlarının Ga³⁺ iyonları ile, ve Ge katı çözeltilerin MgO ve Fe₂O₃ katkıları ile yaptığı çalışmada Fe⁺³, Mg⁺² iyonlarının Ge⁴⁺ ve Ga³⁺ iyonlarına göre Al₂TiO₅'ın kararlılığını daha çok artırdığını belirlemiştir.

Fe₂O₃ ve MgO eklentileri psödobrokit yapısında olan Fe₂TiO₅ ve MgTi₂O₅ yapılarını oluşturabilir ve bu yapılar Al₂TiO₅ ile katı çözeltileri oluştururlar (Brown 1994, Buscaglia *et al.* 1997). SiO₂'nin çözünürlüğü ise sınırlıdır, fakat % 3'e kadar yapılan katkılarda belirgin bir mekanik dayanım artışı gözlemlenmiştir. Dayanım artışı SiO₂'nin sinterleme esnasında sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı sağmasından kaynaklıdır. Fakat SiO₂ katkısının olumsuz etkisi sıvı fazın aynı zamanda tane büyümesini artırması ile kaynaklanan dayanım düşüşüdür (Thomas *et al.* 1989).

Liu vd. (1996), Fe₂TiO₅ ve MgTi₂O₅ katkılarının Al₂TiO₅'ın ısı kararlılığına etkilerini çalışmış, Fe³⁺ iyonu katkısının ısı kararlılığına veya mekanik özelliklere bir katkısının olmadığını ve Mg²⁺ iyonu katkısının 1000-1100 °C'de yapılan ısı işlemler sonucu Al₂O₃

ve TiO_2 'ye ayrıştığını gözlemlemiştir. İlave edilecek katkı malzemelerinin seçimi Al_2TiO_5 'ı oluşturan Al^{3+} ve Ti^{4+} iyonlarının katyon yarıçapı ile benzerlik göstermelidir. Böylelikle ilave edilecek iyonlar Al^{3+} ve Ti^{4+} iyonları ile yer değiştirerek katı çözelti oluşturabilmelidir. Isıl genleşme kristalin distorsiyon derecesi ile ilişkilidir ve yer değiştiren iyonların katyon yarıçapları arasındaki fark arttıkça distorsiyon derecesi artar. Al^{3+} iyonlarının küçük katyon yarıçapına sahip olması nedeniyle Al_2TiO_5 'da oluşan kristal distorsiyonu Fe_2TiO_5 'a göre daha fazladır (Bayer 1973) ($\text{Al}^{3+}=0,54 \text{ \AA}$, $\text{Ti}^{4+}=0,61 \text{ \AA}$). Aşırı distorsiyondan kaçınmak nedeniyle benzer katyon yarıçapları katkı malzemesi olarak kullanılmalıdır.

Palacio (2012), farklı katkı malzemeleri kullanarak Al_2TiO_5 'ın kararlılığına olan etkilerini araştırmış ve FeTiO_3 katkısının kararlılığı yüksek oranda artırdığını ve ısı genleşme katsayısının kabul edilebilir sınırlar içerisinde kaldığını göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan katkı malzemeleri, katkı oranları ve $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterleme sonrası oluşan faz miktarları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Katkı malzemesi kullanmadan üretilen Al_2TiO_5 neredeyse tamamen oluşmuş, Şekil 2.3'te verilen XRD faz analizine göre Al_2O_3 ve TiO_2 piklerinin neredeyse kaybolduğu görülmektedir.



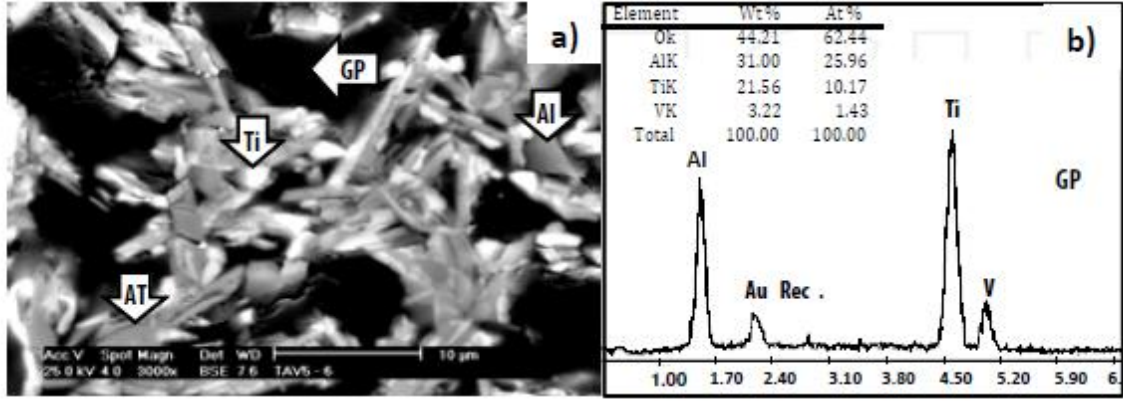
Şekil 2.3 Molca eşit miktarda Al_2O_3 ve TiO_2 'nin katkı malzemesiz $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterleme sonrası XRD paterni.

Çizelge 2.2'ye göre en iyi sonuçlar FeTiO₃ katkısıyla elde edilmiştir. V₂O₅ katkısı ile iyi sonuç alınamamasının sebebi ise V₂O₅'in düşük ergime sıcaklığına (678 °C) sahip olması nedeniyle sıvı faz oluşturması ve bu sıvı fazın Al₂O₃ ve TiO₂ taneleri arasında fiziksel olarak bariyer görevi yaparak difüzyonu engellediği düşünülmektedir (Şekil 2.4).

Çizelge 2.2 1450 °C 3 saat sinterlenen numunelerin katkı oranları ve oluşan faz miktarları.

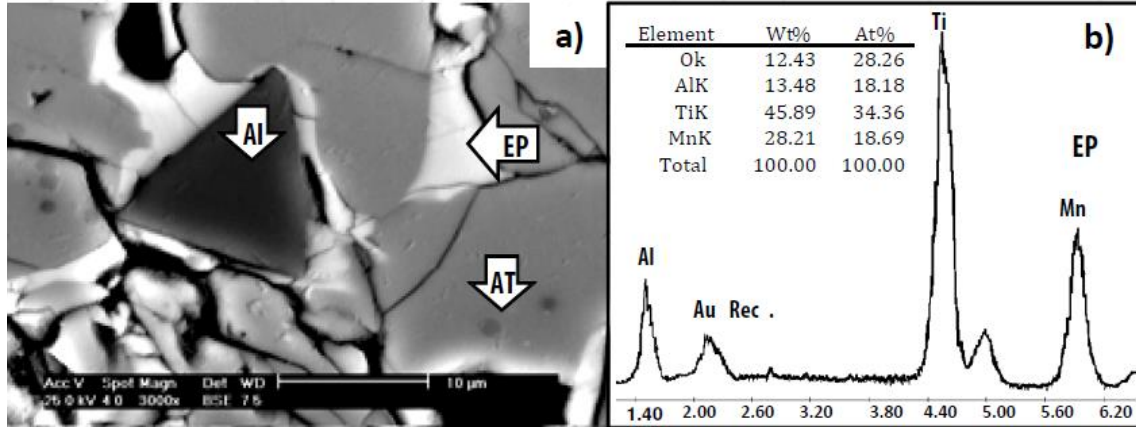
| Katkı malzemesi | Katkı oranı (ağ.%) | Tepkimeye girmeyen TiO₂ (ağ.%) | Tepkimeye girmeyen Al₂O₃ (ağ.%) | Oluşan Al₂TiO₅ (ağ.%) |
|---|---------------------------|--|--|--|
| V ₂ O ₅ | 3 | 19,2 | 24,3 | 56,5 |
| | 6 | 20,1 | 25,5 | 54,4 |
| | 9 | 22,6 | 28,7 | 48,7 |
| MnO | 3 | 13,1 | 16,6 | 70,4 |
| | 6 | 11,2 | 14,1 | 74,7 |
| | 9 | 9,4 | 11,9 | 78,7 |
| FeTiO ₃ .SiO ₂ (mineral) | 3 | 5,5 | 5,8 | 88,7 |
| | 6 | 5,1 | 6,4 | 88,5 |
| | 9 | 5,3 | 6,28 | 88,5 |
| FeTiO ₃ (saf) | 3 | 1,9 | 2,7 | 95,0 |
| | 6 | 2,3 | 2,8 | 94,8 |
| | 9 | 2,1 | 2,0 | 96,0 |
| FeSi ₂ | 3 | 21,3 | 27,1 | 51,7 |
| | 6 | 19,8 | 25,1 | 55,1 |
| | 9 | 16,9 | 21,5 | 61,6 |

Çizelge 2.2'den anlaşıldığı üzere tepkimeye girmeyen Al₂O₃ oranı TiO₂'ye göre daha yüksektir. Bunun 2 nedeni vardır. İlk olarak başlangıç hammaddelerinin yeterince homojen karışmaması, ikinci olarak ise Al₂O₃ - TiO₂ ara yüzünde oluşan Al₂TiO₅ miktarı arttıkça difüzyon kalınlığının artması ve Al³⁺ iyonlarının reaksiyona girmemiş TiO₂ ile reaksiyona girmesinin zorlaşmasıdır (Zampieri and Baldo 2014). Bu durumda difüzyon için gereken itici gücü artırmak amacıyla daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılmalıdır.



Şekil 2.4 a) Ağırlıkça % 6 V_2O_5 katılmış ve $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterlenmiş numunenin SEM-BSE görüntüsü, b) taneler arası sıvı fazın EDS analizi, (Al: Al_2O_3 , Ti: TiO_2 , AT: Al_2TiO_5 , GP:Tane sınırı fazı).

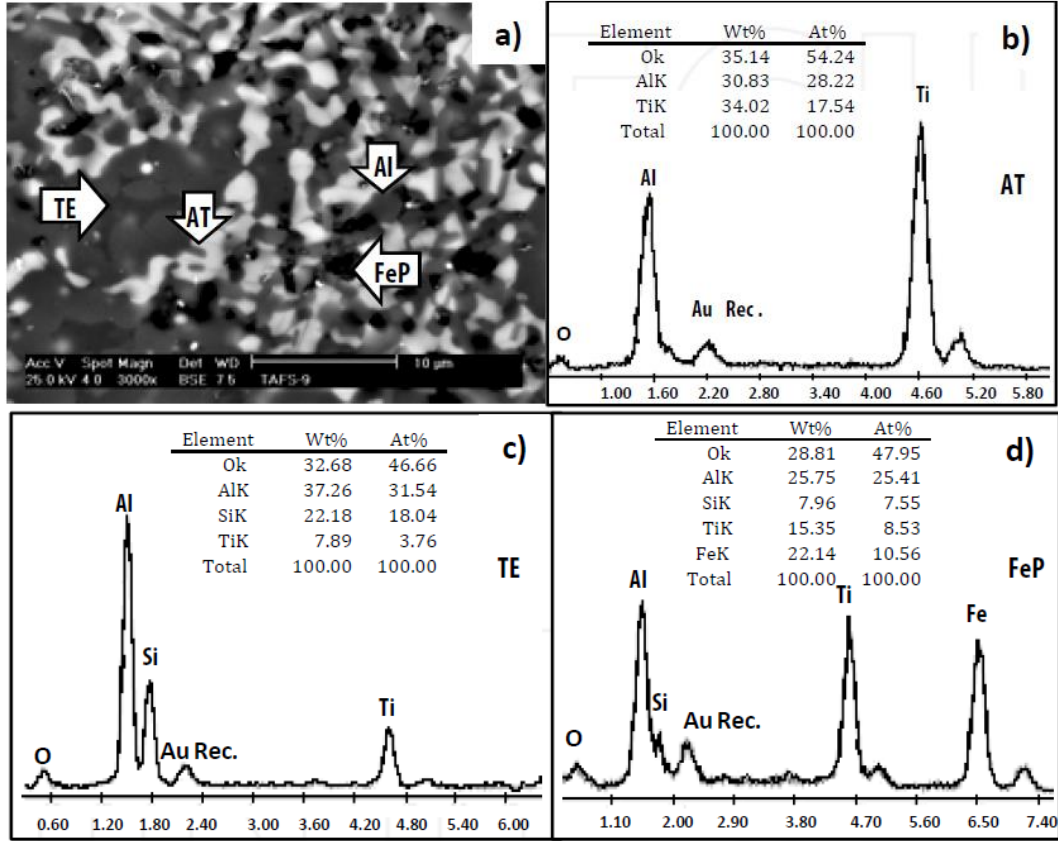
MnO katkısı ilave edilen numuneler geniş Al_2TiO_5 taneleri oluşturmuş, MnO ve TiO_2 arasında oluşan $1290\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1330\text{ }^\circ\text{C}$ gerçekleşen ötektik tepkime sonucu çok düşük miktarda sıvı faz oluşturmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 a) Ağırlıkça % 6 MnO katılmış ve $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterlenmiş numunenin SEM-BSE görüntüsü, b) taneler arası oluşan $MnTiO_3$ fazının EDS analizi, (Al: Al_2O_3 , AT: Al_2TiO_5 , EP:ötektik faz).

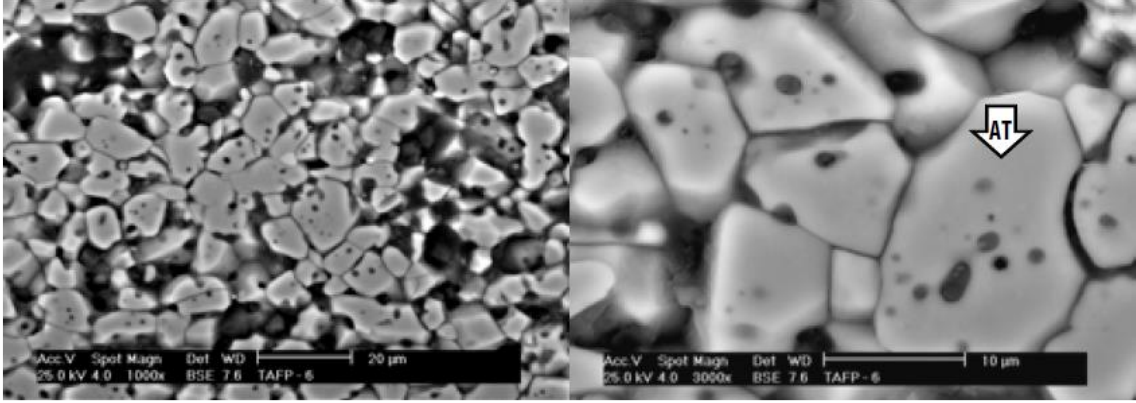
V_2O_5 katkısı ilave edilen numuneye göre MnO katkısı ilave edilen numunede oluşan Al_2TiO_5 miktarının fazla oluşunun sebebi, tane sınırı fazının azalarak daha çok difüzyon yüzeyi oluşturmadır. TiO_2 'in mikro-yapıda gözükmemesi ise TiO_2 ile MnO'nin ötektik $2MnO.TiO_2$ ve $MnO.TiO_2$ fazlarını taneler arasında oluşturmasıdır. Bu fazların oluşumu ile tane büyümesinin kısıtlanması da aynı zamanda bir avantajdır.

FeSi₂.Si katkı malzemesi ilave edilen numuneler homojen olmayan bir mikroyapıya sahiptir (Şekil 2.6). Mikroyapı ve EDX analizine göre reaksiyona girmemiş Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ arasında oluşan 3'lü faz (TE), taneler arası oluşan demirce zengin bölge (FeP) ve Al₂TiO₅ taneleri gözükmemektedir.

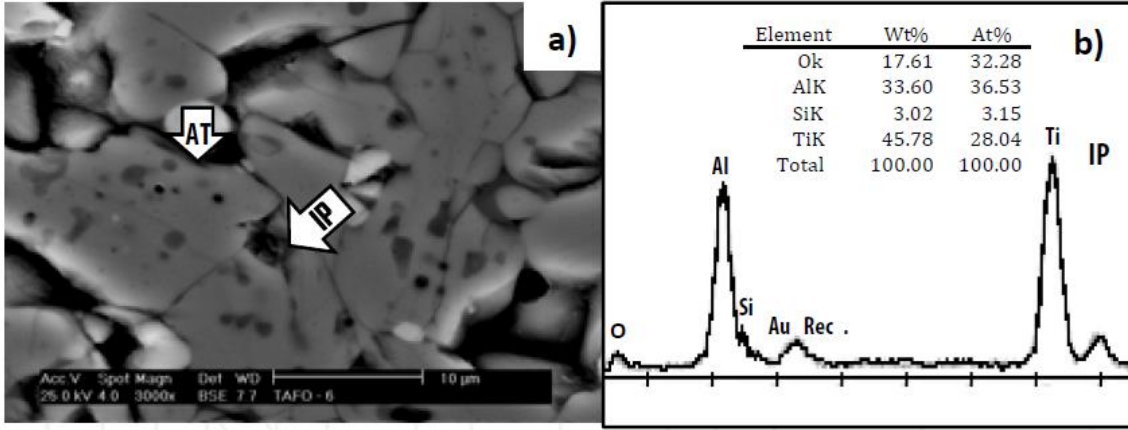


Şekil 2.6 a) Ağırlıkça % 6 FeSi₂.Si katılmış ve 1450 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunenin SEM-BSE görüntüsü, b) Al₂TiO₅ fazının EDS analizi (AT), c) 3'lü ötektik fazının EDS analizi (TE), d) taneler arası demirce zengin faz (FeP).

Saf ve mineral ilmenit (FeTiO₃) katkısının ise tane büyüme kontrolüne büyük katkısı olmuştur (Şekil 2.7). Mikroyapıya göre neredeyse tüm reaktantlar tepkimeye girmiştir. Safsızlık olarak kaynaklı bünyede bulunan SiO₂'nin taneler arasında sıvı faz oluşturduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.7 Saf FeTiO_3 (ağ. % 6) katkı malzemesi ilave edilmiş numunenin 1000 ve 3000 büyütmede çekilen SEM-BSE görüntüsü.



Şekil 2.8 a) Ağırlıkça % 6 ilave edilen mineral ilmenit (FeTiO_3) katkısının 3000 büyütmede çekilmiş SEM-BSE görüntüsü, b) Safsızlık olarak sistemde bulunan ve tane sınırlarında çökelen SiO_2 fazı (IP).

Araştırmalarda Palacio (2012), yaptığı çalışmada katkı malzemelerinin Al_2TiO_5 fazının miktarına etkilerini araştırdıktan sonra bu fazın kararlılığını belirlemek için numunelere $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 100 saat ısıtım işlemi yaptıktan sonra faz miktarlarını XRD analizi ile belirlemiştir. Isıtım işlemi sonrası XRD analizi ile hesaplanan faz miktarları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 1100 °C’de 100 saat yapılan ısıtım sonrası faz miktarları.

| Katkı malzemesi | Katkı oranı (ağ.%) | TiO₂ (ağ.%) | Al₂O₃ (ağ.%) | Al₂TiO₅ (ağ.%) |
|---|---------------------------|-------------------------------|---|---|
| V ₂ O ₅ | 3 | 43,86 | 55,82 | 0,32 |
| | 6 | 43,29 | 55,10 | 1,61 |
| | 9 | 43,71 | 55,63 | 0,66 |
| MnO | 3 | 35,69 | 45,41 | 18,90 |
| | 6 | 32,40 | 41,22 | 26,38 |
| | 9 | 32,90 | 41,84 | 25,26 |
| FeTiO ₃ .SiO ₂ (mineral) | 3 | 26,53 | 26,97 | 46,50 |
| | 6 | 23,06 | 29,30 | 47,64 |
| | 9 | 23,10 | 30,12 | 48,78 |
| FeTiO ₃ (saf) | 3 | 17,17 | 21,78 | 61,05 |
| | 6 | 10,28 | 13,01 | 76,71 |
| | 9 | 8,65 | 10,93 | 80,42 |
| FeSi ₂ | 3 | 38,01 | 48,36 | 13,63 |
| | 6 | 36,26 | 46,13 | 17,61 |
| | 9 | 33,20 | 42,24 | 24,56 |

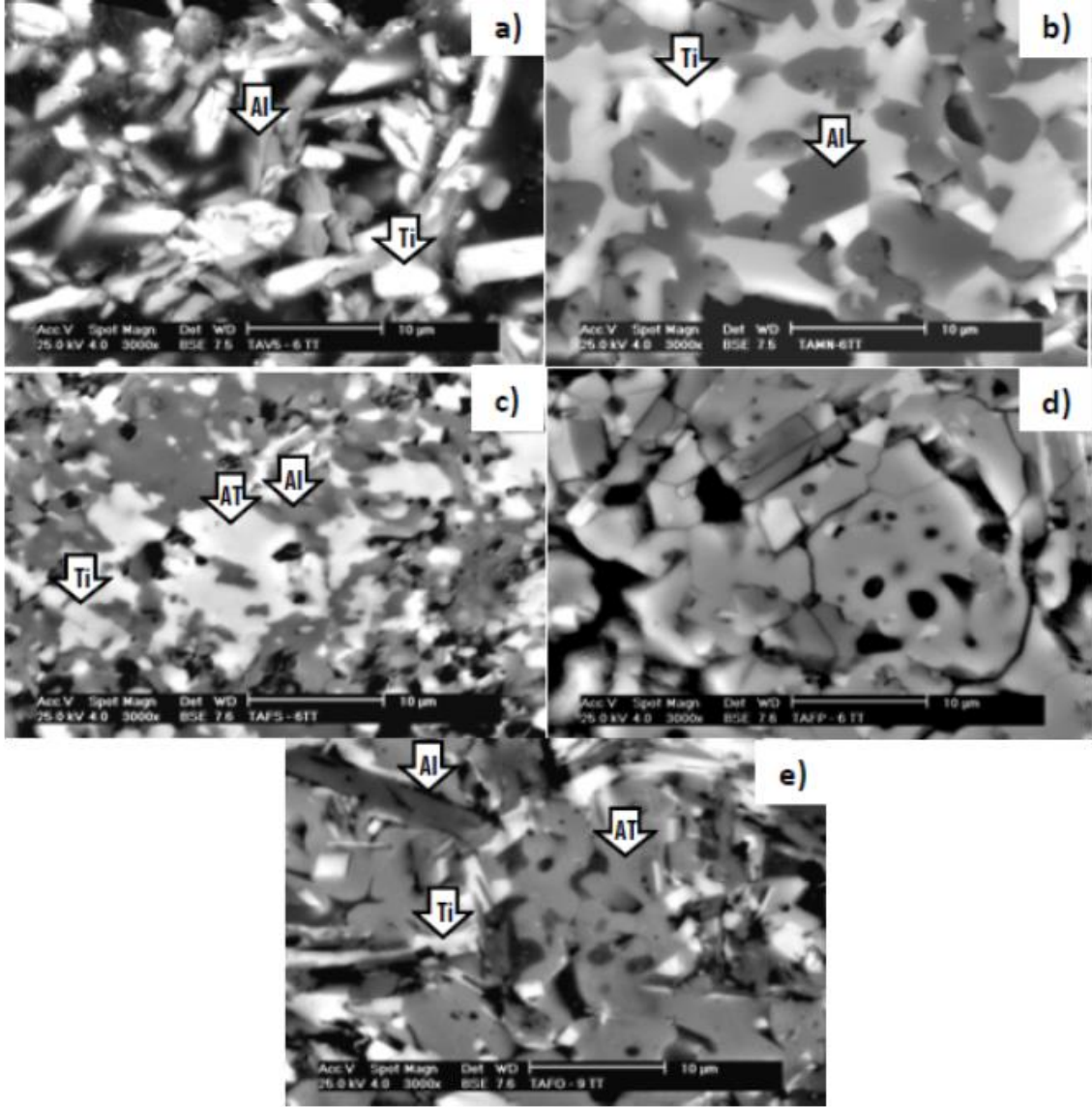
Çizelge 2.3’ten edinilen bilgilere göre, katkı malzemesiz, V₂O₅ ve MnO katkısı ilave edilerek üretilen Al₂TiO₅ yapısı ısıtım sonrası neredeyse tamamen bozulmuştur. FeSi₂.Si ilave edilmiş numunelerde oluşan 3’lü Al₂O₃, TiO₂ ve SiO₂ fazı içeren malzemenin yoğunlaşmasına katkıda bulursa da Al₂TiO₅ yapısının kararlılığına çok fazla bir etki göstermemiştir. Saf FeTiO₃ katkısı ise Al₂TiO₅ yapısının kararlılığı yüksek oranda artırdığı belirlenmiştir. FeTiO₃’ün Al₂TiO₅ ile yüksek sıcaklıklarda katı çözelti oluşturduğu kalorimetrik çalışmalarla da belirlenmiştir. Suresh vd. (1991), yaptığı çalışmada, FeTiO₃’ün yüksek sıcaklıklarda açık atmosferde Fe₂O₃ ve TiO₂’ye dekompoze olmasının ardından Fe₂TiO₅ oluşturduğu ve bu fazın Al₂TiO₅ ile katı çözelti oluşturduğunu saptamıştır. Böylelikle bu fazlar arasında katyon transferi ile katı çözelti oluşturduğu anlaşılmaktadır.

İyonik yarıçaplar düşünülürken FeTiO_3 'ün Al_2TiO_5 'in kararlılığı artırması Ti^{4+} ve Al^{3+} iyonlarının katyon yarıçaplarından kaynaklanan kristal distorsiyonu Fe^{3+} ($r = 0,67 \text{ \AA}$) iyonunun yapı içerisine girmesi ile azalttığı düşünülmektedir (Shannon and Pask 1969). Şekil 2.9'da numunelerin $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 100 saat ısıtılma işlemi yaptıktan sonra çekilen BSE görüntüleri verilmiştir. BSE görüntülerine göre, tüm numunelerde belirgin uzamış taneler gözlemlenmektedir. V_2O_5 , MnO ve FeSi_2 .Si katkı malzemesi ilave edilen numunelerin başlangıç hammaddeleri olan Al_2O_3 ve TiO_2 ye dönüştüğü belirlenmiştir. Saf FeTiO_3 ve ilmenit minerali katkı malzemesi ilave edilen numunelerde ise Al_2TiO_5 fazının varlığı belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir.

Bu sonuçlardan elde edilen ısıtılma genişleme katsayısı değerleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 FeTiO_3 katkısının Al_2TiO_5 'in ısıtılma genişleme katsayısına etkisi.

| Bileşim | $\alpha_{25-1000 \text{ }^\circ\text{C}} \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ | $\alpha_{25-1450 \text{ }^\circ\text{C}} \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ |
|---------------------------------------|--|--|
| Al_2TiO_5 | -0,55 | 0,87 |
| FeTiO_3 (%) | | |
| 3 | 0,62 | 0,96 |
| 6 | 0,76 | 1,05 |
| 9 | 0,86 | 1,16 |
| FeTiO_3 . SiO_2 (%) | | |
| 3 | 0,83 | 1,11 |
| 6 | 0,94 | 1,22 |
| 9 | 1,02 | 1,40 |



Şekil 2.9 1100 °C’de 100 saat ısıl işlem sonrası numunelerin BSE görüntüleri (3000 büyütme), a) V₂O₅ ağı. % 6, b) MnO ağı. % 6, c) FeSi₂.SiO₂ ağı. % 6, d) FeTiO₃ ağı. % 6, e) FeTiO₃.SiO₂ ağı. % 9, (AT: Al₂TiO₅, Ti: TiO₂, Al: Al₂O₃).

2.2 Termodinamik Isıl Kararlılık

Al_2TiO_5 'in termodinamik ısıl kararlılığı, psödobrokit yapılara sahip olan MgO , Fe_2O_3 veya TiO_2 ile katı çözeltilerin oluşturulmasıyla geliştirilebilir. Örnekler arasında Fe_2TiO_5 , MgTi_2O_5 , Ti_3O_5 (anosovit), MgAl_2O_4 (spinel) bulunur (Bhattacharyya and Sen 1965, Ogunwumi and Tepesch 2005, Gheorghiu and Spetsers 2003, Buscaglia and Nanni 1998, Kuszyk and Bradt 1973, Fukuda *et al.* 2013, Buessem *et al.* 1952). Bu termodinamik kararlılık malzemelerin soğutma sırasındaki düşük ayrışma sıcaklığıyla ilgilidir.

MgTi_2O_5 ve Fe_2TiO_5 , sırasıyla $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında $\text{MgTiO}_3 + \text{TiO}_2$ 'ye, $565\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 'ye ve Al_2TiO_5 ise $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında Al_2O_3 ve TiO_2 'ye ayrışır (Buscaglia *et al.* 1996, Kim 2010, Lee and Wahlbeck 1986). Al_2TiO_5 seramiklerinin bu ısıl kararlılığı sadece MgTi_2O_5 'in ve diğer psödobrokit fazların içsel ısıl kararlılığından değil, aynı zamanda katyon bozukluğunun neden olduğu artan entropiden de kaynaklanmaktadır. Pozitif entropinin, termodinamik özellikler ve X ışını kırınım desenleri ile teyit edildiği gibi, ilave malzeme karışımı ile Al_2TiO_5 oluşumu ile daha da geliştirilebileceği düşünülebilir (Wechsler and Navrotsky 1984).

Katı bir çözeltilinin oluşması için, çözünen elemanın, değiştirmekte olduğu eleman ile benzer bir iyonik yarıçapa ve benzer atomik yüke (değerlik) sahip olması gerekir (Çizelge 2.5). Benzer kristal yapılar faydalıdır ancak her zaman gerekli değildir. $0,64\text{ \AA}$ yarıçapına sahip Fe^{3+} , $0,54\text{ \AA}$ yarıçapına sahip Al^{3+} ile Al_2TiO_5 katı çözeltilerini kolayca oluşturur. Cr^{3+} ($0,69\text{ \AA}$) ve Mg^{2+} ($0,72\text{ \AA}$) Al^{3+} iyonu ile yer değiştirebilir. Si^{4+} ve Zr^{4+} gibi iyonlar ise Ti^{4+} ile yer değiştirebilirler (Parke 1996).

Fazla başlangıç oksitlerin eklenmesi de arzu edilen faz birleşimlerini ve daha sonra yararlı özellikleri verebilir. Fe_2O_3 ve MgO gibi küçük miktarlar, Al_2TiO_5 'a ilave edilebilir, Fe_2O_3 , MgO veya bunların karışımları kristal ısıl kararlılığın azalması nedeniyle faz kararlılığına ve kontrollü mikro-kırılma davranışına neden olabilirler. Ek olarak, kalsinasyon veya sinterleme sırasında bileşenler arasında katyon difüzyonu meydana gelebilir, böylece $\text{Al}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_5$ çözeltileri için az miktarda ZrO_2 yararlı özellikler sağlayabilir.

Çizelge 2.5 Katkı maddelerinin Al_2TiO_5 , A_2BO_5 katı çözeltilerinin özelliklerine etkisi [iyon A: Al^{3+} (0.54Å), iyon B: Ti^{4+} (0.61 Å)] (Kim 1986).

| Katkılar | İyonik Yarıçapı (A ya da B içerisinde) | Katkı Çözeltiler ve Ana Faz | Etki ve Özellikler |
|------------------------------|--|--|--|
| Mg^{2+} | 0,78 Å (B) | $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ | Ortalama kararlılık, oluşum sıcaklığını hızlandırma |
| Fe^{3+} , Fe^{4+} | 0,67 Å (A) 0,65 Å (B) | $Al_{2-y}Fe_yTi_{1-y}Ge_yO_5$ $(Mg_{0,5}Fe_{0,5})Ti_2O_5$ | İyi kararlılık, tane büyümesini teşvik, hızlı oluşum |
| Cr^{3+} | 0,64 Å (A) | $Al_{2-x}Cr_xTiO_5$ | İyi tane boyutu, iyi ısıl şok direnci, iyi sinterlenebilirlik |
| Ti^{3+} , (Ti^{4+}) | 0,67 Å (A) 0,61 Å (B) | Ti_3O_5 | Termodinamik olarak kararsız faz |
| Ge^{4+} | 0,53 Å (B) | $Al_2Ti_{1-y}Ge_yO_5$ | y=0,2'de azaltılmış ayrışma |
| Ga^{3+} | 0,76 Å (A) | $Al_{2-q}Ga_qTiO_5$, q:0,0-0,3 | q>0,15 için önemli derecede kararlılık |
| Zr^{4+} | 0,87 Å (B) | $Al_2Ti_{1-x}Zr_xO_5$ | Yavaş tane büyümesi, oluşumun ertelenmesi, mekanik özelliklerin iyileşmesi |
| Si^{4+} | 0,39 Å | Çok düşük Si-çözünürlüğü | Çok iyi kararlılık, kontrollü tane büyümesi, düşük ısıl iletkenlik, yüksek sıcaklıkta oluşum |
| Co^{2+} | 0,82 Å | Çarpık oktahedral geometri | Yavaş tane büyümesi, iyileştirilmiş dayanım, hızlı oluşum |
| La^{3+} | 1,12 Å | | Kötü kararlılık, çok düşük ısıl iletkenlik, ortalama tane boyutu, yüksek dayanım |
| Y^{3+} | 1,06 Å | | Küçük tane boyutu |

2.3 Kinetik Isıl Kararlılık

Polikristalin Al_2TiO_5 tane büyümesini engelleyerek de ısıl olarak kararlı hale getirilebilir. Al_2TiO_5 ile katı çözeltiler oluşturmayan fakat bunun yerine bozulmasını önleyen SiO_2 , ZrO_2 , mullit veya $ZrTiO_4$ ilavesiyle tane büyümesini sınırlandırarak ısıl olarak kararlı hale getirilebilir (Boccaccini *et al.* 1999, Kim *et al.* 2007, Meléndez-Martínez *et al.* 2001, Nagano *et al.* 1999, Kim and Cao 2002).

Bununla birlikte, ZrO_2 ve $ZrTiO_4$ 'ın Al_2TiO_5 'ın ısıl kararlılığı üzerinde önemli bir etkisi yoktur. 1100 °C'de 100 - 300 saat süreyle uzun bir tavlama sonrasında bile önemli bir etki gösterememiştir (Kim 2010).

İkinci bir mullit fazı, Al_2TiO_5 'ta mikro çatlama ve tane büyümesini azaltabilir. Mikroyapının iyileşmesini sağlayabilir ve bu sebeple yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikleri iyileştirebilir. Genel olarak, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan çoğu Al_2TiO_5 -mullit (ATM) seramikleri, minerallerin sinterleme reaksiyonlarından sonra ve Al_2TiO_5 -mullit ve bir cam fazı oluşturmak üzere Al_2O_3 / TiO_2 / SiO_2 ana bileşiminin ayarlanması sonrasında hazırlanıp üretilebilir. Bu mineral ve oksit malzemeler: kaolin, feldispat, SrO feldispat, amorf SiO_2 , böhmit, SE_2O_3 (SE_2O_3 : ağırlıkça % 0,1 - 10, SE: Y, Yb, Dy, Ho, Tm, Lu), kordiyerit-spinel, spinel, $NaO_{0,6}K_{0,4}AlSi_3O_8$ ve Al_2O_3 .

Dayanımdaki en büyük artışlar, Al_2TiO_5 tozunun sentezi ile, özellikle Al_2O_3 , MgO veya ZrO_2 kullanılarak meydana gelebilir. Mekanik dayanımdaki artış, mikroyapı bazında, tane sınırlarında ince Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, mullit, ZrO_2 veya $ZrTiO_4$ partiküllerinin gözlemlenmesiyle ilişkilendirilmiştir. İnce tanelerin tane sınırlarındaki bu tür dağılımları, tane büyümesini önler ve mikro çatlamaı azaltır, böylece dayanım artar (Kim 2010, Boden and Glasser 1973).

SiO_2 ilavesi ile sinterlenmiş Al_2TiO_5 'ın dayanımı yaklaşık % 3'lük bir artış göstermiştir. Dayanımdaki artış sinterleme sırasında tane sınırlarında sıvı fazı oluşumu ile ilişkilendirilmiştir (Kim 1991). Pena ve Aza (1984) Al_2TiO_5 -mullit- ZrO_2 karışımının özelliklerini incelemiş ve saf Al_2TiO_5 'inkine kıyasla 10 kat bir iyileşme elde ederek 30 MPa'lık bir dayanım sağlamıştır.

Yano (1986), yaptığı çalışmada hacimce % 25 mullit içeren Al_2TiO_5 seramik kompozitleri hazırlayarak 100 MPa'lık bir dayanım elde etmiştir. Morishima vd. (1987) % 91 hacim Al_2TiO_5 içeren bir Al_2TiO_5 -mullit kompozitleri üreterek 70 MPa'lık bir dayanım elde etmiştir, ancak bu seramik kompozit dayanımını korumamıştır.

2.4 Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Kim vd. (2014) yaptıkları çalışmada, stabilizatörlerin Al_2TiO_5 'ın yüksek sıcaklıklarda mekanik ve ısı özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Kinetik stabilizatör olarak mullit ilavesi, termodinamik stabilizatör olarak MgO ve ZrO_2 ilavesi kullanarak 200 MPa soğuk izostatik basınçta şekillendirilen numuneleri 1500, 1550 ve 1600 °C'de 2 saat sinterleyerek üretmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluğun düştüğünü ve gözenekliliğin arttığını gözlemlemiştir. Bu değişimi katı hal sinterleme sonucu oluşan Al_2TiO_5 fazının yoğunluğunun kendisini oluşturan Al_2O_3 ve TiO_2 fazlarının yoğunluğundan düşük olmasına ve Al_2TiO_5 fazının yüksek anizotropisi sonucu tane büyümesi esnasında oluşan çatlakların sebep olduğu sonucuna varmıştır. Sonuç olarak MgO, ZrO_2 ve mullit katkısının mekanik dayanımı sadece mullit katkısına göre daha çok arttırdığını belirlemiştir.

Low ve Oo (2008) ayrılmış alüminyum titanat faz bileşiminin yeniden oluşumunun belirlenmesi hakkında yaptıkları çalışmada, yarı kararlı Al_2TiO_5 fazında ayrışma işleminin geri dönüşümlü olduğunu saptamışlar ve ayrıştırılmış Al_2TiO_5 fazının 1300 °C'nin üzerinde yeniden ısıtıldığında yeniden oluşabildiğini göstermiştir.

Thomas vd. (1991) itriya stabilize zirkonya (YSZ) katkısının Al_2TiO_5 'ın sinterlenmesine etkisini araştırmıştır. Ağırlıkça % 3,5 ve 8 YSZ katkısızla hazırladıkları toz karışımlarının 200 MPa soğuk izostatik basınçta presleyerek elde ettikleri numuneleri 1360 °C ve 1600 °C'de sinterlemiştir. Sonuç olarak ZrO_2 'nin sinterleme sonrası yoğunluğu ve mekanik özellikleri arttırdığını ve özellikle 1300 °C'de % 5 YSZ katkılı numunelerin sıfır ısı genleşme katsayısına sahip olduğunu belirlemiştir.

Guedes-Silva vd. (2016) ağırlıkça % 0,25, % 0,5 ve % 1 SiO₂ ve MgO katkısının Al₂TiO₅ fazının oluşumuna etkisini araştırmıştır. 50 MPa tek eksenli presleme sonrası 200 MPa basınçta soğuk izostatik pres ile elde ettikleri yaş numuneleri 1250, 1300 and 1400 °C’de 1 saat sinterleyerek aniden soğuk suyla soğutarak faz dönüşümüne izin vermeden test numuneleri elde etmiştir. Bu çalışmada SiO₂ katkısının Al₂TiO₅ oluşumuna herhangi bir etki göstermediği, ancak MgO katkısının Al₂TiO₅ fazının oluşumuna 2 aşamalı bir etki gösterdiği anlaşılmıştır. Mg²⁺ iyonları öncelikle Al₂TiO₅ kristal kafesine difüzyon olarak katı çözelti oluşturduğu ve daha sonra Al₂TiO₅ fazının oluştuğunu belirlemiştir. Ayrıca MgO katkısının Al₂TiO₅ fazının kararlılığını artırmada önemli bir rol oynadığını ve mikroyapı özelliklerini tane boyutunu kontrol ederek iyileştirdiğini saptamıştır.

