

**HOMOJEN ÇÖKTÜRME
YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ**

Gülcan Şahin

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülcan Şahin'in "Homojen Çöktürme Yöntemi İle Alümina Üretimi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 07.08.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye	: Doç. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.**

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HOMOJEN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ

Gülcan ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA
2006, 56 sayfa

Bu çalışmada alüminyum sülfat tuzundan homojen çöktürme yöntemi ile üre kullanılarak mikronaltı boyuta sahip alümina tozunun üretilebilirliği araştırılmıştır.

Sırasıyla alüminyum sülfat ve üre su içinde çözündürüldükten sonra 85 ve 92 °C'ye çıkılarak çökme işleminin tamamlanması için 3 saat beklenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan homojen çöktürme işleminde enzim üreaz ilavesi yapılmış ve çökme işleminin tamamlanması için 24 saat beklenmiştir.

Elde edilen tozların Taramalı Elektron Mikroskobu ile fotoğrafları çekilmiş, 1200 °C'de kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozların fotoğrafları çekilmiş, DTA, TG, XRD ve dilatometre analizleri yapılmıştır.

85 ve 92 °C'de çökelek oluşmuş, fakat tozların aglomera olduğu gözlenmiştir. Oda sıcaklığında enzim üreaz ile hazırlanan çözeltilerden elde edilen tozların mikronaltı boyuta sahip, küresel yapıda, dar partikül boyut dağılımlı ve yumuşak aglomereler içerdiği görülmüştür. Dilatometre analizleri kıyaslandığında da doğal olarak oda sıcaklığında elde edilen tozların daha iyi sinterlendiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak üretilen alümina tozunun kalitesinin üretim yöntemine direkt olarak bağlı olduğu ve oda sıcaklığında enzim üreaz ile yapılan homojen çöktürme yönteminin 85 ve 92 °C'de elde edilen tozlara göre avantajları açıkça görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Alümina, Üre, Üreaz Enzimi, Partikül, Homojen Çöktürme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ALUMINA PRODUCTION BY HOMOGENOUS PRECIPITATION METHOD

Gülcan ŞAHİN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ferhat Kara
2006, 56 pages**

The research is made to obtain alumina powder having under microne particle size by means of homogeneous precipitation method from aliminium sulphate salt using urea.

After aliminium sulphate and urea is dissolved in water respectively, 85 and 92°C is reached and waited for 3 hours to complete the precipitation process. In homogeneous precipitation process which is performed at room temperature, enzyme urease is added and waited for 24 hours to complete the precipitation.

The photographs of the obtained powder were taken by using Scanning Electron Microscope. The powder is calnsined at 1200 °C . Again the photographs of calnsined powder at 1200 °C were taken and DTA, TG, XRD and Dilatometer analyses were made.

At 85 and 92 °C precipitation occurs but agglomeration of the powder is observed. At room temperature, the powder obtained from the prepared solution with enzyme urease has under microne particle size. Spherical form, narrow particle size distribution and contains soft agglomeration is observed. Comparison of the Dilatometer analyses shows the powder obtained at room temperature naturally is sinterized better.

As a result, the quality of alimuna powder is directly dependent on the production method and the advantages of the enzyme urease at room temperature with homogeneous precipitation over the obtained powder at 85 and 92 °C can be seen easily.

Keywords: Alumina, Urea, Enzyme Ürease, Particle, Homogeneous Pecipitation

TEŐEKKÖR

Alümina seramikleri yüksek elektrik ve mekanik özelliklerine ilave olarak toklukları ve aşınmaya karşı mukavemetleri nedeni ile mühendislik alanında 2000'li yılların malzemesi olarak anılmaktadır. Yapılan bu tez çalışması; Journal of European Ceramic Society 20 (2000) ve IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabında (22-25 Eylül 1998) makale olarak yayınlanmıştır. Yapmış olduğum bu tez çalışmasındaki yardımlarından ve tezin makale olarak yayımlanmasındaki katkılarından dolayı değerli Danışmanım Prof. Dr. Ferhat KARA'ya teşekkür ederim.

Gülcan ŞAHİN
Ağustos–2006

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. SERAMİK TOZLARINDAN İSTENEN ÖZELLİKLER.....	3
1.1. Seramiklerde Neden Toz Esaslı Üretim Tercih Edilmektedir.....	3
2.2. Toz Karakteristiğini Etkileyen Faktörler.....	4
2.3. Toz Karakteristiğinin Etkileri.....	6
2.4. Tozlardan İstenen Özellikler.....	7
3. TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE ALÜMİNA.....	11
3.1. Genel Toz Üretim Yöntemleri.....	11
3.1.1. Mekanik yöntemler.....	11
3.1.2. Çöktürme tekniği.....	11
3.1.3. Çözücü buharlaştırma ve ayrıştırma tekniği.....	13
3.1.4. Sprayli dondurma.....	14
3.1.5. Sol–Jel tekniği.....	15
3.1.6. Buhar fazında elde edilen tozlar.....	16
3.1.7. Diğer teknikler.....	17
3.2. Çöktürme Yöntemi ile Alümina Tozu Üretimi.....	17
3.2.1. Bayer prosesi ile alümina tozu üretimi.....	17
3.2.2. Homojen çöktürme yöntemi ile alümina	

tozu üretimi.....	21
3.3. Alümina ve Kullanım Alanları.....	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	28
4.2. Çöktürme İşlemleri.....	28
4.2.1. Üre ile yapılan deneysel çalışmalar.....	28
4.2.2. Üreaz enzimi ile yapılan deneysel çalışmalar.....	30
4.2.3. Cam suyu, stearik asit ve Davran C ile yapılan deneysel çalışmalar.....	34
4.3. Analizler.....	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
5.1. Üre ile Yapılan Homojen Çöktürme İşleminin Sonuçları.....	37
5.1.1. 85°C'de elde edilen çökeleklerin morfolojileri.....	37
5.1.2. 92°C'de elde edilen çökeleklerin morfolojileri.....	38
5.1.3. Cam suyu, stearik asit ve Davran C kullanılarak elde edilen çökeleklerin morfolojileri.....	41
5.2. Üreaz enzimi ile Yapılan Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Çökeleklerin Morfolojileri.....	44
5.3. Çökeleklerin Karakterizasyon Sonuçları.....	47
5.4. α -Alümina Sonuçları.....	49
5.4.1. 92°C'de ve oda sıcaklığındaki çökelek morfolojileri ve kıyaslanması.....	49
5.4.2. 92°C'de ve oda sıcaklığındaki çökeleklerin sinterleme davranışının kıyaslanması.....	50
6. TARTIŞMA.....	52
7. GENEL SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Metal ve seramiklerin gerilme deformasyon ilişkisi.....	3
2.2. Sinterlenmiş ve sinterlenmemiş ürünün tane boyutları.....	8
2.2. Aspect oranı.....	9
2.3 Sinterlemeden sonraki alüminyum oksitin tane boyutu ve porözitesi üzerinde başlangıçta kullanılan kompakt yapı içindeki porozitenin etkileri.....	10
3.1. Saf bir çökeltilinin hazırlanması için kullanılan çöktürme prosesinin akış şeması.....	12
3.2. Sprayli kurutma prosesinin akış şeması.....	14
3.3. Sprayli dondurma prosesinin basınç ve sıcaklık faz diyagramı.....	15
3.4. Bayer prosesi ile alümina üretiminin akış şeması.....	18
4.1. Üre kullanılarak yapılan çöktürme işleminin deneysel akış şeması.....	29
4.2. Üreaz yardımıyla 25 °C'de yapılan çöktürme işleminin deneysel akış şeması.....	31
5.1. 85°C'de 8.33 g alüminyum sülfat ve 15 g üre içeren çözeltilerden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	38
5.2. 92°C'de 3.33 g alüminyum sülfat ve 6 g üre içeren çözeltilerden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	39
5.3. 85°C' de 8.33 g alüminyum sülfat ve 37.5 g üre içeren çözeltilerden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	39
5.4. 92°C'de 3.33 g alüminyum sülfat ve 15 g üre içeren çözeltilerden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	40
5.5. 92°C'de 33.32 g alüminyum sülfat ve 60 g üre içeren çözeltilerden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	41
5.6. %0,1'lik Davran C ile elde edilen çökeleklerin morfolojileri.....	42
5.7. %0,3'lük Davran C ilavesi ile elde edilen çökeleklerin morfolojileri..	43
5.8. %0,5'lik Davran C ilavesi ile elde edilen çökeleklerin morfolojileri..	43

5.9. Oda sıcaklığında 3.33 g alüminyum sülfat ve 6 g üre içeren çözeltiden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	46
5.10.Oda sıcaklığındaki ve 92°C'deki çökeleklerin XRD patternleri.....	47
5.11.Oda sıcaklığındaki ve 92°C'deki çökeleklerin DTA ve TGA sonuçları.....	48
5.12.92°C'deki çökeleklerin kalsinasyon sonrası taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	50
5.13.Oda sıcaklığındaki çökeleklerin kalsinasyon sonrası taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	50
5.14.Kalsine edilen çökeleklerin sinterleme davranışı.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1.	Bayar prosesi ile üretilen alüminyum oksitin toz karakteristikleri	20
3.2.	Yüksek saflıktaki alüminanın özellikleri.....	26
4.1.	Üre ile yapılan çöktürmede hazırlanan çözelti kompozisyonları....	29
4.2.	Optimum üreaz miktarını belirlemek amacıyla hazırlanan çözelti konsantrasyonları	30
4.3.	Üreaz enziminin katılma sistematüğini belirlemek amacıyla hazırlanan çözelti konsantrasyonları	33
4.4.	Optimum çözelti kompozisyonunu belirleme çalışmaları	33
4.5.	Cam suyu ile yapılan deneysel çalışmalar	34
4.6.	Stearik asit ile yapılan deneysel çalışmalar	34
4.7.	Darvan C ile yapılan deneysel çalışmalar	35
5.1.	Hazırlanan çözeltilerdeki sıcaklık ve pH değışimleri.....	37

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- OS** : Oda Sıcaklığı
DTA : Diferansiyel Termal Analiz
TG : Termo Gravimetrik Analiz
XRD : X Işını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Seramiklerin yeni bir kullanımı olan ve yüksek performans veya ileri teknoloji uygulamaları olarak isimlendirilen seramiklerin üretiminde belirli özelliklere sahip seramik tozları kullanılmaktadır. Bu özellikler; yüksek saflık, istenen kompozisyonu içeren tozun tekrar edilebilir üretimi, atomik düzeyde kimyasal homojenite ve mikron altı tane boyuttur. Bazı uygulamalarda özel partikül şekli istenebilir. Laboratuvar ölçeğinde bu özelliklere sahip toz üretimi yıllardır yapıldığı halde, endüstriyel olarak üretimi sınırlı kalmıştır. Bununla birlikte, ticari olarak üretimi yapılan optik fiberler ve elektronik seramikler gibi ürünler vardır. Endüstriyel olarak bu tür üretimlerin artması, ileri teknoloji seramiklerine olan ilginin artması ile artacaktır. İleri teknoloji seramik malzemeleri; elektronik, otomotiv ve savunma sanayiinde artan bir öneme sahiptir [1].

Birkaç on yıl öncesine kadar seramik tozu üretimindeki esas çaba mikro naltı boyutta, kontrol edilebilir ve tekrarlanabilir olarak üretilebilen kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip seramik toz üretim tekniklerini geliştirmek olmuştur. Araştırmalar göstermiştir ki, mikron altı boyutta aglomere olmamış üniform mikroyapıdaki tozlar daha düşük sıcaklıkta sinterlenmektedir. Bu tip tozlar aynı zamanda sinterlenmiş parçada daha iyi mekanik özellikler vermekte ve sinterlenmiş parçanın mikroyapısının daha iyi kontrol edilmesini sağlamaktadır.

Araştırmalar seramik tozlarının kalitesini geliştirmek için iki önemli yaklaşıma odaklanmaktadır.

1. Seramik tozunun kalitesinin kontrolü için var olan prosesi modifiye etmek.
2. Özellikle çözelti ve gaz fazı tekniklerini içeren kimyasal metotla seramik toz üretim tekniklerini geliştirmek [2].

Yüksek yoğunlukta seramik parça üretiminde kullanılan kontrollü tane boyutu ve boyut dağılımı, kontrol edilebilir aglomerasyon ve partikül şekline sahip toz üretimi için homojen çöktürme yöntemi oldukça iyi sonuç vermektedir [3].

İstenen kalitede başlangıç tozu üretimi laboratuvar ölçeğinde başarılı olmakla birlikte ticari olarak üretimi uygun değildir. Bunun ilk kısıtlayıcı nedeni toz üretiminin yüksek maliyetidir. Diğer sebebi ise kullanılan kimyasalların çevreye verdikleri zarar ve toksik etkilerdir [4].

Seramik tozlarının fiziksel ve kimyasal karakteristikleri o tozun kullanıldığı son ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini çok önemli derecede etkiler. Toz üretim teknikleri; toz şeklini ve tane büyüklüğünü belirler. Bu özellikler de, üretilecek seramik parçanın mekanik özelliklerini etkiler. Son 15 yıl içinde seramik parça üretmek için mikron altı tane boyutuna sahip toz kullanılmasının önemi vurgulanmaktadır. Sinterleme ve katı hal reaksiyon tekniklerinin kullanımı sonucu edinilen deneyimler göstermiştir ki; çoğu seramik malzemenin üretiminde yoğun bir ürün elde edebilmek için ortalama partikül boyutunun çok büyük bir önemi vardır [5].