Khosravi vd. (2015) katı hal sinterlemesi ve sol-jel yöntemi kullanarak ağırlıkça % 2 MgO katkısı ile numuneler elde etmişler ve bu yöntemleri kıyaslamıştır. Katı hal sinterlemesi yöntemiyle başlangıç fazları olan TiO₂ (anataz) ve Al₂O₃ (korundum) tozlarını kullanarak 900, 1100, 1300, 1350, 1400 ve 1450 °C’lerde farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterleme sonucu oluşan fazları incelemiştir. 900 °C’de ana fazlar korundum ve anataz olarak belirlenmiş sıcaklığın 1100 °C’ye çıkmasıyla TiO₂ (anataz) fazının bir kısmının TiO₂ (rutil) fazına dönüştüğünü ve 1300 °C’de bir miktar Al₂TiO₅ fazının oluştuğunu belirlemiştir. 900 °C’de az miktarda magnezyum titanat (MgTiO₃) fazının oluştuğu belirlenmiş ve bu fazın 1100 °C’de sinterlenmiş numunelerde MgTiO₃ fazı ile TiO₂ fazı arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu MgTi₂O₅ fazına dönüştüğü tespit edilmiştir. MgTi₂O₅ ve Al₂TiO₅ aynı kristal yapıya sahiptir ve bu iki faz birbiri içerisinde çözünerek Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_(1+x)O₅ katı çözeltilisini oluşturmaktadır (Giordano *et al.* 2002).

1300 °C’de sinterlenmiş numunelerde anataz-rutil dönüşümü tamamlanmış, reaksiyona girmemiş rutil ve korundum görülmüş, Al₂TiO₅ fazı oluşmaya başlamış ve MgTi₂O₅ fazı spinel faza dönüşmüştür. Spinel fazı MgTiO₃, MgTi₂O₅ ve Mg₂TiO₄ yarı-kararlı fazlarından daha karardır ve ortamda mevcut bulunan Al₂O₃ ve MgO ile oluşmaktadır. Buscaglia (1994)’ya göre spinel fazı Al₂TiO₅ fazının oluşması için uygun bir faz olarak tarif edilmiştir. 1350 ve 1450 °C sinterleme sıcaklıklarında ana fazın Al₂TiO₅’tan oluştuğunu ancak düşük miktarda rutil ve korundum kalıntı fazlarının olduğunu göstermiştir. Al₂TiO₅ fazı çekirdeklenme ve tane büyümesi ile oluşmaktadır. Al₂TiO₅’ın

yoğunluğunun korundum ve rutilden düşük olması sebebiyle az sayıda noktada çekirdeklenme oluşmaktadır. Bu yüzden Al_2TiO_5 fazı oluşma eğilimi göstermeyecektir. Serbest enerjiler ele alındığı zaman $1280\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında korundum ve rutilin reaksiyonu neredeyse imkânsızdır (Freudenberg and Mocellin 1987). Aynı zamanda anataz fazından rutil fazına dönüşüm genellikle $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlayarak $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tamamlanmaktadır (Ghosh *et al.* 2001). Al_2TiO_5 fazı ise $750\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1280\text{ }^\circ\text{C}$ arasında kendisini oluşturan oksitlere (korundum ve rutil) dönüşmektedir (Thomas 1988).

$1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen numunelerde yüksek oranda abartılı tane büyümesi gözlemlenmiştir. Abartılı tane büyümesi ve mikro çatlak oluşumu Al_2TiO_5 seramiklerinde genel olarak rapor edilmiştir (Ananthakumar vd. 2006).

Yoleva vd. (2010) ağırlıkça 3, 4, 5, 10 ve 15 SiO_2 katkısını kaolen ile toz karışımına ekleyerek soğuk izostatik şekillendirme sonrası $1510\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sinterleyerek mekanik özelliklerini ve ısıl özelliklerini araştırmıştır. Katkı miktarı arttıkça su emme değerinin ve gözenekliliğin azaldığını ve görünür yoğunluğun arttığını deneysel olarak gözlemlemiş, buna bağlı olarak 3 nokta eğme dayanımının arttığını ve ısıl genleşme katsayısının azaldığını saptamıştır. Katkı oranının artmasıyla mikro çatlakların azaldığını ve ayrıca Al_2TiO_5 ile SiO_2 arasında çeşitli kompozisyonlarda fazların oluştuğunu sonuç olarak belirtmiştir.

Maki ve Suzuki (2013) yaptıkları çalışmada $MgCO_3$, Al_2O_3 (korundum) ve TiO_2 (anataz) ile hazırladıkları farklı kompozisyonlardaki tozları 200 MPa soğuk izostatik presleme yöntemiyle şekillendirerek $1300\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda 2 saat hava ortamında sinterleyerek oluşan Al_2TiO_5 fazının mikro yapısal ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Molce MgO miktarı arttıkça oluşan $MgAl_2O_4$ spinel fazının miktarının arttığını XRD analizi ile belirlemişlerdir. Katkısız Al_2TiO_5 fazının 62° 'de bulunan pikinin MgO katkısının artmasıyla 64° 'ye kaydığı buldukları önemli sonuçlardan biridir. Bu sonuca göre Al_2TiO_5 ile MgO'in katı çözeltili oluşturarak kristal kafeste bir genişlemeye neden olduğu belirtilmiştir. Böylelikle Al_2TiO_5 fazının kararlı hale getirildiğini düşünmektedir. Mekanik özelliklerin $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen numunelerin $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen numunelere göre önemli ölçüde yüksek bulunduğunu deneysel olarak göstermiştir. Katkı

oranının artmasıyla oluşan $MgAl_2O_4$ fazı Al_2TiO_5 fazının tane büyümesini engellemiş ve mikro-çatlak sayısını azaltmıştır. Bununla beraber katkı oranı arttıkça mekanik özellikler her iki sıcaklıkta da artmıştır.

Kato vd. (1980) $\beta-Al_2TiO_5$ 'ın ayrışma sıcaklığını belirlemek amacıyla yaptığı çalışmada $\beta-Al_2TiO_5$, TiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 'in (rutil) kristalleşmesi ve kristalleşmiş malzemelerin farklı sıcaklıklarda ısıl kararlılığı incelemiştir. $\beta-Al_2TiO_5$ 'ın geçiş sıcaklığı hakkında literatürdeki çalışmalar ile farklı bir sonuç bulmuştur. Deneysel çalışmalar dönüşüm hızının geçiş sıcaklıklarının yakınında çok yavaş olduğunu göstermiş, ve $\beta-Al_2TiO_5$ 'ın ayrışması tanelerin ısıl genişlemesinin anizotropisi nedeniyle meydana gelen sıkıştırma kuvveti ile hızlandığını ortaya koymuştur. Sonuç olarak, $\beta-Al_2TiO_5$ 'ın ayrışma sıcaklığını 1280 °C olarak belirlemiştir.

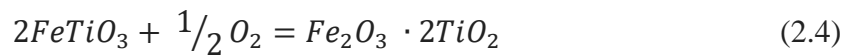
Freudenberg ve Mocellin (1987) yaptığı çalışmada eş-molar $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 (rutil) toz karışımının 1300 °C sıcaklıkta Al_2TiO_5 'ın oluşum mekanizmasını incelemiştir. Çalışmada başlangıç tozlarının tane boyutunu 1 μm , saflık oranlarını ise yaklaşık % 99,8 olarak seçmiştir. Bu sıcaklıkta 2 aşamalı reaksiyon belirlemiştir. Başlangıç aşamasını Al_2TiO_5 'ın çekirdeklenmesi ve tane büyümesi olarak belirlemiştir. Tane büyümesini, Al_2TiO_5 tanelerinin reaksiyona girmemiş $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 matrisini içine alarak büyümesi olarak ifade etmiştir. Reaksiyona girmemiş TiO_2 'in etkili bir difüzyon yolu sağladığı bulunmuştur. Difüzyon kontrollü son reaksiyon aşamasının, Al_2TiO_5 tanelerinin başlangıçtaki büyümesi sırasında tane içlerine hapsolan Al_2O_3 ve TiO_2 tanelerinin ortadan kalması ile son bulunduğunu göstermiştir.

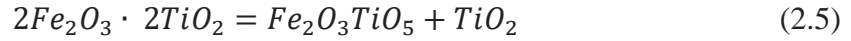
Freudenberg ve Mocellin (1987) yaptığı diğer çalışmada, önceki çalışmalarından farklı olarak kullandıkları TiO_2 başlangıç toz tane boyutunu yüksek seçerek ($d_{50} = 13 \mu m$) Al_2TiO_5 seramiklerinin oluşum kinetiğini incelemiştir. İki farklı tane çekirdeklenmesi gözlemlemiştir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşen sınırlı sayıda tanımlanamayan büyüme bölgesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen yarı-ani çekirdeklenme olarak tanımlamıştır. Bu iki çekirdeklenme, sıcaklığın artmasıyla (1700 K) daha yüksek bir kimyasal itici güç mevcut olduğunda gerilme enerjilerinin üstesinden gelerek gerçekleşebilir. Doğrudan farklı çekirdeklenme davranışlarından kaynaklanan iki farklı reaksiyon çifti

geometrisinin varlığının, daha yüksek Al₂TiO₅ büyüme hızlarının düşük sıcaklıklarda olduğu sonucunu çıkarmıştır.

Perera (1989) yaptığı çalışmada eş-molar α-Al₂O₃ ve TiO₂ karışımını bazı oksit katkı malzemeleri kullanarak 1400 °C'de 4 saat sinterlemiştir. Katkı malzemelerini olarak BaO, Li₂O, SnO₂, Na₂O kullanmıştır. Katkı malzemeleri arasında yoğunluğu en çok arttıran ve su emmeyi en çok düşüren Na₂O olmuştur. Li₂O katkısı Al₂TiO₅ fazından ziyade LiAl₅O₈ fazı oluşturmuştur. SnO₂ katkısı ile üniform bir mikroyapı elde etmiştir. Sinterlenmiş tüm numunelerde Al₂O₃ ve TiO₂ kalıntı fazlarını gözlemlemiştir. Ayrıca bu çalışmada hazırladığı α-Al₂O₃ ve TiO₂ difüzyon disklerini 1400 °C'de 2 saat bekleterek oluşan ara yüzü incelemiştir. Difüzyonun neredeyse sadece tek taraflı olduğunu, Al³⁺ iyonlarının TiO₂ bölgesine difüze olduğunu göstermiştir.

de Arenas ve Gil (2003) yaptığı çalışmada α-Al₂O₃ ve TiO₂'in (rutil) eş molar karışımına ağırlıkça % 1-10 arası FeTiO₃ (ilmenit) + Fe₂O₃ (hematit) katkısının Al₂TiO₅ seramikleri üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Deneylerinde mikron altı tozları etanol ortamında 8 saat karıştırmış ve 300 MPa basınçta preslemiştir. Elde ettiği yaş numuneleri 1450 °C'de 1 saat sinterlemiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarını, faz kompozisyonlarını, mikroyapılarını ve sertliklerini belirlemiştir. Ayrıca, sinterlenmiş numunelere 1450 °C'de 100 saat ısıtma işlemi uygulayarak faz kararlılıklarını belirlemiştir. Elde ettiği sonuçlara göre, ilmenit ve hematit katkısı yoğunluğu bir miktar arttırmış ve gözenekliliği önce bir miktar düşürmüştü ancak sonra arttırmıştır. Al³⁺ ile yer değiştirme ile anizotropik ısı genleşmeyi Fe³⁺ ile değiştiren ekleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Demir iyonları tercihli olarak bölgelere girebilir ve malzemenin ısı genleşme özelliklerini kontrol eden Al₂TiO₅ birim hücrelerini değiştirebilir, poroziteyi ve mikro çatlamaı azaltır (Tilloca 1991). XRD analizlerine göre, ilmenit ve hematit fazları gözükmemiştir. Bu katkıların Al₂TiO₅ ile katı çözeltili oluşturduğunu göstermiştir. Denklem (4) ve (5)'e göre oksitleyici atmosferde ilmenit fazı önce oksitlenmekte daha sonra ise psödobrokit yapısına dönüşmektedir (Gupta *et al.* 1991). Ayrıca Fe₂O₃, Al₂TiO₅ kristal kafesine girerek Fe₂TiO₅ oluşturmaktadır.





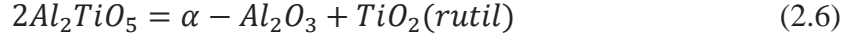
Isıl işlemden sonra katkı miktarı arttıkça Al_2TiO_5 miktarı artmış ve bu da pozitif bir ısıl kararlılık etkisi yaratmıştır. Bozunma reaksiyonu, Al_2TiO_5 kristal kafesinde oluşan çarpılmalar sonucu gerçekleşmektedir. Ti^{3+} (0,68 Å) iyon yarıçapından önemli ölçüde farklı olan Al^{3+} (0,50 Å) yarıçapı, yapı kararsızlığına neden olur. Atomik yarıçapı daha büyük olan Fe^{3+} (0,65 Å) iyonlarının ikamesi ile kararlı hale getirilebilmesini mümkün kılmaktadır (Tilloca 1991, Morosin and Lynch 1972).

Korim (2009) MgO ve Fe_2O_3 katkısının Al_2TiO_5 faz oluşumuna etkisini araştırmıştır. Çalışmada eş molar $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 (anataz) karışımına ağırlıkça % 3 ve % 5 katkı ekleyerek elde ettikleri toz karışımını 150 MPa basınçta soğuk izostatik pres ile şekillendirmiştir. Faz oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla numunelerin 1000 °C ile 1500 °C arasında XRD ile faz analizini yapmıştır. Hem MgO katkılı hem de Fe_2O_3 katkılı sistemlerde Al_2TiO_5 oluşumunun bir geçiş fazı içerdiğini ve bu kristal fazların 1000 ila 1400 °C arasında sabit kaldığını tespit edilmiştir. Hem Mg^{2+} hem de Fe^{3+} iyonlarının Al_2TiO_5 ile katı çözeltili oluşturduğunu X ışını kırınımı ve kafes parametresi araştırmaları ile doğrulanmıştır.

Rezaie vd. (2009) yaptığı çalışmada ağırlıkça % 10'a kadar hematit katkısının Al_2TiO_5 oluşumuna etkisini araştırmıştır. Başlangıç tozları olarak TiO_2 (rutil) ve alüminyum hidrat ($Al(OH)_3$) kullanmıştır. Elde ettiği farklı kompozisyonlardaki toz karışımını 4 bar basınç altında presleyerek 1450 °C'de 5 saat süreye kadar sinterlemiştir. Numuneleri ısıl ve XRD yöntemleri ile analiz etmiştir. Sonuçlara göre, % 2,5 hematit katkısı Al_2TiO_5 oluşum sıcaklığını 1280 °C'den 1150 °C'ye düşürmüştür.

Maki ve Suzuki (2013) yaptığı çalışmada MgO katkılı Al_2TiO_5 seramikleri reaktif olarak $\alpha-Al_2O_3$, TiO_2 (anataz) ve $MgCO_3$ tozlardan soğuk izostatik presleme ile elde ettiği numuneleri 1300-1500 °C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat sinterlemiştir. Elde ettiği bulgulara göre, MgO katkısı ile artması ile Al_2TiO_5 fazının oluşum sıcaklığı düşmüştür. MgO katma miktarını değiştirerek, Al_2TiO_5 / Al_2O_3 , $Al_2TiO_5 / MgAl_2O_4 / Al_2O_3$, $Al_2TiO_5 / MgAl_2O_4$ kompozitleri sentezlenmiştir. SEM görüntülerine göre MgO katkı miktarı

arttıkça Al_2TiO_5 matrisinin tane büyüklüğü ve mikro çatlaklar azalmıştır. Ayrıca mikroyapı görüntülerine göre MgO katkısı arttıkça oluşan Al_2TiO_5 tanelerinin yüksek anizotropisi azalmıştır. 1400 ve 1500 °C’de sinterlenen numunelerin maksimum mekanik dayanımını sırasıyla 106 ve 32 MPa (% 15 mol MgO) olarak bulmuştur.



Reaksiyon (6)’nın entalpisi negatiftir (Gani and McPherson 1973) ve Al_2TiO_5 oluşumu sadece yüksek sıcaklıkta mümkündür. Eş-yapısal $MgTi_2O_5$ ve Fe_2TiO_5 buna benzer bir davranış göstermektedir. Genel olarak ortorombik psödobrokit yapısına sahip tüm oksit malzemeler “entropi-kararlı” yüksek sıcaklık fazları olarak düşünülmektedir (Navrotsky 1975, Wechsler and Navrotsky 1984). $MgTi_2O_5$ yaklaşık 700 °C sıcaklığın altında $MgTiO_3 + TiO_2$ fazlarına, Fe_2TiO_5 ’ta benzer şekilde 565 °C sıcaklığın altında $Fe_2O_3 + TiO_2$ fazlarına dönüşmektedir (Navrotsky 1975, Wechsler and Navrotsky 1984, Eriksson and Pelton 1993). Al_2TiO_5 ’ın 800-900 °C’nin altında ayrışma hızı çok yavaştır. Bu yüzden tespit edilmesi çok uzun ısıl işlemlerde bile zordur. Al_2TiO_5 ’ın MgO veya Fe_2O_3 ile sinterlenmesi $Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5$ veya $Al_2TiO_5 - Fe_2TiO_5$ katı çözeltilerini oluşturur. Bu katı çözeltilerin ısıl kararlılığı saf Al_2TiO_5 ’ın ısıl kararlılığına göre yüksektir (Ishitsuka *et al.* 1987, Thomas 1989). Ancak ZrO_2 ve SiO_2 ’in Al_2TiO_5 ’ın ısıl kararlılığına belirgin bir etkisi bulunmamaktadır (Ishitsuka *et al.* 1987, Thomas 1989). Isıl kararlılığın artması, ayrışma sıcaklığının düşmesi (termodinamik etki) ve ayrışmanın başlama süresi (kinetik etki) ile bağdaştırılabilir (Buscaglia and Nanni 1998).

Saf Al_2TiO_5 ’ın ayrışma kinetiği ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır (Thomas 1989, Kameyama and Yamaguchi 1976, Kato *et al.* 1978, Kato *et al.* 1979, Hennicke and Lingenberg 1986). Bu çalışmalardan aşağıda maddeler halinde sıralanmış bilgiler çıkarılabilir.

- Ayrışma oranı 1100 °C – 1150 °C arasında maksimumdur.
- Bu sıcaklıklarda yoğunluğa, tane boyutuna sinterleme sıcaklığına ve mikroyapıya bağlı olarak 2 ile 25 saat arasında yarı ayrışma süreleri gözlemlenmiştir.
- Ayrışma, ısıl genleşme katsayısının artması ve hacim azalması ile sonuçlanmaktadır.

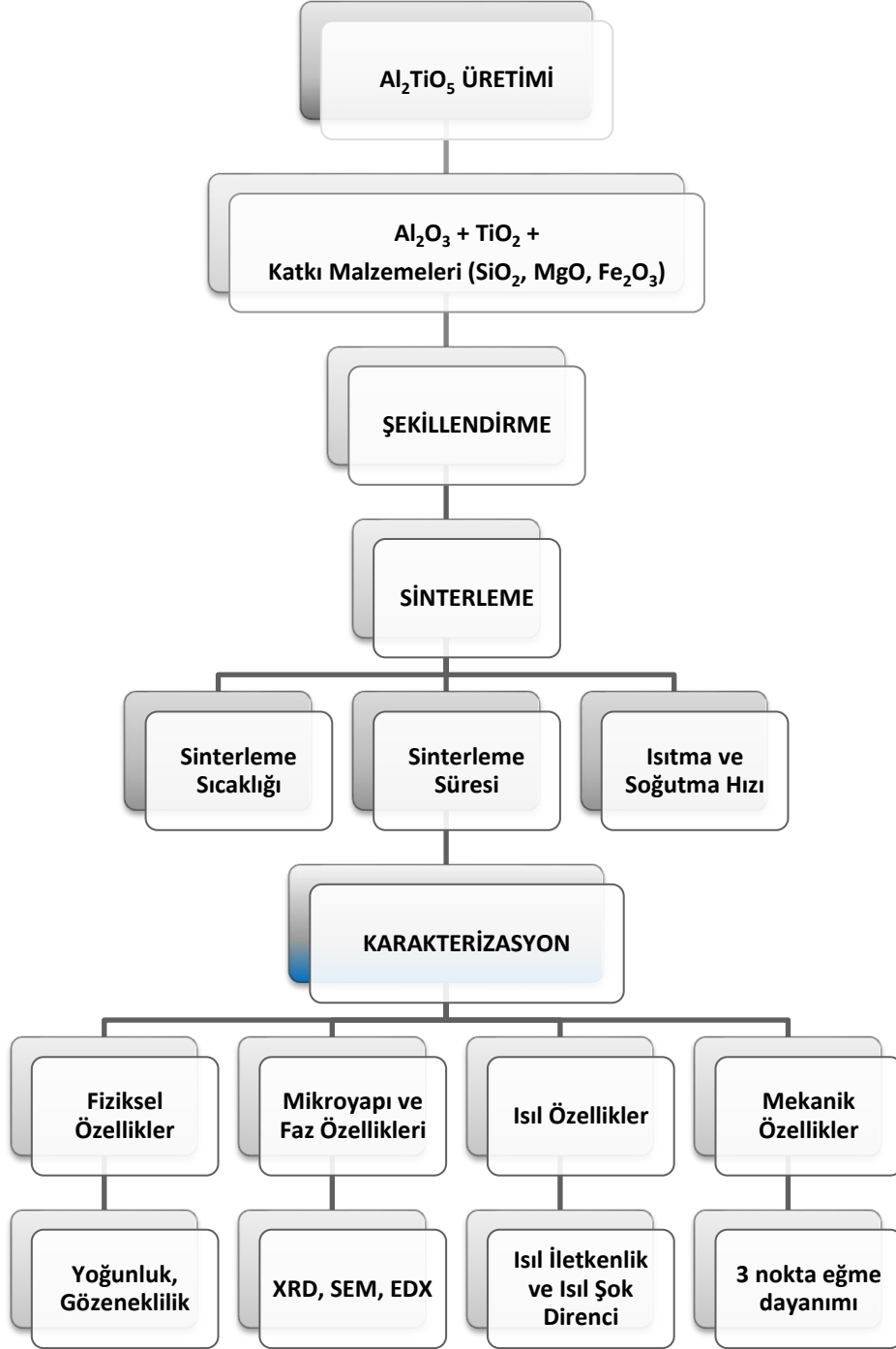
- Ayrışma, Al_2TiO_5 'ın yüksek ısıl genleşme anizotropisinden kaynaklanan iç gerilmelerden etkilenmektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda Buscaglia ve Nanni (1998), $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ ($0 < x < 0,6$) katı çözeltilerinin ayrışmasını, $900\text{ }^\circ\text{C} - 1175\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında incelemiştir. Bileşimin bir fonksiyonu olarak ayrışma sıcaklığının bir ifadesi, normal çözeltiler yaklaşımına dayanan basitleştirilmiş bir termodinamik model kullanılarak türetmiştir. Bileşimin ayrışma sıcaklığı üzerindeki etkisi karmaşıktır. Deneysel çalışmalarında, $0 < x < 0,5$ kompozisyonlarında ayrışma sıcaklığını $x = 0$ için $1280\text{ }^\circ\text{C}$, $x = 0,21$ için $1118\text{ }^\circ\text{C}$, ve $x = 0,5$ için $1163\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulmuştur. $0,5 < x < 1$ kompozisyonlarında ise ayrışma sıcaklığının düştüğünü hesaplamıştır ($x = 0,6$ 'da $1067\text{ }^\circ\text{C}$). Ayrışma kinetiği çekirdeklenme ve tane büyümesi olarak gerçekleşmiştir. Bu ayrışmada Al_2TiO_5 kendine özgü bir yapıda küresel nodüller oluşturmaktadır. Küresel nodülleri $\alpha-Al_2O_3$ ve $MgAl_2O_4$ çekirdeği ve bu çekirdeğin etrafında kabuklaşan TiO_2 oluşturmaktadır. Saf Al_2TiO_5 'ın ayrışması sonucu oluşan nodüllerin büyüme hızının parabolik olduğunu, MgO katkısı ile sinterlenmiş $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ 'ın ayrışması sonucu oluşan nodüllerin ise sabit bir hızda büyüdüğünü göstermiştir. Ayrışma ile reaksiyon ürünlerinin rastgele çekirdeklenmesinin hacim artışı ile ortaya çıkan elastik gerilmeler sebebiyle engellendiğini belirtmiştir.

Al_2TiO_5 'ın ısıl özelliklerinin ileri düzeyde olması nedeniyle gelişen teknoloji ile kullanım alanları daha da genişleyecektir. Al_2TiO_5 'ın yüksek sıcaklıklarda kararlılığının artırılması ve başlangıç hammaddelerinin ucuz yöntemlerle üretilmiş malzemelerden seçilmesi, nihai ürünün maliyetini düşürme çalışmaları yapılmalıdır. Ayrıca bu malzemenin mekanik özelliklerinin yeterli olmayışı kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Malzeme performansını artırmak amacıyla optimum ısıl-mekanik özellikler ilişkisi kurulmalı ve buna yönelik çalışmalar yapılmalıdır.

3. MATERYAL VE METOD

Numune üretiminde kullanılan üretim akış şeması ve kullanılan karakterizasyon yöntemleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan üretim akış şeması ve karakterizasyon yöntemleri.

3.1 Hammadde ve Kompozisyon Hazırlama

α -Al₂O₃ (korundum) ve TiO₂ (rutil) başlangıç hammaddeleri olarak seçilmiştir. Çalışmada kullanılan tozların özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Katkı malzemesi olarak SiO₂ (kuvars), MgO (periklas) ve Fe₂O₃ (Hematit) ağırlıkça % 1,25, % 2,5, % 5 ve % 10 olacak şekilde başlangıç tozları olan Al₂O₃ ve TiO₂ karışımına ayrı ayrı ilave edilerek porselen bilye ve jet değirmen kullanılarak etil alkol ortamında 30 dakika karıştırılmıştır (Şekil 3.2). Değirmenden alınan karışım behere konularak etüvde 24 saat 80 °C’de bekletilerek alkolün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen kuru toz karışımı değirmende kuru olarak öğütüldükten sonra 100 µm elekten geçirilerek preslenebilir toz elde edilmiştir.



Şekil 3.2 Toz karıştırmada kullanılan jet değirmen ve porselen kavanozlar.

Çalışmada kullanılan kompozisyonlar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Katkı oranı, katkı malzemesi ve sinterleme sıcaklığına göre numuneler isimlendirilmiştir. Kompozisyon adları içerdiği katkı miktarına göre belirlenmiştir. SiO₂ katkılı numuneler “S” ile, MgO katkılı numuneler “M” ile, Fe₂O₃ katkılı numuneler “F” ile gösterilmiştir. AT ve ATH katkı malzemesi ilavesiz numunelerdir. AT numunesi 1450 °C’de, ATH numunesi ise 1600 °C’de sinterlenmiştir. ATH numune kodundaki “H” daha yüksek sıcaklıkta yapılan sinterlemeyi ifade etmektedir.

Çizelge 3.1 Katkı miktarı ve sinterleme sıcaklığına göre numune isimleri.

| <i>Katkı Oranı (ağ. %)</i> | Sinterleme Sıcaklığı (°C) | | | | | |
|----------------------------|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1450 | 1600 | 1450 | 1600 | 1450 | 1600 |
| <i>10</i> | S1 | S5 | M1 | M5 | - | - |
| <i>5</i> | S2 | S6 | M2 | M6 | F2 | F6 |
| <i>2,5</i> | S3 | S7 | M3 | M7 | F3 | F7 |
| <i>1,25</i> | S4 | S8 | M4 | M8 | F4 | F8 |
| <i>0</i> | AT | ATH | | | | |

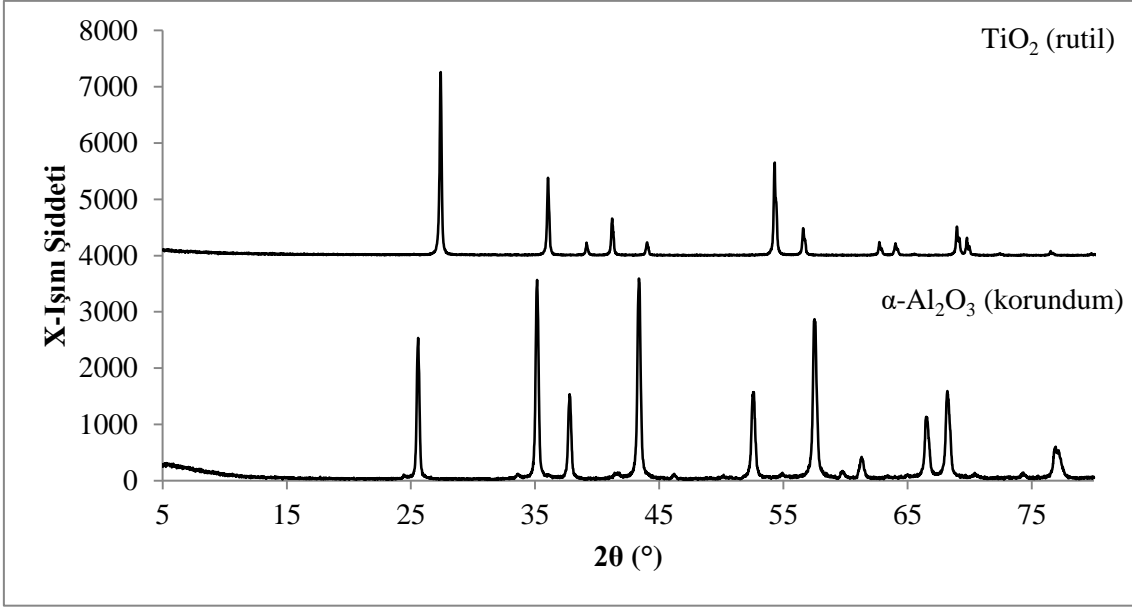
* S=SiO₂ katkılı, M=MgO katkılı, F=Fe₂O₃ katkılı, AT ve ATH katkısız, numunelerdir.

Çizelge 3.2 Kullanılan toz hammaddelerin özellikleri.

| Hammadde | Faz İçeriği | Ortalama | Saflık | Marka |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|---------------|-------------------|
| Adı/ | | Tane Boyutu | Oranı | |
| Özellik | | | | |
| Al ₂ O ₃ | Korundum | 2 µm | > %99,7 | Nabaltec |
| TiO ₂ | Rutil | 0,19 µm | > %98 | TRONOX® 8400 |
| SiO ₂ | Kuvars | 2 µm | > %99 | Merck |
| MgO | Periklas | 2 µm | > %98 | Merck |
| Fe ₂ O ₃ | Hematit, Götüt | 5 µm | ≥ %96 | Sigma-Aldrich Pty |

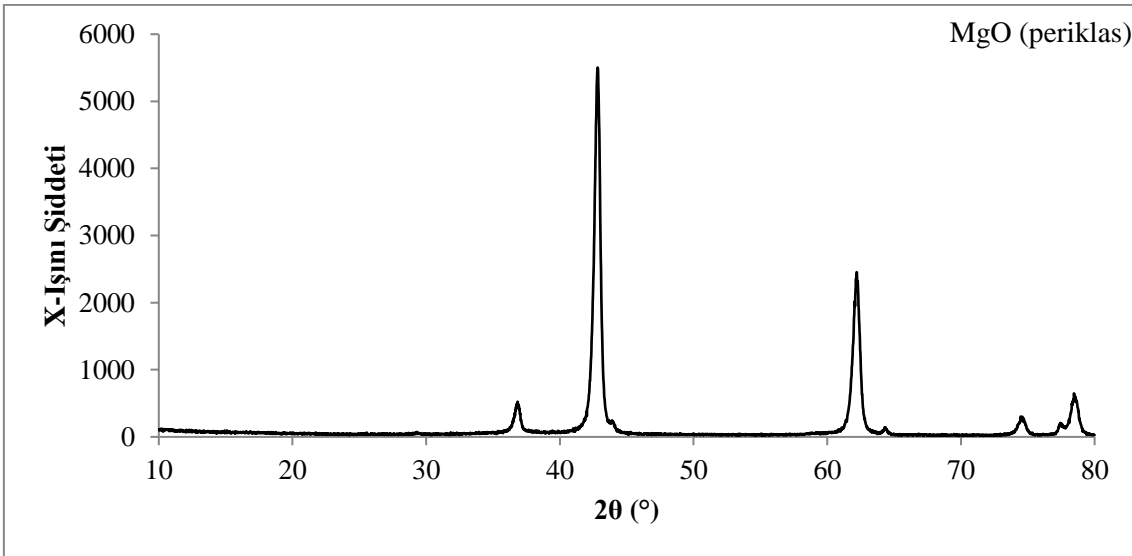
* Ortalama tane boyutu ve saflık oranı değerleri katalog bilgileridir.

Başlangıç hammaddeleri olan α-Al₂O₃ (Korundum) ve TiO₂'nin (rutil) XRD paternleri Şekil 3.3'te verilmiştir.

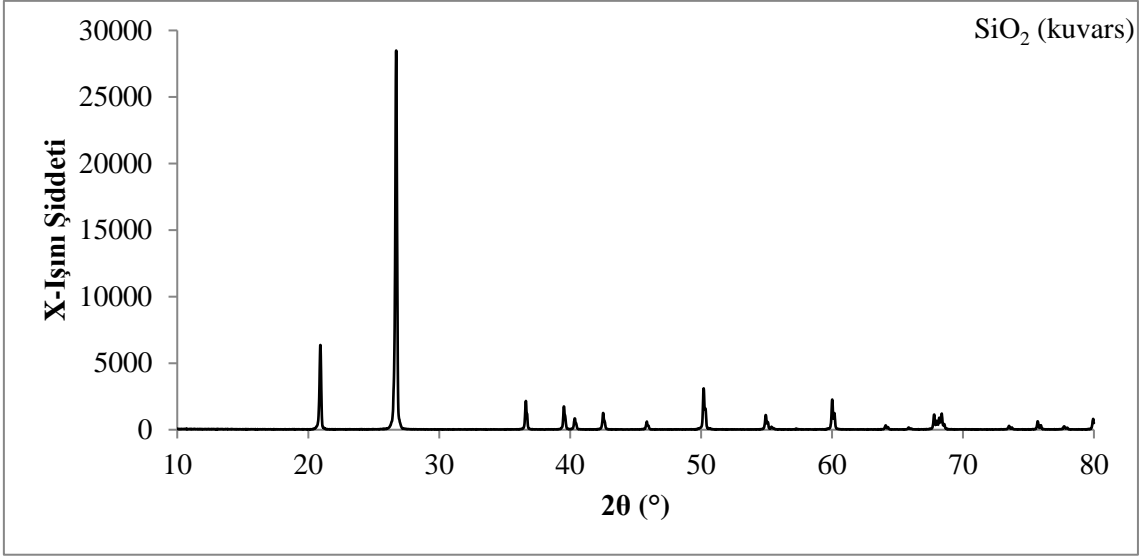


Şekil 3.3 α -Al₂O₃ (Korundum) ve TiO₂ (rutil) XRD paterni.

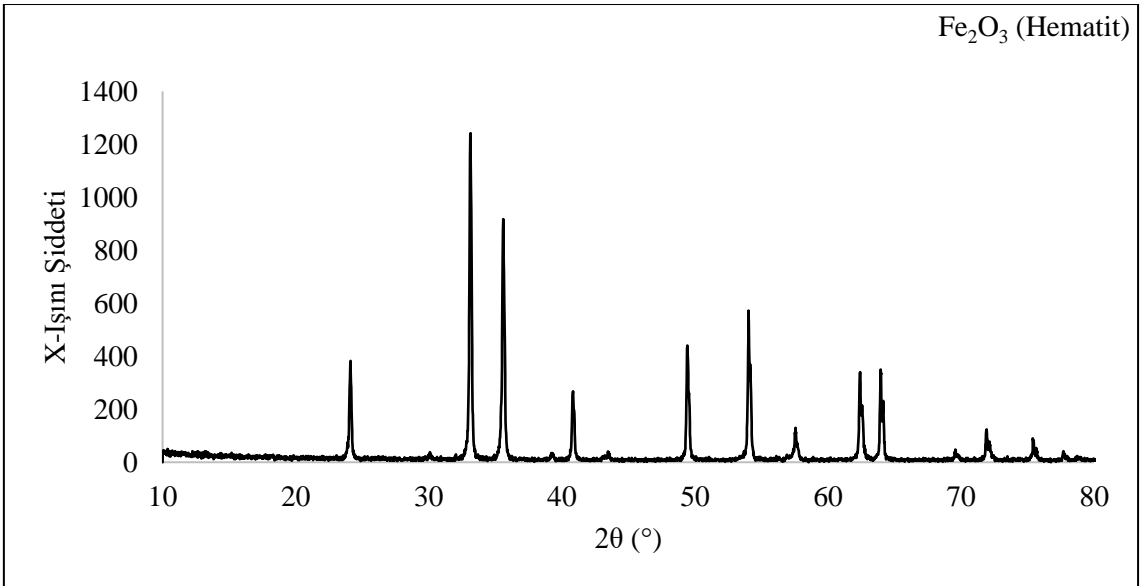
Çalışmada kullanılacak katkı malzemelerinin (MgO, SiO₂ ve Fe₂O₃) XRD paternleri Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6'da sırasıyla verilmiştir. XRD paternlerine göre MgO'in periklas, SiO₂'in kuvars ve Fe₂O₃'in hematit fazında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.4 MgO tozunun XRD paterni.



Şekil 3.5 SiO₂ tozunun XRD paterni.



Şekil 3.6 Fe₂O₃ tozunun XRD paterni.

3.2 Şekillendirme

Şekillendirme için presleme yöntemi kullanılmıştır. Silindirik ve dikdörtgen prizma şeklinde 2 farklı presleme kalıbı kullanılmıştır. Silindirik numuneler Arşimed yöntemi ile yoğunluk belirlemede ve ısıl iletkenlik katsayılarının ölçümü için, dikdörtgen prizma numuneler mekanik özelliklerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Silindirik presleme kalıbı kullanılarak silindir şeklinde numuneler üretilmiştir. Her kompozisyondan 10 adet silindir

ve 20 adet dikdörtgen prizma şeklinde numuneler üretilmiştir. Silindirik presleme kalıbının iç çapı $d = 30 \text{ mm}$ 'dir. Dikdörtgen kalıp kullanılarak dikdörtgen prizma şeklinde numuneler üretilmiştir. Dikdörtgen kalıbın açıklık ölçüleri $80 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 'dir. Her bir kompozisyon karışımından $17,8 \text{ g}$ toz, presleme kalıplarında şekillendirilmiştir. Toz ölçümleri hassas terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Presleme basıncı 60 MPa , silindir ilerleme hızı 1 mm/s 'dir. Presleme makinası olarak Hidroliksan HD60 Ton Motorlu Atölye Tipi Hidrolik Presleme makinası kullanılmıştır (Şekil 3.7).



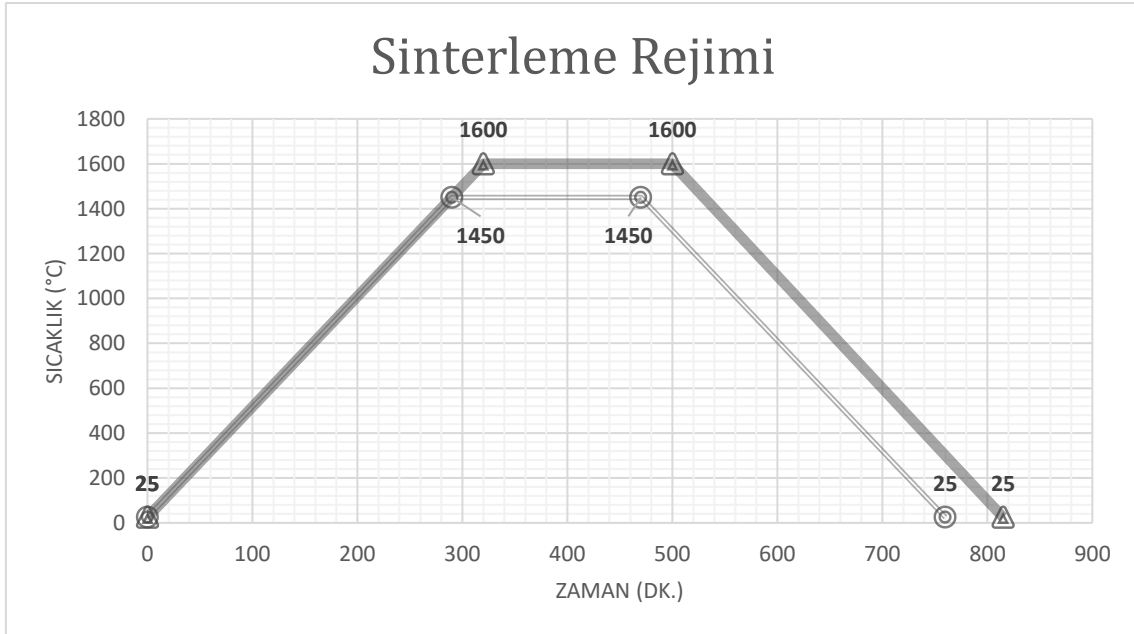
Şekil 3.7 Şekillendirme için kullanılan hidrolik pres.

3.3 Sinterleme

Sinterleme fırını olarak Protherm marka MoSi₂ (Şekil 3.8) ısıtıcı elemana sahip yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Numuneler 1450 °C ve 1600 °C’de 3 saat açık hava atmosferinde sinterlenmiştir. Fırının ısıtma hızı ve soğutma hızı 5 °C/dk olarak kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme rejimi Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.8 Sinterleme için kullanılan yüksek sıcaklık fırını.



Şekil 3.9 Sinterleme rejimi.

3.4 Karakterizasyon

3.4.1 Kütle (Bulk) Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik (Porozite) ve Su Emme Yüzdesi Ölçümü

Üretilen silindirik numuneler ile her kompozisyonun Arşimed yöntemi testleri 3 tekrar ile doğrulanarak gerçekleştirilmiştir. Arşimed yöntemi testleri neticesinde numunelerin kütle yoğunluğu, görünür gözenekliliği ve su emme değerleri elde edilmiştir (ASTM C373 – 18). Ölçümlerde sıvı madde olarak saf su kullanılmıştır. Kuru ağırlıklar ölçüldükten sonra numuneler saf su içerisinde 3 saat kaynatıldıktan sonra 24 saat bekletilerek tartım ölçümleri tamamlanmıştır. Bu hesaplamalar için kullanılan formüller aşağıda sırasıyla verilmiştir.

$$\text{Bulk Yoğunluk} \quad [W_K / (W_D - W_A)] \times \rho_{\text{sıvı}} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Görünür Porozite} \quad [(W_D - W_K) / (W_D - W_A)] \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Su Emme} \quad (W_D - W_K) / (W_K) \times 100 \quad (3.3)$$

W_K = Numunelerin kuru ağırlığı.

W_D = Saf su emdirilmiş numunelerin ağırlığı.

W_A = Saf su emdirilmiş numunelerin su içerisindeki asılı

3.4.2 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Mekanik dayanım özelliklerinin belirlenmesi amacı ile 3 nokta eğme dayanımları, bilgisayar kontrollü elektronik universal test makinesi (Shimadzu, AGS-J 10kN) ile ölçülmüştür. Ölçümler ASTM C1161 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde numune boyutları göz önünde bulundurularak mesnetler arası mesafe 40 mm (Şekil 3.10) olarak seçilmiş ve üst mesnet ilerleme hızı 0,5 mm/dk. olarak testler gerçekleştirilmiştir. 3 nokta eğme testlerinde her bir kompozisyonun dayanımını belirlemek amacıyla 9 adet dikdörtgen prizma şeklinde numune kullanılmıştır. 3 nokta eğme dayanımı için Denklem 3.4 kullanılmıştır.

Eğme dayanımı

$$\sigma_e = \frac{3F_k L}{2bd^2} \quad (3.4)$$

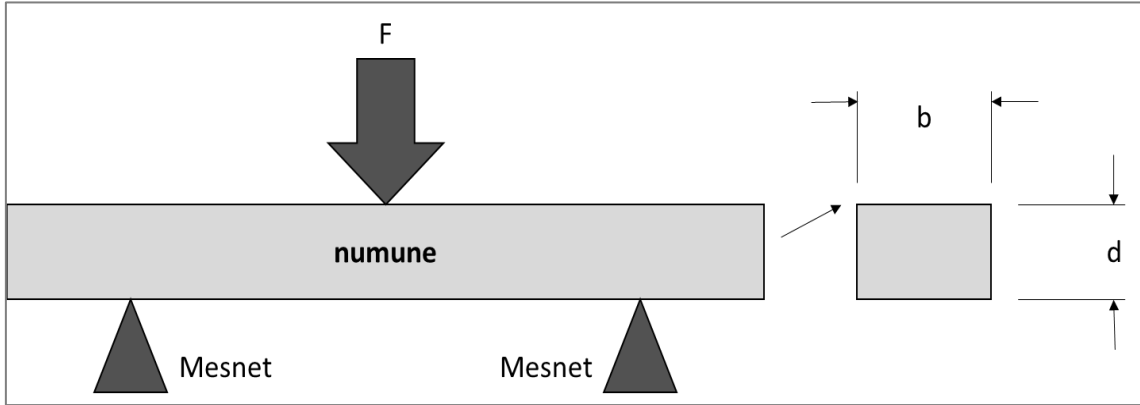
σ_e = 3 nokta eğme dayanımı.

F_k = kırılma anındaki yük.

L = mesnetler arası mesafe.

b = numunenin genişliği.

d = numunenin kalınlığı.



Şekil 3.10 3 nokta eğme testinin şekilsel gösterimi.

3.4.3 Isıl Şok Testleri

Numunelerin ısıl şok davranışları CEN/TS 933-11 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Bu standarda göre aşağıdaki prosedür izlenmiştir.

Test parçaları bir elektrikli fırında homojen olarak 950 °C'ye ısıtılmış ve 30 dakika beklenmiştir. Daha sonra numuneler fırından çıkarılıp bir plaka üzerine yerleştirilip 5 bar basınçta hava üflemesine maruz bırakılmıştır. Bu döngü toplam 5 kez tekrarlanmıştır.

Numuneler 1 kez ve 5 kez ısıl şok testine maruz bırakıldıktan sonra 3 nokta eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Her kompozisyondan 9 numuneye ısıl şok testi yapılarak elde edilen sonucun ortalaması hesaplanmıştır.

3.4.4 Faz Analizi

Kullanılan toz hammaddelerin ve sinterlenen numunelerin faz içerikleri X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile belirlenmiştir. Sinterlenen numuneler halkalı değirmende toz haline getirildikten sonra faz analizleri yapılmıştır. Faz analizi için Cu K α radyasyonu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ve sekonder grafit monokromatörlü bir toz difraktometre kullanılmıştır (Shimadzu, XRD-6000). X-ışını difraksiyonu (XRD) spektrumları, 25° ila 70° açılardan (2 θ), 1,25 °/dk'lık bir gonyometre hızında, 40 kV'luk hızlanma voltajında ve 30 mA'lik bir akımda taranarak elde edilmiştir.

3.4.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Numunelerin kırık yüzeyleri karbon ile kaplanarak ~10 mm çalışma mesafesi (WD) ile 20 kilovolt (kV) hızlandırma voltajı altında taramalı elektron mikroskopuna (SEM) bağlı geri saçınımlı elektron (BSE) dedektörü ile incelenmiştir (LEO-1430VP). Numunelerin yüzey morfolojileri ikincil elektron (SE) dedektörü ile incelenmiştir.

3.4.6 Isıl İletkenlik Ölçümü

Numunelerin ısı iletkenlik ölçümleri için hazırlanan silindirik numuneler C-Therm TCi (Şekil 3.11) ısı iletkenlik ölçüm cihazıyla ASTM C201 – 93 standardına uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Her kompozisyondan 3 numunenin ısı iletkenlik katsayısı ölçülmüştür. Her numuneden en az 5 ölçüm alınmıştır.



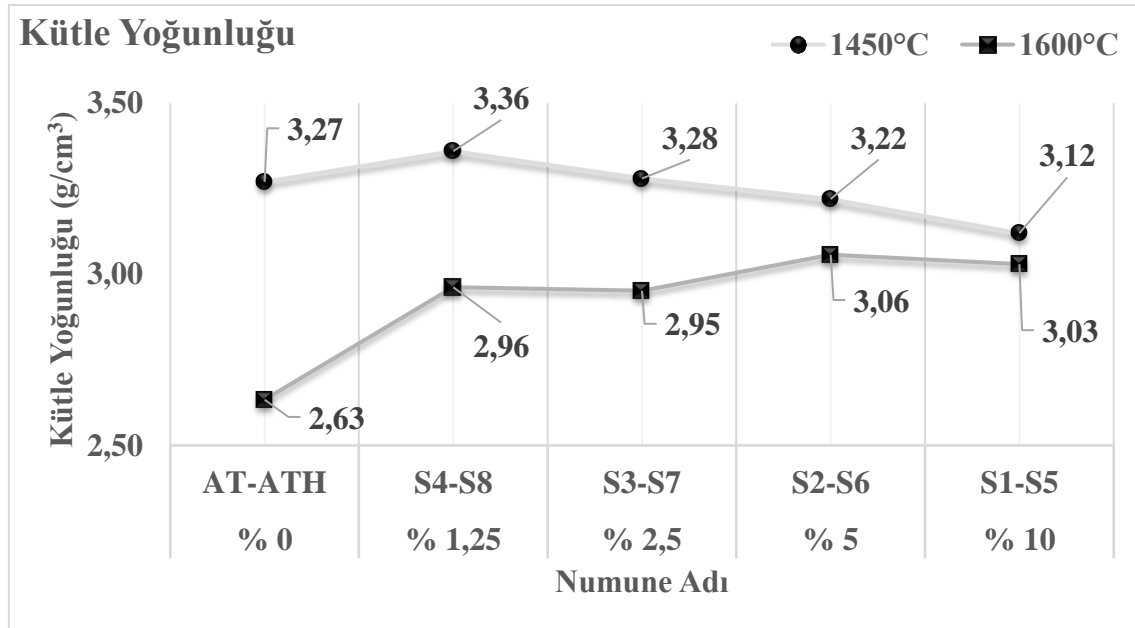
Şekil 3.11 Isıl iletkenlik katsayısı ölçüm cihazı.

4. BULGULAR

4.1 SiO₂ Katkısının Etkileri

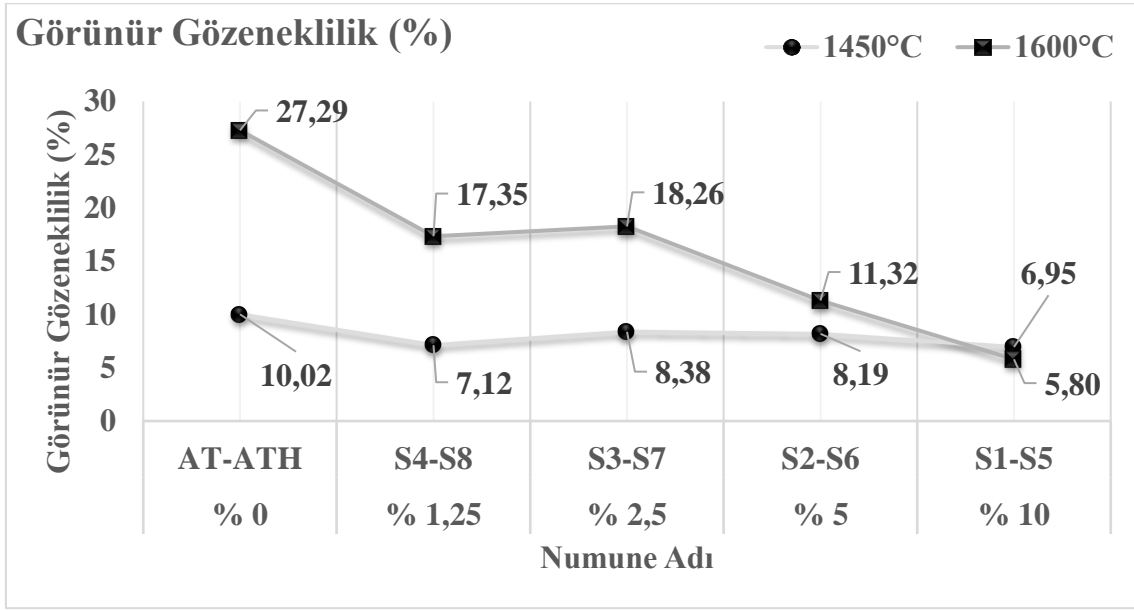
4.1.1 Kütle Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik ve Su Emme Sonuçları

Deney sonuçlarının standart sapma değerleri grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi deney sonuçlarında yüksek bir tekrarlanabilirlik sağlanmıştır. Kütle yoğunluğu ve görünür gözeneklilik, katkı malzemelerinin Al₂TiO₅ seramiklerinin sinterleme özelliklerine etkisini değerlendirmek için kullanılabilir. Al₂TiO₅ seramiklerinde katkı malzemelerinin rolü sinterlemeyi iyileştirmekle ilgilidir. Genel olarak katkı maddeleri, katı çözelti veya sıvı fazlarda sinterleme için gerekli enerjiyi azaltan bileşenlerdir. Numunelerin Arşimed yöntemi ile belirlenen kütle yoğunluk değerleri Şekil 4.1’de verilmiştir. SiO₂ katkısı önce kütle yoğunluğunu artırmış daha sonra ise azaltmıştır. Al₂TiO₅’in ve SiO₂’nin teorik yoğunluğu sırasıyla 3,70 g/cm³ ve 2,32 g/cm³’tür. Katkısız olarak üretilen AT ve ATH numunelerinin yoğunlukları sırasıyla 3,27 ve 2,63 g/cm³ olarak bulunmuştur. 1450 °C’de sinterlenen numunelerin yoğunlukları 1600 °C’de sinterlenen numunelere göre yüksek çıkmıştır. SiO₂ katkısı arttıkça kütle yoğunluk değerleri birbirine yaklaşmıştır.

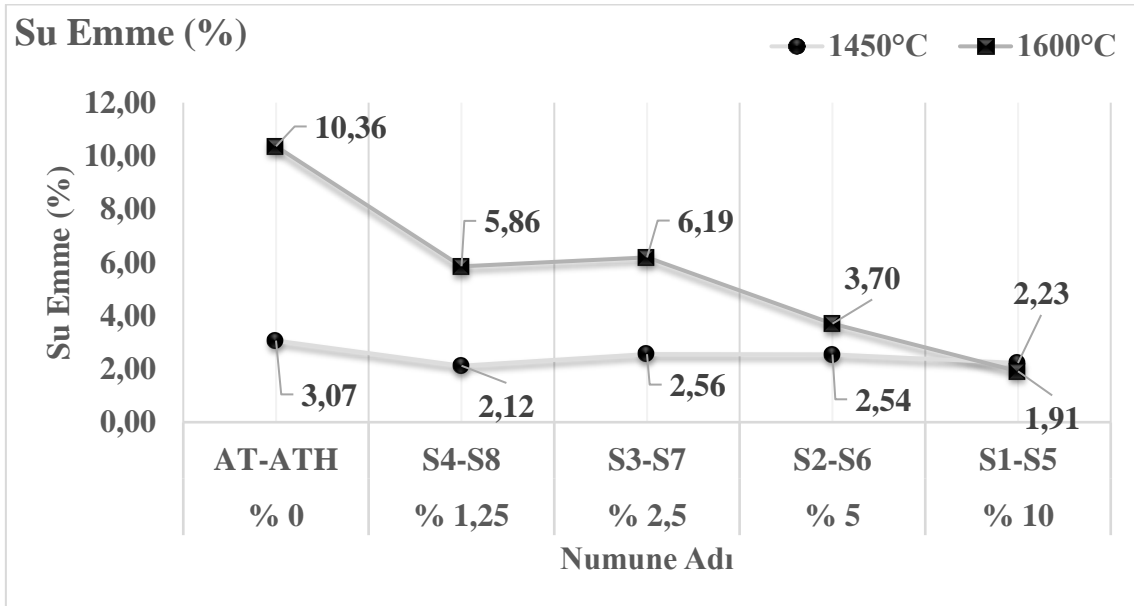


Şekil 4.1 SiO₂ katkılı numunelerin kütle yoğunluğu değerleri (g/cm³).

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi ağırlıkça % 1,25 SiO₂ katkısı görünür gözenekliliği büyük oranda düşürmüş daha sonra az bir artış gösterse de genel olarak SiO₂ katkısının % görünür gözenekliliği düşürdüğü belirlenmiştir. Su emme ve görünür gözeneklilik değerleri birbirine benzer davranış göstermiştir (Şekil 4.2, 4.3). Bunun sebebi olarak gözenekliliğin büyük oranda açık gözeneklerden ve çatlaklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



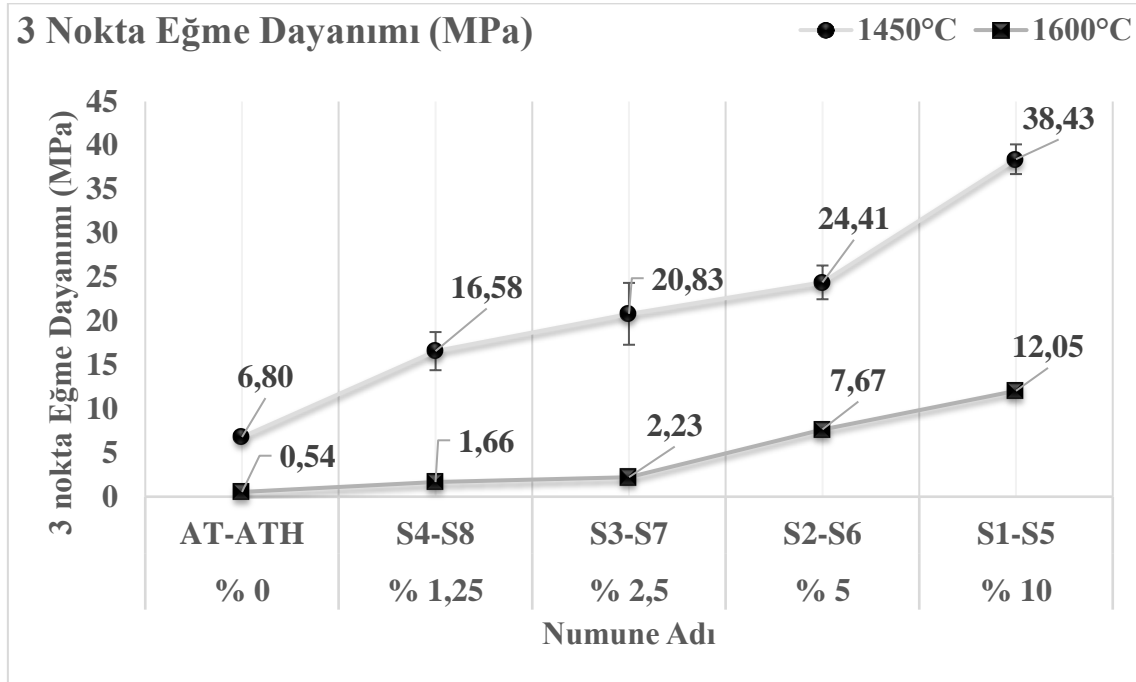
Şekil 4.2 SiO₂ katkılı numunelerin görünür gözeneklilik değerleri (%).



Şekil 4.3 SiO₂ katkılı numunelerin su emme değerleri (%).

4.1.2 3 Nokta Eğme Dayanımları

3 nokta eğme dayanımı değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Genel olarak SiO₂ katkısının 3 nokta eğme dayanımını büyük bir oranda artırdığı gözükmektedir. SiO₂, Al₂O₃ ile reaksiyona girerek iğne benzeri bir yapıya sahip mullit oluşturabilir. Mullit, yüksek erime noktası, yüksek mekanik dayanım ve sürünmeye karşı mükemmel direnç olduğundan, Al₂TiO₅ seramiklerinin mekanik dayanımını artırmak için kullanılmaktadır. Ağırlıkça % 1,25 SiO₂ katkısı dayanımı yaklaşık 2,5 kat artırmıştır. Ağırlıkça % 10 SiO₂ katkısı 3 nokta eğme dayanımını iyileştirerek 6,80 MPa'dan 38,43 MPa'a çıkarmıştır. 3 nokta eğme dayanımındaki bu artış esas olarak, sinterlemenin iyileşmesinden ve gözenekliliğin azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4 SiO₂ katkılı numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerleri (MPa).

4.1.3 Isıl Şok Dayanımları

Al₂TiO₅ seramiklerinin ısı şok direnci, yalnızca ısı genleşme katsayısı, ısı iletkenlik, dayanıklılık, elastikiyet modülü, Poisson oranı ile değil, makroskobik ebatları ve şekilleri, ısıtma ve soğutma durumları ve ısıdan da etkilenir. Bu etkiler ve tane büyüklüğü genellikle ısı genleşme, gözeneklilik veya gözenek büyüklüğü katsayıları ve düşük yanma sıcaklığı gibi fiziksel özelliklerin hassasiyetini yönetir (Morishima vd. 1987).

Isıl şok direncinin ölçülmesi genellikle zordur ve genellikle test koşullarına bağlı olan bir kaç deneysel direnç parametresi cinsinden ifade edilir. Bununla birlikte, su verme işleminden sonra mekanik testlerin gerçekleştirilmesi ile kolayca yapılabilir.

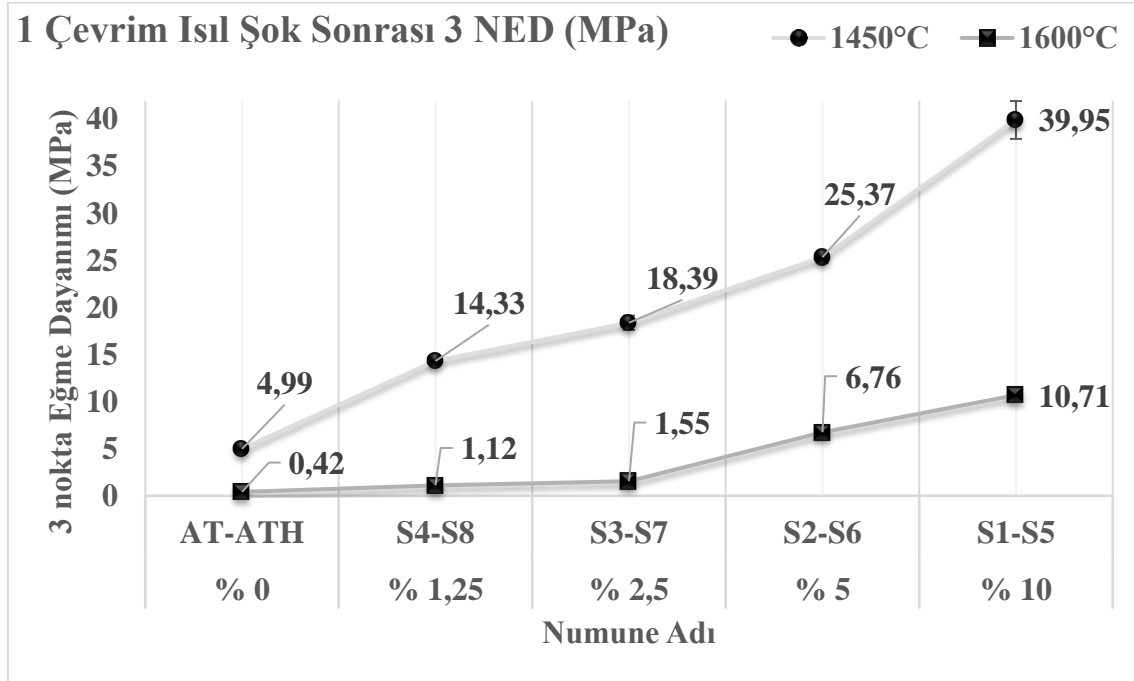
Gerçekleştirilen ısı şok testleri sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımları 1 çevrim ısı şok için Şekil 4.5'te 5 çevrim ısı şok için Şekil 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.1'de ise 1450 °C'de sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısı şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri ve bu değerlerin% cinsinden değişimi verilmiştir.

Çizelge 4.1 1450 °C'de SiO₂ katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısı şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı (°C) | 1450 °C | | | | |
|--|---------|-----------|----------|--------|---------|
| | AT(% 0) | S4(%1,25) | S3(%2,5) | S2(%5) | S1(%10) |
| • 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 6,80 | 16,58 | 20,83 | 24,41 | 38,43 |
| • 1 çevrim ısı şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 4,99 | 14,33 | 18,39 | 25,37 | 39,95 |
| • 1 çevrim ısı şok sonrası % değişim | -26,64 | -13,58 | -11,68 | 3,94 | 3,95 |
| • 5 çevrim ısı şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 4,40 | 13,87 | 18,54 | 24,99 | 32,48 |
| • 5 çevrim ısı şok sonrası % değişim | -35,30 | -16,31 | -10,96 | 2,39 | -15,49 |

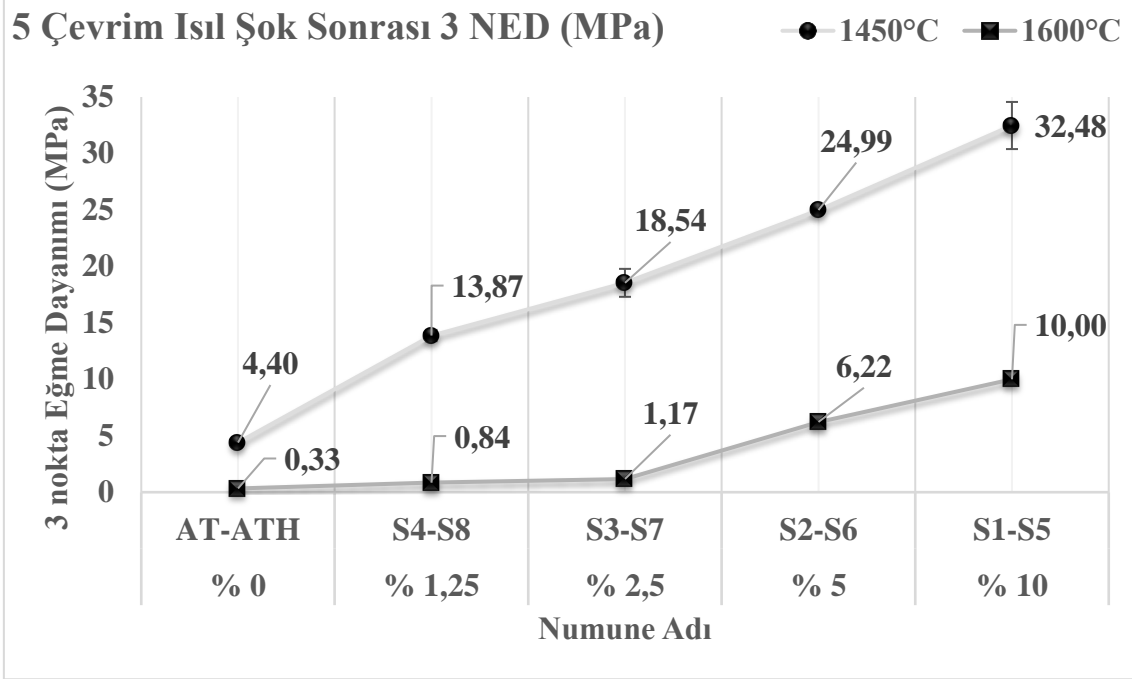
1450 °C'de sinterlenmiş katkısız numuneler ısı şok sonrası büyük ölçüde dayanımlarını kaybetmişlerdir. 6,80 MPa olan 3 nokta eğme dayanımları 1 çevrim ısı şok sonrası

yaklaşık 5 MPa'a düşmüş 5 çevrim ısıt şok sonrası 4,40 MPa değerine düşmüştür. Ancak SiO₂ katkısının eklenmesiyle dayanım kaybı giderek azalmıştır.



Şekil 4.5 SiO₂ katkılı numunelerin 1 çevrim ısıt şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa).

1600 °C'de sinterlenmiş numunelerin ısıt şok sonrası elde edilen dayanım değerleri ve % değişim oranları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Katkısız ATH numunesi 1 çevrim ısıt şok sonrası dayanım değerinin yaklaşık % 26'sını kaybetmiş ve 5 çevrim sonrası ilk dayanım değerinin yaklaşık % 30'unu kaybetmiştir. SiO₂ ilavesi ile dayanım değerlerinde çok büyük ölçüde iyileşme saptanmıştır. SiO₂ katkısı aynı zamanda ısıt şok dayanımlarını da artırmıştır. % 10 SiO₂ katkılı S5 numunelerinde dayanım kaybı 1 çevrim ısıt şok için yaklaşık % 11 ve 5 çevrim ısıt şok için ise % 17 civarındadır.



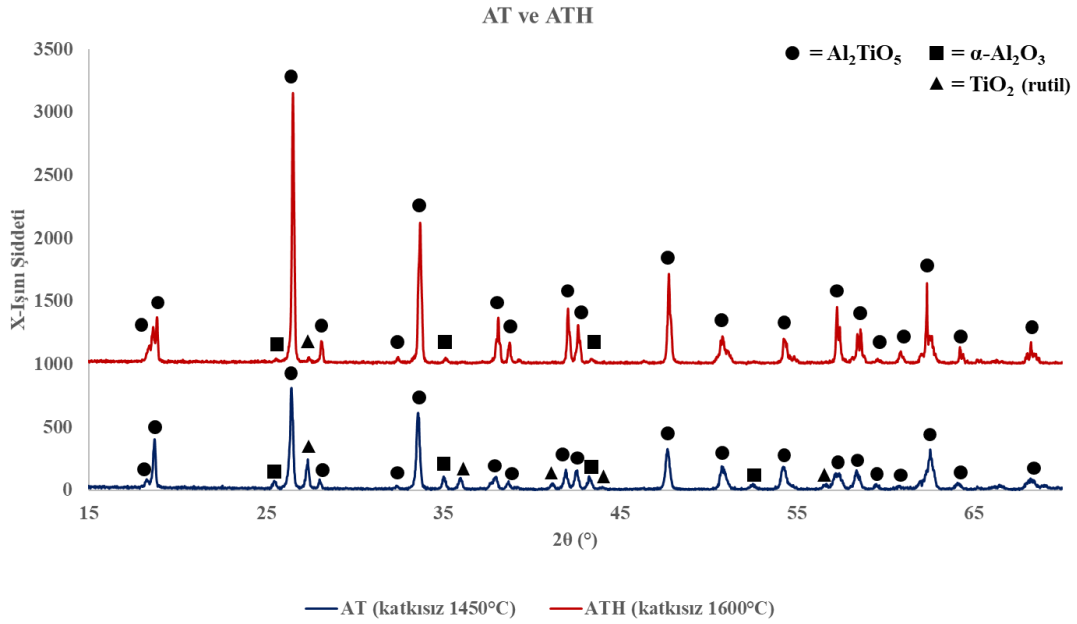
Şekil 4.6 SiO₂ katkılı numunelerin 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa).

Çizelge 4.2 1600 °C’de SiO₂ katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı (°C) | 1600 °C | | | | |
|---|---------|------------|-----------|---------|----------|
| Numune Adı | ATH(%0) | S8(% 1,25) | S7(% 2,5) | S6(% 5) | S5(% 10) |
| • 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,54 | 1,66 | 2,23 | 7,67 | 12,05 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,42 | 1,12 | 1,55 | 6,76 | 10,71 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -26,64 | -32,64 | -30,20 | -11,82 | -11,18 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,33 | 0,84 | 1,17 | 6,22 | 10,00 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -35,30 | -49,33 | -47,31 | -18,86 | -17,04 |

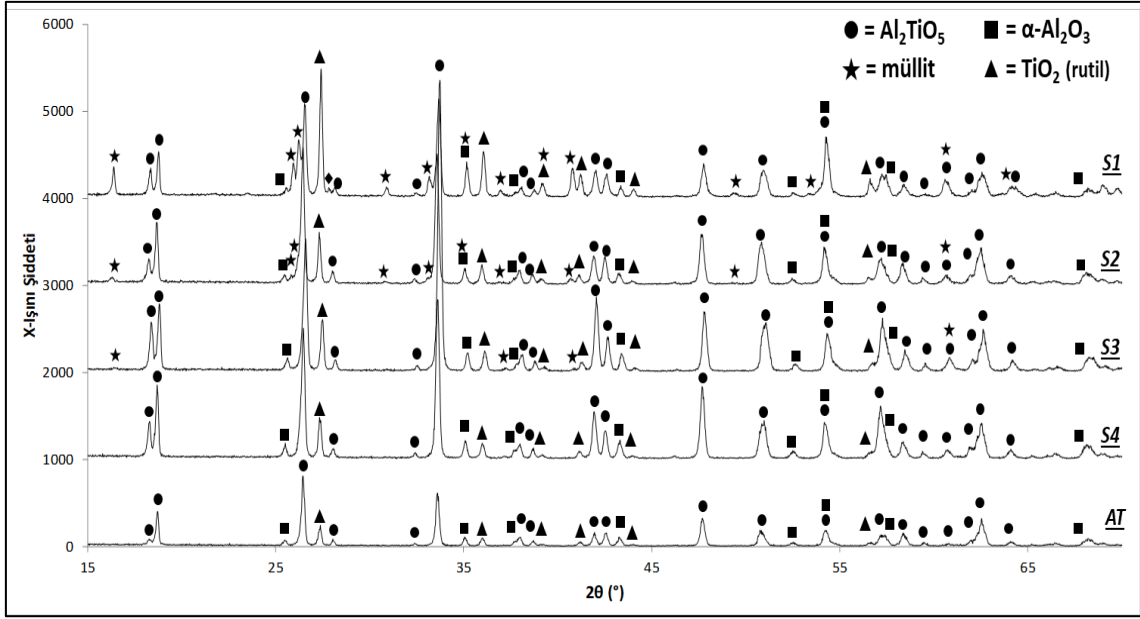
4.1.4 Faz Analizi

Katkısız numunelerin XRD faz analizi grafikleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Tespit edilen piklerin faz bilgileri belirlenmiştir.



Şekil 4.7 Katkısız olarak üretilen referans numunelerin XRD paternleri (AT:1450 °C, ATH:1600 °C’de sinterlenmiş numunelerdir).

Şekil 4.7’de verilen katkısız numunelerin karşılaştırmalı faz analizine göre, sinterlenmiş AT ve ATH numuneleri büyük oranda Al_2TiO_5 , küçük oranda ise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve TiO_2 (rutil) fazlarından oluşmaktadır. Sinterleme sıcaklığının 1450 °C’den 1600 °C’ye çıkmasıyla öncelikli olarak Al_2TiO_5 fazının pik şiddetleri belirgin ölçüde artmıştır. Pik şiddetinin artması bu fazın kristalinitesinin arttığını göstermektedir. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve rutil fazlarının şiddetinde azalış belirlenmiştir. Hatta bu fazların ana pikleri dışında kalan pikleri kaybolmaya başlamıştır.

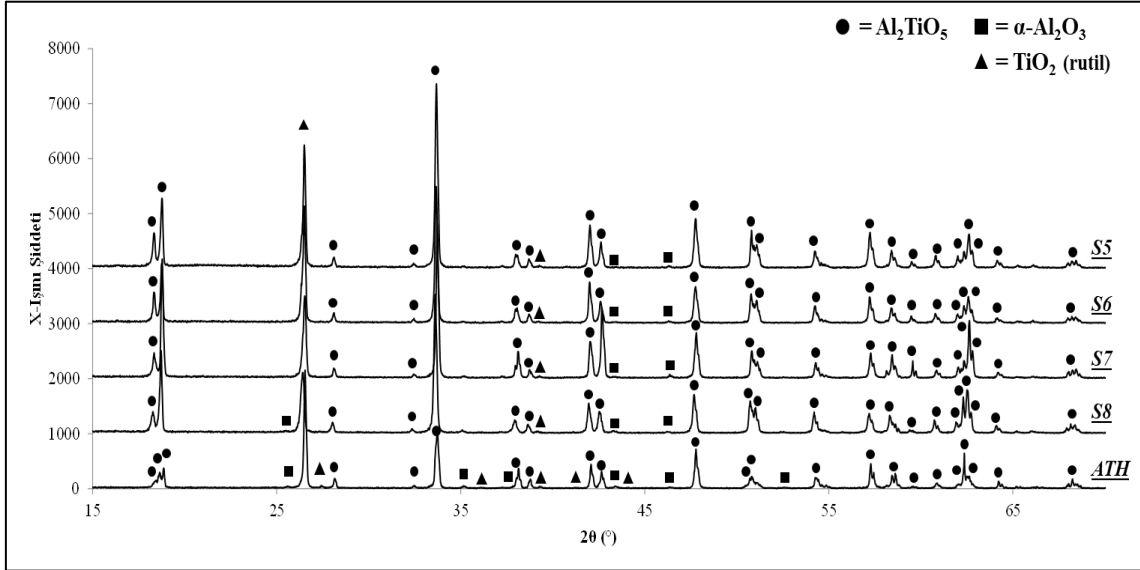


Şekil 4.8 1450 °C’de SiO₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.

Şekil 4.8’de 1450 °C’de katkısız ve SiO₂ katkılı olarak sinterlenmiş numunelerin karşılaştırmalı faz analizi verilmiştir. Katkı miktarının artmasıyla reaksiyona girmemiş rutil fazının şiddetinde artış gözlemlenmektedir. Bununla beraber, reaksiyona girmemiş α-Al₂O₃ fazının pik şiddetinde belirgin bir fark yoktur. Ağırlıkça % 1,25 SiO₂ katkısı Al₂TiO₅ fazının piklerini keskinleştirip şiddetini artırmıştır. Böylelikle Al₂TiO₅ fazının miktarı ve kristalinitesi artmıştır. Ağırlıkça % 2,5 SiO₂ katkısıyla beraber müllit oluşumunun başladığı görülmektedir. Ağırlıkça % 10 SiO₂ katkılı S1 numunesinde müllit oluşumu büyük oranda belirginleşmiştir. Si⁴⁺ iyonlarının Al₂TiO₅ kristaline difüzyonu mümkün olmadığı için tane sınırlarında difüzyonu engellediği ve Al₂TiO₅ tane büyümesini engellediği ayrıca Şekil 4.15’te verilen SEM-BSE görüntülerinde de gözükmemektedir.

XRD faz analizinde, SiO₂ katkısı artıkça reaksiyona girmemiş rutil ve Al₂O₃’ün (korundum) miktarında artış olduğu anlaşılmakla beraber 1000 ve 2500 büyütmedeki SEM-BSE görüntülerinde de gözükmemektedir. Al₂TiO₅ tane sınırlarında SiO₂ müllit oluşturarak taneler arasında bariyer görevi gördüğü düşünülmektedir.

Ayrıca SEM-BSE görüntülerine göre SiO₂ katkısının sıvı fazı artırdığı (koyu gri bölgeler) çatlakları böylelikle azaltarak sinterlemeyi iyileştirdiği ve sonuç olarak Al₂TiO₅'ın mekanik özelliklerini bu mekanizma ile iyileştirdiği anlaşılmaktadır.



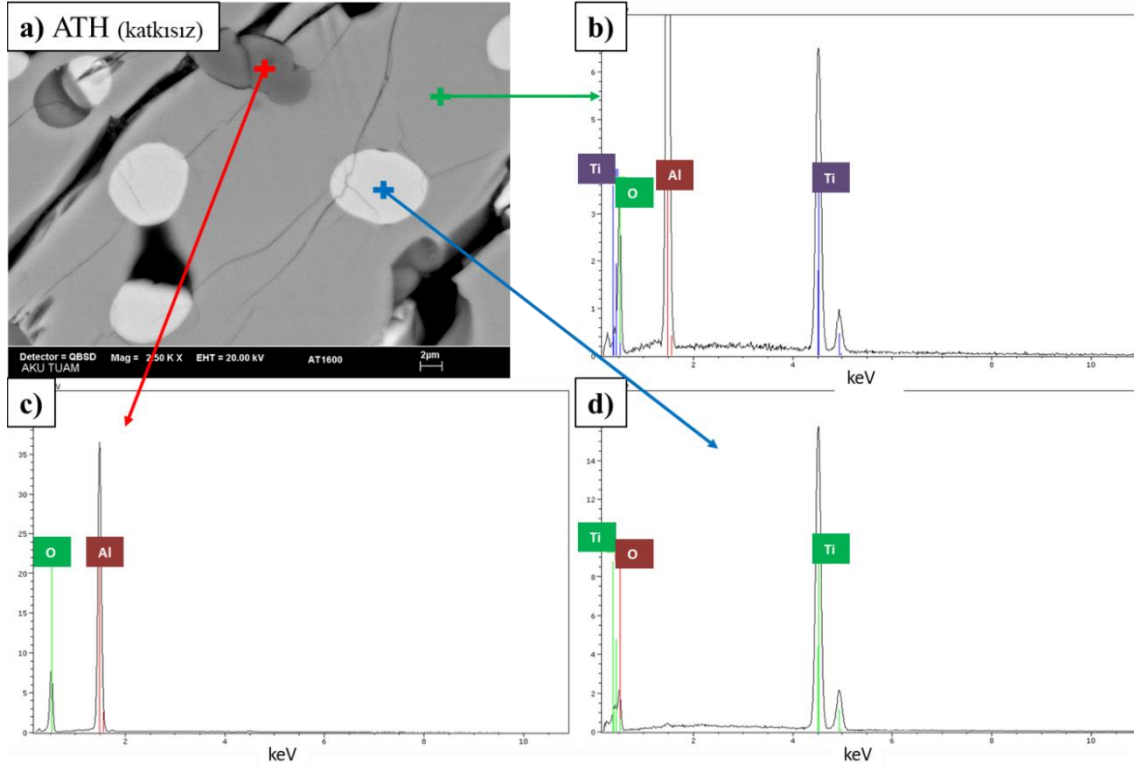
Şekil 4.9 1600 °C'de SiO₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.