En çok kullanılan teknik seramiklerden biri olan alümina seramikleri için genellikle Bayer prosesi ile üretilen ticari tozlar kullanılmaktadır. Ancak özellikle homojenlik, saflık ve mikron altı tane boyutunun istendiği uygulamalarda, ticari tozlar yerine, kimyasal yöntemlerde üretilen tozlar tercih edilmektedir [6].

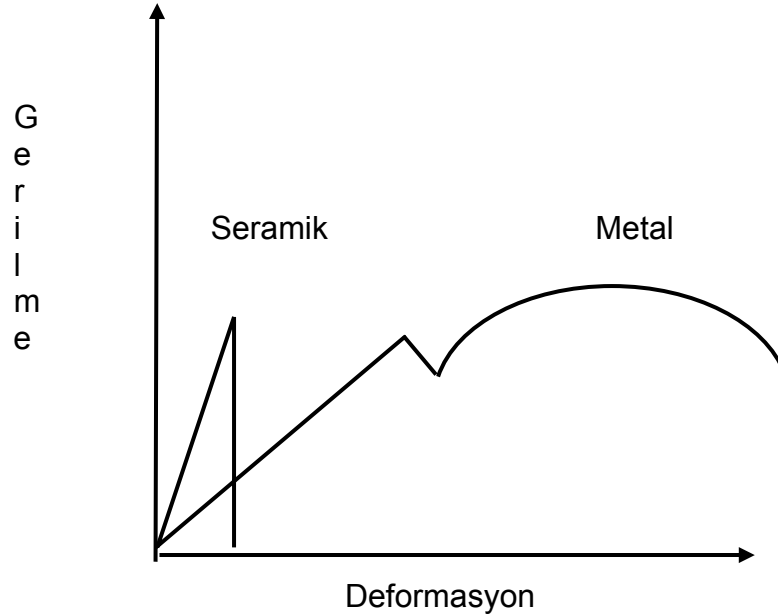
Homojen çöktürme yöntemiyle alümina üretiminde özellikle alüminyum sülfat başlangıç malzemesi kullanılmasının en önemli nedeni çökeltme sonucunda eşit boyutlu partiküllerin elde edilmiş olmasıdır. Eşit boyutlu partiküller sadece teorik çalışmalar için bir model malzeme olmakla kalmaz aynı zamanda seramik üretim prosesi için de avantaj sağlar [6].

2. SERAMİK TOZLARINDAN İSTENEN ÖZELLİKLER

2.1. Seramiklerde Neden Toz Esaslı Üretimi Tercih Edilmektedir

Özellikle seramiklerin erime sıcaklıklarının yüksek olması sebebi ile ekonomik açıdan eritilip şekillendirilmesi ve yoğun bir ürün elde etme maliyeti yüksektir ve aynı zamanda zor bir prosestir. Böyle bir yöntemle üretimde, örneğin silika için erime sıcaklığı 1725 °C ve bu değer alümina için 2050 °C gibi oldukça yüksektir.

Toz üretiminin seçilmesinde ikinci neden seramiklerin kırılğan olması gelir. Metaller gibi dövme ve haddeleme yolu ile üretilemezler. Metal ve seramiğin gerilme-deformasyon ilişkisini gösteren Şekil 2.1'de (seramiklerin kırılğan olmaları sebebi ile) çok az deformasyon gösterdikleri görülmektedir. Seramiklerin kırılğan olmalarının sebebi bağ yapısıdır.



Şekil. 2.1. Metal ve seramiklerin gerilme deformasyon ilişkisi [7]

Sinterleşmenin kolay olması için mikron altı boyutta ince tane istenir. Bütün seramik üretimlerinde, amaç her zaman sinterleme kinetiğinin geliştirilmesi ve sinterleme sıcaklığının düşürülmesidir. Çünkü, sinterleme sıcaklığının yüksek olması, sinterleme kinetiğinin kompleksliğine ve işlemin pahalı olmasına yol açmaktadır. Genellikle sinterleme kinetiğini geliştirmenin veya sinterleme sıcaklığını düşürmenin iki yolu vardır; birincisi toz üretimini iyileştirmek, yani küçük taneli toz kullanmak ve aglomereleri engellemektir. İkinci yaklaşım ise sinterlemeyi kolaylaştırıcı ilave maddeleri kullanmaktır [7].

2.2. Toz Karakteristiğini Etkileyen Faktörler

Seramik parçaların üretim süreçleri sırasındaki mikroyapısal kontroller, bazı gerekli özelliklerin belirlenmesinde kriterdir. Seramik üretimi komplekstir ve bazı faktörlerden etkilenir. Bu faktörler iki grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi üretim koşulları, bir diğeri ise kullanılan hammaddenin kendi özellikleridir. Üretim koşulları sıcaklığı, basıncı, atmosferi ve zamanı içine alır. Kendi özellikleri ise hammadde tozunun karakteristikleridir. Bunlar; tozun saflığı, tane boyutunun dağılımı, şekil dağılımı, yüzey alanı vb. dir. Toz karakteristikleri içerisinde en önemlileri, tane boyutu ve saflığıdır [8].

Toz ve aglomera karakteristiğine özellikle dikkat edilmelidir. Toz mikron ve hatta mikron altı boyutta olmalıdır. Çünkü tozlar ne kadar küçük boyutta ise o kadar yüksek yüzey alanına ve serbest yüzey enerjisine sahiptir. Bu, serbest yüzey enerjisini düşürmek için aglomere olma eğilimindedirler. Aglomerasyon toz özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [5].

Bir seramik parçanın üretiminde, seramik tozların karakteristiği üzerinde güçlü etkiye sahip olan seramik tozlarının özellikleridir. Toz özelliklerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- i. Kimyasal kompozisyon,
- ii. Partikül şekli ve boyut dağılımı,
- iii. Aglomera şekli ve boyut dağılımı,
- iv. Partikül ve aglomera sertliği,
- v. Spesifik yüzey alanı,
- vi. Yoğunluk,
- vii. Reolojidir.

Bu özelliklerin hepsi; toz karakteristiği üzerinde tek tek ve birbiriyle bağımlı olarak her biri etkilidir. Prosesin her aşamasında tozların davranışı etkin bir rol oynar ve tozun davranışını toz karakteristikleri etkiler.

- i. *Kimyasal kompozisyon*: Kimyasal olarak her seramik tozu bir veya daha fazla kimyasal bileşenden oluşur. Bu bileşenler genellikle oksitler, nitrürler, karbürler vb. olabilir. Bu bileşenler içinde birisi ana bileşen diğeri de, ikincil bileşendir.
- ii. *Partikül boyutu, şekli ve dağılımı*: Seramik malzemelerde genellikle tozlar çözelti tekniği, özellikle çöktürme metoduyla üretilir. Partikül boyutu ve şekli malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgilidir. Örneğin bir malzemenin partikül boyutunu toz reaktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan etkin yüzey alanı belirler.
- iii. *Aglomera şekli ve boyut dağılımı*: Aglomere birincil partiküllerin topaklanması olarak tanımlanır. Seramik parçalar genellikle belirli boyutta ve boyut dağılımında ve belli aglomere şeklini içeren preslenmiş tozlardan oluşur. Bu preslenen tozlar genellikle aglomerasyonu düzenleyen organik bağlayıcılar içerir. Aglomerelar presleme, ekstruzyon yoluyla seramik parça oluşumu sırasında kırılmayabilir. Preslenmiş ve

sinterlenmiş malzemenin yoğunluğu üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Pratikte aglomere şekli ve boyutu taramalı elektron mikroskobu ile incelenmektedir.

- iv. *Partikül ve aglomere sertliği*: Bir toz içindeki partikülleri ve aglomera sertliği, homojen toz ve partiküllerin yeteneğini etkiler. Sertliğin en önemli etkisi kirlenme üzerindeki etkisidir. Örneğin alümina ve ganet gibi sert malzemelerin kullanıldığı bilyalı değirmende bilyaların ve değirmenin önemli derecede aşındığı görülmüştür. Kirlenme refrakter elektronik malzemelerin prosesinde ciddi bir problemdir ve kirlenmeyi önlemek için çeşitli teknikler geliştirilmelidir.
- v. *Spesifik yüzey alanı*: Spesifik yüzey alanı toz karakteristiği üzerindeki en önemli parametrelerden birisidir. Spesifik yüzey alanı (m^2g^{-1}), partikül boyutu, şekli, boyut dağılımı, yüzey dokusu, kristalin veya aglomera içindeki açık porozitelerle ilgili parametreler hakkında önemli bilgiler sağlar.
- vi. *Yoğunluk*: Yoğunluk temel bir özelliktir. Bir tozun yoğunluğunu ölçmek için bir çok yol vardır. Bunlar; tap yoğunluk, bulk yoğunluk ve görünür yoğunluktur. Toz yoğunluğu sinterleme reaksiyonunun derecesini ölçmede dolaylı bir rol oynar [5].
- vii. *Reoloji*: Bir seramik toz sisteminin reolojik davranışı, partikül ve aglomere boyutu, şekli ve bağlayıcıların doğası tarafından etkilenmektedir [5].

2.3. Toz Karakteristiğinin Etkileri

Seramik prosesinin tam olarak anlaşılabilmesi için kullanılan hammaddeden bitmiş ürüne kadar geçen her bir aşamanın tam olarak

anlaşılması ve tanımlanması gerekir. Pratikte seramik prosesi sırasında malzemelerin etkileşimi oldukça komplekstir ve tüm olayların tam olarak tanımlanması mümkün değildir.

Başlangıç noktası olarak seramik tozunun üretimi; özellikle elektronik seramiklerde, baz olarak alınabilir. Kompozisyon, partikül boyutu, şekli ve sertliği, toz karakteristiği üretim tekniği üzerinde geniş bir öneme sahiptir. Genellikle kullanıcı için iyi bir toz, yukarıda özetlenen parametrelerle ilgili tamamlanmış analizler ve en azından tekrar numune temininde hammaddenin karakteristiklerini taşımalıdır. Örneğin Bayer prosesi ile hazırlanan alümina tozu ile Bayer prosesi dışında bir yöntemle hazırlanan alümina tozunun karakteristiği farklı olacaktır.

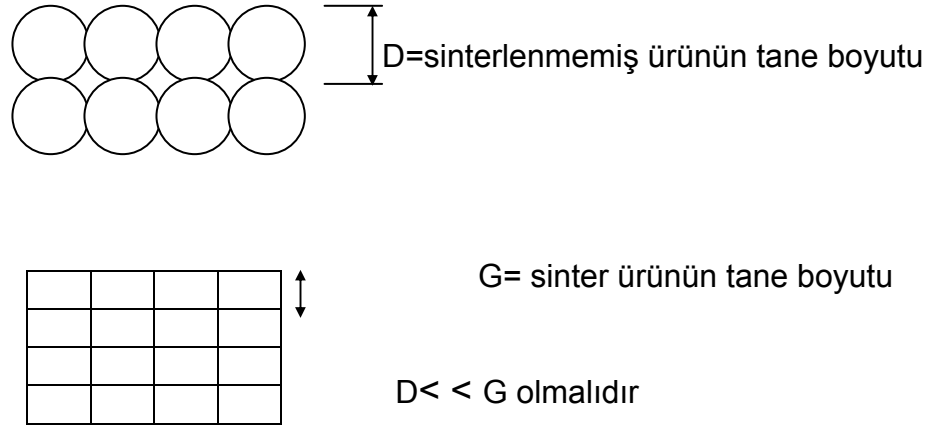
Son zamanlarda gelişen zelti teknikleri; homojen çöktürme, üzücü uzaklaştırma, püskürtmeli dondurma gibi teknikler, standart metodlar yoluyla hazırlanan tozlardan önemli ölçüde farklı toz karakteristiğine sahiptir.

Hammaddenin toz ve aglomere karakteristiği seramik üretiminde çok önemli bir rol oynar. Eğer partiküller çok büyük veya partiküller yoğun bir aglomere oluşturma eğiliminde ise istenilen karışımı elde etmek çok g hatta imkansız olacaktır. Aynı zamanda partiküller aşındırıcı etki gösterecek kadar sert ise öğütme sırasında kirlenmeye sebep olacaktır. Bütün bu faktörler kalsinasyon sırasında bileşik oluşumu kinetiği üzerinde baskın bir etkiye sahip olacaktır [5].

2.4. Tozlardan İstenen zellikler

Seramik malzemelerin üretiminde, son özelliklere etkili olan en önemli parametre kullanılan başlangıç tozlarının özellikleridir. İstenilen kimyasal kompozisyonun her zaman elde edilmesi gerekir. Bu zellikler aşağıda sıralanmıştır.