Şekil 4.9'da 1600 °C'de katkısız ve SiO₂ katkılı olarak sinterlenmiş numunelerin karşılaştırmalı faz analizi verilmiştir. 1450 °C'de SiO₂ katkısı ile meydana gelen mullit oluşumu 1600 °C'de sinterlenen numunelerde gerçekleşmemiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla reaksiyona girmemiş α-Al₂O₃ ve rutil pikleri ya çok küçükmüş ya da kaybolmaya başlamıştır. SiO₂ katkısı bu sıcaklıkta herhangi bir faz oluşturmamıştır.

4.1.5 SEM ve EDX Analizi

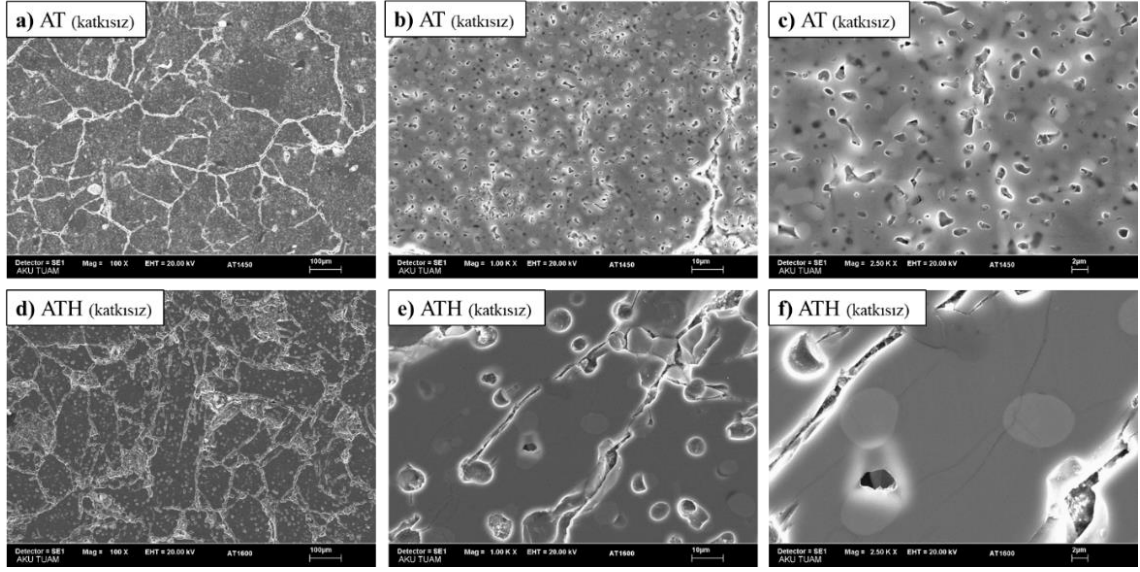
4.1.5.1 Katkısız Numunelerin SEM ve EDX Analizi

Başlangıç tozlarının reaksiyona girmemiş taneleri tüm numunelerin mikro-yapısında bulunmaktadır. Yüksek genleşme anizotropisi nedeniyle AT fazının oluşumu sırasında birçok çatlak meydana gelmiştir. Yüksek sinterleme sıcaklığı nedeniyle tane büyümesi gözlemlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile reaksiyona girmeyen taneler azalmış ve taneler büyümeye başlamıştır.



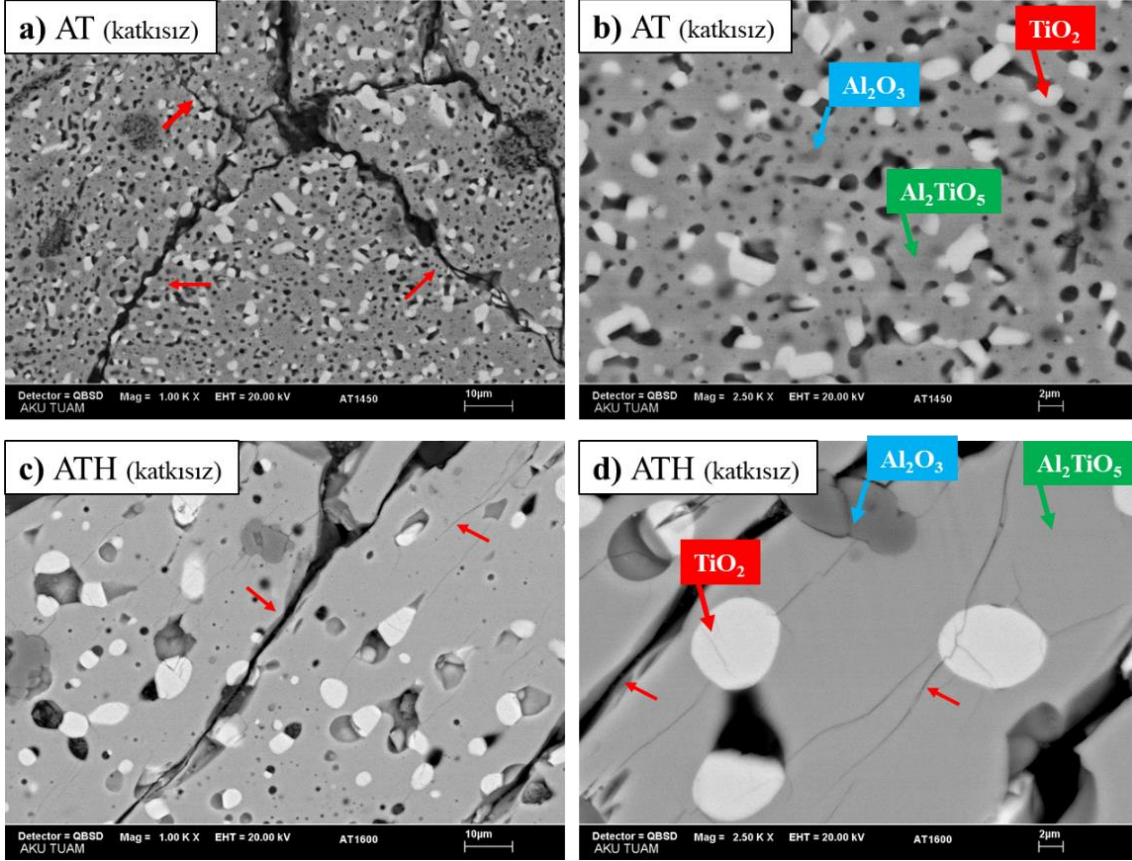
Şekil 4.10 1600 °C’de katkısız olarak sinterlenen numunenin SEM-EDX nokta analizi, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b) Al_2TiO_5 fazı, c) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı, d) TiO_2 fazı.

Şekil 4.10’da 1600 °C’de katkısız olarak sinterlenmiş AT numunesinin SEM-BSE mikroyapı görüntüsü ve farklı fazlara yapılan SEM-EDX nokta analizi verilmiştir. Yapılan nokta analizlerine göre gri fazların Al_2TiO_5 , koyu gri fazların Al_2O_3 ve beyaz fazların TiO_2 olduğu belirlenmiştir. Sinterleme esnasında Al_2O_3 ve TiO_2 ’nin reaksiyona girerek Al_2TiO_5 fazını oluşturdukları gözükmemektedir. Buna göre, yan yana olan bu fazlar birbirleriyle reaksiyona girerek yeni fazı oluşturdukları ve daha sonra tane büyümesi ile Al_2TiO_5 fazının içerisinde kaldıkları gözükmemektedir. Sinterleme süresince taneler büyümeye devam ederek bu bölgelerde çatlaklara sebep vermişlerdir. Bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde sinterleme süresinin artması difüzyon için daha çok süre tanıyacağı için sinterleme süresinin artması başlangıç tozlarının kalıntı faz olarak kalmasını engelleyebilir. Aynı zamanda başlangıç toz tane boyutunun daha küçük seçilmesi reaksiyon için daha fazla yüzey oluşturacağı için sinterlemeyi iyileştirecektir. Detaylı ve karşılaştırmalı olarak SEM-SE görüntüleri Şekil 4.11’de farklı büyütme oranlarında görülmektedir. Tüm numunelerde çatlaklar ve gözenekler oluşmuştur. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla tane boyutunun çok büyük oranda arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.11 Katkısız olarak sinterlenen numunelerin SEM-SE mikroyapı görüntüleri (AT: 1450 °C, ATH:1600 °C’de sinterlenmiş numunelerdir).

Şekil 4.12’de katkısız olarak sinterlenen numunelerin geri saçılan elektron görüntüleri verilmiş ve görüntüler üzerinden fazlar ve çatlaklar belirtilmiştir. Her iki sıcaklıkta da sinterlenen numunelerde çok büyük çatlaklar mevcuttur. Matris fazı olarak Al_2TiO_5 fazı açık gri renkte görülmektedir. Bu fazın içerisinde reaksiyona girmemiş $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 fazları net bir şekilde gözükmemektedir.



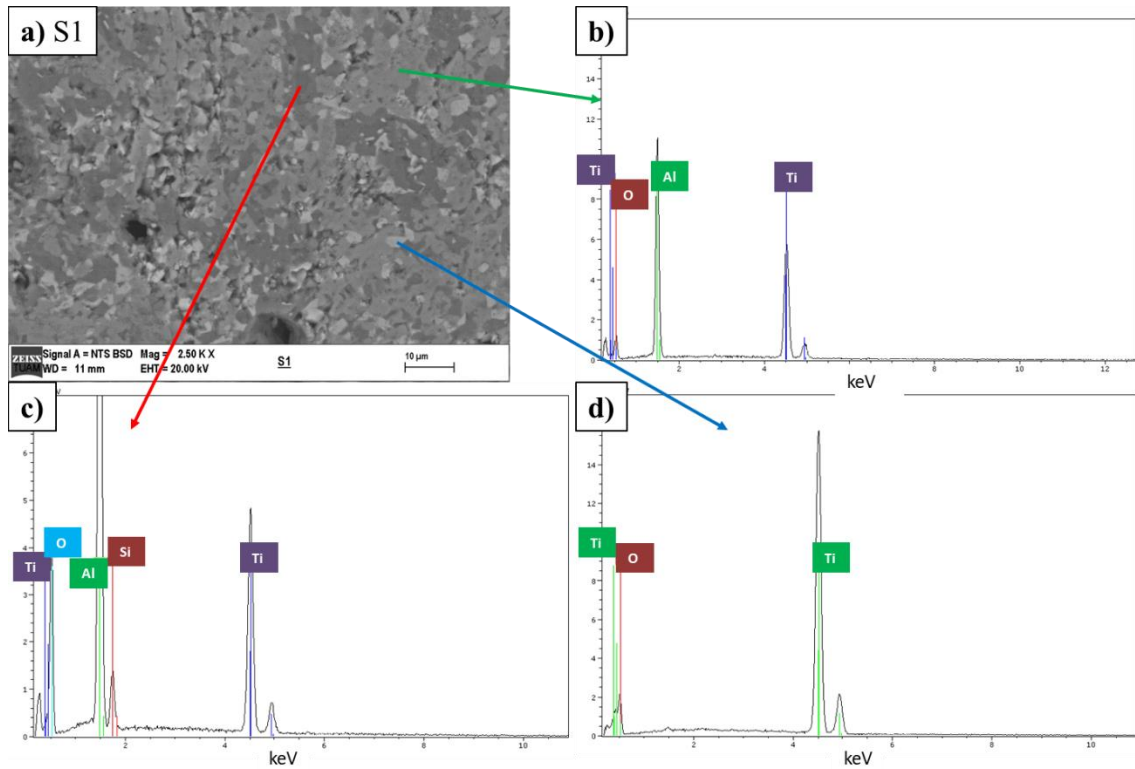
Şekil 4.12 Katkısız olarak sinterlenen numunelerin SEM-BSE görüntüleri (AT: 1450 °C, ATH: 1600 °C’de sinterlenmiş numunelerdir).

4.1.5.2 SiO₂ Katkılı Numunelerin SEM ve EDX Analizi

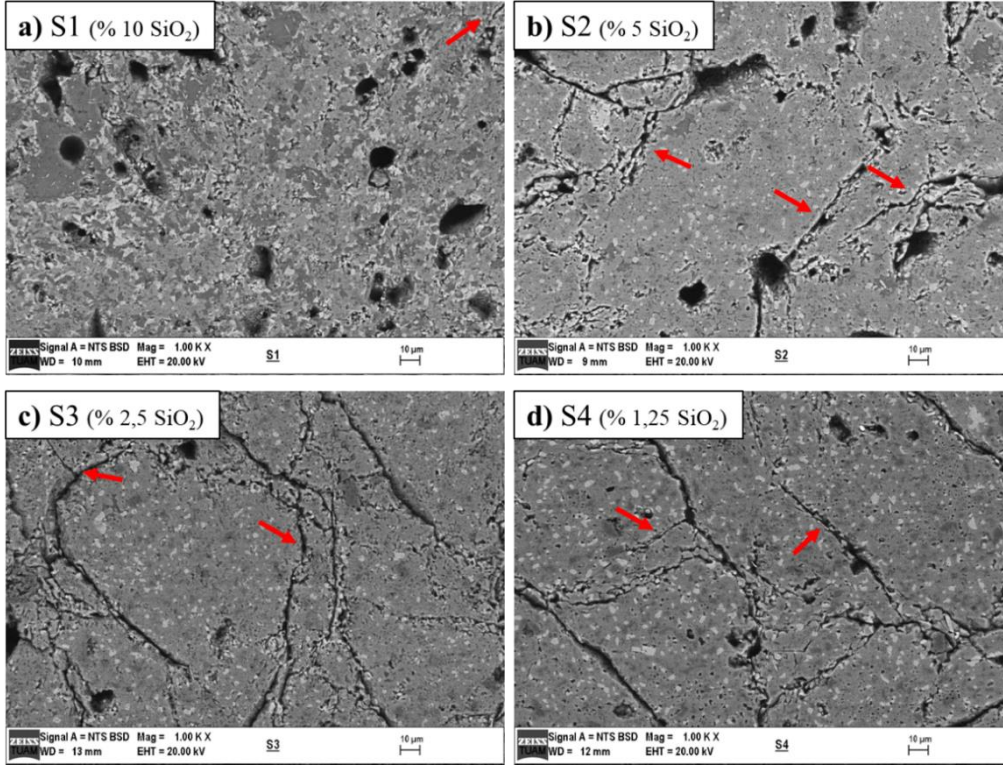
Si⁴⁺ iyonlarının Al₂TiO₅ kristaline difüzyonu mümkün olmadığı için tane sınırlarında difüzyonu engellediği ve Al₂TiO₅ tane büyümesini engellediği Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te verilen SEM-BSE görüntülerinde de gözükmemektedir. XRD faz analizinde, SiO₂ katkısı artıca reaksiyona girmemiş rutil ve Al₂O₃’nın (korundum) miktarında artış olduğu anlaşılmaktadır. Bununla beraber 2500 büyütmede elde edilen SEM-BSE görüntülerinde reaksiyona girmemiş fazlar gözükmemektedir (Şekil 4.15). Al₂TiO₅ tane sınırlarında SiO₂, mullit oluşturarak taneler arasında engel görevi gördüğü düşünülmektedir.

Ayrıca SEM-BSE görüntülerine göre SiO₂ katkısının sıvı fazı oluşumunu artırdığı (koyu gri bölgeler), çatlakları azaltarak sinterlemeyi iyileştirdiği ve sonuç olarak Al₂TiO₅’ın mekanik özelliklerini bu mekanizma ile iyileştirdiği anlaşılmaktadır. Gözenek ve çatlaklar bütün numunelerde mevcuttur. AT numunesinde çok büyük çatlaklar ve

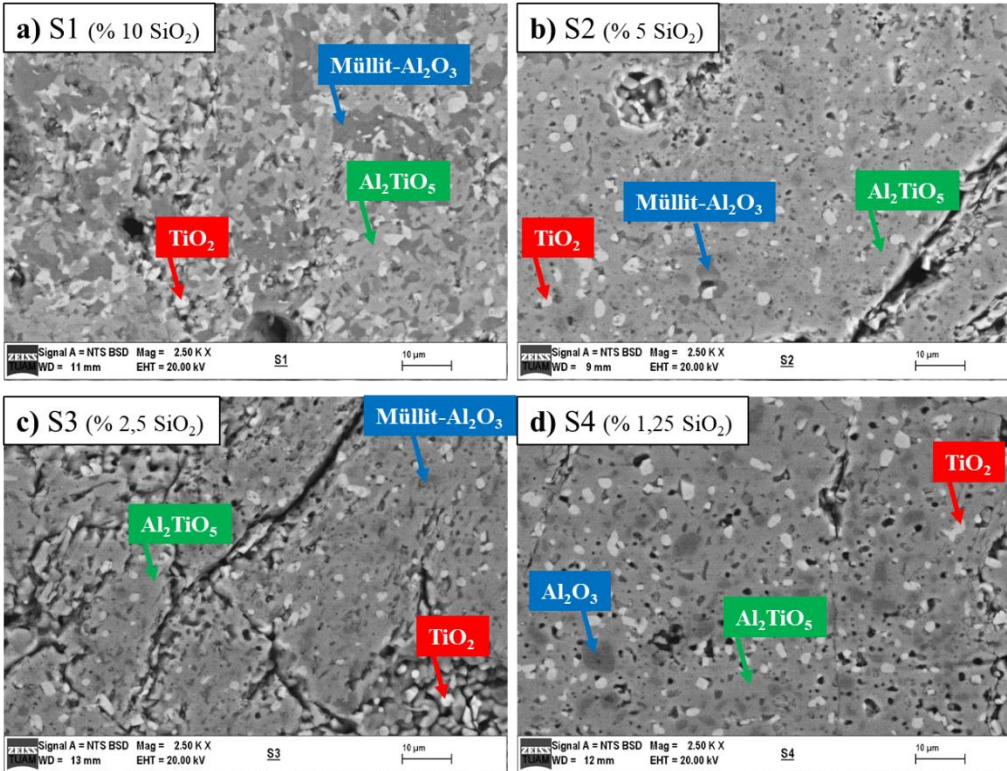
gözenekler dikkat çekmektedir. Anormal tane büyümesi, yüksek sinterleme sıcaklığı nedeniyle görülmektedir. Ayrıca reaksiyona girmemiş fazlar bulunmaktadır. Beyaz renkli fazlar rutil, koyu olanlar korundum ve gri matris Al_2TiO_5 fazlarıdır. Reaksiyona girmemiş rutil ve korundum fazları XRD analizi ile de belirtilmiştir. Al_2TiO_5 fazının oluşumuyla birbirine yakın rutil ve korundum taneleri tükenmiş ve reaksiyona girmemiş fazlar ayrık hale gelmiştir. Böylece iyonlar ve atomların difüzyon yolu bloke etmiştir. Küçük tane boyutu seçimi ya da yüksek verimli karıştırma ve öğütme yöntemlerinin kullanılması daha homojen bir mikroyapı için etkili olabilir. Başlangıç tozlarının reaksiyona girmemiş taneleri tüm numunelerin mikro-yapısında bulunmaktadır. Yüksek genleşme anizotropisi nedeniyle Al_2TiO_5 fazının oluşumu sırasında birçok çatlak meydana gelmiştir. Yüksek sinterleme sıcaklığı nedeniyle tane büyümesi gözlemlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile reaksiyona girmemiş taneler azalmış ve taneler büyümeye başlamıştır.



Şekil 4.13 1450 °C’de ağırlıkça % 10 SiO_2 katkısı ile sinterlenmiş numunenin SEM-EDX nokta analizi, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b) Al_2TiO_5 fazı, c) mullit ve $\alpha-Al_2O_3$ fazı, d) TiO_2 fazı (rutil).

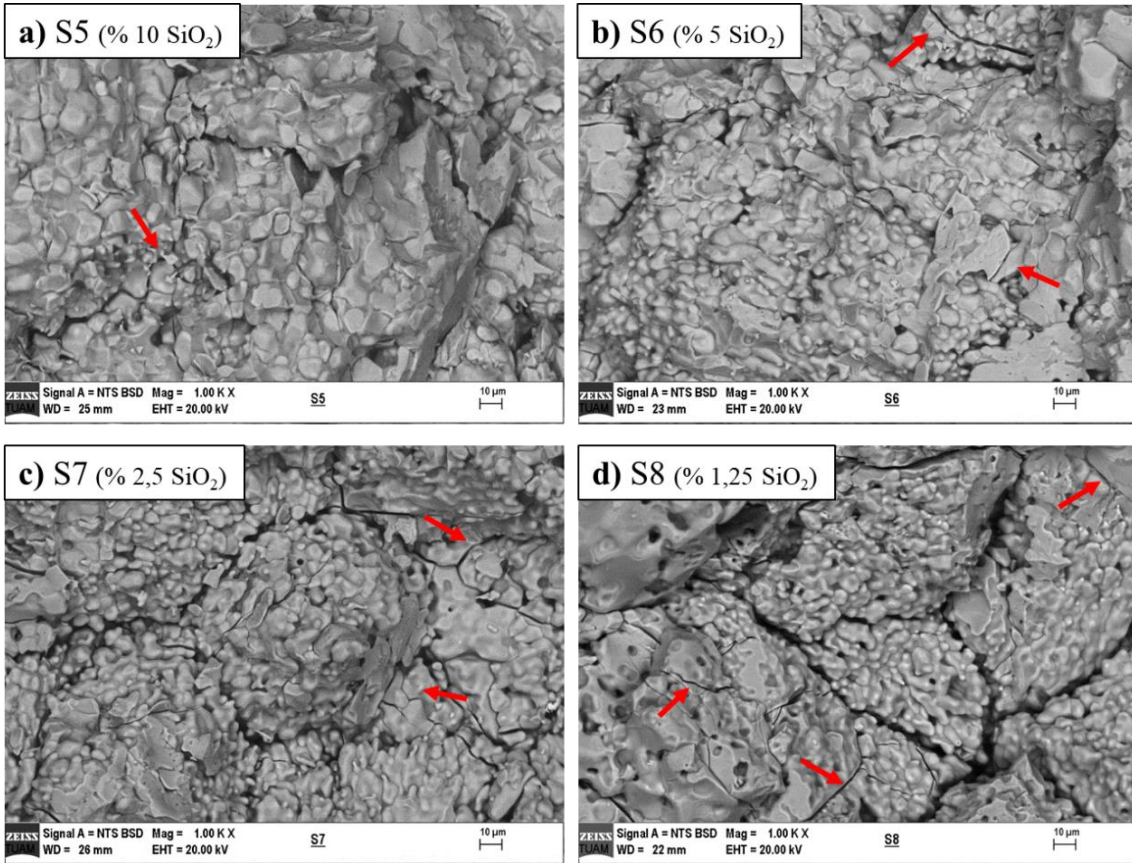


Şekil 4.14 1450 °C’de ağırlıkça SiO₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) S1, b) S2, c) S3, d) S4 (kırmızı oklar çatlakları göstermektedir).

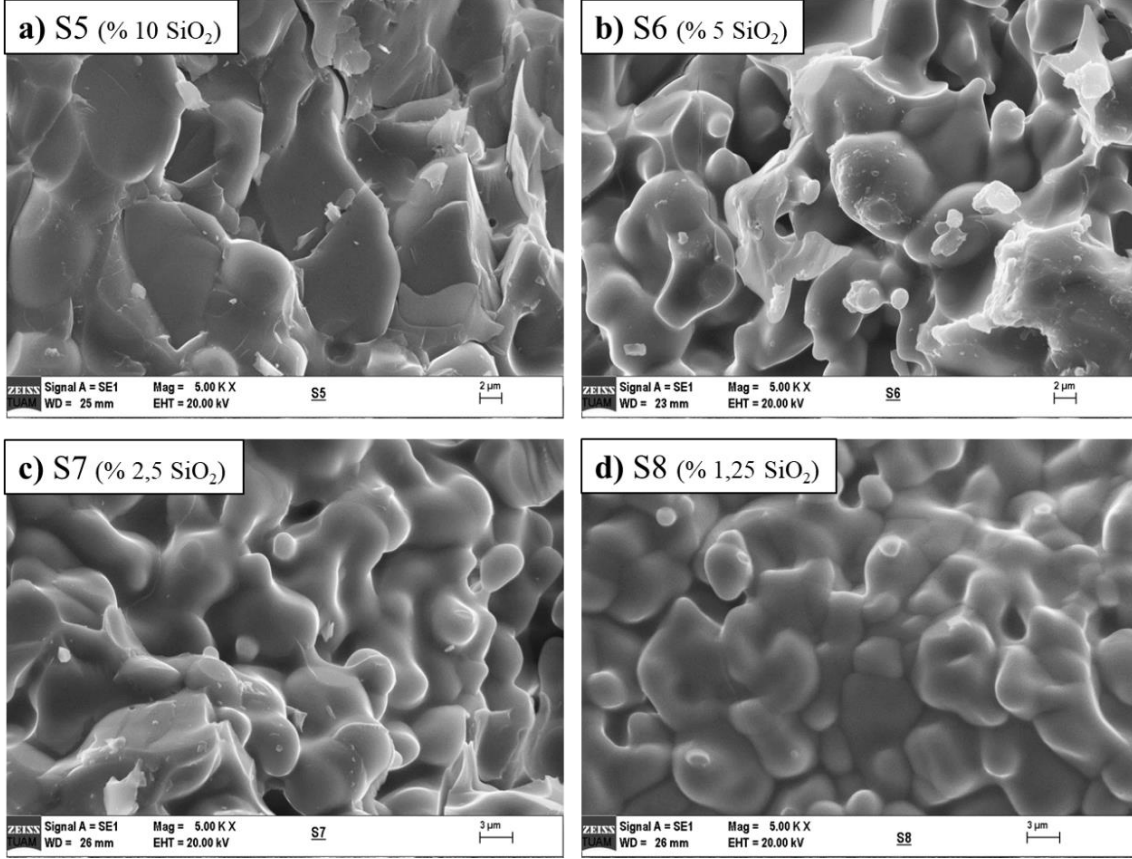


Şekil 4.15 1450 °C’de SiO₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri ve fazların gösterimi, a) S1, b) S2, c) S3, d) S4.

Şekil 4.16’da SiO₂ katkısı ile 1600 °C’de sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeylerinden alınan geri saçılan elektron görüntüleri verilmiştir. Kırmızı oklar oluşan çatlakları göstermektedir. Şekil 4.9’da verilmiş XRD faz analizinden elde edilen bilgilerden de anlaşılacağı gibi BSE görüntülerinde belirgin bir karşıtlık içeren renk farkı görülmemektedir. Şekil 4.17’deki SEM-SE görüntülerine bakıldığında ise, katkı oranı arttıkça tane boyutunun büyüdüğü gözlemlenmektedir. S8 numunesi küreselimsi Al₂TiO₅ tanelerine sahipken, SiO₂ katkı oranı arttıkça tane boyutu büyümüş ve daha camsı bir görünüme kavuşmuştur. XRD faz analizinde bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde SiO₂ içeren bir fazın bulunamaması, SiO₂’nin camsı bir faz oluşturduğuna işaret olabilir. Aynı zamanda en yüksek SiO₂ katkısı içeren S5 numunesinin mikroyapısına bakıldığında kırık yüzeylerinin daha keskin kenar ve köşelere sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.16 1600 °C’de SiO₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) S5, b) S6, c) S7, d) S8.



Şekil 4.17 1600 °C’de SiO₂ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) S5, b) S6, c) S7, d) S8.

4.1.6 Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları

4.1.6.1 Katkısız Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları

Katkısız AT ve ATH numunelerinin ısı iletkenlik değeri Çizelge 4.3’te verilmiştir. 1450 °C’de katkısız olarak sinterlenen AT numunesinin ortalama ısı iletkenlik değeri 2,531 W/mK, 1600 °C’de katkısız olarak sinterlenen ATH numunesinin ortalama ısı iletkenlik değeri 0,753 W/mK olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerde malzemelerin gözeneklilik ve su emme değeri önemli bir rol oynamıştır. AT numunesinin görünür gözenekliliği % 10 ve su emme değeri % 3, ATH numunesinin görünür gözenekliliği % 27 ve su emme değeri % 10 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.2 ve 4.3). Sinterleme esnasında numuneler yoğunlaştıkça ısı iletkenlikleri artmaktadır.

Çizelge 4.3 Katkısız AT ve ATH numunelerinin ısı iletkenlik değerleri.

| Numune Birim/Ölçüm Numarası | AT (1450 °C) | | | ATH (1600 °C) | | |
|-----------------------------------|--------------|----------|----------|---------------|----------|----------|
| | k (W/mK) | k (W/mK) | k (W/mK) | k (W/mK) | k (W/mK) | k (W/mK) |
| 1 | 2,400 | 2,270 | 2,810 | 0,740 | 0,750 | 0,770 |
| 2 | 2,430 | 2,270 | 2,830 | 0,740 | 0,750 | 0,770 |
| 3 | 2,420 | 2,310 | 2,850 | 0,740 | 0,750 | 0,770 |
| 4 | 2,440 | 2,290 | 2,900 | 0,740 | 0,750 | 0,770 |
| 5 | 2,460 | 2,320 | 2,970 | 0,740 | 0,750 | 0,770 |
| Ortalama | 2,531 | | | 0,753 | | |
| Standart Sapma | 0,259 | | | 0,013 | | |

4.1.6.2 SiO₂ Katkılı Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları

Çizelge 4.4'te SiO₂ Katkılı Numunelerin Isıl İletkenlik ısı iletkenlik değerleri verilmiştir. Çizelge 4.3'te 1450 °C'de sinterlenen katkısız AT numunesinin ortalama ısı iletkenlik değeri 2,531 W/mK olarak ölçülmüştür. SiO₂ katkılı numunelerin ise yaklaşık ısı iletkenlik değerleri 2,7-2,8 W/mK olarak ölçülmüştür. Bu durumda ısı iletkenlik katsayısında büyük bir değişim gözlenmemiştir.

Çizelge 4.4 SiO₂ katkılı numunelerin ısı iletkenlik değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı | Numune Adı | S4 | S3 | S2 | S1 |
|-------------------------|-----------------------|----------|--------|-------|-------|
| | | (%1,25) | (%2,5) | (%5) | (%10) |
| | Birim | k (W/mK) | | | |
| 1450 °C | Ortalama Ölçüm Değeri | 2,769 | 2,793 | 2,710 | 2,739 |
| | Standart Sapma | 0,196 | 0,332 | 0,382 | 0,585 |
| | | S8 | S7 | S6 | S5 |
| | | (%1,25) | (%2,5) | (%5) | (%10) |
| 1600 °C | Ortalama Ölçüm Değeri | 1,215 | 1,357 | 1,955 | 2,288 |
| | Standart Sapma | 0,099 | 0,153 | 0,109 | 0,084 |

Şekil 4.1'e göre AT numunesinin kütle yoğunluğu 3,27 g/cm³ olarak ölçülmüşken, SiO₂ oranının artmasıyla kütle yoğunluğu 3,27'den 3,12 g/cm³ değerine düşmüş, görünür

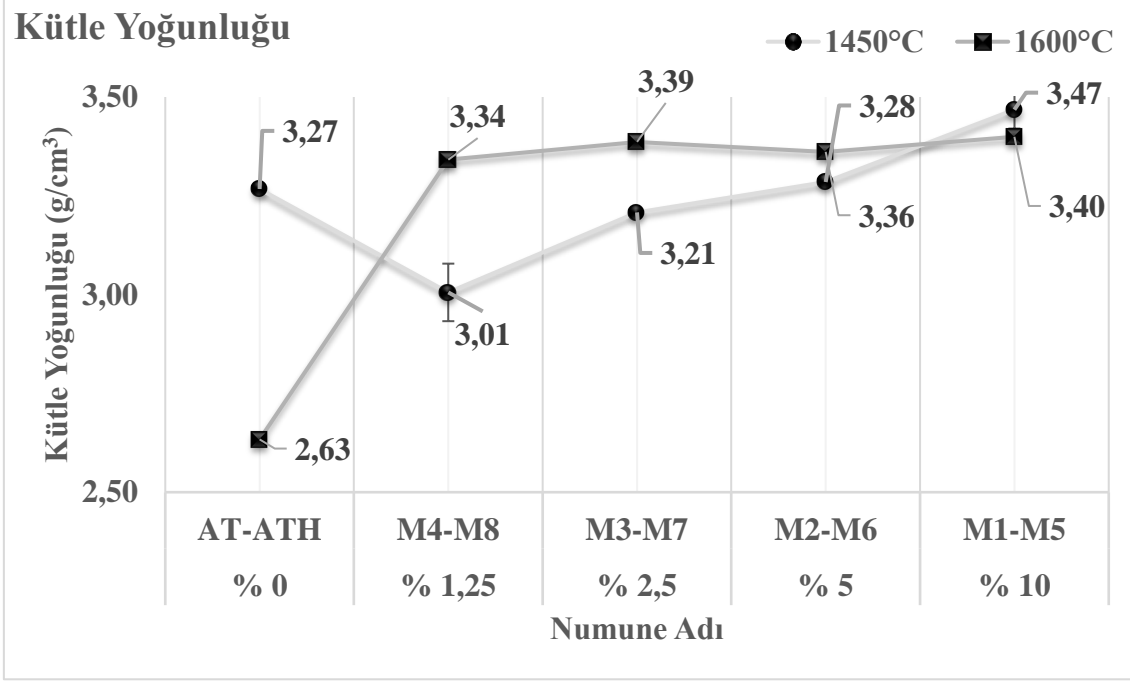
gözeneklilik değerleri ise % 10,02'den % 5,80'e düşmüştür. Bu sıcaklıkta sinterlenen numuneler için eğme dayanımı 6,80'den 38,43 MPa (Şekil 4.4) değerine çıkararak yaklaşık 5,6 kat artmıştır. Refrakter malzemelerde ısı iletkenlik katsayısının düşük olması beklenmektedir. Aynı zamanda belirli bir mekanik dayanıma sahip olması gereklidir. Bu durumda ısı iletkenlik değerindeki % 8'lik bir artış kabul edilebilir olabilir.

1600 °C'de sinterlenen ATH numunesinin ortalama ısı iletkenlik değeri 0,753 W/mK'dir. Ancak aynı numunenin 3 nokta eğme dayanımı 0,54 MPa gibi düşük bir değerdir. Bu sıcaklıkta SiO₂ katkısı ile sinterlenen numunelerden 3 nokta eğme dayanımı 0,54 MPa'dan 12,05 MPa'a çıkararak yaklaşık 22 kat artış göstermiştir. Sinterleme esnasında SiO₂ katkısı ile oluşan sıvı faz sinterlemeyi iyileştirerek gözenekleri kapatmış (Şekil 4.2) ve kütle yoğunluğunu arttırmıştır (Şekil 4.1). SiO₂ katkısının sisteme ilavesiyle katkısız ATH numunesinde 0,753 W/mK olan ısı iletkenlik katsayısı artış göstererek ağ. % 1,25 katkılı olan S8 numunesinde 1,215 W/mK, ağ. % 2,5 katkılı S7 numunesinde 1,357 W/mK, ağ. % 5 katkılı S6 numunesinde 1,955 W/mK ve ağ. % 10 katkılı S5 numunesinde 2,288 W/mK değerine ulaşmıştır.

4.2 MgO Katkısının Etkileri

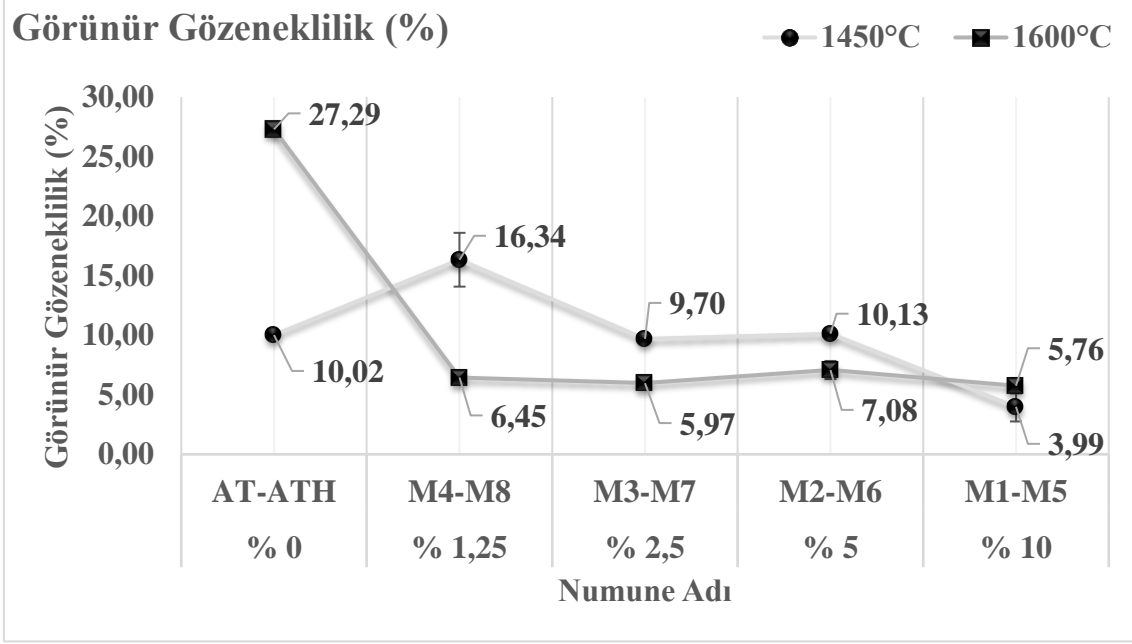
4.2.1 Kütle Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik ve Su Emme Sonuçları

Al₂TiO₅, α-Al₂O₃, TiO₂ ve MgO'nun teorik yoğunlukları sırasıyla 3,70 g/cm³, 3,95 g/cm³, 4,25 g/cm³ ve 3,58 g/cm³'tür. Şekil 4.18, farklı MgO içeriklerine sahip sinterlenmiş numunelerin kütle yoğunluğunu göstermektedir. Görülebileceği gibi, MgO içeriğinin kütle yoğunluğu üzerinde önemli bir etkisi olduğu MgO katkısının arttıkça kütle yoğunluğunun artmasında anlaşılmaktadır. Ağırlıkça % 10 MgO katkısı, kütle yoğunluğunu 1450 °C'de sinterlenen numunelerde 3,27 g/cm³'ten 3,47 g/cm³'e, 1600 °C'de sinterlenen numunelerde 2,63 g/cm³'ten 3,40 g/cm³'e çıkarmıştır. Kütle yoğunluğundaki bu artış öncelikle sinterlemenin gerçekleştiğini ve Al₂TiO₅ fazının oluşumuyla başlangıç malzemelerinin tükenmesini açıklamaktadır.



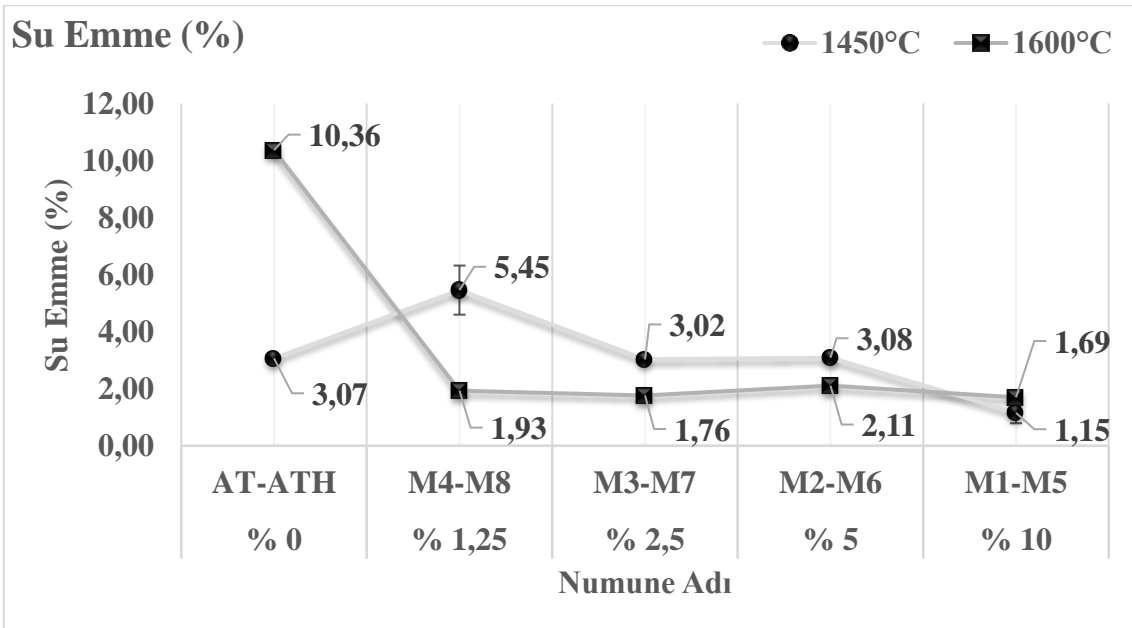
Şekil 4.18 MgO katkılı numunelerin kütle yoğunluğu değerleri (g/cm³).

Kütle yoğunluğunun artması ile numunelerde gözeneklilik ve su emme değerlerinin azalması beklenmektedir. Şekil 4.19’da sinterlenen numunelerin görünür gözeneklilik değerleri grafik üzerinde verilmiştir. MgO katkı miktarının artması sonucunda gözeneklilik değerleri çok büyük oranda azalmıştır. Katkisız AT numunesinin gözeneklilik değeri % 10,02 iken % 10 MgO katkılı numunenin gözeneklilik değeri yaklaşık % 4’e düşmüştür. Aynı şekil ATH numunesinin gözeneklilik değeri yaklaşık % 27’den % 10 MgO katkısı ile % 5,76’ya düşmüştür. Sinterleme sıcaklığının artması ile gözeneklilik değerlerinde bir artış belirlenmiştir. Görünür gözeneklilik açık gözenek ve çatlakların bir göstergesidir. Ancak sinterleme sıcaklığı arttıkça kapalı gözeneklerde artış olduğu bu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Ağırlıkça % 2,5 ve % 5 MgO katkısının yoğunluğa ve görünür poroziteye çok fazla etkisi yoktur. Ağırlıkça % 1,25 MgO katkısının, bulk yoğunluğu önemli ölçüde azaltmış ve numunelerin görünür gözenekliliğini arttırmıştır. Al₂TiO₅ katı çözelti oluşumunun teşvik edilmesine rağmen, ağırlıkça % 1,25 MgO ilavesi, görünür gözenekliliği artırmış ve numunelerin kütle yoğunluğunu azaltmıştır. Bu değişimi açıklamak için numunelerin faz içeriği göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 4.19 MgO katkılı numunelerin görünür gözeneklilik değerleri (%).

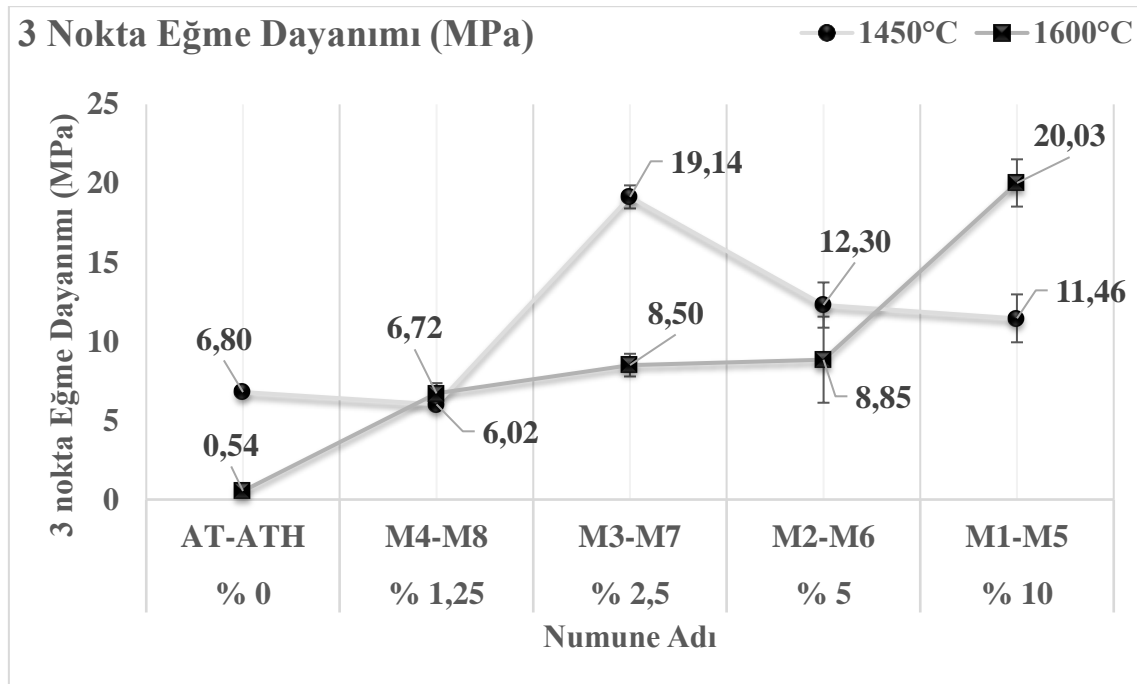
Su emme değerleri (Şekil 4.20), görünür gözeneklilik değerlerine benzer bir şekilde MgO katkısı arttıkça azalmıştır. Özellikle 1600 °C’de sinterlenen numunelerin su emme değerleri çok büyük bir oranda düşmüştür. % 10 MgO katkısıyla yaklaşık % 1-2 su emme değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuç, açık gözenek ve çatlakların MgO katkısıyla büyük oranda azaldıklarını göstermektedir.



Şekil 4.20 MgO katkılı numunelerin su emme değerleri (%).

4.2.2 3 Nokta Eğme Dayanımları

Şekil 4.21 numunelerin üç nokta eğme dayanımlarını (MPa) göstermektedir. MgO katkısı öncelikle Al_2TiO_5 ile katı çözeltili oluşturarak mekanik dayanımı artırmıştır. MgO, Al_2TiO_5 içindeki çözünürlüğünü aştığında, $MgAl_2O_4$ 'ü oluşturur. Tane sınırlarında $MgAl_2O_4$ oluşumunun Al_2TiO_5 'in tane büyümesini sınırladığı ve mekanik özellikleri arttığı bilinmektedir. Kütle yoğunluğundaki artışa ve MgO'in eklenmesiyle görünür gözenekliliğin azalmasına rağmen, sinterlenmiş numunelerin mekanik özellikleri, değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenliğin sebeplerinden biri, presleme esnasında tek eksenli preslemeden kaynaklanan yoğunlaşma homojensizliği nedeniyle numunelerin sinterlenmesi sırasında mikro ve makro çatlak oluşumudur. Soğuk izostatik presleme, çatlama olmadan daha yoğun ve homojen numuneler üretmek için sonraki çalışmalarda bir çözüm olabilir. Özellikler 1600 °C'de sinterlenen ATH numunesinin eğme dayanımı çok düşüktür. % 10 MgO katkısıyla 0,54 MPa olan dayanım değeri çok yüksek bir artış göstererek yaklaşık 20 MPa değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.21 MgO katkılı numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerleri (MPa).

4.2.3 Isıl Şok Dayanımları

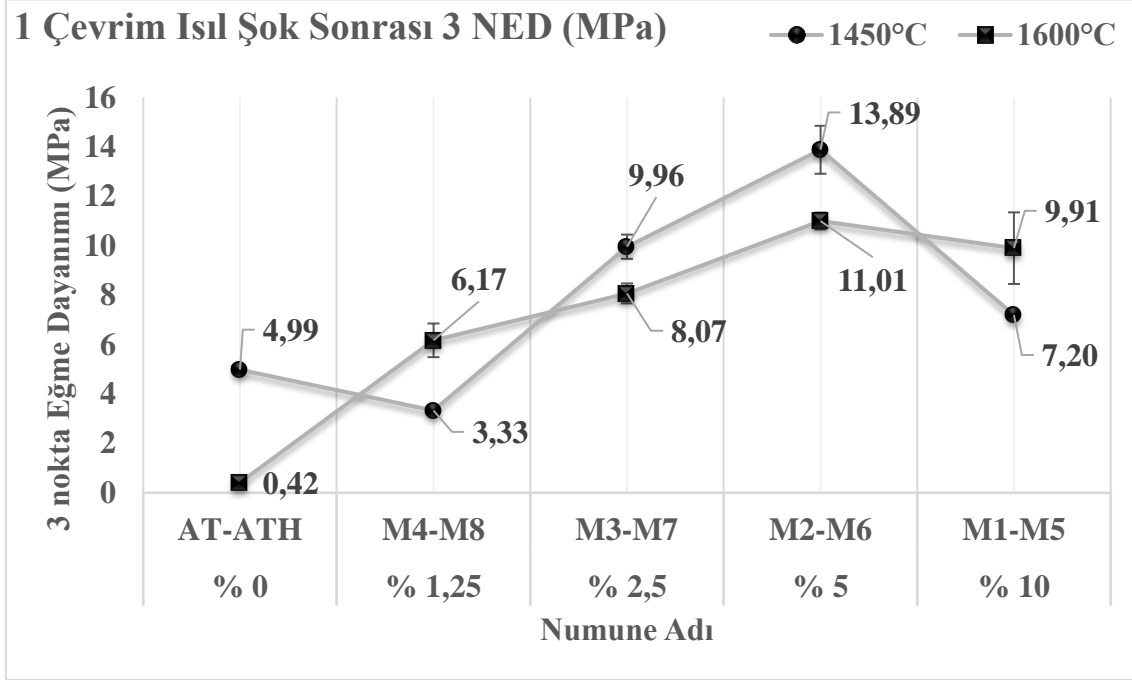
Isıl şok testleri sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımları 1 çevrim ısıl şok için Şekil 4.22’de 5 çevrim ısıl şok için Şekil 4.23’te verilmiştir. Sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için Çizelge 4.5 ve 4.6 bu verilerden oluşturulmuştur.

Çizelge 4.5 1450 °C’de MgO katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı (°C) | 1450 °C | | | | |
|---|---------|------------|-----------|---------|-----------|
| Numune Adı | AT(% 0) | M4(% 1,25) | M3(% 2,5) | M2(% 5) | M1 (% 10) |
| • 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 6,80 | 6,02 | 19,14 | 12,30 | 11,46 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 4,99 | 7,20 | 13,89 | 9,96 | 3,33 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -26,64 | 19,57 | -27,45 | -19,01 | -70,93 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 4,40 | 5,05 | 6,06 | 7,15 | 2,30 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -35,30 | -16,16 | -68,37 | -41,92 | -79,98 |

Şekil 4.22 ve Çizelge 4.5’e göre M4 numunesi hariç tüm numunelerde ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımlarında azalış gözlemlenmektedir. Katkı oranı arttıkça öncelikle ısıl şok davranışlarında bir iyileşme gözlemlenmektedir. Özellikle % 1,25 MgO katkısıyla sinterlenmiş numunelerde 1 çevrim ısıl şok sonrası pozitif bir artış gözlemlenmiş, ama 5 çevrim ısıl şok sonrası bu değer negatife dönmüştür. Bu yüzden % 1,25 katkılı numunelerin ısıl şok performansı en iyi olarak değerlendirilebilir. Ancak, katkı oranı arttıkça ısıl şok sonrası eğme dayanımlarında yaklaşık % 80’e varan bir performans kaybı görülmektedir. Isıl şok davranışlarının katkı oranı arttıkça azalmasının sebeplerinden

birisi sinterlenmiş numunelerin çok fazlı bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4.22 MgO katkılı numunelerin 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa).

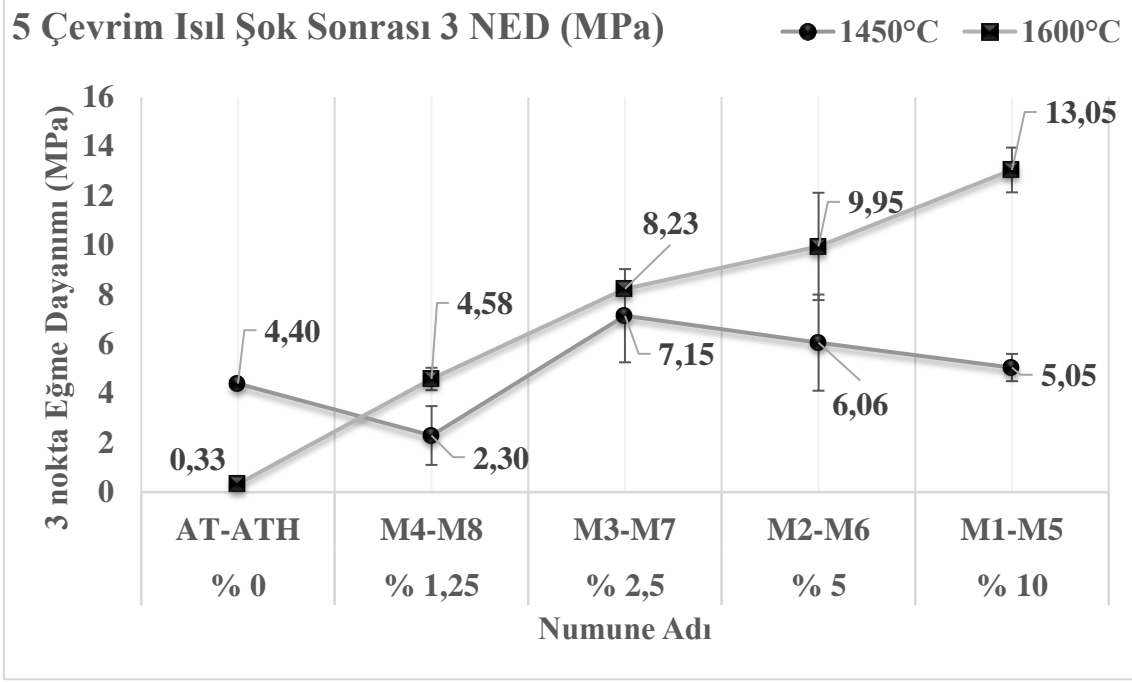
Şekil 4.25'te verilen XRD faz analizinden anlaşılacağı gibi MgO katkı oranı arttıkça $MgAl_2O_4$ spinel fazı oluşmaktadır. MgO katkısı arttıkça sinterlenmiş numunelerde $MgAl_2O_4$ spinel fazı pikleri şiddeti artmış ve bu şiddet artışı bu fazın miktarındaki artışı belirtmektedir. Çift fazlı bir yapının oluşması, bu fazların ısıl genleşme katsayılarının farklılıklarından dolayı ısıl şok direncini etkilemektedir.

Çizelge 4.6'da 1600 °C'de MgO katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri verilmiştir. % 1,25 ve MgO katkısı ile sinterlenen M8 ve M7 numuneleri pozitif değişim değerlerine sahip olduğu için dikkat çekmektedir. Uygulanan ısıl şoklar sonrası bu kompozisyonlar ile sinterlenen numunelerin 3 nokta eğme dayanımları artmıştır.

Çizelge 4.6 1600 °C’de MgO katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı (°C) | 1600 °C | | | | |
|---|---------|------------|-----------|---------|----------|
| Numune Adı | ATH(%0) | M8 (%1,25) | M7 (%2,5) | M6 (%5) | M5 (%10) |
| • 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,54 | 6,72 | 8,50 | 8,85 | 20,03 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,42 | 9,91 | 11,01 | 8,07 | 6,17 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -23,29 | 47,49 | 29,41 | -8,75 | -69,17 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,33 | 13,05 | 9,95 | 8,23 | 4,58 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -39,03 | 94,27 | 17,01 | -6,95 | -77,11 |

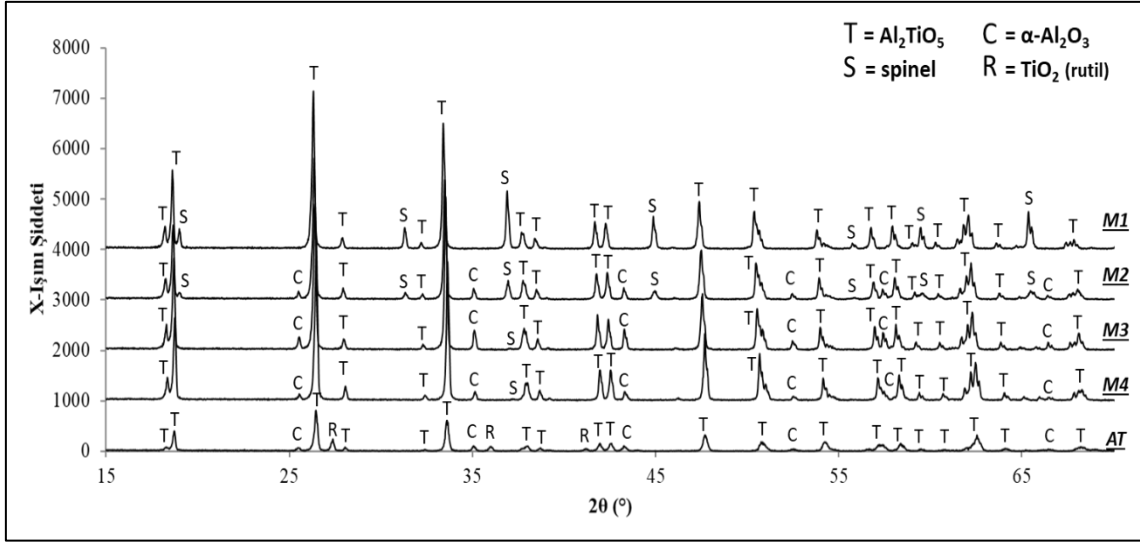
Şekil 4.23 uygulanan 5 çevrim ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımlarını göstermektedir. 1450 °C’de sinterlenen numunelerin eğme dayanımları 1600 °C’de sinterlenen numunelerin eğme dayanımlarından (Şekil 4.21) daha yüksek olmasına rağmen ısıl şok uygulamasından sonra daha yüksek dayanım kaybederek daha kötü bir performans sergilemiştir.



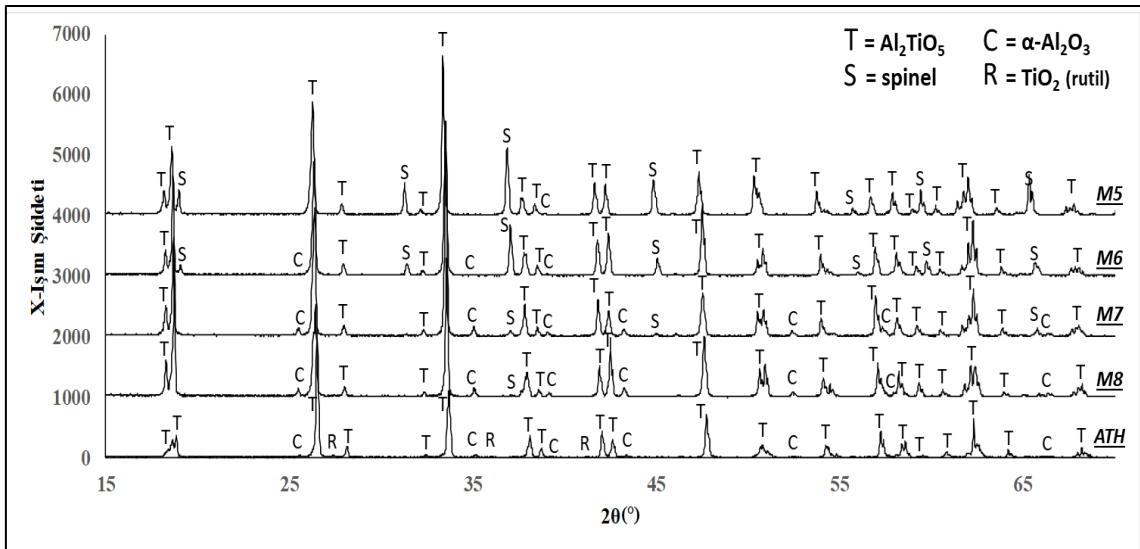
Şekil 4.23 MgO katkılı numunelerin 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa).

4.2.4 Faz Analizi

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25, MgO miktarını değiştirerek sinterlenmiş numunelerin XRD paternlerini göstermektedir. Numuneler ana faz olarak Al_2TiO_5 içermektedir. Katkisız numuneler (AT-ATH) az miktarlarda reaksiyona girmemiş $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 (rutil) içermektedirler. MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerde rutil fazı bulunmamaktadır. MgO miktarı arttıkça Al_2TiO_5 pikleri daha keskin ve şiddetli hale gelmiştir, yani Al_2TiO_5 taneleri daha iyi kristalize olmuştur. Ağırlıkça % 1,25 MgO katkısı $MgAl_2O_4$ spinel fazı oluşmuştur ve rutil pikleri kaybolmuştur. MgO içeriği arttıkça $MgAl_2O_4$ pik şiddetleri artmıştır. M4 numunesi sadece Al_2TiO_5 ve $MgAl_2O_4$ fazlarından oluşmaktadır. MgO miktarları arttıkça Al_2TiO_5 piki 62 ila 64°'de daha düşük 2θ değerine doğru kaymıştır. Bu değişim, MgO içeren Al_2TiO_5 katı çözeltilisinin oluşumunu gösterir ve bu da kafes genişlemesine neden olur. MgO ilavesi Al_2TiO_5 'ın oluşumunu teşvik eder ve Al_2TiO_5 'ın oluşum sıcaklığını azaltır. Ayrıca, Al_2TiO_5 pseudobrookite fazının katı çözeltilisini kararlı hale getirir. Böylelikle ısıl kararlılığı arttırmış olur.



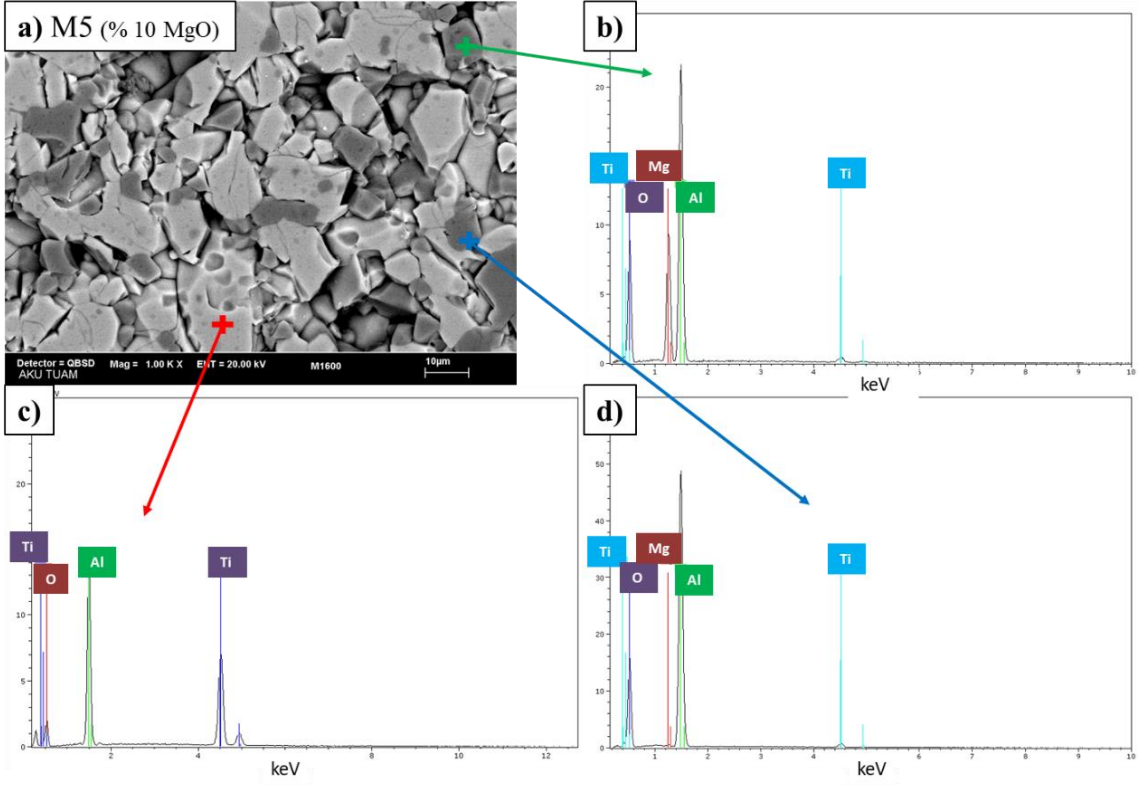
Şekil 4.24 1450 °C’de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.



Şekil 4.25 1600 °C’de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.

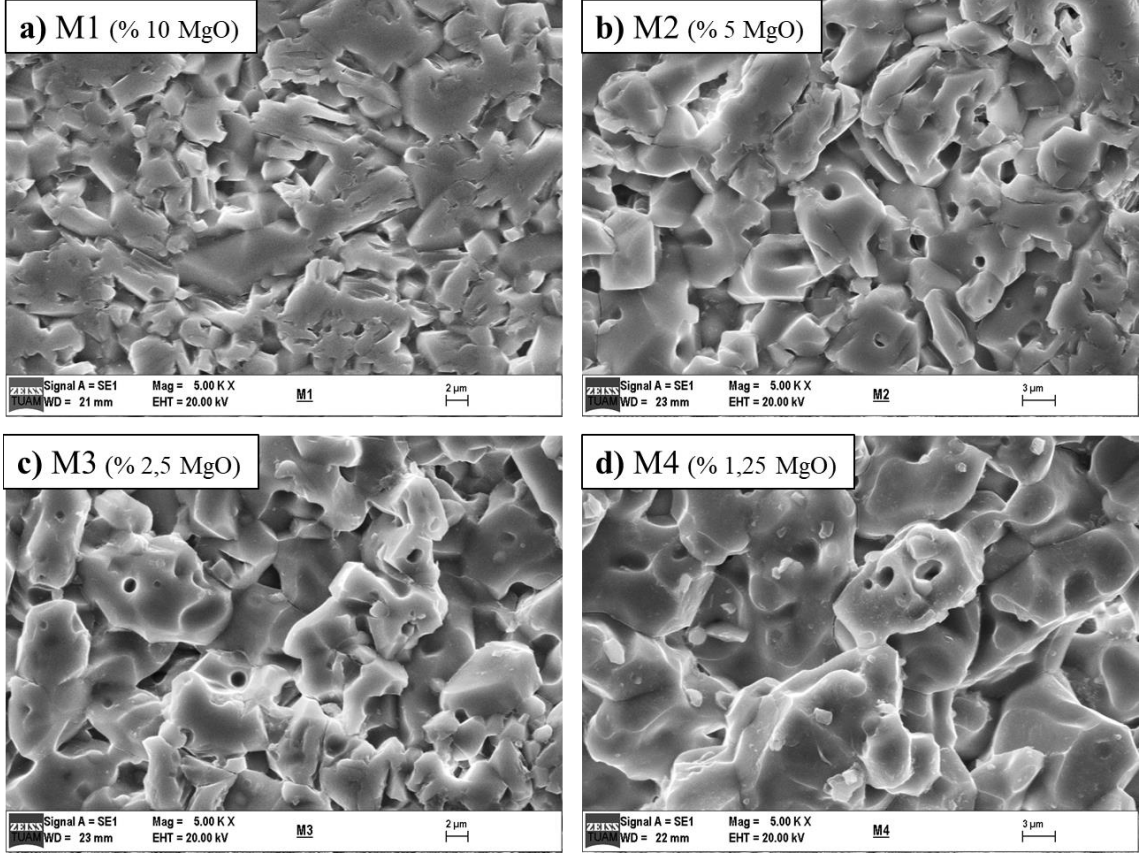
4.2.5 MgO Katkılı Numunelerin SEM ve EDX Analizi

Şekil 4.26’da 1600 °C’de ağırlıkça % 10 MgO katkısı ile sinterlenmiş numunenin kırık yüzeyinin parlatılmasıyla elde edilmiş SEM-BSE görüntüsü ve bu görüntü üzerinden yapılan SEM-EDX nokta analizleri verilmiştir. SEM-EDX analizlerine göre numune 3 farklı faz içermektedir. Mikroyapı genel olarak gri matris olan Al₂TiO₅ fazından oluşmaktadır. Aynı zamanda mikroyapıda α-Al₂O₃ ve MgAl₂O₄ fazları nokta analizleri ile belirlenmiştir.



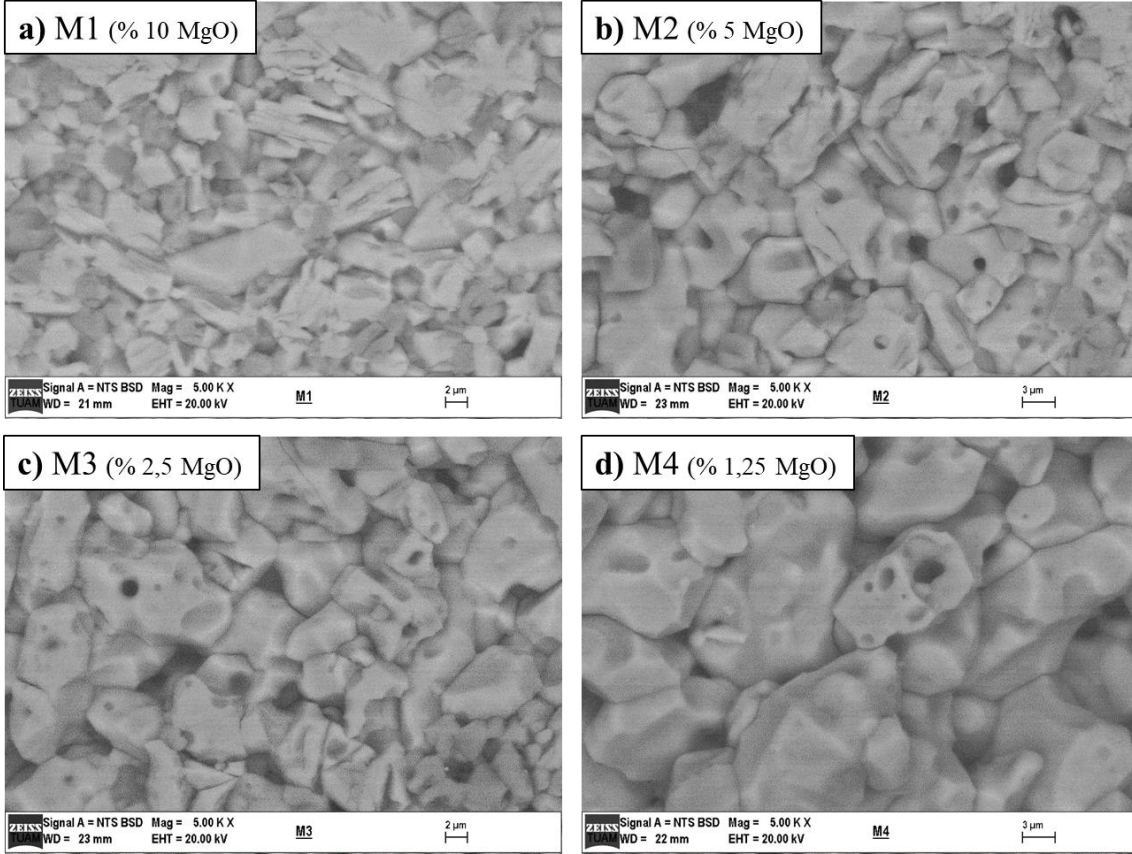
Şekil 4.26 1600 °C’de ağırlıkça % 10 MgO katkısı ile sinterlenmiş numunenin SEM-EDX nokta analizleri, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b) MA fazı, c) Al_2TiO_5 fazı, d) $\alpha-Al_2O_3$ fazı.

Şekil 4.27 1450 °C’de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SE görüntüleri verilmiştir. Numuneler genel olarak uzamış taneler ve boşluklardan oluşmaktadır. Şekil 4.28’de verilen BSE görüntüleri aynı bölgeden ve büyütmeyle alınmıştır. Bu iki görüntü MgO katkısının tane büyümesine olan etkisini belirgin bir şekilde açıklayabilir. Öncelikle MgO katkı oranının artması tane boyutunun küçülmesine neden olmuştur. Bu sebeple tane boyutu büyümesinin kontrol edilebilmesi açısından MgO katkısının sinterleme davranışına olan etkisinin araştırılması önemlidir. Şekil 4.24’teki faz içerikleri ele alındığı takdirde, MgO katkısı ile $MgAl_2O_4$ oluşumunun başladığı görülmektedir. $MgAl_2O_4$ ’ın tane Al_2TiO_5 tane sınırlarında oluşarak Al_2TiO_5 tane büyümesini engellediği düşünülmektedir.



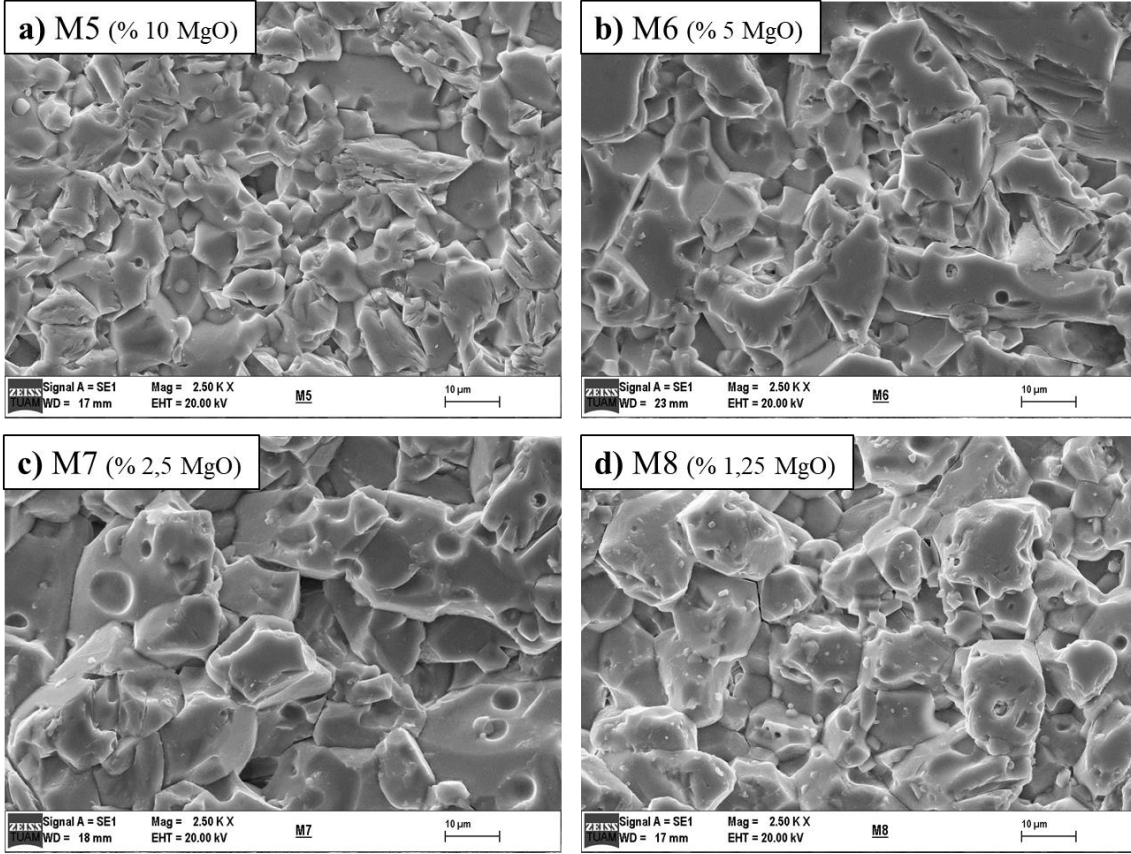
Şekil 4.27 1450 °C'de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.

Kırık yüzeylerden alınan SEM-BSE görüntüsünde genellikle 2 farklı faz kontrastı görülmektedir. Bu farklılık özellikle M1 numunesinde yani katkı oranı en fazla olan numunede belirgindir. Yapılan nokta analizleri, açık gri bölgelerin Al_2TiO_5 fazını göstermektedir ve bu matrisin arasında bulunan daha koyu gri tanelerin Al_2O_3 ve $MgAl_2O_4$ fazından oluştuğunu belirtmiştir. Oluşan $MgAl_2O_4$ tipik bir spinel örneği göstermektedir. Yani daha eş-eksenli tanelere sahiptir.



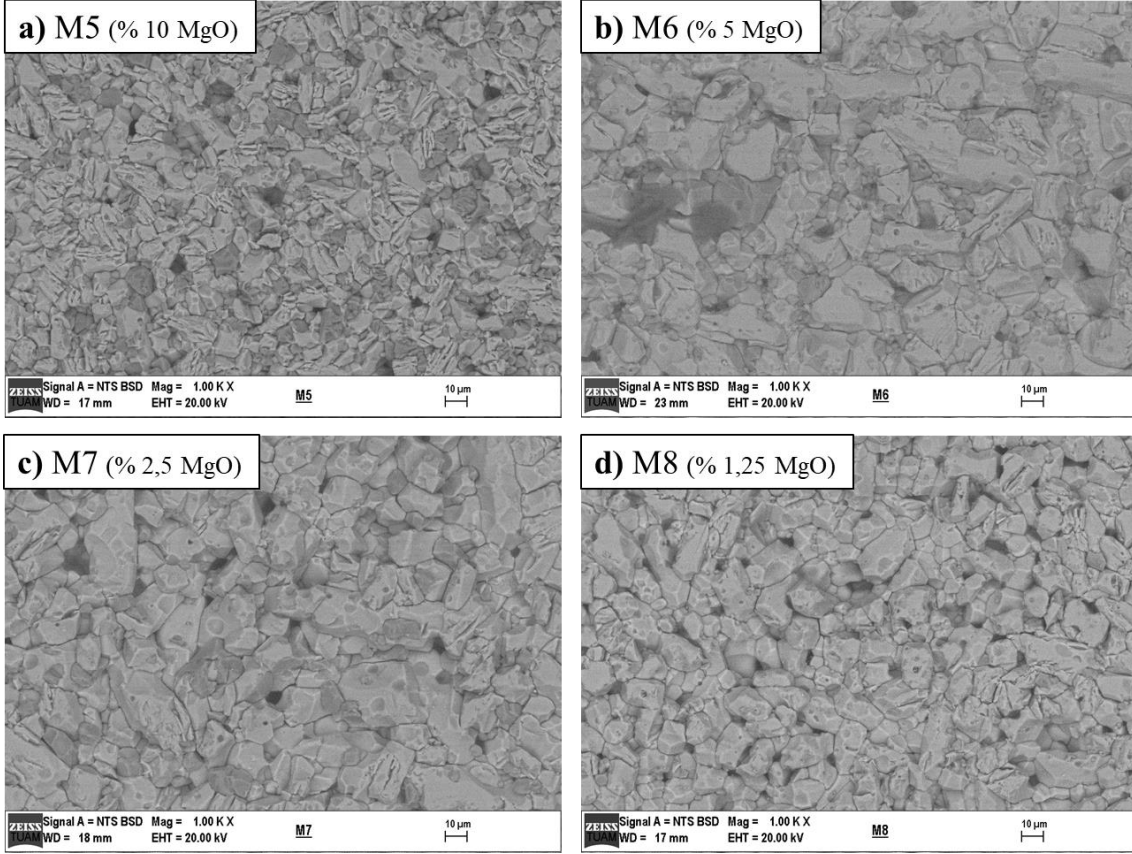
Şekil 4.28 1450 °C’de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.