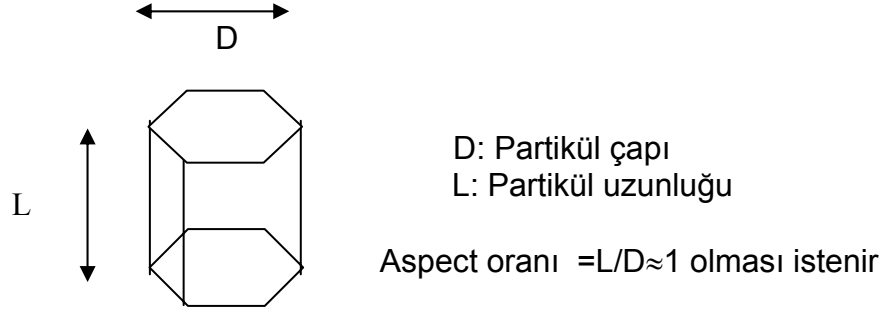
- 1- Aktif toz: İdeal olarak tozların %100 yoğunluğa kolaylıkla sinterlenmesi istenir.
- 2- Boyut olarak tamamen kontrollü ve üretilebilir tane boyutu: Genellikle 0,5 mikronun altında tane boyutu ister. Çünkü tane boyutu sinterlemeyi kontrol eden en önemli parametredir. Paketlenmiş ürünün tane boyutu sinterlenmiş ürünün tane boyutundan küçük olmalıdır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Sinterlenmiş ve sinterlenmemiş ürünün tane boyutları [7]

- 3- Boyut dağılımı: İyi bir sinterlemenin olabilmesi için ileri teknoloji seramiklerinde dar boyut dağılımına sahip tozlar istenir.
- 4- Tane şekli: Tozların şekli aspect oranı ile tanımlanır. İdeal olarak küresel boyutta tozlar istenir. Ancak gerçek seramik tozlar genellikle düzensiz bir şekle sahiptir ve ideal bir paketleme için uygun değildir. Şekil 2.3.'de aspect oranının tanımı verilmiştir. Düzensiz şekilli tozların preslenmesinden sonra porozite genellikle %35'den fazladır. Hatta bazen

%50'den fazla da olabilir. Yoğunlaşma sırasında bu büyük miktardaki poroziteyi yok etmek oldukça güçtür.

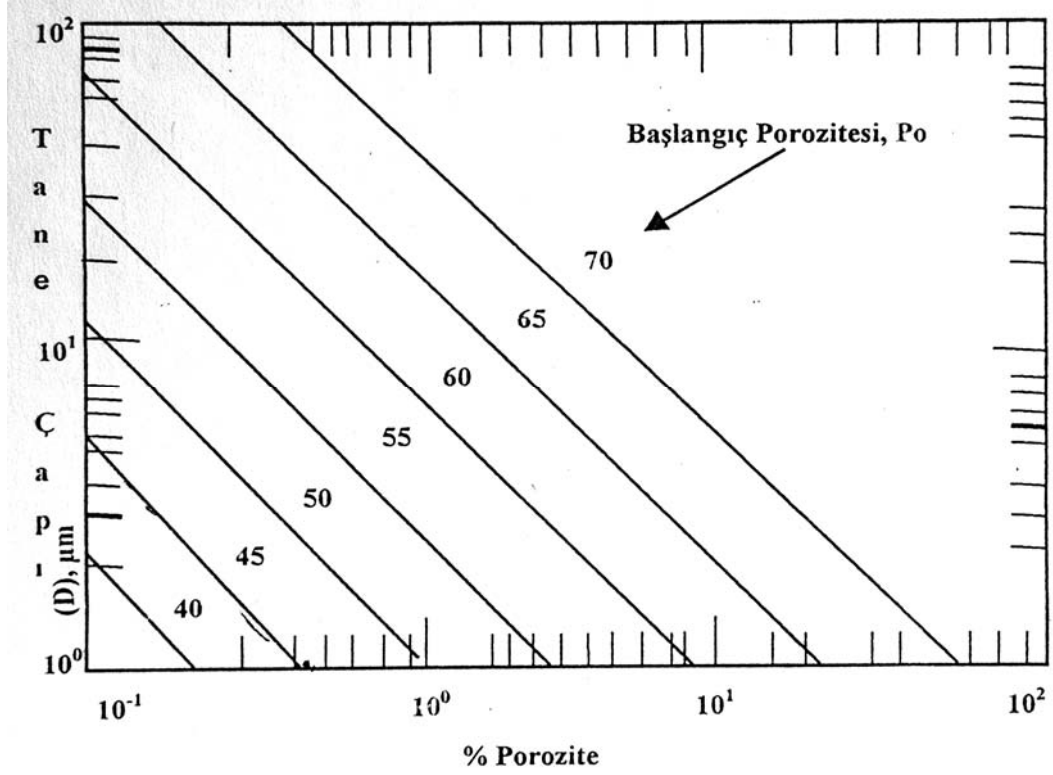


Şekil 2.3. Aspect oranı [7]

Preslenmiş seramik üründeki yüksek miktardaki porozite, ürün sinterlendikten sonra da yüksek miktarda porozite ile sonuçlanacaktır. Şekil 2.4'de alümina tozu için sinterlendikten sonraki tane boyutu ve porozite üzerinde başlangıç tozunun porozite miktarının etkileri gösterilmiştir [7]. Örneğin; başlangıç porozitesi % 40 olan alümina kompaktı sinterlemeden sonra % 0,25 ve 2 μm tane boyutu ile sonuçlanır. Başlangıç porozitesi % 60 olan kompakt ise sinterlemeden sonra %10 porozite ve 55 μm tane boyutu oluşturur. Düşük porozite ve ince tane boyutu yüksek mukavemetli bir seramik ürününün üretilmesinde yararlı olacaktır [10].

- 5- Homojenlik: Partiküllerin içinde yoğunluk değişimleri istenmez. Atomik boyutta kimyasal homojenite istenir [9].
- 6- Saflık: İleri teknoloji seramiklerinde genellikle % 99,99 saflıkta toz istenir [9]. Saflık, seramik malzemelerin yüksek sıcaklık

özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Mekanik özellikler üzerinde de safsızlıkların etkisi önemlidir [10].



Şekil 2.4. Sinterlemeden sonraki alüminyum oksitin tane boyutu ve porözitesi üzerinde başlangıçta kullanılan yapı bünye içindeki porözitenin etkileri [1]

3. TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE ALÜMİNA

3.1. Genel Toz Üretim Yöntemleri

3.1.1. Mekanik yöntemler

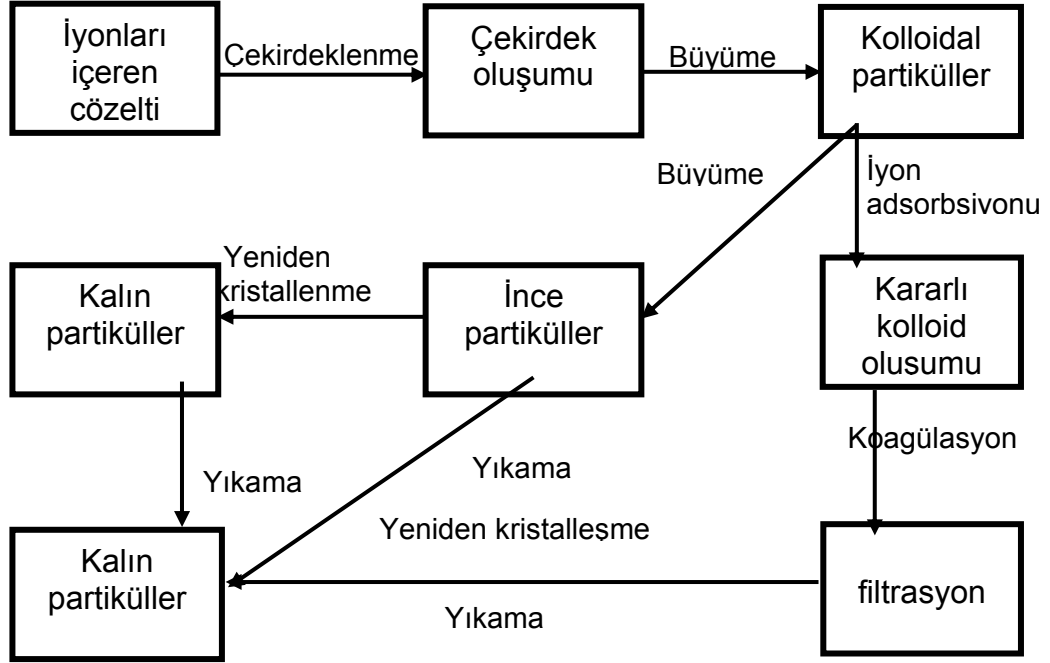
Öğütme; mekanik kuvvet araçları tarafından partikül boyutunun küçültülmesi olarak tanımlanabilir [5]. Öğütme tekniği genellikle boyut küçültmede etkili bir yöntem olmadığı halde kimyasal yöntemlerle ve diğer yöntemlerle hazırlanan toz karakteristiklerinin kolaylıkla modifiye edilmesi açısından dikkate alınmalıdır.

Tozların öğütülmesi üniform bir ürün sağlamada yetersiz kalabilir. Sonuç olarak daha ince tozlara ihtiyaç vardır. Fakat bu öğütmenin seramik parça üretiminde yeri yoktur anlamına gelmemelidir. Tam aksine öğütme ile elde edilen partiküller bazı refrakter tiplerinin küçülme kontrolünde ve diğer seramik yapılar için mikro yapının kontrol edilmesinde önemlidir [10].

3.1.2. Çöktürme tekniği

Çöktürme tekniğinin proses akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir. İsteddiğimiz katyonu içeren çözeltiye sıcaklık ve basınç değişimi yada çekirdekleştirici ilavesi yoluyla malzemenin çözünürlük oranları etkilenebilir. Oluşan çekirdeğin üzerinde büyüme meydana gelir. Partiküllerin yüzeyine adsorbe olan yabancı iyonlar (safsızlıklar) çekirdeğin büyüme hızını değiştirebilir. Değişik kristalografik yönlerde büyüme hızı farklı olabilir ve anizometrik tane meydana gelir. Aşırı doymuş çözelti eğer çökme aşırı derecede hızlı ise çekirdek oluşum hızını arttırabilir ve daha küçük boyutlu partiküller meydana gelebilir. Kontrollü bir çökme sağlamak için karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerine dikkat edilmelidir. Çözelti içindeki katyonların boyutları birbirine yakın ve kimyasal olarak benzer olduğunda tuzun içindeki katyonlar çökebilir ve buna birlikte çökme denir. Heterojen çökmede tuzun içindeki bir iyonun

konsantrasyonu çözümlerden farklıdır ve birlikte çökme kompozisyonunu çöktürme prosesi değiştirebilir. Daha az çözülebilir izomorf tuzun içindeki konsantrasyona bağlıdır.



Şekil 3.1. Saf bir çökeltilinin hazırlanması için kullanılan çöktürme prosesinin akış şeması [9]

Birkaç farklı iyon içeren fakat kimyasal olarak benzer iyonlar içeren çözelti aşırı doymuş çözelti veya çekirdekleştirici ilavesi ile çöktürülebilir. Çöktürme sisteminde pH, karıştırma şekli, hızı, basınç ve sıcaklık çok önemli parametrelerdir. Çökelekler bazı durumlarda yıkama ve süzme tekniği ile saflaştırılabilir. Çözelti içinde çökme devam ederken yüzeye adsorbe olan safsızlıklar spesifik yüzey alanını azaltabilir. Çözünme ve çökme bir çözelti içindeki safsızlıkların konsantrasyonunu azaltabilir. Alum ($\text{NH}_4 \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), sulu çözeltisinin ısıtılması ile çözünür, soğutulması ile tekrar çöken alum daha düşük konsantrasyonlu bir alkali ve geçiş metal safsızlıklarına sahiptir. Bu teknik %99,995 saflıkta alümina üretmek için ticari olarak kullanılmaktadır.