Şekil 4.28’de verilmiş SEM-BSE görüntülerine bakıldığında, katkı miktarının artması sonucu gözenek miktarında büyük bir azalış olduğu gözükmemektedir. Katkı miktarı az olan numunelerde anormal tane büyümesi sonucu tane boyutları, M1 numunesinde bulunan tanelerden çok daha büyüktür. Tane büyümesi sonucunda gözeneklerin kapanmadığı gözükmemektedir. Gözenekler daha çok tane içlerinde bulunmaktadır. Bu sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiş kütle yoğunluğunun değişimi ve Şekil 4.19’da verilmiş görünür gözenekliliğin değişimi grafikleriyle de örtüşmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda, MgO katkı miktarı arttıkça tane boyutu küçülmüş, kütle yoğunluğu artmış ve görünür gözeneklilik düşmüştür.



Şekil 4.29 1600 °C’de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) M5, b) M6, c) M7, d) M8.

Şekil 4.29’da 1600 °C’de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SE görüntüleri, Şekil 4.30’da ise BSE görüntüleri verilmiştir. Katkı miktarı azaldıkça taneler daha eş-eksenli olmuştur ve gözenek miktarı artmıştır. Katkı miktarı arttıkça Al_2TiO_5 taneleri daha çubuksu büyümüştür.



Şekil 4.30 1600 °C’de MgO katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) M5, b) M6, c) M7, d) M8.

Şekil 4.30 göz önünde bulundurularak Çizelge 4.4’te verilen ısıl şok dayanımları incelendiğinde katkı miktarının artmasıyla düşen ısıl şok dayanımlarının, sinterlenmiş numunelerde bulunan gözenek miktarı, tane boyutu ve şekli ile ilişkili olduğu; katkı miktarının artmasıyla tane boyutunun küçülmesi, gözeneklerin azalması, farklı fazların oluşması sebebiyle ısıl şok dayanımlarının azaldığı düşünülmektedir. Tane boyutunun küçülmesi ile tane sınırlarının artması malzemede kusurların artmasına sebep olmaktadır. Oluşan Al_2TiO_5 ’in tanelerinin uzaması sonucu mevcut anizotropinin ısınma ve ani soğuma sonucu çatlaklara sebebiyet vermesine neden olmuştur.

4.2.6 MgO Katkılı Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları

MgO katkılı numunelerin ısı iletkenlik değeri Çizelge 4.7’de verilmiştir. 1450 °C’de sinterlenen numunelerde MgO katkısının sisteme ilave edilmesiyle ısı iletkenlik değeri 2,531 W/mK’den (AT numunesi) 0,921 W/mK’e (M4 numunesi) düşmüştür. Gözeneklilik değeriindeki artışın (Şekil 4.19) ısı iletkenliği düşürdüğü söylenebilir. MgO katkı oranının artması ile ısı iletkenlik değeri 2-2,5 W/mK değeri arasında değişmiştir.

Çizelge 4.7 MgO katkılı numunelerin ısı iletkenlik değeri.

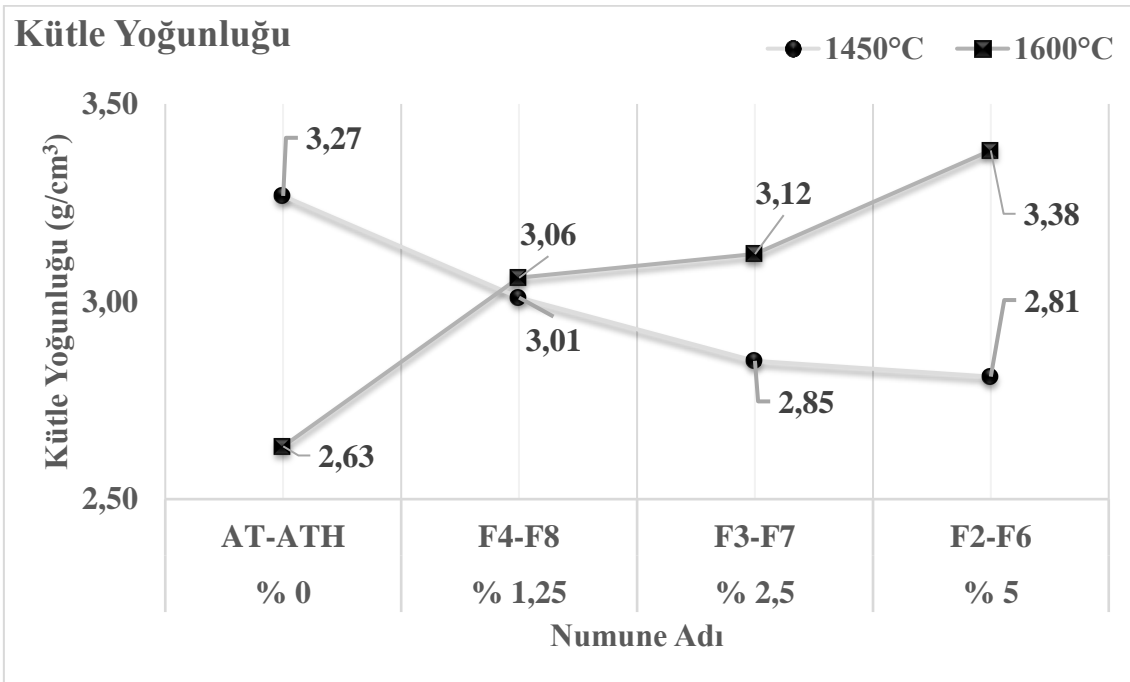
| Sinterleme Sıcaklığı | Numune Adı | M4 (%1,25) | M3 (%2,5) | M2 (%5) | M1 (%10) |
|----------------------|------------------------------|-------------------|------------------|----------------|-----------------|
| 1450 °C | Birim | k (W/mK) | | | |
| | Ortalama Ölçüm Değeri | 0,921 | 2,153 | 2,537 | 2,575 |
| | Standart Sapma | 0,135 | 0,342 | 0,641 | 0,106 |
| | | M8 (%1,25) | M7 (%2,5) | M6 (%5) | M5 (%10) |
| 1600 °C | Numune Adı | | | | |
| | Ortalama Ölçüm Değeri | 2,186 | 2,927 | 1,591 | 2,362 |
| | Standart Sapma | 0,171 | 0,210 | 0,466 | 0,165 |

MgO katkısı ile 1600 °C’de sinterlenen numunelerin ise ısı iletkenlik değeri 1,5-3 W/mK arasında değişmiştir (ATH numunesinin ısı iletkenlik değeri 0,753 W/mK’dir). Bu sıcaklıkta sinterlenen numuneler arasında ATH numunesinin gözenekliliği % 27,29’dir. MgO katkısının sisteme ilave edilmesi ile % 5-7 değerine düşmüştür. MgO katkısı ile gözeneklilik çok yüksek oranda düşmesine rağmen, ısı iletkenlik katsayısı diğer katkı malzemeleri ile yaklaşık aynı değere yükselmiştir.

4.3 Fe₂O₃ Katkısının Etkileri

4.3.1 Kütle Yoğunluğu, Görünür Gözeneklilik ve Su Emme Sonuçları

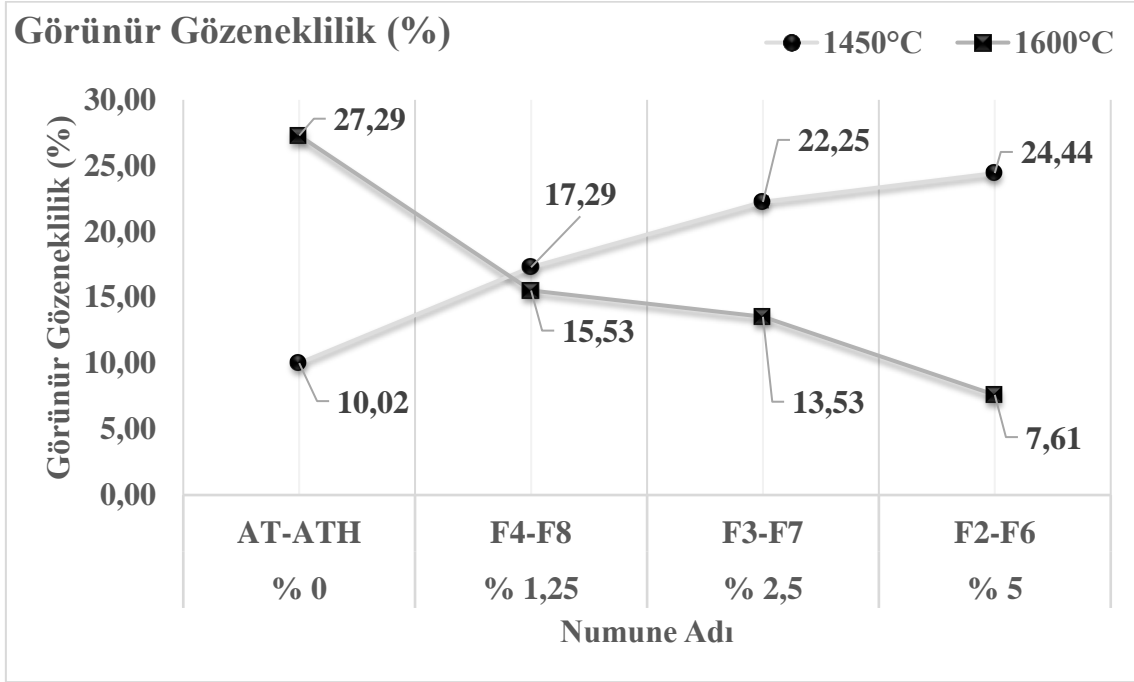
Al₂TiO₅, α-Al₂O₃, TiO₂ ve Fe₂O₃'in teorik yoğunlukları sırasıyla 3,70 g/cm³, 3,95 g/cm³, 4,25 g/cm³ ve 5,24 g/cm³'tür. Şekil 4.31'de Fe₂O₃ katkı miktarının ve sıcaklığın Al₂TiO₅ seramiklerinin kütle yoğunluğu üzerindeki etkisi verilmiştir. Katkı malzemesi olan Fe₂O₃'ün yoğunluğu diğer hammaddelerden ve sinterleme sonrası oluşması beklenen fazlar olan Al₂TiO₅ ve Fe₂TiO₅'ten (4,36 g/cm³) daha yüksektir. Katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğunda bir artış beklenmektedir. 1600 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğu düzenli bir şekilde artmıştır. Ancak 1450 °C'de sinterlenen numunelerde bu durumun aksi gözlenmiş, katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğu düşmüştür.



Şekil 4.31 Fe₂O₃ katkılı numunelerin kütle yoğunluğu değerleri (g/cm³).

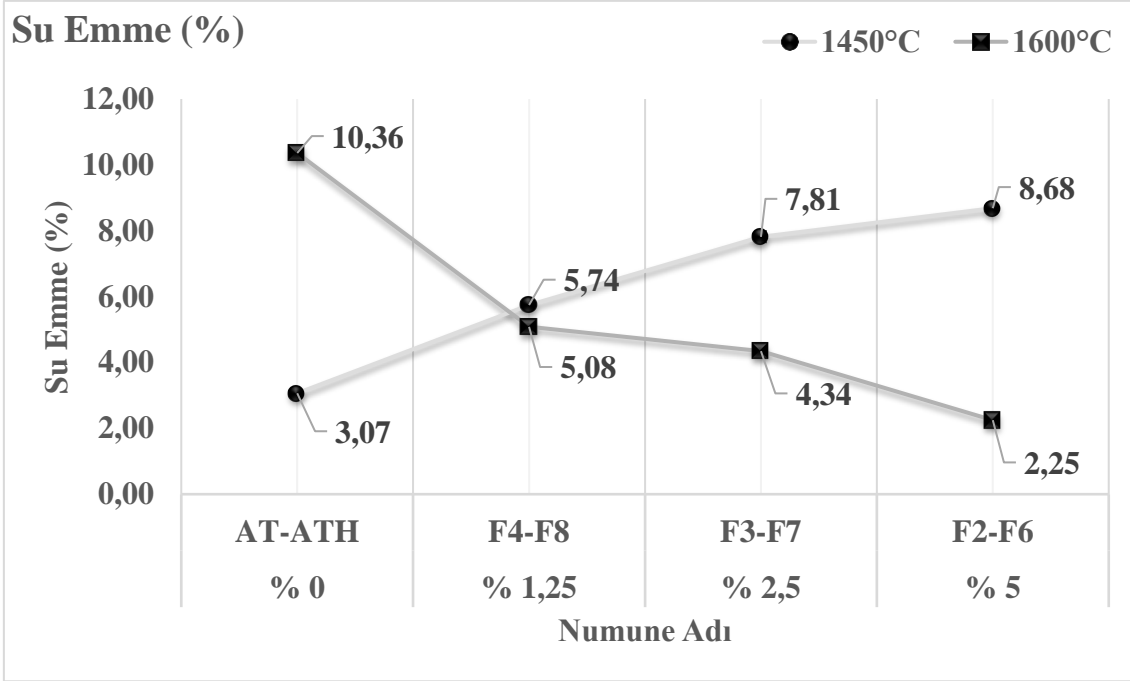
Kütle yoğunluğundaki değişimin beklenenden farklı çıkması Şekil 4.32'de verilen görünür gözeneklilik değerleri ile açıklanabilir. Görünür gözeneklilik değerleri kütle yoğunluğu değerleri ile ters orantılı değerler göstermiştir. Yani, 1450 °C'de sinterlenen

numunelerde kütle yoğunluğu azalırken görünür gözeneklilik artmış, 1600 °C’de sinterlenen numunelerde ise kütle yoğunluğu artarken görünür gözeneklilik değerleri azalmıştır.



Şekil 4.32 Fe₂O₃ katkılı numunelerin görünür gözeneklilik değerleri (%).

Şekil 4.33’te verilen su emme değerleri grafiğine göre, Fe₂O₃ katkı miktarı arttıkça 1450 °C’de sinterlenen numunelerin su emme değerleri artmış ancak 1600 °C’de sinterlenen numunelerde su emme değerleri azalmıştır. Su emme değerleri açık gözenek miktarının dolaylı bir göstergesidir. Belirli bir gözeneklilik değerine sahip bir malzemenin su emme değerleri görünür gözeneklilik değerlerine çok yakın ise malzemedeki mevcut gözenekler büyük oranda açık gözeneklerden oluşmaktadır. Ancak bu değerler arasındaki fark fazla ise malzemedeki hem açık hem de kapalı gözenekler bulunmaktadır. Su emme ve görünür gözeneklilik değerleri arasındaki ilişki bu şekilde açıklanabilir.



Şekil 4.33 Fe₂O₃ katkılı numunelerin görünür su emme değerleri (%).

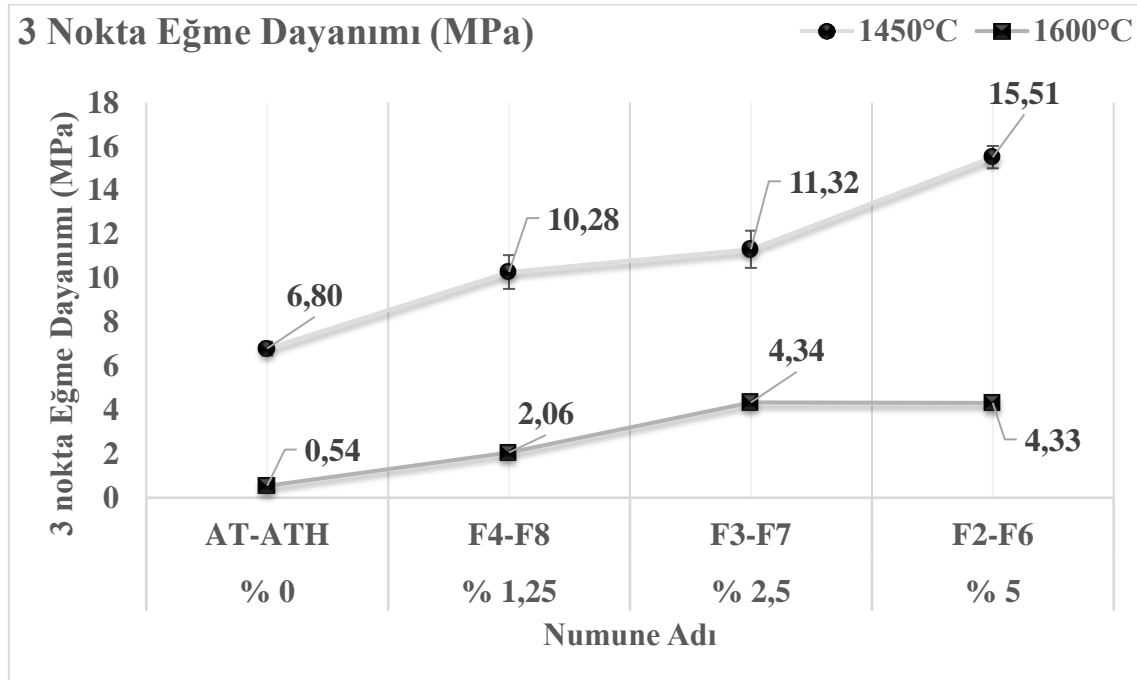
Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te verilen grafikler karşılaştırıldığında aynı katkı miktarı içeren sinterlenmiş numunelerde görünür gözeneklilik değerleri su emme değerlerinden daha yüksektir. Hammaddelerin preslenmesi sonucunda tozların arasında kalan hava boşluklarının sinterleme sonrası azalması beklenir. Kristalografik olarak anizotropik özellik gösteren sistemlerde paketlenme yoğunluğu, bağ çeşidinin farklılığı gibi sebeplerle farklı düzlemler farklı yüzey enerjilerine sahiptirler. Düzlemlerin farklı yüzey enerjilerine sahip olmaları her düzleme ait tane sınırı hızının farklı olmasına yol açar. Bunun sonucu olarak nihai mikroyapıda en-boy oranı 1 den büyük olan taneler gözlenir. Bu sistemlerde genellikle anormal tane büyümesi gözlenir. Başlangıç gözenekliliği en-boy oranı yüksek tanelerin sinterlenmesi esnasında ortaya çıkan yeni çatlaklar ile birlikte kütle yoğunluğunu düşürerek gözenekliliği arttırmaktadır. Sinterleme sıcaklığının artması ile beraber bu gözenekler kapanmaya başlamıştır. Kütle yoğunluğu en yüksek olan F6 numunesinin su emme değeri % 2,25 ve görünür gözeneklilik değeri % 7,61 olarak belirlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerde su emme değerleri genellikle açık gözenek ve çatlakların bir ölçüsüdür. Görünür gözeneklilik değerlerinin su emme değerlerinden yüksek çıkmasının sebeplerinden biri de sinterlenmiş numunelerde kapalı gözeneklerin tane içlerinde hapsolmesinden kaynaklanabilir. Bunun yanı sıra, 1600 °C'de

katkı miktarının artmasıyla gözeneklilik önemli ölçüde düşmüştür. Demir iyonları tercihli olarak bölgelere girebilir ve malzemenin ısıl genleşme özelliklerini kontrol eden Al_2TiO_5 birim hücrelerini değiştirebilir, gözenekliliği ve mikro çatlamaı azaltır (Tilloca 1991).

4.3.2 3 Nokta Eğme Dayanımları

Şekil 4.34 1450 °C’de ve 1600 °C’de Fe_2O_3 katkısı ile sinterlenmiş numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerlerini göstermektedir. Her 2 sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerde katkı miktarı arttıkça 3 nokta eğme dayanımı artmıştır. 1450 °C’de sinterlenmiş katkısız AT numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 0,54 MPa iken % 5 Fe_2O_3 katkısı ile bu değer 4,33 MPa’ya çıkmıştır. 1600°C’de sinterlenmiş katkısız ATH numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 6,80 MPa iken % 5 Fe_2O_3 katkısı ile bu değer 15,51 MPa’ya çıkmıştır.

Sinterleme sıcaklığının 1450 °C’den 1600 °C’ye çıkmasıyla mekanik dayanım değerleri her kompozisyon için önemli ölçüde düşmüştür. Sinterleme sıcaklığının 3 nokta eğme dayanımına etkisi ters orantılı bir şekilde gerçekleşmiştir.



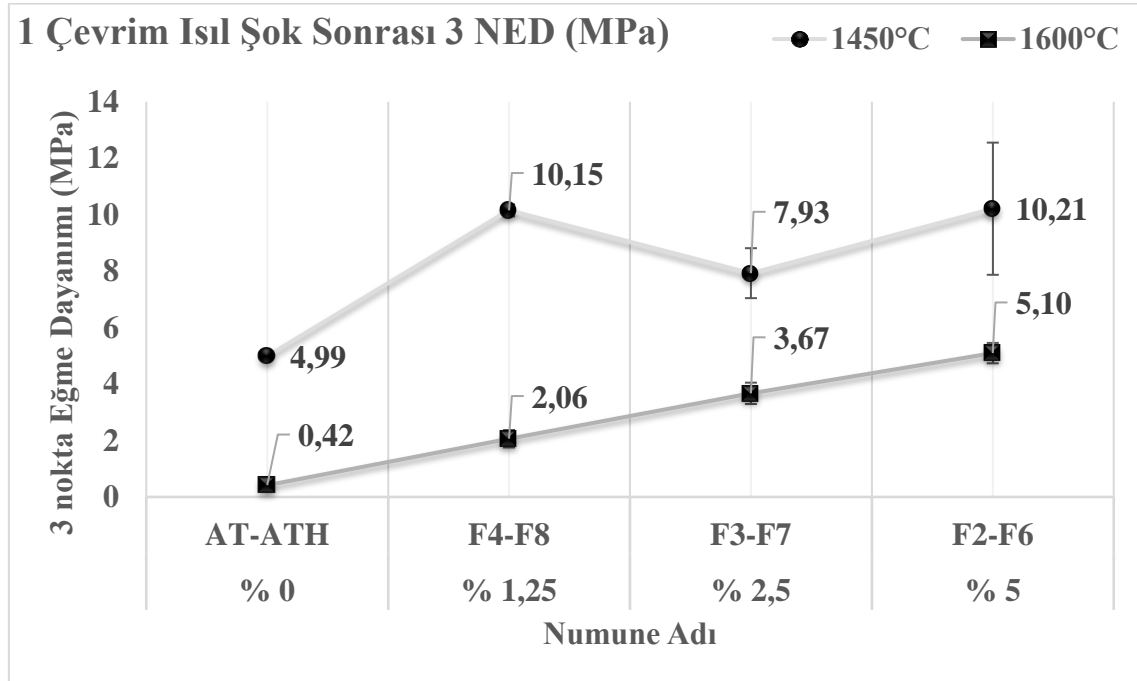
Şekil 4.34 Fe_2O_3 katkılı numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerleri (MPa).

1450 °C’de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerde katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğu (Şekil 4.31) düşmüş, gözeneklilik (Şekil 4.32) ve su emme (Şekil 4.33) değerleri artmış ancak 3 nokta eğme dayanımı artmıştır. Kütle yoğunluğunun azalması ve gözenekliğin artmasıyla 3 nokta eğme dayanımının azalması beklenir. Şekil 4.40’ta verilen SEM-SE ve Şekil 4.41’de verilen SEM-BSE görüntüleri incelendiğinde, 1450 °C’de sinterlenen numunelerde (F2, F3 ve F4) katkı miktarı arttıkça tane boyutu azalmıştır.

1600 °C’de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerde katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğu (Şekil 4.31) artmış, gözeneklilik (Şekil 4.32) ve su emme (4.33) değerleri düşmüş ve 3 nokta eğme dayanımı artmıştır.

4.3.3 Isıl Şok Dayanımları

Fe₂O₃ katkısı ile 1450 °C’de sinterlenmiş numunelerin ve katkısız numunelerin ısıl şok testi sonrası dayanımları Şekil 4.35’te, dayanımlarındaki değişim ise Çizelge 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.35 Fe₂O₃ katkılı numunelerin 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa).

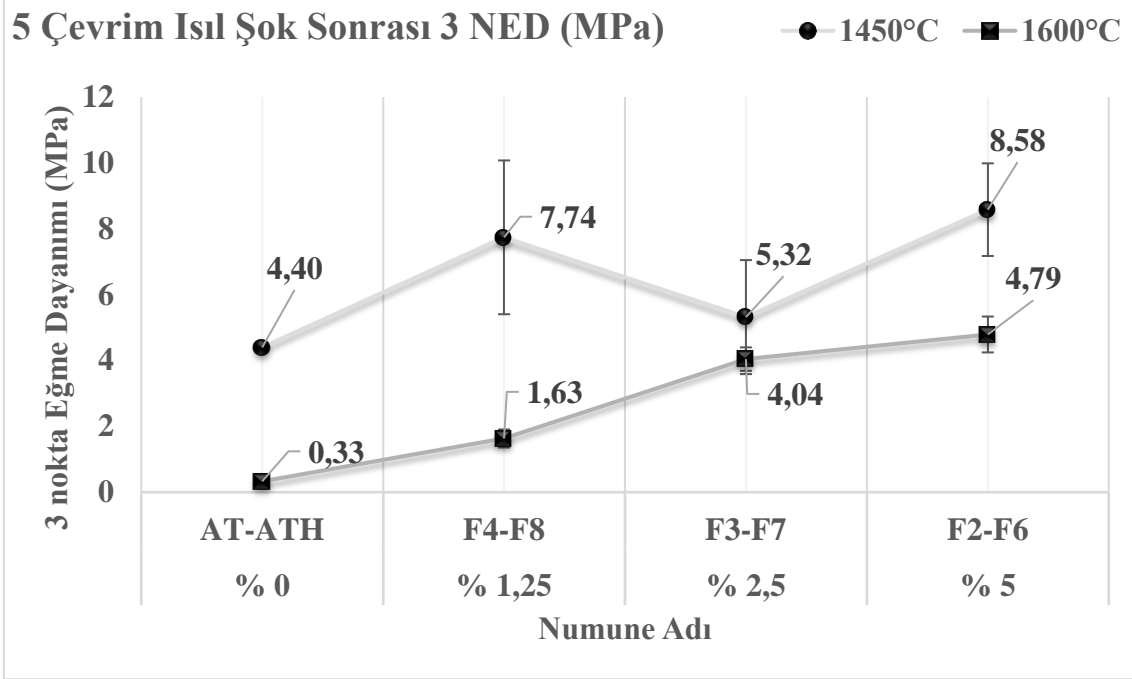
Çizelge 4.9’de verilen bilgilere göre:

1 ve 5 çevrim ısı şok sonrası % değişim değerleri incelendiğinde en iyi performansı % 1,25 Fe₂O₃ katkılı F4 numunesi göstermiştir. Diğer numuneler katkısız numunelere göre daha kötü bir performans sergilemiştir. Örneğin AT numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 6,80 MPa iken, 1 çevrim ısı şok sonrası dayanımı % 26,64 düşerek 4,99 MPa’ a, 5 çevrim ısı şok sonrası ise % 35,30 düşerek 4,40 MPa’ a düşmüştür. Ancak F4 numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 10,28 MPa iken, 1 çevrim ısı şok sonrası % 1,25 düşerek 10,15 MPa’ a, 5 çevrim ısı şok sonrası % 24,73 düşerek 7,74 MPa’ a düşmüştür.

Çizelge 4.8 1450 °C’de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısı şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı (°C) | 1450°C | | | |
|--|----------|-------------|------------|----------|
| | AT (% 0) | F4 (% 1,25) | F3 (% 2,5) | F2 (% 5) |
| • 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 6,80 | 10,28 | 11,32 | 15,51 |
| • 1 çevrim ısı şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 4,99 | 10,15 | 7,93 | 10,21 |
| • 1 çevrim ısı şok sonrası % değişim | -26,64 | -1,25 | -29,95 | -34,18 |
| • 5 çevrim ısı şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 4,40 | 7,74 | 5,32 | 8,58 |
| • 5 çevrim ısı şok sonrası % değişim | -35,30 | -24,73 | -53,02 | -44,70 |

Fe₂O₃ katkısı ile 1600 °C’de sinterlenerek elde edilen numunelerin ve katkısız numunelerin ısı şok testi sonrası dayanımları Şekil 4.36’da, dayanımlarındaki değişim ise Çizelge 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.36 Fe₂O₃ katkılı numunelerin 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımları (MPa).

Çizelge 4.9'ya göre:

1 ve 5 çevrim ısıl şok sonrası % değişim değerleri incelendiğinde en iyi performansı % 1,25 Fe₂O₃ katkılı F8 numunesi göstermiştir. Diğer numuneler de katkısız numunelere göre daha iyi bir performans sergilemiştir. Örneğin ATH numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 0,54 MPa iken, 1 çevrim ısıl şok sonrası dayanımı % 26,64 düşerek 0,42 MPa'a, 5 çevrim ısıl şok sonrası ise % 35,30 düşerek 1,63 MPa'a düşmüştür. Ancak F8 numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 2,06 MPa iken, 1 çevrim ısıl şok sonrası değişmemiş, 5 çevrim ısıl şok sonrası ise % 95,79 artarak 4,04 MPa'a yükselmiştir.

1600 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin 5 çevrim ısıl şok testi sonrası 3 nokta eğme dayanımları artmıştır. Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin Şekil 4.40'ta verilen SEM görüntüleri incelendiğinde katkısız ATH numunesine göre daha eş-eksenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Tanelerin eş-eksenli bir yapıda olması nedeniyle daha düşük anizotropiye sahip olduğu söylenebilir. Bu sayede ısıl şok testlerinden sonra Fe₂O₃ katkılı numuneler daha iyi performans sergilemişlerdir.

Şekil 4.11 ve 4.12’de verilen SEM görüntülerinde katkısız AT ve ATH numunelerinin özellikle çok büyük tane boyutuna sahip oldukları gözükmemektedir. Ayrıca Al_2TiO_5 fazının anizotropik olarak büyümüş tane şekline sahip olması ve sinterleme esnasında gerçekleşen tane büyümesinin kalıntı fazları da içerisine hapsederek gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda kalıntı fazların varlığı XRD faz analizi (Şekil 4.37 ve 4.38) sonuçlarında görülmektedir. Isıl şok testlerinde numuneler 950 °C’ye ısıtılıp, bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildikten sonra ani soğuma işlemine tabii tutulmuştur. Katkısız numunelerin genel olarak anizotropik tane şekline sahiptir (Palacio 2012). Isıtma ve ani soğuma esnasında gerçekleşen genleşme ve büzülme dolayısı ile mikro-çatlaklar oluşmaktadır. Bu mikro çatlakların varlığı zaten ısıl şok testleri öncesinde de mevcuttur (Şekil 4.11, 4.12). Isıl şok testlerinin gerçekleştirilmesi esnasında mikro-çatlak sayısının katkısız numunelerde arttığı düşünülmektedir. Bu yüzden ısıl şok testleri sonrasında katkısız AT ve ATH numunelerinin dayanımları düşmüş olabilir.

Çizelge 4.9 1600 °C’de Fe_2O_3 katkısı ile sinterlenen numunelerin 1 ve 5 ısıl şok sonrası elde edilen 3 nokta eğme dayanımı değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı (°C) | 1600°C | | | |
|--|-----------|-------------|------------|----------|
| | ATH (% 0) | F8 (% 1,25) | F7 (% 2,5) | F6 (% 5) |
| • 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,54 | 2,06 | 4,34 | 4,33 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 0,42 | 2,06 | 3,67 | 5,10 |
| • 1 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -26,64 | -0,03 | -15,45 | 17,78 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımı (MPa) | 1,63 | 4,04 | 4,79 | 6,22 |
| • 5 çevrim ısıl şok sonrası % değişim | -35,30 | 95,79 | 10,29 | 43,80 |

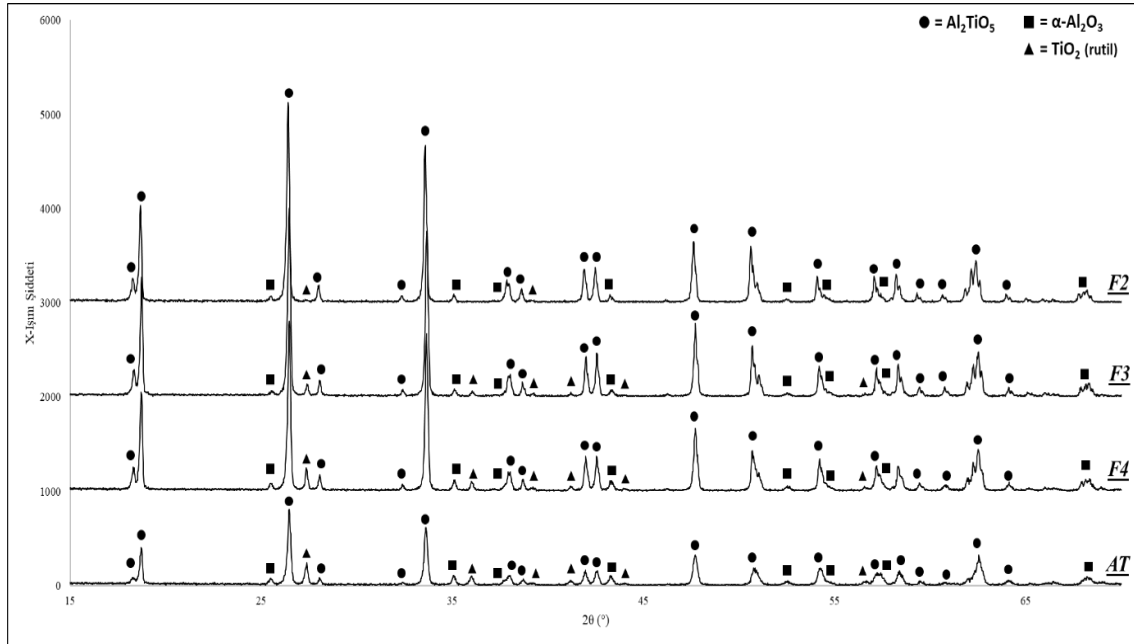
Fe_2O_3 katkısı ile $(Fe)Al_2TiO_5$ seramiklerinin 1 çevrim ısıl şok sonrası iyileşen ısıl şok dayanımları özellikle 5 çevrim ısıl şok sonrası artmıştır. Yani, ısıl şok öncesi dayanımlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.38’de verilen faz bilgilerine göre 1600 °C’de katkısız olarak sinterlenen ATH numunesinin $\alpha-Al_2O_3$ ve TiO_2 kalıntı

fazlarını içerdiği görülmektedir. Kalıntı fazların, ana faz olan Al_2TiO_5 içerisinde hapsoldüğü SEM görüntülerinde gözükmemektedir (Şekil 4.11, 4.12). Fe_2O_3 katkı miktarı arttıkça kalıntı fazların büyük miktarda azaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.37). Hatta % 5 Fe_2O_3 katkılı F6 numunesinde TiO_2 fazı gözlemlenmemiştir (Şekil 4.38). Perera (1989) yaptığı çalışmada, difüzyonun neredeyse sadece tek taraflı olduğunu, Al^{3+} iyonlarının TiO_2 bölgesine difüze olduğunu göstermiştir. Al^{3+} ile yer değiştirme ile anizotropik ısıl genişlemeyi Fe^{3+} ile değiştiren ekleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Demir iyonları tercihli olarak bölgelere girebilir ve malzemenin ısıl genişleme özelliklerini kontrol eden Al_2TiO_5 birim hücrelerini değiştirebilir, poroziteyi ve mikro çatlamaı azaltır (Tilloca 1991). Ayrıca Fe_2O_3 , Al_2TiO_5 kristal kafesine girerek Fe_2TiO_5 oluşturmaktadır. Isıl işlemden sonra katkı miktarı arttıkça Al_2TiO_5 miktarı artmış ve bu da pozitif bir kararlılık etkisi yaratmıştır. Bozunma reaksiyonu, Al_2TiO_5 kristal kafesinde oluşan çarpılmalar sonucu gerçekleşmektedir. Ti^{3+} (0,61 Å) iyon yarıçapından önemli ölçüde farklı olan Al^{3+} (0,54 Å) yarıçapı, yapı kararsızlığına neden olur. Atomik yarıçapı daha büyük olan Fe^{3+} (0,67 Å) iyonlarının ikamesi ile ısıl olarak kararlı hale getirilmesini mümkün kılmaktadır (Tilloca 1991, Morosin ve Lynch 1972.). İyonik yarıçaplar düşünüldüğünde FeTiO_3 'ün Al_2TiO_5 'in kararlılığı artırması Ti^{4+} ve Al^{3+} iyonlarının katyon yarıçaplarından kaynaklanan kristal distorsiyonu Fe^{3+} ($r = 0,67$ Å) iyonunun yapı içerisine girmesi ile azalttığı düşünülmektedir (Shannon and Pask 1969). Rezaie vd. (2009) yaptığı çalışmada elde ettiği sonuçlara göre, % 2,5 hematit katkısı Al_2TiO_5 oluşum sıcaklığını 1280 °C'den 1150 °C'ye düşürmüştür. Fe_2TiO_5 'ta benzer şekilde 565 °C sıcaklığın altında $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ fazlarına dönüşmektedir (Navrotsky 1975, Wechsler and Navrotsky 1984, Eriksson and Pelton 1993). Al_2TiO_5 'in 800-900 °C'nin altında ayrışma hızı çok yavaştır. Bu yüzden tespit edilmesi çok uzun ısıl işlemlerde bile zordur. Al_2TiO_5 'in MgO veya Fe_2O_3 ile sinterlenmesi $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ veya $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Fe}_2\text{TiO}_5$ katı çözeltilerini oluşturur. Bu katı çözeltilerin ısıl kararlılığı saf Al_2TiO_5 'in ısıl kararlılığına göre yüksektir (Ishitsuka *et al.* 1987, Thomas 1989).

4.3.4 Faz Analizi

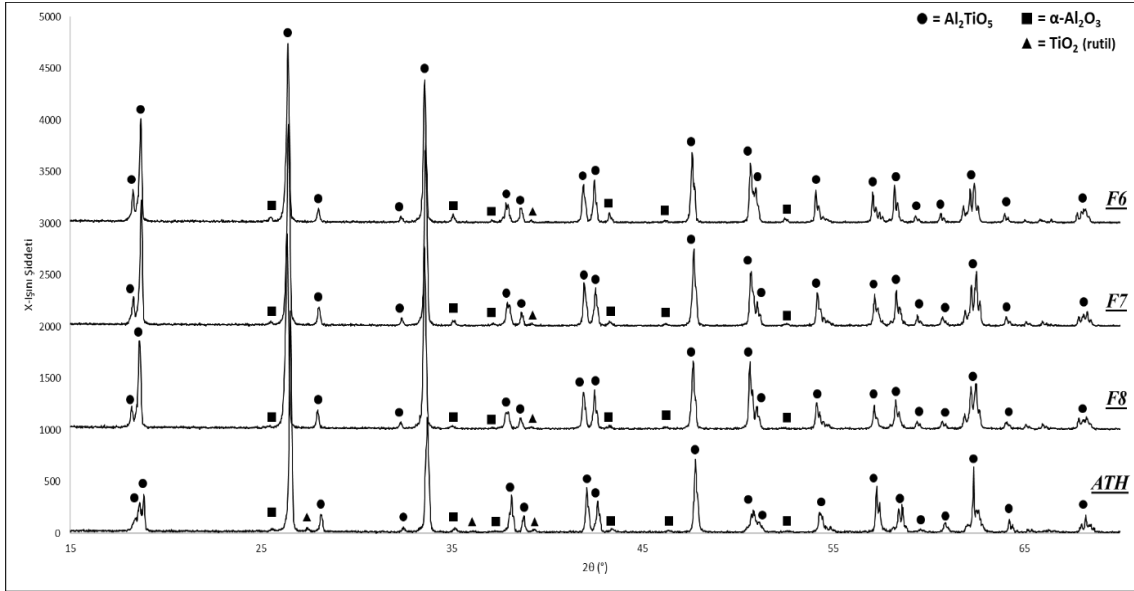
1450 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri Şekil 4.37'de, 1600 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri ise Şekil 4.38'de verilmiştir.

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilen XRD paternlerine göre, öncelikle katkısız AT numunesinin Al₂TiO₅ ana fazı ile beraber önemli ölçüde rutil ve bir miktar α-Al₂O₃ içerdiği belirlenmiştir. Fe₂O₃ katkısının sisteme girmesiyle Al₂TiO₅ pik şiddetlerinde büyük bir artış gözükmemektedir. Bu pikler özellikle 2θ açısının 18°, 27°, 34°, 42° ve 48° olduğu değerlerde belirgin bir şekilde gözükmemektedir. Pik şiddetinin artması Al₂TiO₅ fazının oluşum miktarıyla alakalı olabilmektedir. Faz miktarı ve kristallinite arttıkça pik şiddeti artmaktadır. 2θ açısının 28° olduğu açıda rutil fazının ana piki bulunmaktadır. Katkısız AT numunesinde ve % 1,25 katkılı F4 numunesinde bu pik belirgin bir şekilde gözükürken, % 2,5 katkılı F3 numunesinde bu pikin şiddeti azalmış, % 5 katkılı F4 numunesinde ise pik neredeyse kaybolmuştur. Katkısız ATH numunesinde bulunan kalıntı fazlar Fe₂O₃ katkısının eklenmesiyle kaybolmuştur.



Şekil 4.37 1450 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.

Fe_2O_3 , Al_2TiO_5 kristal kafesine girerek Fe_2TiO_5 oluşturmaktadır (Tilloca 1991). Ti^{3+} (0,61 Å) iyon yarıçapından önemli ölçüde farklı olan Al^{3+} (0,54 nm) yarıçapı, yapı kararsızlığına neden olur. Atomik yarıçapı daha büyük olan Fe^{3+} (0,67 Å) iyonlarının ikamesi ile kararlı hale getirilebilmesini mümkün kılmaktadır (Tilloca 1991, Morosin ve Lynch 1972). Rezaie vd. (2009) yaptığı çalışmada elde ettiği sonuçlara göre, % 2,5 hematit katkısı Al_2TiO_5 oluşum sıcaklığını 1280 °C'den 1150 °C'ye düşürmüştür. Yani Fe_2O_3 katkısının sisteme girmesiyle Al_2TiO_5 oluşum sıcaklığı düşerek daha yüksek miktarda Al_2TiO_5 oluşturmaktadır. Ayrıca Fe_2TiO_5 'in oluşumu nedeniyle TiO_2 miktarındaki azalmanın gerçekleştiği düşünülebilir.

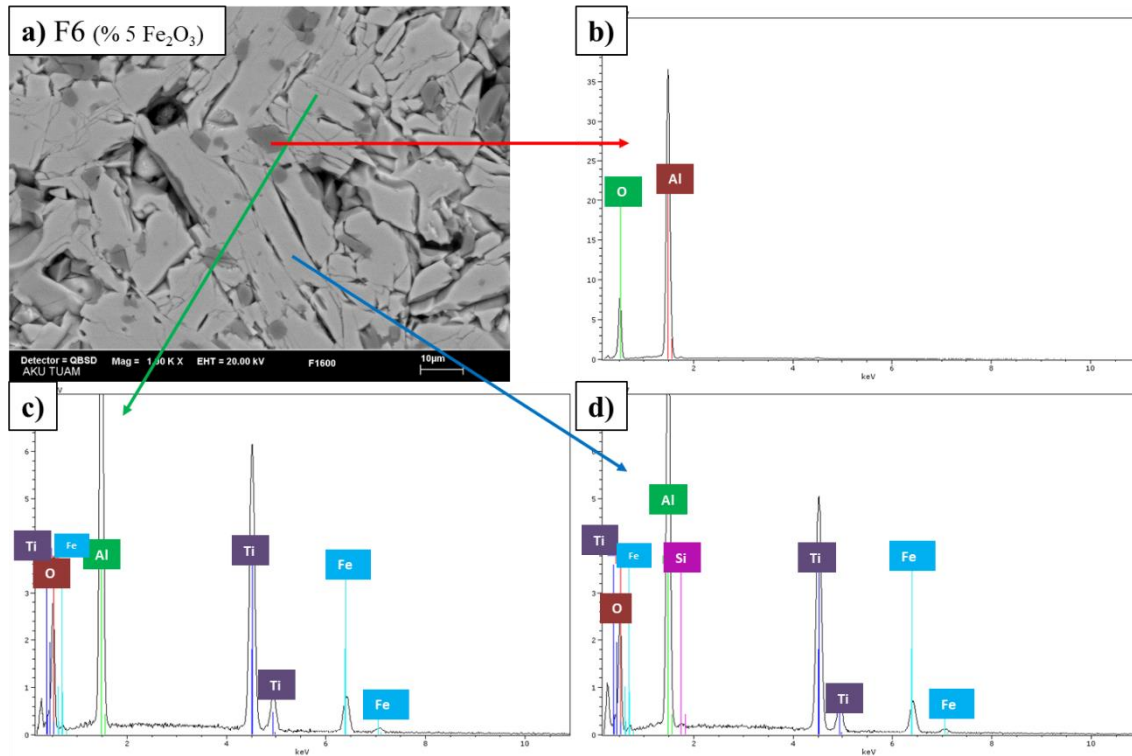


Şekil 4.38 1600 °C'de Fe_2O_3 katkısı ile sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.

4.3.5 Fe_2O_3 Katkılı Numunelerin SEM ve EDX Analizi

Şekil 4.39'da 1600 °C'de ağırlıkça %5 Fe_2O_3 katkısı ile sinterlenmiş numunenin SEM-EDX nokta analizleri ve spektrumları verilmiştir. BSE görüntüsünde farklı kontrasta sahip olan fazlar dikkat çekmektedir. Koyu gri faza yapılan SEM-EDX nokta analizine göre bu fazın $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olduğu anlaşılmıştır. Kalıntı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının varlığı Şekil 4.38'de verilen XRD analizinde de belirlenmiştir. XRD analizinde F6 numunesinin neredeyse hiç TiO_2 pikine sahip olmadığı görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 4.39 ve 4.41'de verilen SEM-BSE görüntülerinde TiO_2 varlığı gözükmemektedir. Fe_2O_3 katkısı ile hazırlanan

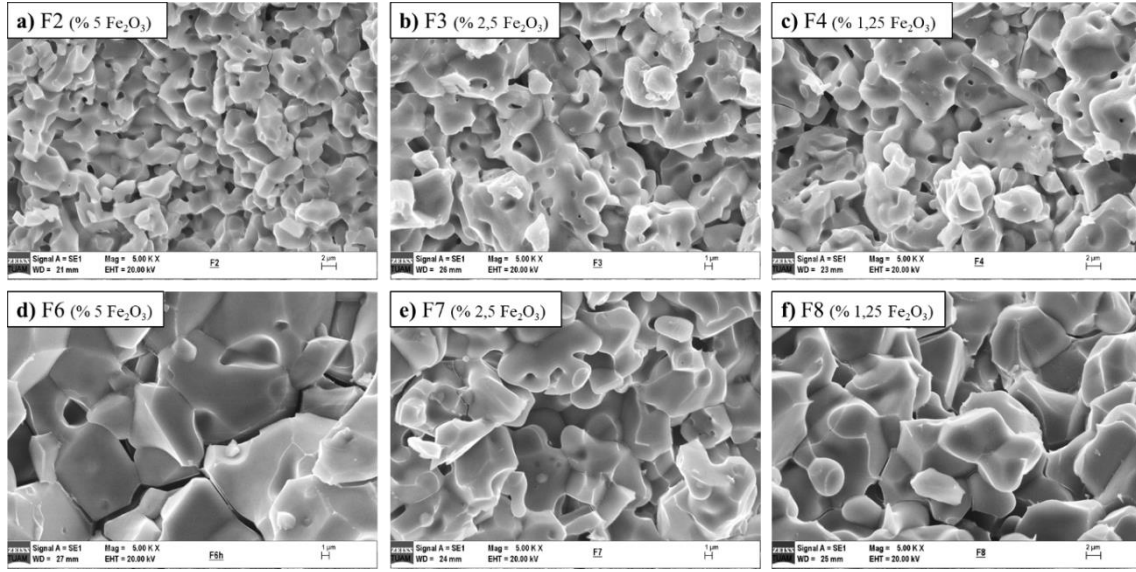
kompozisyonlarda TiO_2 miktarını artırmanın son faz içeriği için kalıntı fazların azaltılmasında etkili olacaktır. Şekil 4.39’da SEM-BSE görüntüsünde bulunan açık renkli fazların ise Al_2TiO_5 olduğu söylenebilir. Bu fazların morfolojisi karakteristik olarak uzamış tanelere sahip olan Al_2TiO_5 fazına benzemektedir. Bu noktaya yapılan SEM-EDX nokta analizinde fazların element içeriğinin temel olarak Al, Ti, O ve Fe’den oluştuğu belirlenmiştir. Fe_2O_3 fazının varlığı XRD analizlerinde ve aynı şekilde SEM görüntülerinde saptanamamıştır. Fe_2TiO_5 ’in oluşum sıcaklığı Al_2TiO_5 ’ten daha düşüktür. Dolayısıyla Fe_2TiO_5 ’in sinterleme esnasında daha önceden oluştuğu düşünülebilir. Bu durum Fe^{3+} iyonlarının Fe_2TiO_5 oluşturduğunu gösterebilir. Ancak XRD analizlerinde Fe_2TiO_5 fazının varlığı saptanamamıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla daha fazla miktarda olan $\alpha-Al_2O_3$ fazından ötürü Al_2TiO_5 baskın bir faz haline gelmiştir.



Şekil 4.39 1600°C’de ağırlıkça %5 Fe_2O_3 katkısı ile sinterlenmiş numunenin SEM-EDX nokta analizleri, a) mikroyapı görüntüsü ve analiz yapılan noktalar, b), c) Al_2TiO_5 fazı, d) $\alpha-Al_2O_3$ fazı.

Şekil 4.40’da Fe_2O_3 katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri verilmiştir. 1450 °C’de sinterlenmiş olan F2, F3 ve F4 numunelerinin mikroyapılarına bakıldığında, genel olarak sinterlemenin tam olarak tamamlanmadığı anlaşılmaktadır. Numuneler

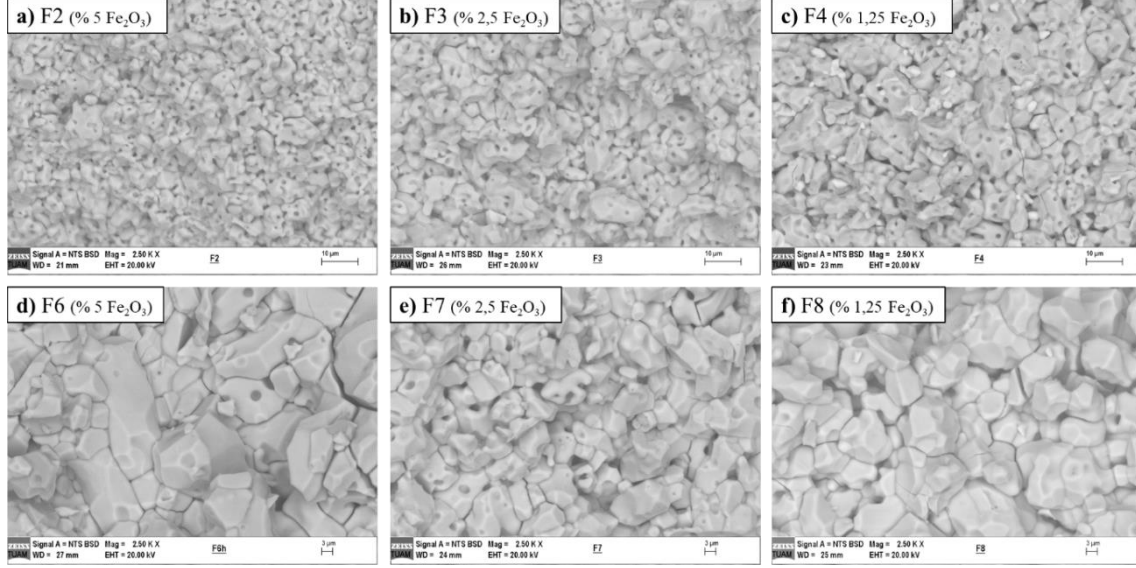
taneler arasında ve tane içlerinde hapsolmuş gözenekler içermektedir. Tane şekillerine bakıldığında ise, birbirlerine kaynamış eş-eksenli ve uzamış tanelerden oluştuğu gözükmemektedir. Fe_2O_3 katkı miktarı sinterlenmiş numunenin tane boyutunu oldukça etkilemiştir. Katkı miktarının artmasıyla tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Katkı miktarının artmasının 3 nokta eğme dayanımına etkisi pozitif olmuştur ve tane boyutu küçüldükçe dayanım artmıştır. Şekil 4.32’de verilen gözeneklilik ve Şekil 4.33’te verilen su emme değerlerine göre katkı miktarının artması sonucu gözeneklilik artmıştır.



Şekil 4.40 Fe_2O_3 katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-SE görüntüleri, a) F2, b) F3, c) F4, d) F6, e) F7, f) F8.

1600 °C’de sinterlenmiş olan F6, F7 ve F8 numunelerinin mikroyapılarına bakıldığında ise 1450 °C’de sinterlenmiş olan numunelerdeki durumun tam tersi gözlemlenmektedir. Yani, 1450 °C’de katkı miktarı arttıkça tane boyutu küçülürken 1600 °C’de ise tane boyutu artmıştır. 1450 °C sinterlenmiş numunelere göre gözeneklerin birçoğunun kapanmış olduğu anlaşılmaktadır, ancak az sayıda büyük gözeneklerin ve çatlakların oluştuğu gözükmemektedir. Genel olarak tane içlerinde gözenekler bulunmamaktadır. Aşırı tane büyümesinden kaynaklı olarak taneler arasında çatlaklar ve gözenekler kalmıştır. F6 numunesinin aşırı büyümüş tanelerden ve bu taneler arasında oluşmuş çatlaklardan oluşan bir yapıya sahip olduğu gözükmemektedir.

Özellikle sinterleme sıcaklığının artmasıyla aşırı tane büyümesi gözlemlenmektedir. Şekil 4.34'te verilen 3 nokta eğme dayanımlarının 1450 °C'de 1600 °C'ye göre daha yüksek olmasının sebebi, tane büyümesi ve çatlaklar olarak gösterilebilir (Ananthakumar *et al.* 2006).



Şekil 4.41 Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BSE görüntüleri, a) F2, b) F3, c) F4, d) F6, e) F7, f) F8.

Şekil 4.41'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin geri saçılan elektron görüntüleri verilmiştir. 1450 °C'de sinterlenen numunelerde mikroyapıdaki safsızlıklar ya da kalıntı fazlar göze çarpmaktadır. Safsızlıkların genel olarak α -Al₂O₃ içerdiği yapılan SEM-EDX çalışmalarından anlaşılmaktadır (Şekil 4.39). TiO₂ fazı mikroyapıda en açık renk olarak (beyaz) gözükmektedir. F4 numunesinin mikroyapısında matris olarak Al₂TiO₅ fazı ve kalıntı fazlar olarak α -Al₂O₃ ve TiO₂ fazı gözükmektedir. α -Al₂O₃ fazı koyu renkte, TiO₂ fazı ise en açık renkte görülmektedir. Bu fazların varlığı Şekil 4.37'de verilen XRD analizlerinde de ispatlanmıştır. Katkı miktarının artması ile TiO₂ fazı ortadan kaybolmaya başlamıştır. Bu durum Fe₂TiO₅ fazının oluşması ve daha sonra Al₂TiO₅ fazının oluşması ile beraber TiO₂ miktarının azalması ile sonuçlanmıştır.

1600 °C'de sinterlenen numunelerin SEM-BSE görüntülerine göre, 1600 °C'de sinterlenen numunelerin 1450 °C'de sinterlenen numunelere göre daha homojen bir faz yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Sinterleme sıcaklığının artması ile difüzyon hızı

artmış ve bunun sonucunda reaksiyona girmemiş fazların miktarı önemli ölçüde azalmış hatta neredeyse kaybolmuştur. Kalıntı fazlar olan α -Al₂O₃ ve TiO₂'in XRD analizlerinde de çok düşük miktarda olduğu belirtilmiştir (Şekil 4.38). Aşırı büyümüş taneler ve mikro-çatlaklar göze çarpmaktadır.

1600 °C'de sinterlenen numunelerin 1450 °C'de sinterlenen numunelere göre dayanımlarının daha düşük olduğu belirlenmiş, bu durum mikroyapı ile açıklanmıştır. Tane büyümesinin artması, aşırı büyümüş tanelerin ve mikro-çatlakların oluşması ve mikro-çatlak boyutlarının artması dayanım değerlerini düşürmüştür.

4.3.6 Fe₂O₃ Katkılı Numunelerin Isıl İletkenlik Ölçümü Sonuçları

Çizelge 4.10'da Fe₂O₃ katkılı numunelerin ısıl iletkenlik değerleri verilmiştir. 1450 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça ısıl iletkenlik değerleri düşmüş, kütle yoğunluğu azalmış (Şekil 4.31) ve gözeneklilik artmıştır. F2 numunesinin 3 nokta eğme dayanımı, Fe₂O₃ katkılı numuneler arasında en yüksek değere sahiptir (15,51 MPa, Şekil 4.34). AT numunesine göre kütle yoğunluğu daha düşük ancak gözenekliliği daha yüksektir.

Çizelge 4.10 Fe₂O₃ katkılı numunelerin ısıl iletkenlik değerleri.

| Sinterleme Sıcaklığı | Numune Adı | F4 (%1,25) | F3 (%2,5) | F2 (%5) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|
| | Birim | k (W/mK) | | |
| 1450 °C | Ortalama Ölçüm Değeri | 2,250 | 1,689 | 1,348 |
| | Standart Sapma | 0,129 | 0,093 | 0,080 |
| | Numune Adı | F8 (%1,25) | F7 (%2,5) | F6 (%5) |
| 1600 °C | Ortalama Ölçüm Değeri | 2,812 | 2,840 | 2,559 |
| | Standart Sapma | 0,355 | 0,080 | 0,399 |

1600 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin ısıl iletkenlik değerleri ATH numunesine (k=0,753 W/mK) göre yüksektir. Değerler 2,5-2,8 arasında ölçülmüştür.

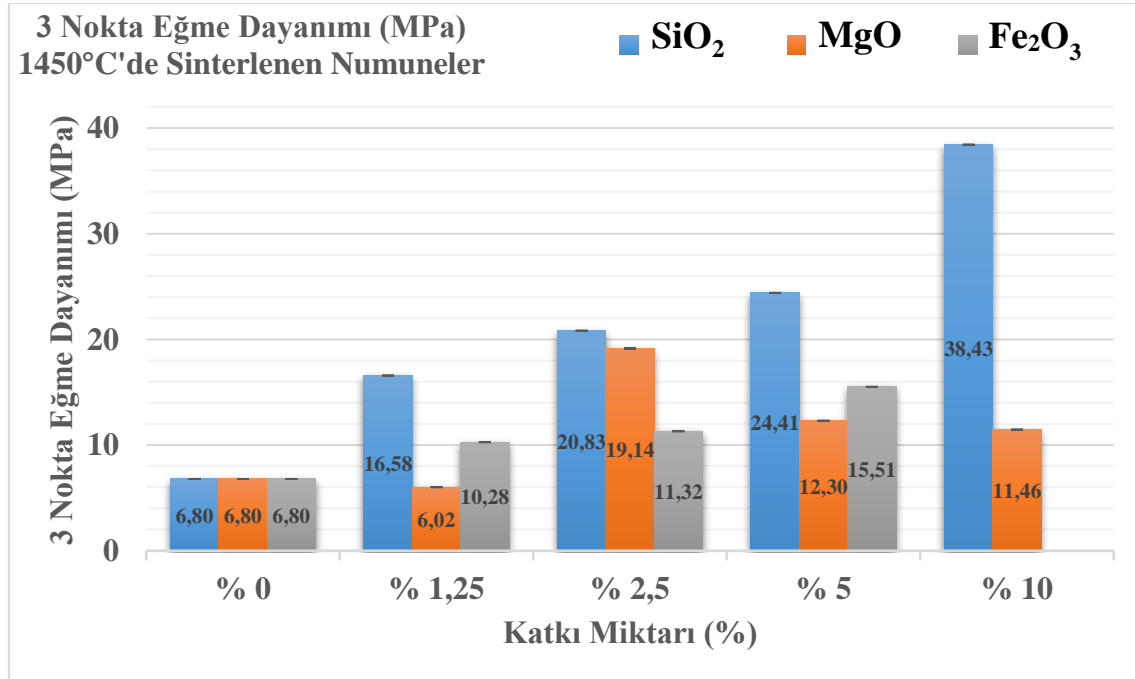
Katkı oranı arttıkça gözeneklilik değeri düşmüş (% 27,29-7,61) buna bağlı olarak ısı iletkenlik artmıştır.

4.4 Katkı Malzemelerinin Kıyaslanması

Al_2TiO_5 seramiklerinin mekanik dayanımı, üç noktalı eğme testi yöntemi belirlenmiştir. Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'teki verilerden, katkı maddesi olmadan AT ve ATH sadece 6,80 MPa ve 0,54 MPa civarında düşük bir dayanım göstermiştir. Buna karşılık, SiO_2 , MgO veya Fe_2O_3 katkıları ile dayanım değerlerinde çok yüksek bir artış elde edilmiştir. Tüm katkı malzemeleri için, katkı oranının artması dayanımı iyileştirmiştir. SiO_2 katkısı ile maksimum 38,43 MPa (S1), MgO katkısı ile 20,03 MPa (M5) ve Fe_2O_3 katkısı ile 15,51 MPa (F2) dayanım değerleri elde edilmiştir. Dayanım değerlerindeki bu artış;

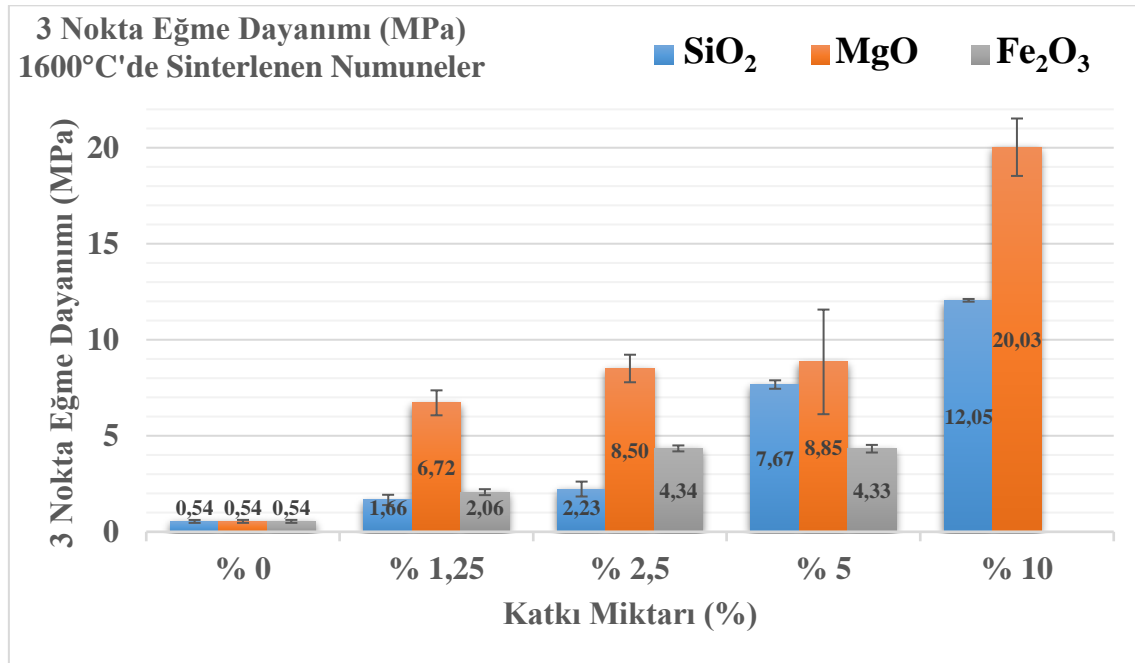
- daha iyi faz dağılımı,
- daha az miktarda anizotropik taneler ve mikroyapıdaki iyileşme,
- daha az miktarda gözenek ve mikro çatlak sayısı,

ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.42 1450 °C'de sinterlenen numunelerde katkı malzemelerinin 3 nokta eğme dayanımına etkisi.

Şekil 4.42'deki verilere göre mekanik dayanımı en çok arttıran katkı malzemesi SiO₂ olmuştur. 1450 °C'de SiO₂ katkısı ile sinterlenen numunelerin faz içeriği belirlenmiş, SiO₂ ve Al₂O₃ reaksiyona girerek iğne benzeri bir yapıya sahip olan mullit oluşturmuştur. Mullit, yüksek erime noktası, yüksek mekanik dayanım ve sürünmeye karşı mükemmel direnç olduğundan, Al₂TiO₅ seramiklerinin dayanımını artırmak için kullanılabilir (Morishima *et al.* 1987).

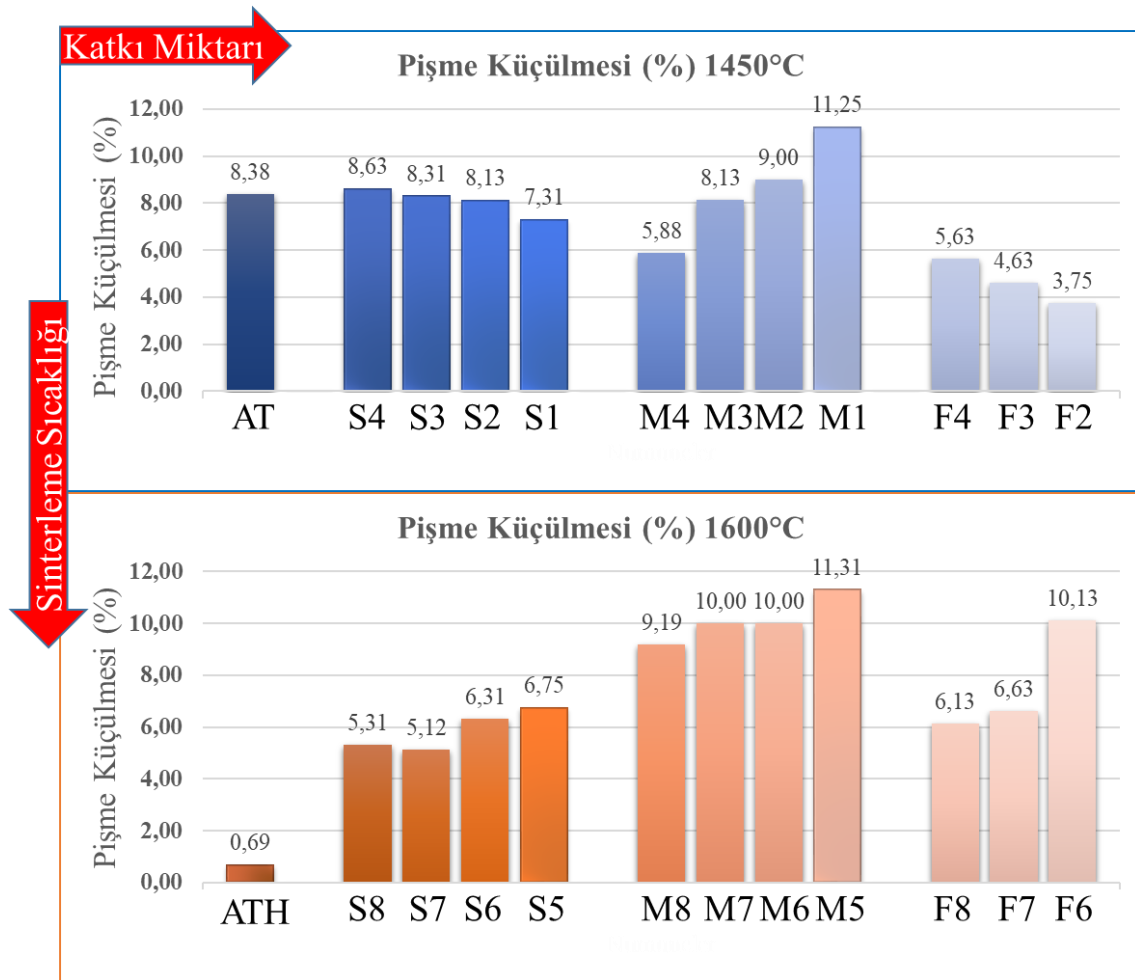


Şekil 4.43 1600 °C'de sinterlenen numunelerde katkı malzemelerinin 3 nokta eğme dayanımına etkisi.

MgO'nun sinterleme sırasında Al₂O₃ ile katı bir çözelti oluşturduğu bildirilmiştir (Fang *et al.* 2003). MgO miktarı katı çözünürlük sınırını aştığında, fazla MgO, Al₂TiO₅ seramikleri sınırında bulunan spinel oluşturmak için Al₂O₃ ile reaksiyona girer. Tane sınırında oluşan spinelin Al₂TiO₅'ın kristal büyümesini engellediği, kristal alanını zayıflattığı ve kristal kafesin çatlağını sınırladığı iyi bilinmektedir. Ayrıca, MgO katkısı sinterlemeyi iyileştirmek ve seramiklerin yoğunlaşmasını kolaylaştırır (Jiang *et al.* 2011).

Fe³⁺ ile Al³⁺ iyonlarının yer değiştirilmesi, iki iyonun (Al³⁺: 0,54 Å, Fe³⁺: 0,67 Å) hemen hemen aynı boyutuna bağlı olarak Al₂TiO₅'ın kafes yapısı içinde sadece hafif bir değişime neden olur (Korim 2009).

Mg^{2+} ile Al^{3+} iyonlarının değiştirilmesi durumunda, yük nötrlüğü sağlama ihtiyacından dolayı muhtemelen iki Al^{3+} iyonu bir Mg^{2+} ve bir Ti^{4+} iyonu ile değiştirildiği varsayımına yol açar. Bununla birlikte, iki iyonun boyutları (Mg^{2+} : 0,78 Å, Ti^{4+} : 0,61 Å), Al^{3+} iyonundan daha büyüktür, bu nedenle, deneysel sonuçlarla da desteklenen, kristal kafesin daha büyük bir deformasyonu beklenir (Korim 2009).



Şekil 4.44 Sinterlenen numunelerin pişme küçülmeleri.

Şekil 4.44'te tüm kompozisyonlara ait sinterlenen numunelerin pişme küçülmeleri % cinsinden verilmiştir. Katkısız numunelerde (AT ve ATH) sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesi azalmıştır. SEM görüntülerine göre sinterleme sıcaklığı arttıkça tane büyümesi gözlenmiştir. Ayrıca, Al_2TiO_5 tanelerinin yüksek anizotropisinden dolayı

oluşan çatlakların miktarının ve boyutunun artması sonucu pişme küçülmesi azalmıştır.

1450 °C'de SiO₂ katkısı ile sinterlenen numunelerde, SiO₂ katkı miktarı arttıkça pişme küçülmesi bir miktar azalmıştır. Bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde ikincil faz olarak mullit önemli bir miktarda oluşmuştur. Mullit fazı, tane sınırlarında bariyer görevi görmüş ve tane büyümesini engellemiştir. Bu sayede gözeneklerin kapanmasını bir miktar engellemiş ve pişme küçülmesinde küçük bir düşüne neden olmuştur.

1600 °C'de SiO₂ katkısı ile sinterlenen numunelerde, SiO₂ katkı miktarı arttıkça pişme küçülmesi artmıştır. Bu numunelerin XRD faz analizlerinde mullit fazı bulunamamıştır. Yaklaşık 1587 °C'de mullit fazı sıvı faza dönüşmektedir. Sıvı fazın oluşması sonucunda numunelerin pişme küçülmelerinde artış gözlemlenmektedir. Sıvı faz ile tane büyümesi artmış çatlaklar ve gözenekler kapanmıştır.

MgO katkısı ile sinterlenen numunelerde, katkı miktarı ve sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesi değerleri artmıştır. Tüm kompozisyonların arasında sinterlemeyi en iyi iyileştiren katkı cinsi MgO'dur.

1450 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerde, katkı miktarı arttıkça pişme küçülmeleri azalmaktadır. Fe₂O₃ katkısının Al₂TiO₅'in sinterleme sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir. Katkı miktarının artması sonucu sinterleme sıcaklığının üstünde bir sinterleme gerçekleştirilmiştir. Bu durum pişme küçülmelerinde azalmaya sebep olmuştur.

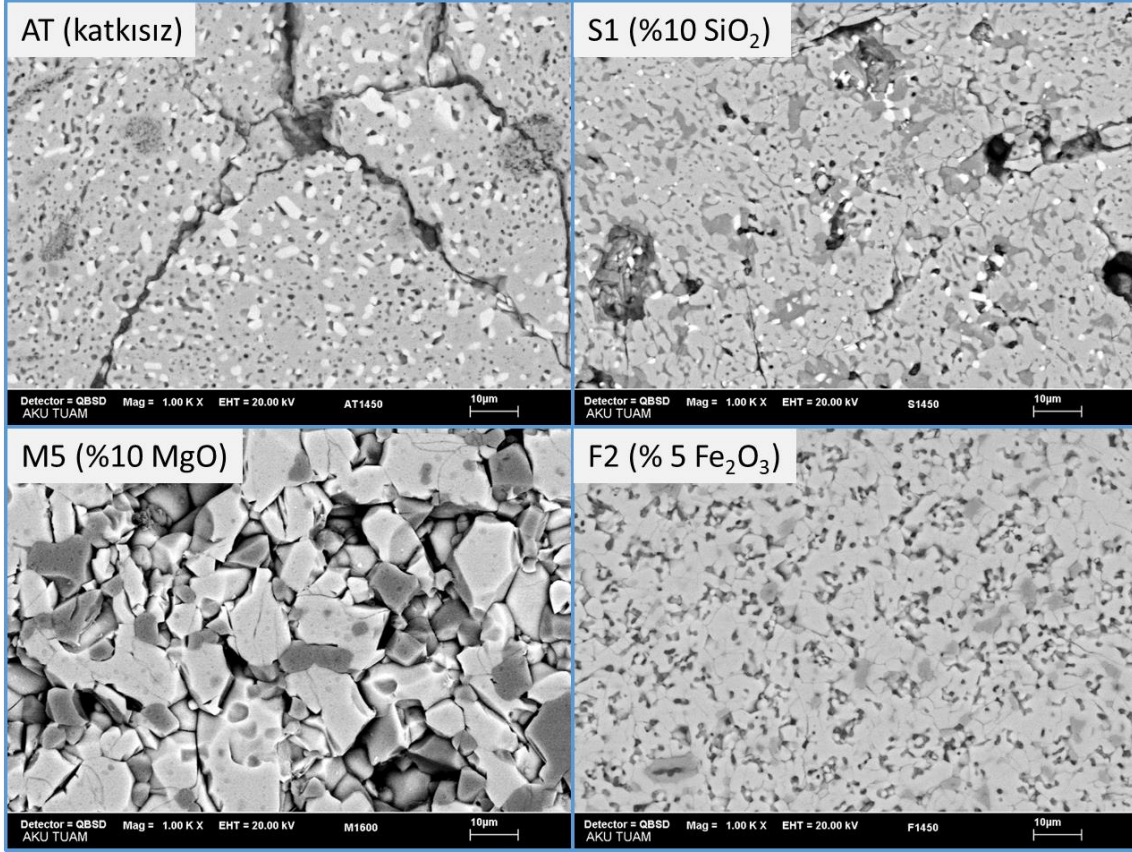
1600 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerde, katkı miktarı arttıkça pişme küçülmeleri artmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerde tane büyümesi gözlemlenmiştir. Tane büyümesi sonucu gözeneklerin kapanması ile pişme küçülmesi değerleri artmıştır.

Şekil 4.45 3 nokta eğme dayanımı en yüksek olan numunelerin genel mikro-yapısını göstermektedir. Tüm örneklerde gözenekler ve çatlaklar vardır. Katkisız AT

numunesinde çok büyük çatlaklar ve gözenekler bulunmaktadır. Yüksek sinterleme sıcaklıkları nedeniyle anormal tane büyümesi gözlenmiştir. Ayrıca mikroyapıda pek çok reaksiyona girmemiş tane bulunmaktadır. Beyaz fazlar rutil, koyu olanlar korundum ve gri matris Al_2TiO_5 'tir. XRD analizinde de rutil ve korundum piklerinin reaksiyona girmemiş fazları gözlenmiştir (Şekil 4.46). Başlangıç tozlarının tane boyutu büyüklüğü nedeniyle, Al_2TiO_5 'in oluşumu ile birbirine en yakın taneler tükenmekte ve reaksiyona girmemiş fazlar ayrılmaktadır. Böylece, iyonların ve atomların difüzyon yolu bloke edilmiştir. Daha verimli karıştırma ve öğütme, tam bir Al_2TiO_5 oluşumuna sahip olmak için etkili olabilir.

Ağırlıkça % 5 hematit içeren numuneler (F2) çok daha az miktarda reaksiyona girmemiş fazlara sahiptir. TiO_2 ve Fe_2O_3 fazları hem XRD hem de SEM analizi ile gözlenmemiştir ancak reaksiyona girmemiş Al_2O_3 mikroyapıda (koyu taneler) gözlenmiş, Al_2TiO_5 fazı ise genel matrisi oluşturmuştur. İntergranüler ve transgranüler mikro çatlaklar gözlenmiştir.

% 10 SiO_2 katkılı S1'in mikroyapısında, reaksiyona girmemiş Al_2O_3 ve TiO_2 tanecikleri ve mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) koyu gri renk olarak görülmektedir (Şekil 4.45). Al_2TiO_5 'in sınırlı tane büyümesi nedeniyle gözenekler kapanmamıştır. Al_2TiO_5 oluşumunun ısıl genişleme anizotropisi nedeniyle birçok çatlak mevcuttur. Numunelerin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi nedeniyle çok büyük taneler oluşur. Sinterleme sıcaklığı arttıkça, tane büyümesi nedeniyle reaksiyona girmemiş fazlar azalır.



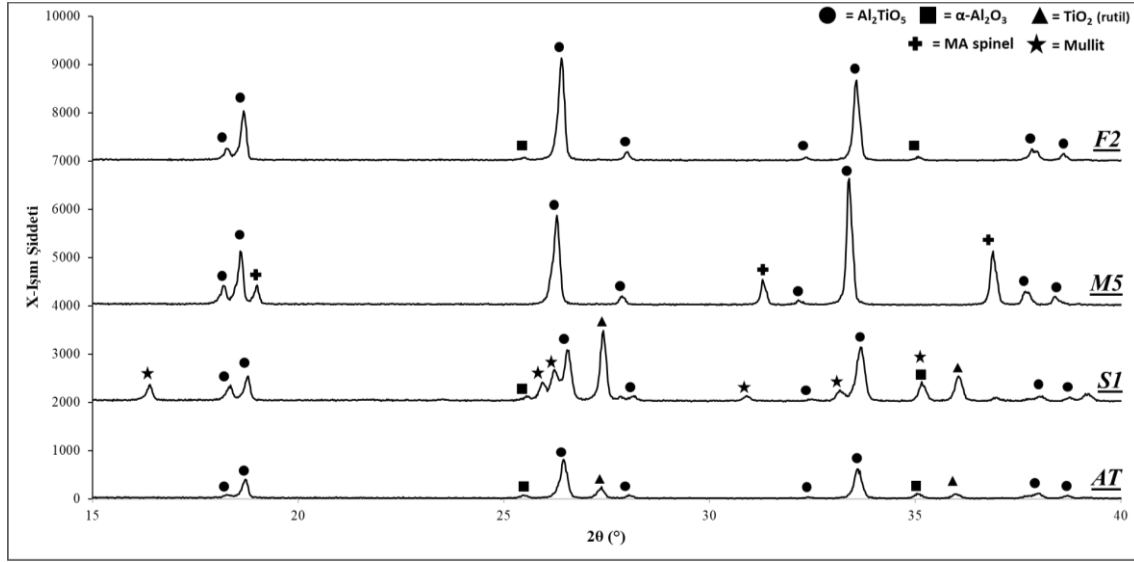
Şekil 4.45 AT, S1, M5 ve F2 numunelerinin genel mikro-yapısı (BSE).

Mikroyapı ve XRD faz çalışmaları, reaksiyona girmemiş Al_2O_3 ve TiO_2 'in katkı maddesi olmadan numunelerde kalıntı faz olarak bulunduğunu göstermiştir. F2 numunesinde tüm TiO_2 , Fe^{3+} iyonlarının Al_2TiO_5 kristallerine difüzyonu ile katı çözeltilerin oluşması nedeniyle tükenir. SiO_2 içeren numunelerin tane sınırlarında mullit ve camsı faz oluşur. Sinterleme veya soğutma sırasında Al_2TiO_5 kristallerinin ısıl genleşme katsayılarının yüksek anizotropisi nedeniyle tanecikler arası ve taneler arası mikro çatlaklar oluşur. Sinterleme sıcaklığının $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükselmesiyle taneler büyümüş ve uzamıştır.