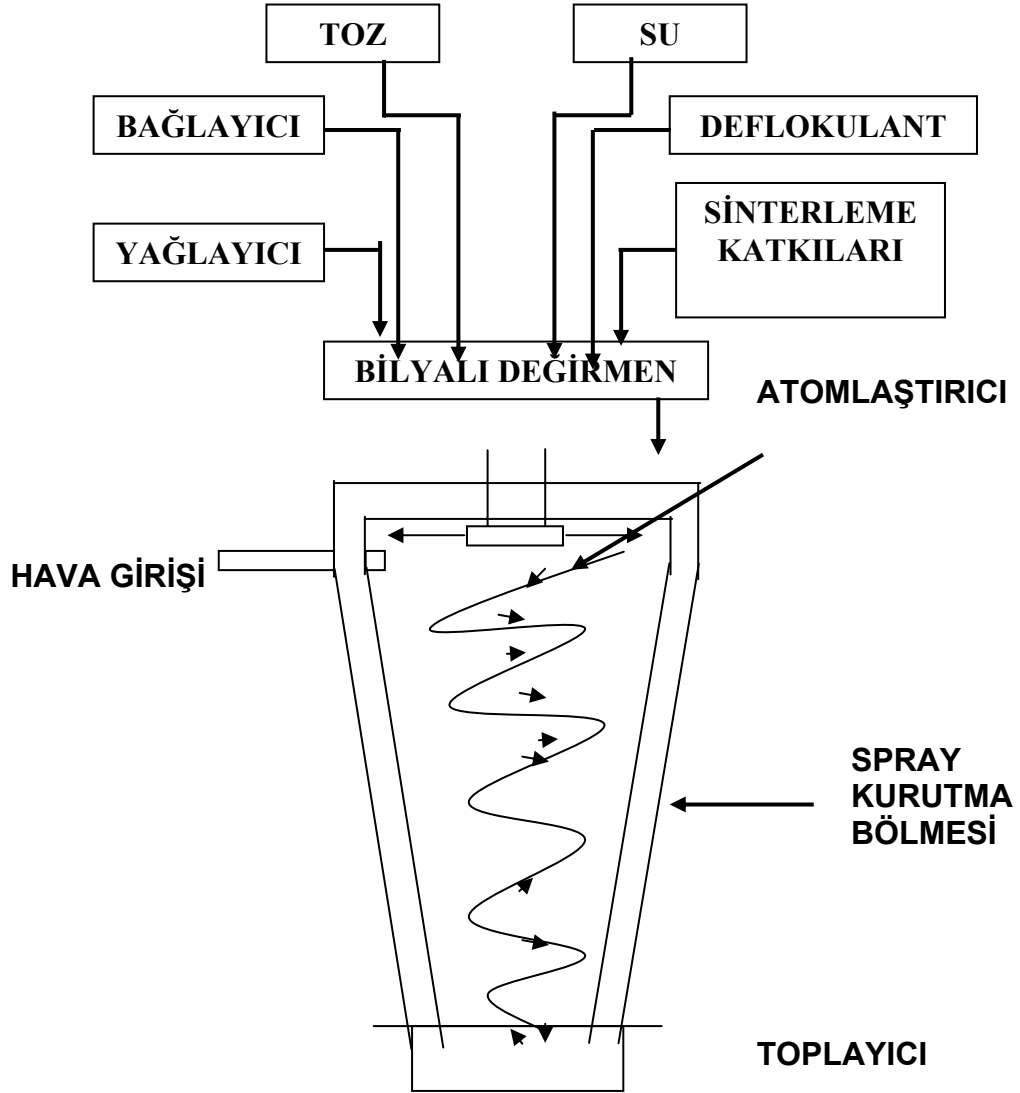
Çöktürme tekniği mikron altı boyuta sahip yüksek saflıkta oksit tozları üretmek için yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Partikül boyutu bazı sistemlerde 2 nm'ye yaklaşacak kadar küçük olarak üretilmektedir. Çöktürme tekniği daha gelişmiş endüstriyel ferrit üretimi için düşünölmektedir.

3.1.3. Çözücü buharlaştırma ve ayrıştırma tekniği

Özel tozların hazırlanması için kullanılan bu yöntem mikroskobik miktarlarda istenilen iyonları içeren çözeltinin içine dispers edilmesidir. Daha sonra çözücü buhar olarak uzaklaştırılır ve tuz oluşur. Atomik boyutta homojen tuz üretmek açısından oldukça avantajlı bir yöntemdir.

Sprayli kurutma 10-20 µm çaplı partikül üretiminde kullanılmaktadır. Sprayli kurutma uniform toz üretimi için seramik sektöründe yoğun olarak kullanılmaktadır. Sprayli kurutucuya genellikle bilyalı değirmende hazırlanan çamur beslenir. Aniden ısıya maruz kalan çözelti segregasyona fırsat bulamadan bir anda buharlaşır ve küresel yumuşak aglomereli tozlar oluşur. Aynı fırın içerisinde fırın sıcaklığı biraz daha yüksek tutularak hem kurutma yani çözücünün buharlaştırılması hem de kalsinasyon yapılabilir.

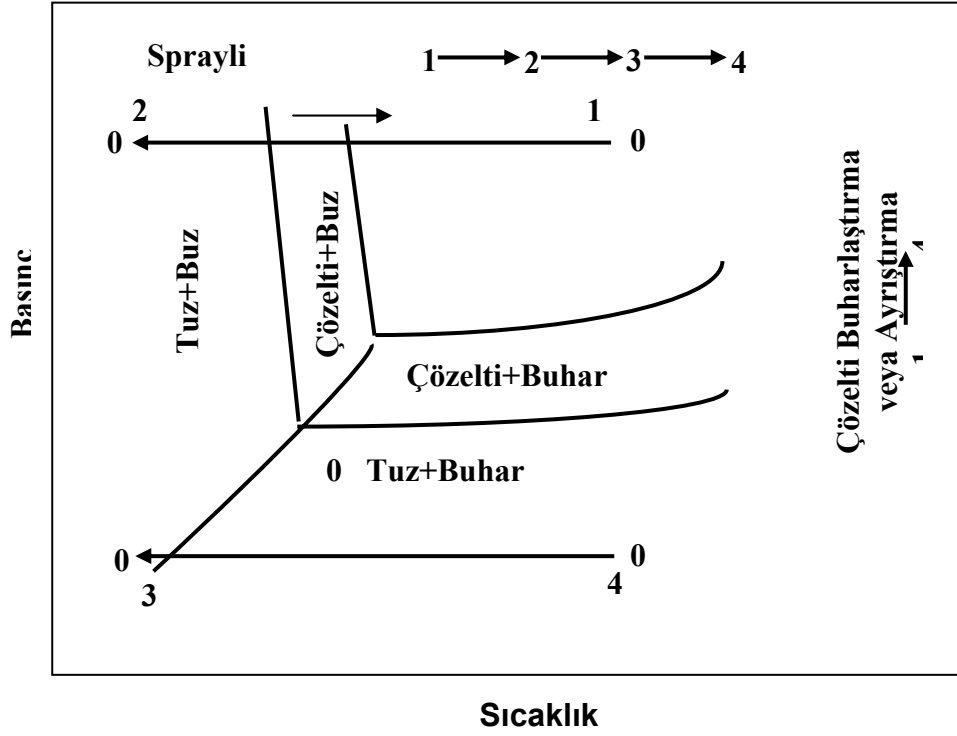
Sprayli kurutucu Şekil 3.2'de göröldüğü gibi konik bir bölmeden oluşur ve bu bölmenin üst kısmından sıcak hava girişı yapılır. Bazı sprayli kurutucularda sıcak hava ve çamur aynı yönde akar, bazılarında ise zıt yönde akar. Bilyalı değirmende hazırlanan çamur bir atomlaştırıcıya beslenir. Konik spray kurutucu bölmesinde sıcak hava ile temas eder. Sıcak hava akışı küresel toz oluşumunda oldukça dikkat edilmesi gereken bir kriterdir. İçi boş toz ve küresel olmayan toz oluşumuna neden olabilir.



Şekil 3.2. Sprayli kurutma prosesinin akış şeması [10]

3.1.4. Sprayli dondurma

Tuz çözeltisi hekzan ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), sıvı azot gibi soğuk bir şey içine spraylenir ve bir anda çözücü buz haline gelir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi basıncı ve sıcaklığı yavaş yavaş artırarak üçlü noktanın altındaki bir basınçta çözücü süblime olur. Tuzun kalsinasyonu poroz yapıda olacağı için iyi bir sinterleme için mikron toz boyutuna öğütülmelidir [9].



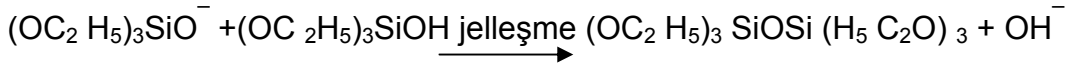
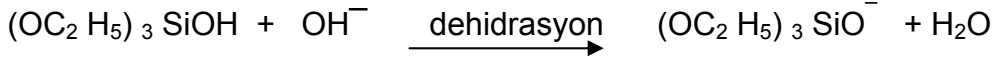
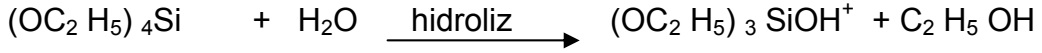
Şekil 3.3. Sprayli dondurma prosesinin basınç ve sıcaklık faz diyagramı [11]

3.1.5. Sol-Jel tekniği

Sol-jel prosesi hem ince kaplamalar, döküm veya ekstrüde şekiller için hem de özel tozların hazırlanması için daha fazla ilgi çekmektedir. Sol-jel prosesinde koloidal partikül veya moleküllerin asılı olduğu çözelti sol, zamanla bunların biraraya gelerek devamlı bir network oluşturması da jel olarak adlandırılır. Polimerizasyon kimyasal difüzyon ve segregasyonu önemli ölçüde kısıtlar. Jel kurutulmakta, kalsine edilmekte ve öğütülerek toz formuna getirilmektedir.

Örneğin silikajel bir çözeltinin içindeki alkoksit tetraetil ortosilikatın polimerizasyonu ve hidrolizi yoluyla üretilmektedir.

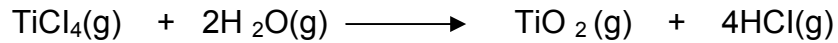
Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Polimerize jeller; titanyum ve zirkonyum ester gibi alkoksit karışımlarının hidrolizi yoluyla oluşabilir. Hidrate alüminyum veya demir oksitin çözeltisi dehidratasyon ajanı ile karıştırılarak oluşturulur. Alümina jeli sulu böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$ çözeltisine aseton karıştırılarak üretilir. Bu teknik aynı zamanda titan ve zirkonyum oksit tozlarının üretiminde de kullanılmaktadır. Sitrat prosesinde hazırlanan tuz çözeltisine sitrik asit eklendikten sonra viskoz bir sıvı oluşması için kısmi olarak alkol dehidratasyonu ve daha sonraki aşama da çözelti bir fırın içine spraylenerek dehidratize olmakta ve bozunmaktadır [9].

3.1.6. Buhar fazında elde edilen tozlar

Buhar fazı reaksiyonları özel oksit ve non oksit tozların üretiminde kullanılmaktadır. Oksitler titan oksit'in oluşum reaksiyonun da gösterildiği gibi yüksek sıcaklıkta su buharı ile bir metal klorürün reaksiyonuyla gerçekleşir [9].



Buhar fazı tekniğinde çok iyi bir şekilde dispers edilmiş partiküllerin büyük hacimlerdeki gaz içine verilmesiyle mikronaltı boyutta partiküller üretilir.

3.4. Diğer Teknikler

Diğer teknikler bir dereceye kadar oksit tozlarının katı hal reaksiyonu ve özel kimyasal teknikleri arasında ilave masraflar ve gelişmiş homojenlik açısından bir seçenek olabilir. Oksit toz karışımları veya jeller 1-100 MPa aralığında bir buhar basıncında 180-700 °C'ye ısıtıldığında kristalin karışimli hidroksil bileşiği oluşabilir. İnce tane boyutlu bir oksit bileşiği düşük sıcaklıkta kalsinasyonu ile oluşmaktadır. Bu teknik hidrotermal sentez olarak adlandırılır ve oksit bileşiklerinin üretimi için kullanılmaktadır.

Tuzun ayrışması tekniğinde ince tozlar üretilir. Tuz karışımı toprak alkali karbonatlar ve alüminyum veya demir hidroksit gibi düşük sıcaklıkta daha ince toz boyutuna sahip bir oksit karışımı bileşiğinin ayrışması ile üretilebilir. Silisyum nitrür ve silisyum alüminyum oksinitrür yüksek sıcaklıkta N₂ atmosferinde farklı oksit tozlarının ısıtılması ile üretilmektedir.

Özel kimyasal teknikler ince toz veya jel üretmek için kullanılmaktadır. Bir çözelti içerisinde tozun dispersiyon edilmesinden sonra çöktürme veya jelleşme reaksiyonu ile çöktürülebilir veya yüzey yapışkan bir madde ile kaplanarak hareketsizleştirilebilir. Yüzeyi kaplanan tozlar daha sonra toprakları dispers etmek için daha küçük sıcaklığa ısıtılarak kurutulur [9].

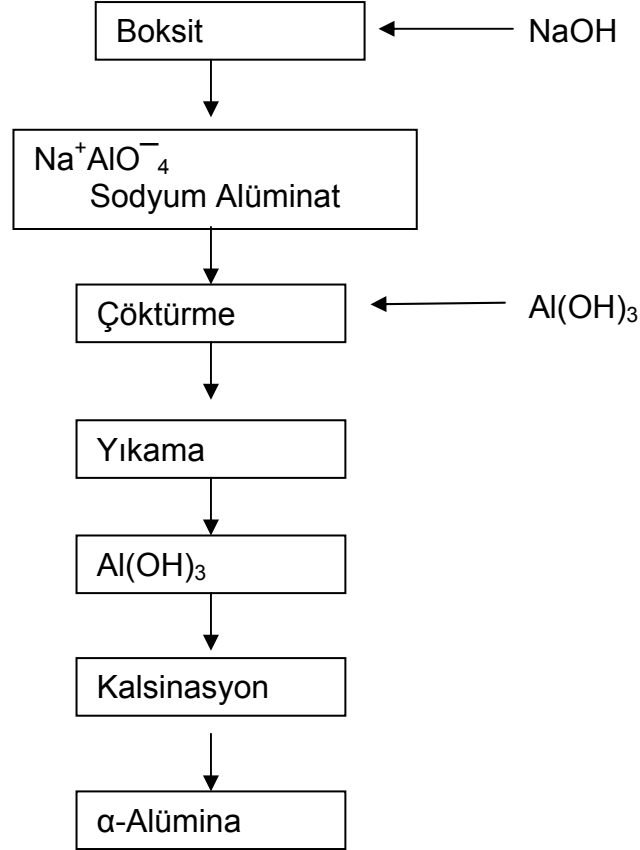
3.2. Çöktürme Yöntemi ile Alümina Tozu Üretimi

3.2.1. Bayer prosesi ile alümina tozu üretimi

Bugün dünya alümina eldesinin %90'ından fazlası Bayer teknolojisi ile üretilmektedir. Basit bir proses oluşu, yüksek saflıkta son ürün vermesi bu prosesin önemli avantajlarından birisidir. Burada önemli

diğer bir noktada bu prosesin yüksek kaliteli boksitlerde ekonomik olarak uygulanabilmesidir [11].

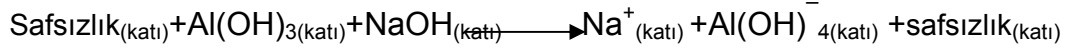
Bayer prosesinin esası boksit cevheri içindeki Al_2O_3 'ün sodyum hidroksit ile muamelesi sonucu çözünürleştirilmesine dayanır [9].



Şekil 3.4. Bayer prosesi ile alümina üretiminin akış şeması

Boksit minerali iyice karıştırılır ve 1,5 mm'den daha ince olacak şekilde öğütülür. Öğütme kuru ya da yaş olarak yapılabilir. Aşağıdaki reaksiyona göre gereken miktarda NaOH çözeltisi ile boksit karıştırılır ve basınç altında 300 °C'ye ısıtılır [11]. Bu aşamada boksitin içindeki safsızlıklar önemli bir miktarda açığa çıkar. Bu safsızlıkların mutlaka ayrılması gerekir. Yaygın olarak bu safsızlıklar demir oksit, silisyum, titanyum oksit ve alkali metaller olarak bilinir ve kırmızı çamur olarak

adlandırılır. Kırmızı çamur içindeki safsızlıklar süzme yöntemi ile uzaklaştırılır. Safsızlıkları alınmış olan çözelti 1000-1200 °C'de kalsine edilerek kararlı olan alüminaya dönüştürülür [9].



Bayer prosesi ile üretilen alümina tozunun Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi en büyük yüzey alanı 9 m²gr ve partikül boyutu da 0,63 µm'dir. Bu toz çizelgeye bakıldığında 1620 °C'de bir saat sinterlenmiş ve 3,64 grcm⁻³ yoğunluğa ulaşmıştır. Yüzey alanındaki artışın ve aynı zamanda partikül boyutundaki azalmanın ise reaktif tozların kullanılmaya başlamasıyla olmuştur.

Çizelge: 3.1. Bayer prosesi ile üretilen alüminyum oksit in toz karakteristikleri [10]

	Tip ^a	Yüzde Na ₂ O	Ortalama partikül boyutları (µm)	Yüzey alanı (m ² gr ⁻¹)	Paketleme oranı	Son Yoğunluk (grcm ⁻³)
Reaktif olmayan yüksek saflıkta	A-10	0,06	5	0,2	-	-
	C-75	0,01	2,8	0,49	2,25	2,97 ^b
	A-14	0,06	-	0,6	-	-
	RC-122	0,03	2,6	0,35	2,35 ^o	3,46 ^b
Reaktif olmayan orta saflıkta	A-12	0,24	-	0,5	-	-
	RC-24	0,23	2,9	0,53	2,35 ^o	3,50 ^b
	C-73	0,2	-	0,34	-	-
Reaktif olmayan düşük saflıkta	A-2	0,46	3,25	-	2,21	3,22 ^b
	RC-20	0,40	2,7	0,87	2,31 ^o	3,37 ^b
	C-70	0,50	2,5	0,66	2,28	3,18 ^b
	RC-25	0,31	2,6	0,95	2,33 ^o	3,52 ^b
	A-5	0,35	4,7	-	2,30	3,07 ^b
	C-71	0,75	2,2	0,71	2,24	3,33 ^b
Reaktif, yüksek saflık	XA-139	0,0008	0,42	7,4	2,00	3,90 ^d
	ERC-HP	0,0008	0,55	7,4	2,15 ^e	3,95 ^d
	A-16	0,06	0,6	6,5	-	-
	RC-172	0,04	0,6	4,0	2,21 ^e	3,94 ^d
Reaktif, düşük saflık	A-3	0,36	0,63	9,0	1,79	3,64 ^b
	RC-23	0,30	0,6	7,5	1,91 ^e	6,86 ^b
Reaktif ve reaktif olmayan karışım	RC-152	0,05	1,5	2,6	2,30 ^e	3,46 ^b
	A-15	0,07	-	-	-	-

a. C; Alcan, A;Alcoa, RC;Reynolds

b. 1620 °C'de 1 saat sinterleme

c. 4 saat öğütülmüş, 4000 psi basınçta preslenmiş 20g pellet

d. 1510 °C'de 2 saat sinterleme

e. 4 saat öğütülmüş, 5000 psi basınçta preslenmiş 10g pellet

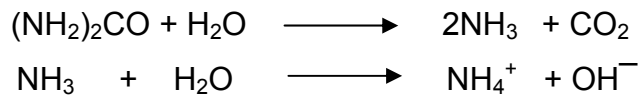
3.2.2. Homojen çöktürme yöntemi ile alümina üretimi

Küresel alümina partiküllerinin homojen çöktürme yöntemi ile alüminyum sülfat çözeltisinden sentezinde dört parametre önemlidir. Bunlar;

1. Solüsyonun konsantrasyonu
2. Başlangıç malzemesinin tipi
3. pH
4. Sıcaklık [12].

Alüminyum sülfat su içinde çözündüğünde pH (pH=3,4) düşüktür. Ürenin bozunması ile pH artar. Ancak çözünürlük sınırı azalır. Fakat çekirdek oluşumu için gereken en az alüminyum sülfat hidratının çözünürlüğüne ulaşana kadar çökelek oluşmaz [3].

Alüminyum sülfat çözeltisinden homojen çöktürme yöntemi ile alümina tozu üretiminde kullanılan üre çöktürme reaksiyonu için gerekli olan hidroksil iyonlarını sağlar. Üre 70 °C'nin üzerinde reaksiyona girerek amonyum, hidroksil ve karbondioksit iyonlarını oluşturur. Hidroksil iyonunun ürenin bozunması yoluyla sağlanması nedeni ile bölgesel olarak pH artması engellenmektedir. Bölgesel olarak pH'ı direkt olarak artıran katkıları yapıldığında küresel olmayan (iğnesel) alüminyum hidroksit çökeleğinin oluştuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla küresel şekilli toz oluşumu için çözelti içinde homojen ve kademeli olarak hidroksil iyonu oluşumu gerekmektedir [13].



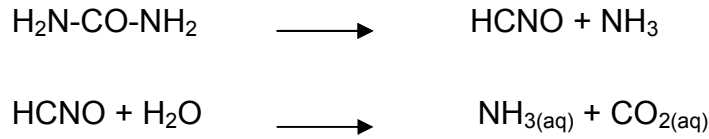
Çökeltme olayı tamamlandığında soğutma sırasında çökeleklerin yeniden çökmesini engellemek için çözelti içindeki sıvı kısım çözeltiden hemen alınmalıdır. Çökelekler içindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için de saf su ile yıkanmalı ve süzülmalıdır [13].

Homojen çöktürme yöntemi ile toz üretiminde başka çöktürme ajanları olarak formamit, etanolamin, asetik asit, trikloro asetik asit vb. kullanılabilir. Ancak özellikle üre kullanılması için özel sebepleri vardır. Bunları sıralarsak; pahalı olmaması, suda kolaylıkla çözünmesi, toksik olmaması ve bozunma ürünlerinin gübre olarak kullanılabilmesi gelir.

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan metal oksitlerinin üre kullanılarak çöktürme yöntemiyle üretimi üç farklı adımla özetlenebilir.

1. Amonyak ve karbondioksit oluşumu için ürenin bozunması,
2. Karbonat ve hidroksit iyonlarını oluşturmak için karbondioksit ve amonyanın hidrolizi ve ayrışması,
3. Metal katyonlarının reaksiyonudur.

Ürenin bozunma reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi iki aşamalıdır.



Homojen çöktürme yöntemiyle toz üretiminde morfoloji direkt olarak çekirdeklenme ve çekirdeklerin büyüme prosesi ile belirlenmektedir. Eğer çekirdeklenme olayı kısa bir zamanda meydana geliyor ve büyüme üniform olarak gerçekleşiyorsa monodispers partikül oluşumu beklenir. Homojen çöktürme yönteminde oluşan çeşitli morfolojileri açıklamak için birçok büyüme mekanizması önerilmektedir. Bir çekirdek üzerinde iyonların toplanması euhedral partikül oluşumu ile sonuçlanacaktır. Amorf partikül ve küresel partikül oluşumu çekirdek üzerinde polimerik parçaların toplanmasına katkıda bulunmaktadır. Kristalin, küresel partikül oluşumu gözlenmektedir veya büyüme ya da yüzey çekirdeklenme mekanizmasına katkıda bulunmaktadır. Her iki mekanizma için de farklı sistemlerde işleyebileceğini gösteren kanıtlar vardır.

Kristalin, euhedral partikül oluşumu mekanizması çekirdek üzerinde iyonların toplanması ile açıklandığı halde bu partiküllerin belirli bir şekilde oluşum doğasının kontrolü ilkeleri anlaşılammıştır. Yaygın olarak spesifik bir şekilde büyüyen düzlemlerin ortak yüzey enerjisi çeşitli düzlemlerin büyümesini belirler. Çözelti kimyasındaki inanılmaz değişiklikler, iyonların konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi değişiklikler partiküllerin morfolojisini çok önemli bir şekilde değiştirebilir.

Sülfat iyonları varlığında üre ile yapılan alüminyum hidroksit çökeleği amorf monodispers küresel partiküllerin oluşumuna yol açar. Nitrat iyonlarının varlığında ise düzensiz jel gibi çökelekler oluşur. Morfolojideki bu kesin değişikliklerin tam olarak sebebi açıklanamamıştır.

Homojen çöktürme yönteminde en kritik ve kompleks olan değişken sıcaklıktır. Ürenin bozunma hızı sıcaklığın üstel bir fonksiyonudur. Dolayısıyla çekirdek oluşumu ve büyümesini önemli bir şekilde etkilenmektedir.

Alüminyum oksit çökeleğinin oluşumunda üniform küresel partikül oluşması için kompleks anyonlar olan sülfat, succinate, tartarat vb. gereklidir. Klorat ve nitrat varlığında ise çökelekler jele benzeyecektir. Dolayısıyla özellikle alüminyum nitrat yerine alüminyum sülfat tuzunun seçilme sebebi budur [4].

3.3. Alümina ve Kullanım Alanları

Alüminanın bilimsel keşfi geçen yüzyıla dayanmaktadır. Bununla birlikte ticari olarak kullanımı, 1907 yılında yüksek alümina seramik üretimine ait bir patentle başlamıştır. Geniş çapta ticari üretimi ve kullanımı ise 1920 yılının sonu ile 1930 yılının başlarına rastlamaktadır.

Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkanların gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina, özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanısıra, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik klavuzu olarak ayrıca, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır.

Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat, bütün bu formlar, zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750-1200 °C arasında α -alüminaya dönüşür. 1600 °C'nin üzerinde yapılan ısıtma, bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın, α - fazına dönüşümü tersinir değildir.

Alüminanın en önemli oksiti Al_2O_3 formülü ile gösterilen alüminadır. Alüminyum, yerkabuğunda en yaygın olarak bulunan 3. element olup daha çok alümina silikat halinde bulunur. Doğada serbest oksit halinde çok az olarak bulunur. En fazla gipsit (alüminyum trihidroksit), böhmit (alüminyum oksit hidroksit) ve diaspor (alüminyum oksit hidroksit) şeklinde bulunur ki bunlara genel olarak boksit adı verilmektedir [14].

Korund olarak adlandırılan α -alümina pek çok seramik malzemede bulunan ana fazlardan birisidir. Alümina hem asitlere karşı hem de bazlara karşı aynı direnci gösterir. Elektrik özellikler açısından alümina çok iyi bir yalıtıcıdır. Yüksek elastik modülüne (≈ 380 GPa) ve sertliğe sahip olan alümina kırılğan olduğundan zirkonya katkısı ile tokluğu ve dayanımı artırılmakta ve yaklaşık 800 oC'ye kadar bu özelliklerini korumaktadır.

Erime noktası 2000 ± 30 °C olan alüminyum oksit orta sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve yüklere karşı en dayanıklı malzemelerden birisidir. Alümina suda ve şayet iyi kalsine edilmişse, ne mineral asitlerinde ne de bazlarda çözünmez. Alümina, HF asidine karşı dayanıklıdır. Sodyum

karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit saf alümina potalarda çok az bir tahribatla eritilebilir. 1700-1800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir [14].

Alüminadan poröz ve yoğun ürünler üretilir. Poröz ürünler genellikle ergimiş alüminadan yapılır ve bunlar 1900 °C'ye kadar çıkan yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Ergimiş alümina %99,8 Al₂O₃ içerir. Saflık yükseldikçe, mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış kaydedilir. Diğer taraftan, saf alümina tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır.