Fe_2O_3 eklenmesi ile tane büyüklüğü artar ve tane boyutu dağılımı homojenleşir. Ayrıca sinterleme işleminin başlaması ile gözeneklilik azalır. Bu durum Fe_2O_3 miktarının artırılmasının, düşük sıcaklıklarda Al_2TiO_5 ile katı bir çözelti oluşturarak, tane büyümesini ve ara parçacık birleşimlerinin oluşumunun hızlandırdığından kaynaklanmaktadır. Kinetik olarak, Fe_2O_3 Al_2TiO_5 yapısına girer ve çekirdeklenme için

tercih edilen yerler sağlanır, böylece çekirdeklenme daha kolay gerçekleşir ve Al_2TiO_5 taneleri büyür.

M5 numunesinin diğer numunelere kıyasla daha büyük tane boyutu içermesi sinterleme sıcaklığının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. AT,S1 ve F2 kompozisyonları 1450 °C’de, M5 numunesi ise 1600 °C’de sinterlenmiştir. Genel olarak sinterleme sıcaklığı arttıkça tane büyümesi gözlemlenmektedir. Mikroyapı da gözlenen gri faz MA Spinel (MgAl_2O_4), gri matris ise Al_2TiO_5 fazıdır. Kırık yüzeyin parlatılması ile görüntülenen numunede mikro çatlaklar ve fazlar arası gözenekler bulunmaktadır.



Şekil 4.46 AT, S1, M5 ve F2 numunelerinin XRD patternleri.

Şekil 4.46 sinterlenmiş numunelerin XRD grafiğini göstermektedir. Tüm numunelerde yüksek miktarda Al_2TiO_5 fazı bulunmaktadır. Katkısız AT numunesinde reaksiyona girmemiş Al_2O_3 ve TiO_2 fazları vardır. Bu fazlar SEM araştırmalarıyla kanıtlanmıştır (Şekil 4.45). Fe^{3+} iyonlarının AT yapısına girebileceği ve katı bir çözelti oluşturabildiği bilinmektedir. Katı bir çözelti oluşturmak için, çözünen ve yer değiştiren iyon benzer bir iyonik yarıçapa sahip olmalıdır. Benzer kristal yapılar faydalıdır ancak her zaman gerekli değildir. Yarıçapı 0,67 Å olan Fe^{3+} , Al_2TiO_5 tanelerinde Al^{3+} (0,54 Å) ile katı çözeltiler oluşturur (Kim and Gauckler 2012). Fe_2TiO_5 - Al_2TiO_5 katı çözeltilisinin oluşumu ile Al_2O_3 ve TiO_2 reaksiyona girmez. Bu durumdan dolayı F2 numunesinin XRD spektrumlarında

düşük miktarda Al_2O_3 fazı bulunmaktadır. Rezaie vd. (2009) Fe_2O_3 ilavesinin oluşum sıcaklığını düşürdüğünü ve Al_2TiO_5 'ın tane büyümesini arttırdığını gözlemlemiştir.

Ağırlıkça % 10 SiO_2 içeren S1 numunesi genel olarak yüksek miktarda Al_2TiO_5 , mullit, rutil ve az miktarda miktarda Al_2O_3 içermektedir. SEM-EDX analizinde de mullit varlığı gözlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerde tane büyüklüğü en düşük olan numune S1 numunesidir. Düşük tane boyutundan ve mullit varlığından dolayı 3 nokta eğme dayanımı diğer numunelere kıyasla yüksektir. Al_2O_3 fazı hem Al_2TiO_5 oluşumundan dolayı hem de mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) fazının oluşmasından dolayı neredeyse tükenmiştir. Al_2TiO_5 tanelerinin arasında mullit oluşumu nedeniyle Al_2TiO_5 miktarı azalmış ancak TiO_2 fazları kalıntı olarak kalmıştır. Böylelikle Al_2TiO_5 taneleri aşırı büyümemiştir.

Ağırlıkça % 10 MgO katkısı ile üretilmiş M5 numunesinin XRD grafiklerindeki tüm pikler MA spinel ($MgAl_2O_4$) veya Al_2TiO_5 'a aittir. Al^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarının difüzyonuyla bileşen oksitlerinden magnezyum alüminat spinel oluşumunun (Wagner mekanizması) 1100 °C civarında başladığı ve yaklaşık 1400 °C'de tamamlandığı bildirilmiştir. Bu sıcaklık başlangıç oksitlerinin tane boyutuna göre değişmektedir (Sarkar *et al.* 2003, Naghizadeh *et al.* 2008). XRD patternindeki 2θ değerlerindeki kayma ve kafes parametresindeki değişim, stokiyometrik spinelin alümina bakımından zengin spinele dönüştüğünü göstermektedir (Naghizadeh *et al.* 2008, Naghizadeh *et al.* 2011, Sarkar *et al.* 2003, Yuanbing *et al.* 2007). MA spinel oluşumu 1500 °C'de tamamlanır. Reaksiyona girmemiş korundum, rutil ve periklas taneleri bulunmamaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, ağırlıkça % 1,25, % 2,5, % 5, % 10 SiO₂, MgO ve Fe₂O₃ katkılı ve katkısız Al₂TiO₅ seramikleri sinterlenerek üretilmiştir. Deney numuneleri, 60 MPa'lık düşük bir basınçta tek eksenli bir pres ile şekillendirilmiş ve ayrı ayrı 1450 °C ve 1600 °C'de 3 saat açık hava atmosferinde reaksiyon sinterleme yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

1450 °C'de sinterlenmiş katkısız numuneler ısıl şok sonrası büyük ölçüde dayanımlarını kaybetmişlerdir. 6,80 MPa olan 3 nokta eğme dayanımları 1 çevrim ısıl şok sonrası yaklaşık 5 MPa'a düşmüş 5 çevrim ısıl şok sonrası 4,40 MPa değerine düşmüştür. Ancak SiO₂ katkısının eklenmesiyle dayanım kaybı giderek azalmıştır. XRD Katkısız ATH numunesi 1 çevrim ısıl şok sonrası dayanım değerinin yaklaşık % 26'sını kaybetmiş ve 5 çevrim sonrası ilk dayanım değerinin yaklaşık % 30'unu kaybetmiştir. SiO₂ ilavesi ile dayanım değerlerinde çok büyük ölçüde iyileşme saptanmıştır. SiO₂ katkısı aynı zamanda ısıl şok dayanımlarını da artırmıştır. % 10 SiO₂ katkılı S5 numunelerinde dayanım kaybı 1 çevrim ısıl şok için yaklaşık % 11 ve 5 çevrim ısıl şok için ise % 17 civarındadır.

Ağırlıkça % 1,25 ve % 2,5 SiO₂ katkısı kütle yoğunluğu değerlerini artırmış, % 5 ve % 10 katkısı azaltmıştır. SEM ve XRD çalışmalarına göre, katkısız ve SiO₂ katkılı olarak üretilen numuneler reaksiyona girmemiş rutil ve korundum fazları içermektedir. Ağırlıkça % 2,5 SiO₂ katkısıyla beraber mullit oluşumunun başladığı görülmektedir. SiO₂ katkısı sinterleme esnasında tane büyümesini engellemiş ayrıca mullit oluşumuyla 3 nokta eğme dayanımını büyük ölçüde artırmıştır. Ağırlıkça % 10 SiO₂ katkısı 3 nokta eğme dayanımını 6,79 MPa'dan 39 MPa'a çıkarmıştır. SiO₂ katkısı ile genel olarak Al₂TiO₅ seramiklerinin ısıl şok performansını artırmıştır. 1450 °C'de sinterlenen numunelerde mullit oluşumu faz analizi ile belirlenmiştir. Tüm kompozisyonlarda ısıl şok dayanımı katkısız numunelere göre artmıştır. Ancak, 1600 °C'de sinterlenen numunelerde mullit oluşumu belirlenmemiş, bunun yanı sıra sıvı faz oluşumu ile tane büyümesinin büyük oranda arttığı ve yoğunluk değerlerinin yükselmesi ile ısıl şok dayanımı değerleri katkısız numunelere göre çok daha iyi bir performans sergilemiştir. XRD analizlerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda, SiO₂ katkısı tüm kompozisyon ve sinterleme sıcaklıklarında Al₂TiO₅ pik şiddetini arttırmıştır. Bununla beraber ısıl şok

testleri sonucu katkısız numunelere göre daha iyi bir performans sergilemesi ısıl kararlılığın arttığını göstermektedir.

MgO katkısı Al_2TiO_5 seramiklerinin özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. MgO miktarı katı çözünürlük sınırını aştığında, fazla MgO, Al_2TiO_5 seramikleri tane sınırlarında Al_2O_3 ile reaksiyona girerek MA spinelini oluşturmuştur. Tane sınırında oluşan spinelin Al_2TiO_5 'in kristal büyümesini engellediği, kristal alanını zayıflattığı ve tanelerde oluşan çatlağını sınırladığı iyi bilinmektedir. Ayrıca, MgO katkısı sinterlemeyi iyileştirmek ve seramiklerin yoğunlaşmasını kolaylaştırır.

Al_2TiO_5 'in teorik yoğunluğu $3,70 \text{ g/cm}^3$ 'tür. % 10 MgO katkısı ile kütle yoğunluğu $3,27 \text{ g/cm}^3$ 'ten $3,47 \text{ g/cm}^3$ 'e çıkmıştır. Kütle yoğunluğundaki bu artış özellikle gözenekliliğin çok büyük oranda düşmesinden kaynaklanmaktadır. XRD analizlerine göre MgO miktarı arttıkça, Al_2TiO_5 pikleri daha keskin ve yoğun hale gelmiştir. Bu durum Al_2TiO_5 tanelerinin daha yüksek oranda kristalize olduğu anlamına gelmektedir. MgO katkı oranını arttıkça 62° ile 64° 'de bulunan Al_2TiO_5 piki düşük 2θ değerlerine doğru kaymıştır. Bu kayma MgO içeren katı bir Al_2TiO_5 çözeltisinin oluşumunu belirtir, bu da kafes genişlemesine neden olur. MgO ilavesi, Al_2TiO_5 oluşumunu teşvik eder ve Al_2TiO_5 oluşum sıcaklığını azaltır. Ayrıca, Al_2TiO_5 psödobrokite fazının katı çözeltisini ısıl olarak kararlı hale getirir. Numunelerin üç nokta eğme dayanımı testlerine göre MgO katkısı öncelikle Al_2TiO_5 ile katı çözelti oluşturarak mekanik dayanımı artırmıştır.

MgO, Al_2TiO_5 içindeki çözünürlüğünü aştığında, $MgAl_2O_4$ 'ü oluşturur. Tane sınırlarında $MgAl_2O_4$ oluşumunun Al_2TiO_5 'in tane büyümesini sınırladığı ve mekanik özellikleri arttığı bilinmektedir. Kütle yoğunluğundaki artışa ve MgO'in eklenmesiyle görünür gözenekliliğin azalmasına rağmen, sinterlenmiş numunelerin mekanik özellikleri, değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenliğin sebeplerinden biri, presleme esnasında tek eksenli preslemeden kaynaklanan yoğunlaşma homojensizliği nedeniyle numunelerin sinterlenmesi sırasında mikro ve makro çatlak oluşumudur. Soğuk izostatik presleme, çatlama olmadan daha yoğun ve homojen numuneler üretmek için sonraki çalışmalarda bir çözüm olabilir. Özellikle 1600°C 'de sinterlenen ATH numunesinin eğme dayanımı

çok düşüktür. % 10 MgO katkısıyla 0,54 MPa olan dayanım değeri çok yüksek bir artış göstererek yaklaşık 20 MPa değerine ulaşmıştır.

M4 numunesi hariç tüm numunelerde ısıl şok sonrası 3 nokta eğme dayanımlarında azalış gözlemlenmektedir. Katkı oranı arttıkça öncelikle ısıl şok davranışlarında bir iyileşme gözlemlenmektedir. Özellikle % 1,25 MgO katkısıyla sinterlenmiş numunelerde 1 çevrim ısıl şok sonrası pozitif bir artış gözlemlenmiş, ama 5 çevrim ısıl şok sonrası bu değer negatife dönmüştür. Bu yüzden % 1,25 katkılı numunelerin ısıl şok performansı en iyi olarak değerlendirilebilir. Ancak, katkı oranı arttıkça ısıl şok sonrası eğme dayanımlarında yaklaşık % 80'e varan bir performans kaybı görülmektedir. Isıl şok dayanımları incelendiğinde katkı miktarının artmasıyla düşen ısıl şok dayanımlarının, sinterlenmiş numunelerde bulunan gözenek miktarı, tane boyutu ve şekli ile ilişkili olduğu; katkı miktarının artmasıyla tane boyutunun küçülmesi, gözeneklerin azalması, farklı fazların oluşması sebebiyle ısıl şok dayanımlarının azaldığı düşünülmektedir. Tane boyutunun küçülmesi ile tane sınırlarının artması malzemede kusurların artmasına sebep olmaktadır. Oluşan Al_2TiO_5 'in tanelerinin uzaması sonucu mevcut anizotropinin ısınma ve ani soğuma sonucu çatlaklara sebebiyet vermesine neden olmuştur. Isıl şok davranışlarının katkı oranı arttıkça azalmasının sebeplerinden birisi sinterlenmiş numunelerin çok fazlı bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. % 1,25 ve MgO katkısı ile sinterlenen M8 ve M7 numuneleri pozitif değişim değerlerine sahip olduğu için dikkat çekmektedir. Uygulanan ısıl şoklar sonrası bu kompozisyonlar ile sinterlenen numunelerin 3 nokta eğme dayanımları artmıştır. Bu durum özellikle % 1,25 MgO katkısı ile sağlanmıştır. Bu kompozisyonda, 1450 °C'de sinterlenen numunelerde yaklaşık % 16 dayanım kaybı, 1600 °C'de sinterlenen numunelerde ise yaklaşık % 94 dayanım artışı saptanmıştır. Bu durum düşük miktarlardaki MgO katkısının Al_2TiO_5 seramiklerinin ısıl kararlılığını arttırdığını göstermektedir.

Fe_2O_3 'ün yoğunluğu diğer hammaddelerden ve sinterleme sonrası oluşması beklenen fazlar olan Al_2TiO_5 ve Fe_2TiO_5 'ten ($4,36 \text{ g/cm}^3$) daha yüksektir. Katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğunda bir artış beklenmektedir. 1600 °C'de sinterlenen numunelerde katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğu düzenli bir şekilde artmıştır. Ancak 1450 °C'de sinterlenen numunelerde bu durumun aksi gözlenmiş, katkı miktarı arttıkça kütle

yoğunluğu düşmüştür. Görünür gözeneklilik değerleri kütle yoğunluğu değerleri ile ters orantılı değerler göstermiştir. Yani, 1450 °C'de sinterlenen numunelerde kütle yoğunluğu azalırken görünür gözeneklilik artmış, 1600 °C'de sinterlenen numunelerde ise kütle yoğunluğu artarken görünür gözeneklilik değerleri azalmıştır.

1450 °C'de ve 1600 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerin 3 nokta eğme dayanımı değerlerini göre, her 2 sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerde katkı miktarı arttıkça 3 nokta eğme dayanımı artmıştır. 1450 °C'de sinterlenmiş katkısız AT numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 0,54 MPa iken % 5 Fe₂O₃ katkısı ile bu değer 4,33 MPa'a çıkmıştır. 1600 °C'de sinterlenmiş katkısız ATH numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 6,80 MPa iken % 5 Fe₂O₃ katkısı ile bu değer 15,51 MPa'a çıkmıştır. Sinterleme sıcaklığının 1450 °C'den 1600 °C'ye çıkmasıyla mekanik dayanım değerleri her kompozisyon için önemli ölçüde düşmüştür. Sinterleme sıcaklığının 3 nokta eğme dayanımına etkisi ters orantılı bir şekilde gerçekleşmiştir. 1450 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerde katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğu düşmüş, gözeneklilik ve su emme değerleri artmış ancak 3 nokta eğme dayanımı artmıştır. Kütle yoğunluğunun azalması ve gözenekliğin artmasıyla 3 nokta eğme dayanımının azalması beklenir. SEM-SE ve SEM-BSE görüntüleri incelendiğinde, 1450 °C'de sinterlenen numunelerde (F2, F3 ve F4) katkı miktarı arttıkça tane boyutu azalmıştır. 1600 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenmiş numunelerde katkı miktarı arttıkça kütle yoğunluğu artmış, gözeneklilik ve su emme değerleri düşmüş ve 3 nokta eğme dayanımı artmıştır.

Fe₂O₃ katkısı ile 1450 °C'de sinterlenen numunelerde 1 ve 5 çevrim ısı şok sonrası % değişim değerleri incelendiğinde en iyi performansı % 1,25 Fe₂O₃ katkılı F4 numunesi göstermiştir. Diğer numuneler katkısız numunelere göre daha kötü bir performans sergilemiştir. Örneğin AT numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 6,80 MPa iken, 1 çevrim ısı şok sonrası dayanımı % 26,64 düşerek 4,99 MPa'a, 5 çevrim ısı şok sonrası ise % 35,30 düşerek 4,40 MPa'a düşmüştür. Ancak F4 numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 10,28 MPa iken, 1 çevrim ısı şok sonrası % 1,25 düşerek 10,15 MPa'a, 5 çevrim ısı şok sonrası % 24,73 düşerek 7,74 Mpa'a düşmüştür. 1600 °C'de sinterlenen numunelerde 1 ve 5 çevrim ısı şok sonrası % değişim değerleri incelendiğinde en iyi performansı % 1,25 Fe₂O₃ katkılı F8 numunesi göstermiştir. Diğer numuneler de katkısız numunelere göre

daha iyi bir performans sergilemiştir. Örneğin ATH numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 0,54 MPa iken, 1 çevrim ısı şok sonrası dayanımı % 26,64 düşerek 0,42 MPa'a, 5 çevrim ısı şok sonrası ise % 35,30 düşerek 1,63 MPa'a düşmüştür. Ancak F8 numunesinin 3 nokta eğme dayanımı 2,06 MPa iken, 1 çevrim ısı şok sonrası değişmemiş, 5 çevrim ısı şok sonrası ise % 95,79 artarak 4,04 MPa'a yükselmiştir. 1600°C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin 5 çevrim ısı şok testi sonrası 3 nokta eğme dayanımları artmıştır. Bu numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde katkısız ATH numunesine göre daha eş-eksenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Al₂TiO₅'ın MgO veya Fe₂O₃ ile sinterlenmesi Al₂TiO₅ - MgTi₂O₅ veya Al₂TiO₅ - Fe₂TiO₅ katı çözeltilerini oluşturur. Bu katı çözeltilerin ısı kararlılığı saf Al₂TiO₅'ın ısı kararlılığına göre yüksektir.

Katkı maddesi olmadan AT ve ATH sadece 6,80 MPa ve 0,54 MPa civarında düşük bir mekanik dayanım göstermiştir. Buna karşılık, SiO₂, MgO veya Fe₂O₃ katkıları ile dayanım değerlerinde çok yüksek bir artış elde edilmiştir. Tüm katkı malzemeleri için, katkı oranının artması mekanik dayanımı iyileştirmiştir. SiO₂ katkısı ile maksimum 38,43 MPa (S1), MgO katkısı ile 20,03 MPa (M5) ve Fe₂O₃ katkısı ile 15,51 MPa (F2) mekanik dayanım değerleri elde edilmiştir.

Al₂TiO₅ seramiklerinin ısı kararlılık özellikleri, katkı cinsi, miktarı ve sinterleme sıcaklığına göre değişkenlik göstermiştir. 1450 °C'de SiO₂ katkısı ile sinterlenen tüm kompozisyonlardaki numunelerin ısı kararlılığı iyileşme göstermiştir. Düşük miktarlarda yapılan MgO katkısı hem Al₂TiO₅ pik şiddetini arttırmış hem de ısı şok testleri sonrası mekanik dayanımda iyileşme sağlamıştır. Ağırlıkça % 1,25 MgO katkısı ile her iki sıcaklıkta da sinterlenen numunelerin ısı kararlılığını arttırdığı söylenebilir. 1600 °C'de Fe₂O₃ katkısı ile sinterlenen numunelerin ısı şok testi sonrası mekanik dayanımları artış göstermiştir. Fe₂O₃ katkısının Al₂TiO₅ fazı ile katı çözelti oluşturduğu düşünülmektedir. Böylelikle ısı kararlılığı arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada, Al₂TiO₅ seramiklerine yapılan farklı katkı malzeme ilavelerinin etkileri incelenmiş, avantaj ve dezavantajları ortaya çıkarılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda Al₂TiO₅ seramiklerinin özelliklerinde önemli iyileştirilmeler elde edilmiştir. Benzer çalışmanın farklı katkı malzemeleri ile yapılması bu malzemenin ısı kararlılığının

belirlenmesinde etkili olacaktır. Bu sayede Al_2TiO_5 seramiklerinin kullanım alanlarının daha yaygınlaşacağı düşünülmektedir.

Özellikle Al_2TiO_5 seramiklerini alüminyum döküm sanayisinde kullanılmaktadır. Eriyik alüminyum metalinin Al_2TiO_5 seramiklerini ıslatma ve korozyon davranışının incelenmesi gelecekteki bir çalışmayı oluşturmaktadır.

Düşük miktarlardaki katkı malzemelerinin ilavesi Al_2TiO_5 seramiklerinin ısı kararlılığı üzerinde etkili bir rol oynamıştır. SiO_2 , MgO ve Fe_2O_3 katkılarının birlikte kullanılması gelecekteki bir çalışmayı oluşturmaktadır.

Yüksek miktarlarda ilave edilen SiO_2 katkısı ile oluşturulabilecek Al_2TiO_5 -mullit seramik kompozitlerinin üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi gelecekteki bir diğer önemli çalışma olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Ananthakumar, S., Jayasankar, M. and Warriar, K. G. K. (2006). Microstructural, mechanical and thermal characterisation of sol–gel-derived aluminium titanate–mullite ceramic composites. *Acta materialia*, **54**: 2965-2973.
- ASTM C1161-18 (2018). Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM C201-93 (2019). Standard test method for thermal conductivity of refractories. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM C373-18 (2018). Standard test methods for determination of water absorption and associated properties by vacuum method for pressed ceramic tiles and glass tiles and boil method for extruded ceramic tiles and non-tile fired ceramic whiteware products. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Austin, A. E. and Schwartz, C. M. (1953). The crystal structure of aluminium titanate. *Acta Crystallographica*, **6**: 812-813.
- Bachmann, J. L. (1948). Investigations of properties of aluminium oxide and some aluminuos materials. Ph.D Thesis, Pennsylvania State University, Pennsylvania.
- Bayer, G. (1973). Thermal expansion anisotropy of oxide compounds. *Proceedings of the British Ceramic Society*, **22**: 39-53.
- Bhattacharyya, B. N. and Sen, S. (1965). Aluminium titanate formation and properties. *Central Glass and Ceramic Research Institute Bulletin*, **12**: 92-103.
- Boccaccini, A. R., Pfeiffer, K. and Kern, H. (1999). Thermal shock resistant Al₂TiO₅-glass matrix composite. *Journal of Materials Science Letters*, **18**: 1907-1909.
- Boden, P. and Glasser, F. P. (1973). Phase relationship in the system Al₂O₃-TiO₂-MgO. *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, **72**: 215-220.

- Brown, I. and Mc Gavin, D. (1994). Effect of iron oxides additives on Al_2TiO_5 formation. *Fourth Euroceramics*, **4**: 487-492.
- Buessem, W. R., Thielke, N. R. and Sarakauskas, R. V. (1952). Thermal expansion hysteresis of aluminum titanate. *Ceramic Age*, **60**: 38-40.
- Buscaglia, V., and Nanni, P. (1998). Decomposition of Al_2TiO_5 and $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**: 2645-2653.
- Buscaglia, V., Battilana, G., Leoni, M. and Nanni, P. (1996). Decomposition of Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5 solid solutions: a thermodynamic approach. *Journal of Materials Science*, **31**: 5009-5016.
- Buscaglia, V., Carracciolo, F., Leoni, M., Nanni, P., Viviani, M. and Lematre, J. (1997). Synthesis, sintering and expansion of $\text{Al}_{0,8}\text{Mg}_{0,6}\text{Ti}_{2,1}\text{O}_5$ low thermal expansion material resistant to thermal decomposition. *Journal of Materials Science*, **32**: 6525-6531.
- Buscaglia, V., Nanni, P., Battilana, G., Aliprandi, G. and Carry, C. (1994). Reaction sintering of aluminium titanate: I-effect of MgO addition. *Journal of the European Ceramic Society*, **13**: 411-417.
- CEN/TS 933-11 (2003). Determination of resistance to thermal shock. European Committee For Standardization, Brussels.
- de Arenas, I. B. and Gil, O. (2003). Synthesis and properties of in situ $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite. *Journal of Materials Processing Technology*, **143**: 838-842.
- Eriksson, G. and Pelton, A. D. (1993). Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems. *Metallurgical Transactions B*, **24**: 807-816.
- Fang, Q., Zhang, L. M., Shen, Q. and Li, M. Z. (2003). Aluminium titanate and its research progress. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, **22**: 49-53.

- Freudenberg, B. (1987). Etude de la reaction à l'état solide: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$. Tesis Doctoral. Ecole Polytechnique, Lausanne.
- Freudenberg, B. and Mocellin, A. (1987). Aluminum titanate formation by solid-state reaction of fine Al_2O_3 and TiO_2 powders. *Journal of the American Ceramic Society*, **70**: 33-38.
- Freudenberg, B. and Mocellin, A. (1988). Aluminum titanate formation by solid-state reaction of coarse Al_2O_3 and TiO_2 powders. *Journal of the American Ceramic Society*, **71**: 22-28.
- Fukuda, T., Fukuda, M., Fukuda, M., Yoko, T. and Takahashi, M. (2013). U.S. Patent No. 8,557,216. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Gani, M. S. J. and McPherson, W. (1973). The enthalpy of formation of aluminium titanate. *Thermochimica Acta*, **7**: 251-252.
- Gheorghiu, T. C. and Spetseris, M. A. (2003). U.S. Patent No. 6,511,628. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Ghosh, S. K., Vasudevan, A. K., Rao, P. P. and Warriar, K. G. K. (2001). Influence of different additives on anatase–rutile transformation in titania system. *British Ceramic Transactions*, **100**: 151-154.
- Giordano, L., Viviani, M., Bottino, C., Buscaglia, M. T., Buscaglia, V. and Nanni, P. (2002). Microstructure and thermal expansion of Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5 solid solutions obtained by reaction sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, **22**: 1811-1822.
- Guedes-Silva, C. C., Carvalho, F. M. D. S., Ferreira, T. D. S. and Genova, L. A. (2016). Formation of aluminum titanate with small additions of MgO and SiO_2 . *Materials Research*, **19**: 384-388.
- Gupta, S. K., Rajakumar, V. and Grieveson, P. (1991). Phase transformations during heating of ilmenite concentrates. *Metallurgical Transactions B*, **22**: 711-716.

- Hennicke, H. W. and Lingenberg, W. (1986). Formation of aluminium titanate. *Le Journal de Physique Colloques*, **47**: 533-536.
- Ishitsuka, M., Sato, T., Endo, T. and Shimada, M. (1987). Synthesis and thermal stability of aluminum titanate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, **70**: 69-71.
- Jiang, L., Chen, X. Y., Han, G. M. and Yu, M. E. N. G. (2011). Effect of additives on properties of aluminium titanate ceramics. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**: 1574-1579.
- Jung, J., Feltz, A. and Freudenberg, B. (1993). Improved thermal stability of Al - titanate solid solutions. *Ceramic Forum International*, **6**: 299-301.
- Kameyama, T. and Yamaguchi, T. (1976). Kinetic studies on the eutectoid decomposition of Al_2TiO_5 . *Ceramic Forum International*, **84**: 589-593.
- Kato, E., Daimon, K. and Kobayashi, Y. (1978). Factors affecting decomposition rate of Al_2TiO_5 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **86**: 626.
- Kato, E., Daimon, K. and Takahashi, J. (1980). Decomposition Temperature of β - Al_2TiO_5 . *Journal of the American Ceramic Society*, **63**: 355-356.
- Kato, E., Kobayashi, Y. and Daimon, K. (1979). Decomposition kinetics of Al_2TiO_5 in powdered state. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **87**: 81-85.
- Khosravi, S. M., Ajami, R., Biazar, M. M. and Sarpoolaky, H. (2015). Microstructure characteristic of aluminum titanate synthesised by both solid-state and sol-gel processes. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **12**: 9-18.
- Kim, D., Kim, H. J., Kim, H. T., Namkung, J., Kim, I., Choi, S. C. and Ryu, S. S. (2014). Mechanical properties of Al_2TiO_5 ceramics for high temperature application. *Current Nanoscience*, **10**: 154-158.

- Kim, I. J. (2010). Thermal stability of Al_2TiO_5 ceramics for new diesel particulate filter applications- a literature review. *Journal of Ceramic Processing Research*, **11**: 411-418.
- Kim, I. J. and Cao, G. (2002). Low thermal expansion behavior and thermal durability of $\text{ZrTiO}_4\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ceramics between 750 and 1400 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, **22**: 2627-2632.
- Kim, I. J., Lee, K. S. and Aneziris, C. G. (2007). Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics at high temperature. *In Key Engineering Materials*, **336**: 2448-2450.
- Kim, I.J. (1991). Thermal shock resistant and mechanical properties of aluminum titanate-mullite and powder preparation by sol- gel process, Dissertation, RWTH Aachen, Germany.
- Kim, K.Y. (1986). High technology ceramics processing. *KAIST Fine Ceramics Research Laboratory*, 96 – 103.
- Korim, T. (2009). Effect of Mg^{2+} and Fe^{3+} ions on formation mechanism of aluminium titanate. *Ceramics International*, **35**: 1671-1675.
- Kuszyk, J. A. and Bradt, R. C. (1973). Influence of grain size on effects of thermal expansion anisotropy in MgTi_2O_5 . *Journal of the American Ceramic Society*, **56**: 420-423.
- Lang, S., Fillmore, C. and Maxwell, L. (1952). The system berillia-alumina-titania: Phase relations and general physical properties of three components porcelains. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **48**: 301-321.
- Lee, S. C. and Wahlbeck, P. G. (1986). Chemical kinetics and mechanism for the formation reaction of Al_2TiO_5 from alumina and titania. *High Temperature Science*, **21**: 27-40.

- Liu, Z., Zhao, O. and Yuan, J. J. (1996). The effects of additives on properties a structure of hot pressed aluminium titanate ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, **31**: 90-94.
- Low, I. M. and Oo, Z. (2008). Reformation of phase composition in decomposed aluminium titanate. *Materials Chemistry and Physics*, **111**: 9-12.
- Maki, R. and Suzuki, Y. (2013). Microstructure and mechanical properties of MgO-doped Al_2TiO_5 prepared by reactive sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **121**: 568-571.
- Meléndez-Martínez, J. J., Jimenez-Melendo, M., Domínguez-Rodríguez, A. and Wötting, G. (2001). High temperature mechanical behavior of aluminium titanate–mullite composites. *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 63-70.
- Morishima, H., Kato, Z., Uematsu, K., Saito, K., Yano, T. and Ootsuka, N. (1987). Synthesis of aluminium titanate-mullite composite having high thermal shock resistance. *Journal of Materials Science Letters*, **6**: 389-390.
- Morosin, B. and Lynch, R. W. (1972). Structure studies on Al_2TiO_5 at room temperature and at 600 °C. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **28**: 1040-1046.
- Nagano, M., Nagashima, S., Maeda, H. and Kato, A. (1999). Sintering behavior of Al_2TiO_5 base ceramics and their thermal properties. *Ceramics International*, **25**: 681-687.
- Naghizadeh, R., Rezaie, H. R. and Golestani-Fard, F. (2011). Effect of TiO_2 on phase evolution and microstructure of MgAl_2O_4 spinel in different atmospheres. *Ceramics International*, **37**: 349-354.
- Navrotsky, A. (1975). Thermodynamics of formation of some compounds with the pseudobrookite structure and of the FeTi_2O_5 - Ti_3O_5 solid-solutions series. *American Mineralogist*, **60**: 249-256.

- Ogunwumi, S. B. and Tepesch, P. D. (2005). U.S. Patent No. 6,849,181. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Palacio, F.R. (2012). Reactive sintering of aluminum titanate. In: Lakshmanan, A., (Eds), *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*, InTech, Rijeka, Croatia, 501-526.
- Parke, F.J. (1990). Al₂TiO₅ -ZrTiO₄ -ZrO₂ composites: A new family of low-thermal-expansion ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**: 929 – 932.
- Pena, P. and Aaz, D. (1983). Phase studies in the system ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂. *Science of Ceramics*, **12**: 201.
- Perera, D. S. (1989). Reaction-sintered aluminium titanate. *Journal of Materials Science Letters*, **8**: 1057-1059.
- Rezaie, H. R., Naghizadeh, R., Farrokhnia, N. and Arabi, S. (2009). The effect of Fe₂O₃ addition on tialite formation. *Ceramics International*, **35**: 679-684.
- Sarkar, R., Ghosh, A. and Das, S. K. (2003). Reaction sintered magnesia rich magnesium aluminate spinel: effect of alumina reactivity. *Ceramics International*, **29**: 407-411.
- Schacht, C. A. (2004). *Refractories Handbook*. Marcel Dekker, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A.
- Shannon, R. D. and Pask, J. A. (1965). Kinetics of the anatase-rutile transformation, *Journal of the American Ceramic Society*, **48**: 391-398.
- Skala, R. D., Li, D. and Low, I. M. (2009). Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, **29**: 67–75.
- Suresh, K., Kumar, N. R. S. and Patil, K. C. (1991). A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets. *Advanced Materials*, **3**: 148-150.
- Thomas, H. (1988). Aluminium titanate - a literature review. I. microcracking phenomena. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, **88**: 144-151.

- Thomas, H. A. (1989). Aluminium titanate - a literature review. II. engineering properties and thermal stability. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, **88**: 184-190.
- Thomas, H. A. J., Stevens, R. and Gilbert, E. (1991). Effect of zirconia additions on the reaction sintering of aluminium titanate. *Journal of Materials Science*, **26**: 3613-3616.
- Thomas, H. and Stevens, R. (1989). Aluminum titanate - a literature review. part II, engineering properties and thermal stability. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, **88**: 184-190.
- Tilloca, G. (1991). Thermal stabilization of aluminium titanate and properties of aluminium titanate solid solutions. *Journal of Materials Science*, **26**: 2809-2814.
- Wechsler, B. A. and Navrotsky, A. (1984). Thermodynamics and structural chemistry of compounds in the system MgO-TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, **55**: 165-180.
- Yano, T. (1986). Thermal and mechanical properties of aluminium titanate-mullite composites. pt. 1. Effects of Composition. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **94**: 970.
- Yoleva, A., Djambazov, S., Arsenov, D. and Hristov, V. (2010). Addition on thermal hysteresis of aluminum titanate. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **45**: 269-274.
- Yuanbing, L., Nan, L., Guozhi, R., Jianwei, L. and Xiaohui, L. (2007). Effects of technical factors on MgAl₂O₄-TiN composites produced by aluminothermic reduction and nitridation. *Materials & Design*, **28**: 969-972.
- Zampieri, M. and Baldo, J. B. (2014). Formation of tialite (β -Al₂TiO₅) from Pechini derived polymeric resins containing Ti, Al and Si metallic elements. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*, **1**: 393-402.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melih ÖZÇATAL
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir/16.02.1985
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0 272 228 14 46 – 2445 (Dahili)/mozcatal@aku.edu.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Eskişehir Kılıçoğlu Anadolu Lisesi, (1996-2003)
Lisans : Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü (İngilizce), (2004-2009)
Yüksek Lisans : Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, (2010-2013)
Doktora : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, (2013-2019)

Çalıştığı Kurum ve Yıl : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (2012-devam ediyor).

Eserler

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. İssi, A., Özçatal, M., Kara, A. and Alp, A. O. (2017). Production technology and provenance study of brittle wares belonging to the late roman period from Harabebezikan/Turkey. *Ceramics International*, **43**: 2182-2187.
2. Özçatal, M. and Serhat Başpınar, M. (2016). The effects of temperature and additives on the microstructure of Al₂TiO₅. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **5**: 1-5.

3. Gunes, I. and Özçatal, M. (2016). Investigation of the adhesion and wear properties of borided aisi H10 steel. *Materiali in Tehnologije*, **50**: 269-274.
4. Gunes, I. and Özçatal, M. (2015). Diffusion kinetics and characterization of borided aisi H10 steel. *Materiali in Tehnologije*, **49**: 759-763.
5. Gunes, I., Keddami, M., Chegroune, R. and Ozcatal, M. (2015). Growth kinetics of boride layers formed on 99.0% purity nickel. *Bulletin of Materials Science*, **38**: 1113-1118.
6. Nastova, I., Grupče, O., Minčeva-Šukarova, B., Kostadinovska, M. and Ozcatal, M. (2015). Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts. III. Old-Slavonic manuscripts with multicolored rubrication. *Vibrational Spectroscopy*, **78**: 39-48.
7. Tanevska, V., Nastova, I., Minčeva-Šukarova, B., Grupče, O., Ozcatal, M., Kavčić, M. and Jakovlevska-Spirovska, Z. (2014). Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts: II. Islamic illuminated manuscripts (16th–18th century). *Vibrational Spectroscopy*, **73**: 127-137.
8. Özçatal, M., Yaygingöl, M., İssi, A., Kara, A., Turan, S., Okyar, F. And Minčeva-Šukarova, B. (2014). Characterization of lead glazed potteries from Smyrna (İzmir/Turkey) using multiple analytical techniques; Part II: Body. *Ceramics International*, **40**: 2153-2160.
9. Özçatal, M., Yaygingöl, M., İssi, A., Kara, A., Turan, S., Okyar, F. and Minčeva-Šukarova, B. (2014). Characterization of lead glazed potteries from Smyrna (Izmir/Turkey) using multiple analytical techniques; Part I: Glaze and engobe. *Ceramics International*, **40**: 2143-2151.
10. Nastova, I., Grupče, O., Minčeva-Šukarova, B., Ozcatal, M. and Mojsoska, L. (2013). Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts: I. Byzantine and post-Byzantine manuscripts (10–18th century). *Vibrational Spectroscopy*, **68**: 11-19.
11. Nastova, I., Grupče, O., Minčeva-Šukarova, B., Turan, S., Yaygingol, M., Ozcatal, M. and Jakovlevska-Spirovska, Z. (2012). Micro-Raman spectroscopic analysis of inks and pigments in illuminated medieval old-Slavonic manuscripts. *Journal of Raman Spectroscopy*, **43**: 1729-1736.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında (Proceedings) Basılan Bildiriler

1. Özçatal, M., Başpınar, M. S., Göksel, İ. and Öz, E. (2018). The effect of Al_2TiO_5 addition on the densification behavior of $MgAl_2O_4$. 3rd International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, Skopje, Macedonia, 17-21 July, 347-351.
2. Özçatal, M. and Başpınar, M. S. (2017). An initial study: the effect of MgO addition on the some physical properties of Al_2TiO_5 . 7th International Conference On Innovation in Engineering and Technology, Paris, France, 5-6 October, 17-19.
3. Özçatal, M. and Başpınar, M. S. (2017). Optimization of gypsum foam mechanical properties via alpha hemihydrate addition. 3rd International Porous Powder Materials Symposium, Izmir, Turkey, 12-15 September, 100-104.
4. Özçatal, M. and Başpınar, M. S. (2016). The effects of temperature and additives on the microstructure of Al_2TiO_5 . 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, Afyon Kocatepe University, Turkey, 21-22 April, 383-386.
5. Özçatal, M. and Güneş, İ. (2016). Investigation of wear properties of borided X32CrMoV33 steel. International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia, Nevşehir, Turkey, 6-8 April, 410-413.
6. Özçatal, M. and Güneş, İ. (2016). Surface characterisation of borided X210Cr12 steel. International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia, Nevşehir, Turkey, 6-8 April, 144-146.

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Ünal, E., Özçatal, M., Taktak, Ş., Evcin, A. and Kayalı, Y. (2015). Saf titanyum implantın asit ve alkali işlemler ile yüzey modifikasyonu. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, **15**: 6-13.