Yeniden kristallenmiş, poröz olmayan alümina, ergimiş alüminadan daha saftır. Yüksek sertliği ve aşınmaya karşı olan direnci nedeniyle, iplik mekiklerinde, spray nozullarında ayrıca öğütme bilyası ve laboratuvar malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

Alümina ürünler slip-dökümle, ekstruzyonla, enjeksiyonla enjeksiyon kalıbı, soğuk ve sıcak presle şekillendirilmektedir. Şekillendirilmede un, polivinil alkol, mum, doğal reçine gibi organik bağlayıcılar ve yağlayıcılar ve ayrıca Al(OH)₃ gibi inorganik bağlayıcılarda kullanılmaktadır. Alümina, ısıtılmış termoplastik reçine ile karıştırılarak enjeksiyonla şekillendirildiğinde, yüzeyi çok düzgün hassas ölçülerde parçalar üretmek mümkündür. Alümina asit veya baz ilavesi ile defloküle sulu süspansiyon halinde slip dökümle şekillendirilebilir. Ergimiş alümina öncelikle eritilerek 0,5-1,0 µ toz boyutuna getirilir. Daha sonra safsızlıklardan temizlenir ve gerekiyorsa HCl, NaOH veya (OH)₃NOH ile defloküle edilir. Asidik çamur oldukça sabit döküm özellikleri gösterir, fakat alçı kalıbı tahrib eder.

Alümina ileri teknoloji uygulamalarında diğer oksit seramiklerinden daha çok kullanılmaktadır. Sinterlenmiş alüminanın mükemmel aşınma, oksidasyon ve korozyon direncine sahip olması nedeni ile kesici uç, motor parçaları ve biyolojik parça yapımında kullanılmaktadır. Böyle ileri

teknoloji uygulamaları için saflık derecesi yüksek ve iyi dağılıma sahip ince tozlar gerekmektedir. Geleneksel toz hazırlama teknikleri olan değirmen ile toz üretiminde safsızlıklar nedeni ile sinterlenmiş yapıda hatalar görülmektedir. Yaş yapıda görülen aglomereler üniform olmayan bir sinterlenmiş ürüne neden olmaktadır [1].

Alüminyum sülfat çözeltisinden homojen çöktürme yöntemi ile küresel partiküllü alüminyum oksit sentezlenebilmektedir.

Çizelge 3.2. Yüksek saflıktaki alüminanın özellikleri

Termal iletkenlik katsayısı	28W/mK
Yoğunluk	3,98 Mgm ⁻³
Erime sıcaklığı	2030 °C
Elastik modülü	~360 GPa
Genleşme katsayısı	7-8.8*10 ⁻⁶ m/K
Spesifik yüzey alanı	115 m ² g ⁻¹
Mikrosertlik	25 GPa

Dünya alümina üretiminin yaklaşık %90'ı alüminyum metal üretiminde kullanılırken, geriye kalan %10'luk kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri, pigment, katalizör, refrakter, aşındırıcı ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılır.

Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında korozif olan ve olmayan pompa salmastraları, musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, biyolojik amaçlı metalleri taşlamada kullanılan taşlama elemanları sayılabilir.

Al_2O_3 'ün askeri bir uygulaması roket ve uçak uç kısımlarında kullanılan radar dalgalarına geçirgen radomeler şeklinde kendini gösterir [15].

Alüminanın sertliği, onu ile aşındırıcı direnci yüksek olan uygulamalarda aranır malzeme durumuna sokar, örneğin kesme takımları. Sertlik sıralaması beşinci sıradadır. Ancak doğal sertlik sıralamasında ikinci sıradadır. Mohs sertliği dokuzdur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

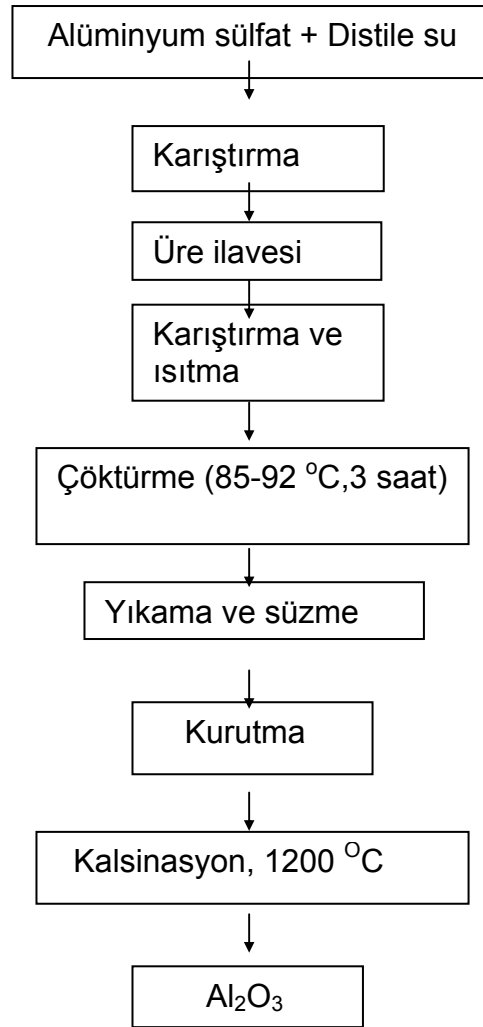
Deneyisel çalışmalarda kullanılan alüminyum sülfat tuzu ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), üre ($H_2N-CO-NH_2$) ve enzim üreaz (ürea amidohidrolase, $üre + H_2O = CO_2 + 2NH_3$) Merck, firmasından (Darmstadt, Almanya) satın alınmıştır. Üre kullanılarak yapılan homojen çöktürme işleminin akım şeması Şekil 4.1'de verilmiştir. Oda sıcaklığında üreaz ilavesi ile yapılan homojen çöktürme işleminin akım şeması da Şekil 4.2'de verilmiştir.

4.2. Çöktürme İşlemleri

4.2.1. Üre ile yapılan deneysel çalışmalar

Üre ile yapılan homojen çöktürme işleminde çözeltinin hazırlanmasından çökelek elde edilmesine kadar uygulanan deneysel işlemlerin akım şeması Şekil 4.1' de verildiği gibidir.

Bu çalışmada hazırlanan çözeltilerin kompozisyonları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Bu çizelgede belirtilen kompozisyonlarda çözelti hazırlamak için tartılan alüminyum sülfat distile su içinde karıştırılarak çözünmesi sağlanır. İyice çözünen çözeltilere belirtilen miktarlarda üre katılır ve karıştırılarak çözündürülür. Üzerleri buharlaşmayı azaltmak için alüminyum folyo ile kaplanan çözeltiler sıcak su banyosuna yerleştirilmiş ve sıcaklık 85 veya 92 ° C arasında ayarlanmıştır. Çözünme sonrası oda ve çökme sıcaklığında pH değerleri ölçülmüştür. Ayarlanan sıcaklığa ulaşıldıktan sonra çökme işleminin tamamlanması için 3 saat beklenmiştir.



Şekil 4.1. Üre kullanılarak yapılan çöktürme işleminin deneysel akış şeması

Çizelge 4.1. Üre ile yapılan çöktürmede hazırlanan çözelti kompozisyonları

	Alüminyum Sülfat (g)	Üre (g)	Su (ml)
1	3,33 (0,05 M)	6 (0,5 M)	200
2	3,33 (0,05 M)	15 (1,25 M)	200
3	3,33 (0,05 M)	30 (2,5 M)	200
4	3,33 (0,05 M)	60 (5 M)	200

Çökme işleminden sonra çökelekler süzme yöntemi ile çözülden ayrılmıştır. Çökeleklerin içindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile iki kez, bir kez de izopropil alkol ile yıkanmıştır. Daha sonra alüminyum folyo üzerine alınarak 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan çökelekler 1200 °C'deki fırında 2 saat süre ile kalsine edilmiştir.

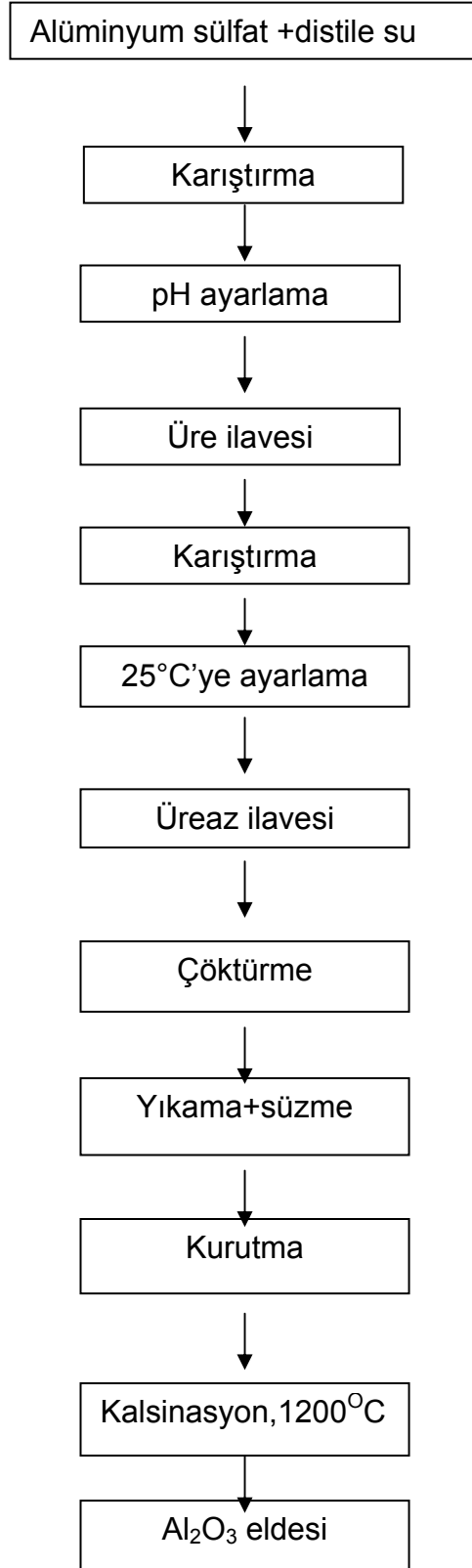
4.2.2. Üreaz enzimi ile yapılan deneysel çalışmalar

Üreaz enzimi yardımı ile yapılan çöktürme işlemlerinin genel akış şeması Şekil 4.2'de görülmektedir. Bu çalışmada hazırlanan çözümlerin kompozisyonları da Çizelge 4.2'de görülmektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi alüminyum sülfat, üre ve üreaz konsantrasyonları ve karıştırma şekilleri sistematik olarak değiştirilmiştir. Örneğin üreaz enziminin çözüme ilave edilmiş şeklinin önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

Bu çöktürme işleminde ilk önce optimum üreaz miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Alüminyum sülfat, üre ve üreaz konsantrasyonları Çizelge 4.2'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.2. Optimum üreaz miktarını belirlemek amacıyla hazırlanan çözelti konsantrasyonları

	Al ₂ (SO ₄) ₃ miktarı(g)	Üre miktarı (g)	Üreaz miktarı (mg)	Su (ml)
1	3,33	6	25	200
2	3,33	6	0,6	200
3	3,33	6	3	200
4	3,33	6	5	200



Şekil 4.2. Üreaz yardımıyla 25 °C'de yapılan çöktürme işleminin deneysel akış şeması

Çizelge 4.2'de belirtilen miktarlarda tartılan alüminyum sülfat distile su içerisinde karıştırılarak çözülmüştür. Üre ilavesi ve ürenin çözünmesini izleyen basamaktan sonra sıcaklık 25 °C'ye ayarlanmış ve üreaz eklenmiştir. Üreaz ilavesi yapıldıktan sonra çöktürme işleminin tamamlanması için oda sıcaklığında 24 saat beklenmiştir. Oluşan çökelekler önce saf su ve sonra da izopropil alkol ile yıkanıp 60°C'deki etüvde kurutulmuştur.

Üreaz enzimi ile yapılan deneysel çalışmalarda, üreaz enziminin katılış şekli, miktarı ve sırası önemli bir parametre olduğu için öncelikle optimum üreaz miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Alüminyum sülfat ve üre miktarları sabit tutularak optimum ürease miktarını belirlemek için yapılan deneysel çalışmaların konsantrasyonları Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Üreazın çözelti içine ilave edilme aşaması son derece önemli bir aşamadır. Bu nedenle Çizelge 4.3'de verilen çözelti kompozisyonları ile bu sistematik belirlenmeye çalışılmıştır. Sırasıyla ilk çözültide distile su içinde çözünen alüminyum sülfat içine başka bir beherde çözünen üre ve üreaz ilavesi yapılarak bu iki beher karıştırılmıştır. Daha sonra üreaz 100 ml suda karıştırılıp alüminyum sülfat ve üre ilavesi yapılan çözelti içine katılmıştır. Üçüncü çözeltinin hazırlanma aşamasında üreaz su içinde iyice karıştırıldıktan sonra üzerine alüminyum sülfat ve üre ilavesi yapılmıştır.

Üreazın karışmasını sağlamak için magnetik ve ultrasonik karıştırma yöntemleri de denenmiştir. Bu amaçla hazırlanan çözeltiler Çizelge 4.3'deki dört ve beş numaralı konsantrasyonlardır.

Çizelge 4.3. Üreaz enziminin katılma sistematğini belirlemek amacıyla hazırlanan çözelti konsantrasyonları

	Al ₂ (SO ₄) ₃ miktarı (g)	Üre miktarı (g)	Ürease miktarı (mg)	Su (ml)
1	3,33	30	20	200
2	3,33	30	20	200
3	3,33	30	20	200
4	3,33	30	20	200
5	3,33	30	100	200
6	3,33	30	20	200

Optimum üreaz miktarı ve üreazın katılma sistematğini belirleme çalışmalarından sonra üreaz enzimi ile yapılan homojen çöktürme deneylerinde en uygun çözelti kompozisyonunu belirlemek için yapılan çalışmalar Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Optimum çözelti kompozisyonunu belirleme çalışmaları

	Al ₂ (SO ₄) ₃ miktarı(g)	Üre miktarı (g)	Ürease miktarı (mg)	Su (ml)
1	3,33	6	20	200
2	33,3	60	20	200
3	33,3	60	40	200
4	16,65	30	100	1000
5	6,66	12	20	200
6	13,32	24	20	200
7	19,98	36	20	200
8	19,98	36	100	200

4.2.3. Camsuyu, stearik asit ve Davran C ile yapılan deneysel çalışmalar

Alüminyum oksitin isoelektrik noktası pH'nın 7-8 aralığına yakın olması sebebiyle, çözelti içinde tanecikler arası itici kuvvetler var olmadığı için aglomerasyona eğilim vardır. Bunu engellemek için çöktürme sırasında sterik kararlılığı sağlayan maddeler eklenmiştir. Bu amaçla cam suyu, stearik asit ve Davran C (%43'lük amonyum poliakrilat) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler, ilave miktarları ve ölçülen bazı deneysel parametreler Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.5. Cam suyu ile yapılan deneysel çalışmalar

Alüminyum sülfat miktarı (g) çözündüğü pH=4	Üre miktarı(g)	Cam suyu miktarı (g) İlave sonrası pH=3	2,5 saat sonra pH	Reaksiyon sonunda pH
33,33	60	0,0156	5	7
33,33	60	0,0312	7	7
33,33	60	0,0468	5	7

Çizelge 4.6. Stearik asit ile yapılan deneysel çalışmalar

Alüminyum sülfat miktarı (g) Çözündüğü an pH=4	Üre miktarı (g)	Stearik asit miktarı (g) İlave sonrası pH=3	2,5 saat sonra pH	Reaksiyon sonunda pH
33,33	60	0,0156	5	7

Her bir çözeltiyi hazırlamak için 200 ml su içerisinde alüminyum sülfat ve üre sırasıyla çözülmüş, daha sonra cam suyu veya stearik asit

ilavesi yapıp, 92°C'de su banyosunda ısıtılmış ve çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çöktürme sırasında aglomerasyonu önlemek amacıyla sterik kararlılığı sağlayabilecek Davran C kullanılmıştır. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmaların çözelti konsantrasyonları ve ölçülen bazı deneysel parametreler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Davran C ile yapılan deneysel çalışmalar

	Alüminyum sülfat miktarı (g)	Üre miktarı (g)	Davran C miktarı (ml)	Su (ml)	3 Saat sonra ölçülen pH	Çökeltme başladıktan sonra ölçülen pH
1	33,33	60	0,36	200	7	5
2	33,33	60	1,08	200	7	5
3	33,33	60	1,8	200	7	5
4	8,3	15	0,45	200	3	
5	33,32		0,9	200		
6	16,66		0,45	100		
7	33,32		0,9	200	7	5
8	16,66	30	0,45	100	7	5

Alüminyum sülfat ve üre sırasıyla su içerisinde çözüldükten sonra Davran C ilavesi yapılmıştır. Davran C'nin katılma sistematüğini belirlemek için bazı çalışmalar yapılmıştır. Dolayısıyla 4.,5.,6.,7. ve 8. çözeltilerin hazırlanışları sırasıyla aşağıdaki gibidir.

Dördüncü çözeltinin hazırlanması aşamasında 50 ml su içinde Davran C çözüldükten sonra sırasıyla alüminyum sülfat ve üre eklenmiştir. Eklenen alüminyum sülfat pH'ı 8'den 3'e düşürdüğü için 3 pelet sodyum hidroksit eklenmiştir.

Beşinci çözeltinin hazırlanması aşamasında 100 ml su içinde çözünen Davran C, başka bir beherde çözünün alüminyum sülfat ve üre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden önce her iki beherdeki çözeltinin pH'ı da 1 M'lık HCl çözeltisi ile pH=4'e ayarlanmıştır.

Altıncı çözeltinin hazırlanması aşamasında 50 ml su içinde alüminyum sülfat ve üre çözülmüştür. Başka bir beherde 50 ml su içinde Davran C karıştırılmış ve alüminyum sülfat içeren çözeltiliye katılmıştır.

Yedinci çözeltinin hazırlanması aşamasında 100 ml su içinde çözünen alüminyum sülfat, başka bir beherde çözünen ve pH'ı 1 M'lık HCl ile 4'e ayarlanan çözeltiliye karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma üre eklenmiş ve su banyosu içinde 92°C'de 3 saat tutulmuştur..

Sekizinci çözeltinin hazırlanması aşamasında 50 ml su içinde sırasıyla alüminyum sülfat ve üre çözülmüştür. Başka bir beherde çözünen Davran C eklenmiştir. 1 M'lık HCl çözeltisi ile pH=4'e ayarlanmış, ve su banyosunda 92°C'de 3 saat tutulmuştur.

4.3. Analizler

Kurutulan ve kalsine edilen çökeleklerin morfolojisi taramalı elektron mikroskopunda (SEM, CamScan S4, Cambridge, UK) incelenmiştir. X ışını difraksiyonu (XRD, Rigaku D-max 2200, Tokyo, Japon) ile çökeleklerin minerolojik yapıları incelenmiştir. Çökeleklerin ısıl bozunma davranışı simultane termal analiz (TG-DTA, Linseis, Selb, Germany) ile yapılmıştır. Çökeleklerin kalsine edilmesi sonucu elde edilen α -Al₂O₃ tozlarının sinterleme davranışları dilatometre (Linseis, Selb, Germany) cihazı ile incelenmiştir. Dilatometre numuneleri 300 MPa basınç altında kalsine tozların preslenmesi ile hazırlanmış ve daha sonra bu numuneler dakikada 10 K ısıtma hızı ile 1525 °C'de 10 dakika tutulmuştur.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Üre ile Yapılan Homojen Çöktürme İşleminin Sonuçları

5.1.1. 85°C'de elde edilen çökeleklerin morfolojileri

Üre kullanılarak yapılan kontrollü homojen çöktürme morfolojiyle üniform alüminyum hidroksit partikülleri sağlamak için yapılmıştır. Bu metodla alüminyum iyonları içeren çözelti ısıtıldığında ve 70°C'nin üzerine çıkıldığında üre çözünerek CO₂ ve NH₃ açığa çıkararak bozunur. Amonyak hidroksil iyonları üretmek için su ile reaksiyona girer ki buna çözeltinin pH'ındaki üniform artış neden olur.

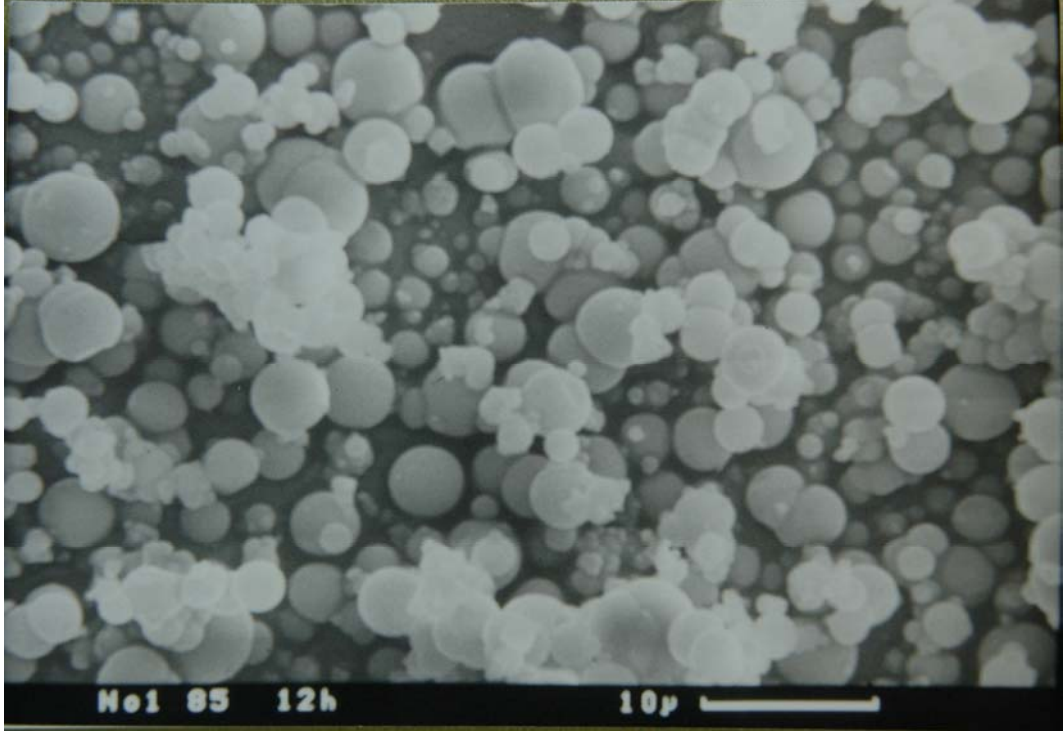
85°C'de üre ile yapılan homojen çöktürme deneyinde çöktürme işlemi istenilen sıcaklığa çıkıldıktan sonra 3 saat sürmektedir. Çöktürme işlemi sonucunda pH 7 olarak ölçülmüştür. Çökelme işleminin başlaması için pH'ın 7' nin üzerinde olması gerekir, pH'ın 7'den az olması ortamda hidrojen konsantrasyonunun fazla, hidroksil iyonu konsantrasyonunun az olduğunu gösterir. Çökelme işleminin başlayabilmesi için ortamda hidroksil iyonu konsantrasyonunun fazla olması istenir. Üre 70°C'nin üzerinde reaksiyona girmekte ve OH⁻ iyonları üretmektedir [4].

Sıcaklık ve pH ölçümlerinde her bir çözelti için çökme işlemini etkileyecek şekilde önemli bir farklılık gözlenmemiştir (Çizelge 5.1). Sıcaklıklar istenilen değere geldiğinde 3 saat daha çökme işleminin tamamlanması için bu sıcaklıkta beklenilmiştir.

Çizelge 5.1. Hazırlanan çözeltilerdeki sıcaklık ve pH değişimleri

	pH	Sıcaklık
Alüminyum sülfatın çözüldüğü an	4	Oda sıcaklığı
3 saat sonra	7	85 ve 92°C

Şekil 5.1'de 85°C'de elde edilen çökeleğin morfolojisi verilmektedir. Elde edilen partiküllerin yapısı küresel fakat boyut dağılımı oldukça geniştir. Boyut dağılımı 5 ile 0,1 µ arasında değişmektedir.

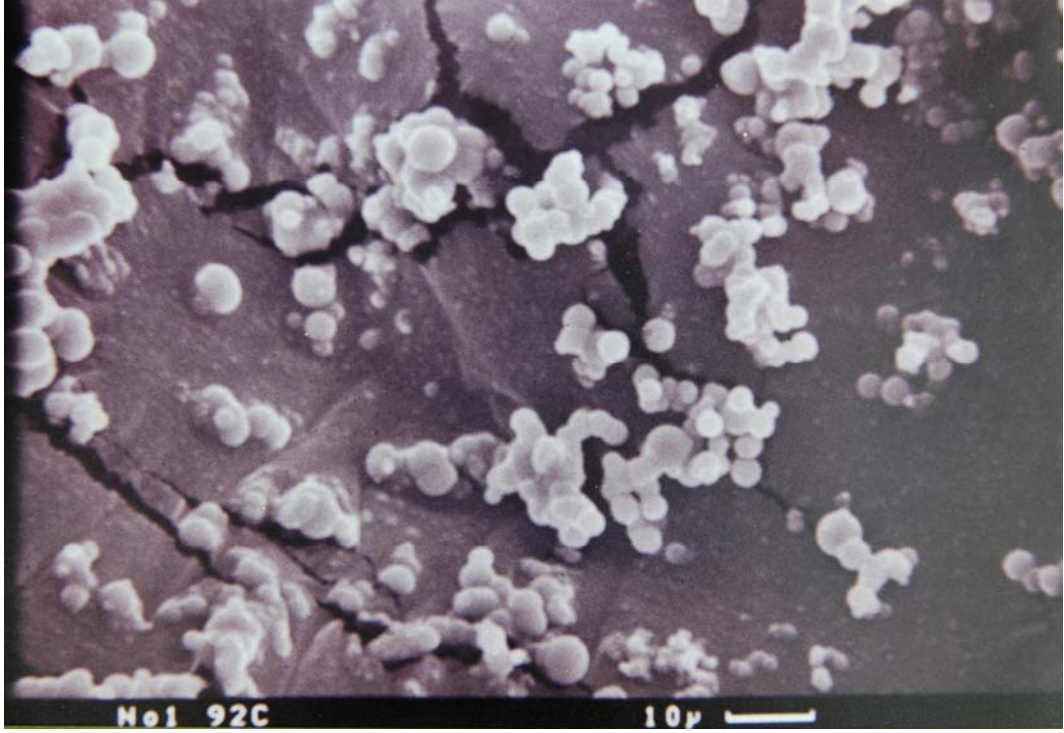


Şekil 5.1. 85°C'de 8.33 g alüminyum sülfat ve 15 g üre içeren çözeltiden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı

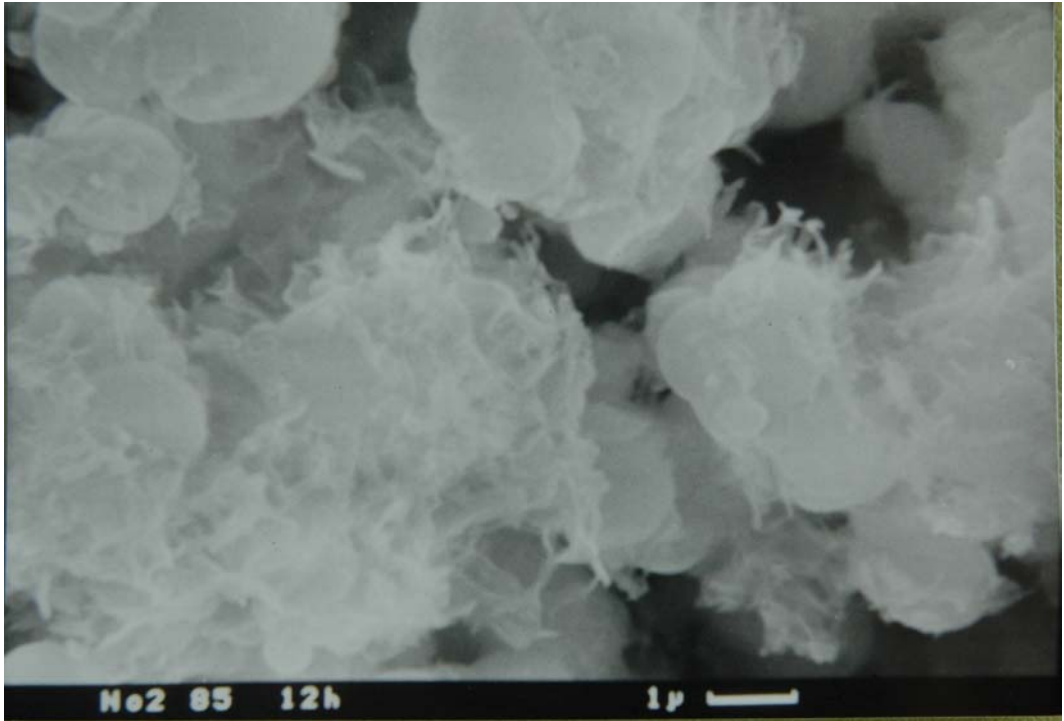
5.1.2. 92°C'de elde edilen çökeleklerin morfolojileri

92°C'de elde edilen çökeleklerin morfolojisi Şekil 5.2'de verilmektedir. 85°C ve 92°C'deki çökelekler kıyaslandığında 85°C'deki çökeleğin daha az aglomera olduğu görülmektedir.

85°C'de artan üre konsantrasyonundaki çökeleğin morfolojisi Şekil 5.3'de verilmektedir. Görüldüğü gibi üre miktarının artması ile partikül şekli küresellikten saparak iğnesel şekilli bir yapıya dönüşmüştür.



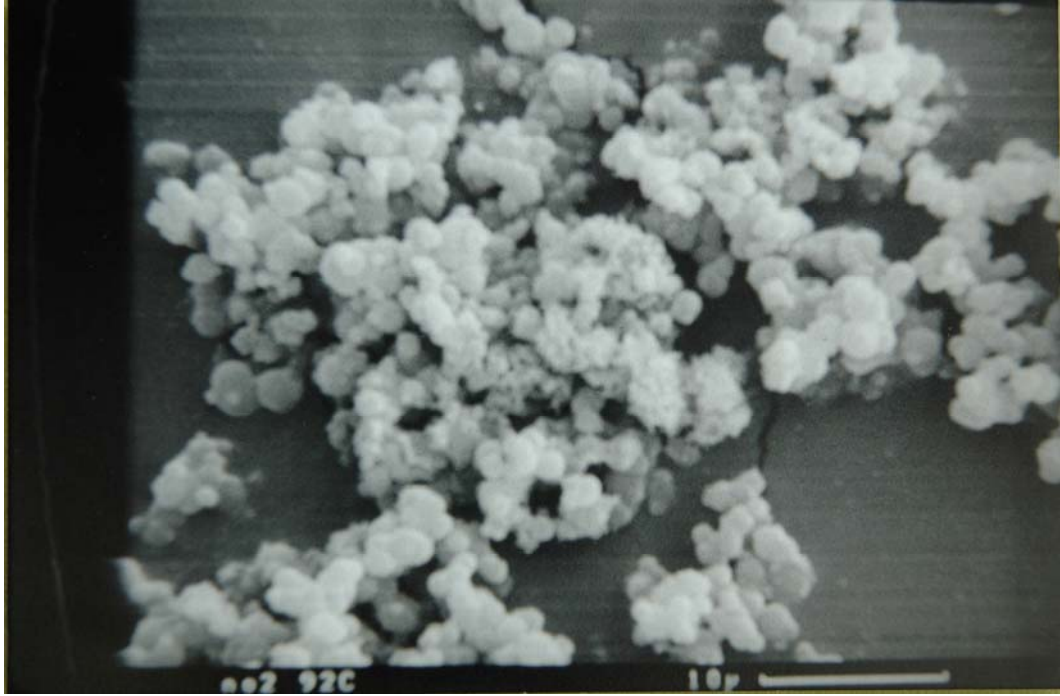
Şekil 5.2. 92°C'de 3.33 g alüminyum sülfat ve 6 g üre içeren çözeltiden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı



Şekil 5.3. 85°C'de 8.33 g alüminyum sülfat ve 37,5 g üre içeren çözeltiden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı

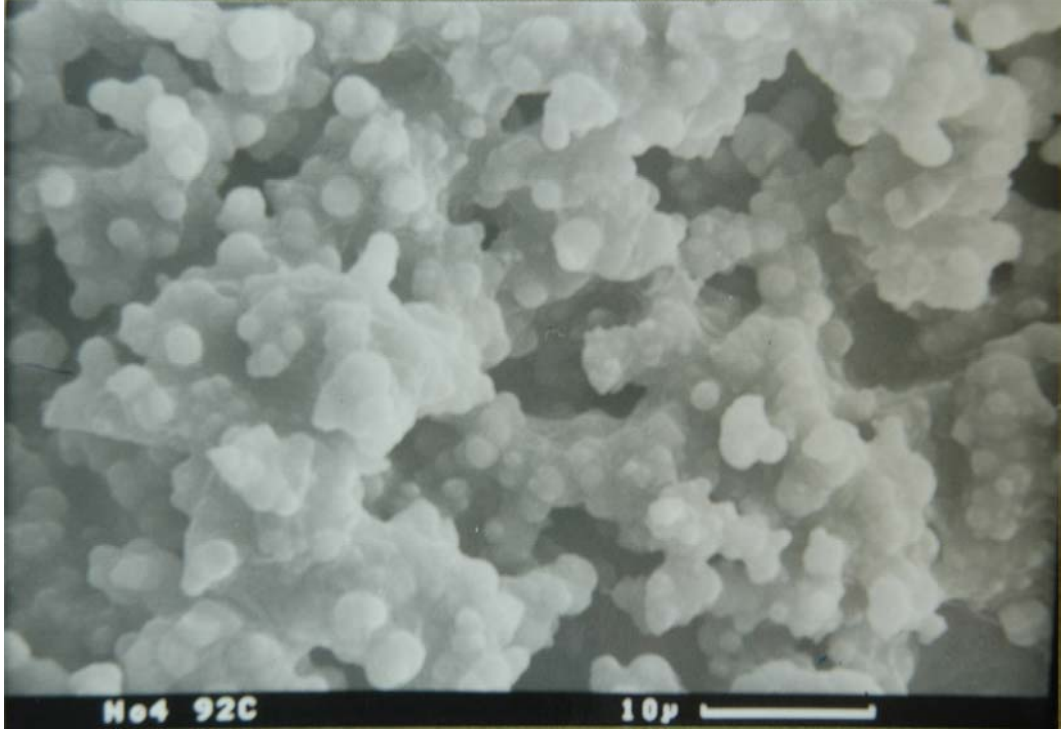
92°C'de artan üre konsantrasyonundaki çökeleğin morfolojisi Şekil 5.4'de görülmektedir. Üre miktarının artması ile partikül boyutu küçülmüştür. Bu durum, artan üre miktarı ile çökelek oluşumu için gereken hidroksil iyonu konsantrasyonunun artması ile çekirdekleşme oranının artmasına bağlanabilir.

Yine Şekil 5.4'de görüldüğü gibi elde edilen tozlar genellikle küresel olmakla birlikte bazı bölgelerde iğnesel şekilli partikül oluşumu gözlenmektedir.



Şekil 5.4. 92°C'de 3.33 g alüminyum sülfat ve 15 g üre içeren çözeltiden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı

Alüminyum sülfat konsantrasyonunun artması ile elde edilen çökeleğin morfolojisi Şekil 5.5'de görülmektedir. Artan alüminyum sülfat konsantrasyonu ile partikül boyutunun arttığı ve partikül boyut dağılımının genişlediği görülmektedir. Bütün bu değişiklikler sıcaklıktan bağımsız olarak gerçekleşmektedir [16]. Şekilden de görüldüğü gibi aglomera oluşumunda aşırı bir artış görülmektedir.



Şekil 5.5. 92°C'de 33.32 g alüminyum sülfat ve 60 g üre içeren çözültiden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı

5.1.3. Camsuyu, stearik asit ve Darvan C kullanılarak elde edilen çökeleklerin morfolojileri

Cam suyu ile hazırlanan çözelti kompozisyonu Çizelge 4.6'da 1 nolu işlemde verildiği gibidir. 92 °C'de 3 saat tutulmuştur. Alüminyum sülfat çözüldüğü anda pH 5 ve reaksiyon durduğu anda Ph=7 olarak ölçülmüştür. Çökelme işlemi sonucunda çökelek oluşumu gözlenmiştir.

Stearik asit ile yapılan çözelti kompozisyonları Çizelge 4.6.'da 2. ve 3. işlemde olduğu gibidir. 92 °C'de 3 saat tutulmuştur. Alüminyum sülfat çözüldüğü anda Ph=5 ve reaksiyon durduğu anda pH=7 olarak ölçülmüştür. Çökelme işlemi sonucunda çökelek oluşumu gözlenmiştir.

Darvan C ile yapılan ve Çizelge 4.8.'de verilen çözelti kompozisyonlarında ilk üç çözelti hazırlanırken önce alüminyum sülfat çözülmüş ve üzerine Darvan C ilave edilmiştir. Çökelmenin başladığı anda hepsinin pH'ı 5 olarak ölçülmüştür. Çökelme süreci boyunca köpüklenme görülmüş ve çökelti formundan farklı katı taneler görülmüştür. Bu ilk üç çözeltiden elde edilen çökeleklerin morfolojileri Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8'de gösterilmektedir.



Şekil 5.6. % 0,1'lik Darvan C ilavesi ile elde edilen çökeleğin morfolojisi

Çizelge 4.8'deki 4 numaralı çözelti Darvan C 50 ml su içinde çözünerek (pH=8) hazırlanmıştır. Darvan C'nin çözüldüğü karışıma Ph=3'de alüminyum sülfat ve üre ilave edilmiştir. Çözeltinin kireçli su görünümü aldığı ve Darvan C'nin tekrar katı formuna geçtiği görülmüştür. pH'ı artırmak için ortama NaOH eklenmiştir. Jelleşmenin olduğu ve pH'ın artmadığı görülmüştür.



Şekil 5.7. % 0,3'lük Darvan C ilavesi ile elde edilen çökeleğin morfolojisi



Şekil 5.8. % 0,5'lik Darvan C ilavesi ile elde edilen çökeleğin morfolojisi

Darvan C'nin çözüldükten sonra katılaşmasını önlemek için değişik işlemler denenmiştir. Darvan C'nin katılma sistematüğını belirlemek için yapılan işlemlerin ayrıntıları ve işlem sıraları Bölüm 4.2.3'de ayrıntılı olarak verilmektedir.

Beşinci çözelti hazırlanmasında 100 ml su ile Darvan C karıştırılmış, ayrı bir beher içinde de 100 ml suda alüminyum sülfat çözülmüştür. İki beher de 1 M'lık HCl çözeltisi ile pH= 4'e ayarlandıktan sonra karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda Darvan C'nin herhangi bir şekilde katılaşmadığı görülmüştür.

Altıncı çözeltinin hazırlanmasında pH=4 'de 50 ml su içinde Alüminyum sülfat çözüdür. Başka bir beherde 50 ml su ile Darvan C karıştırılmış ve pH=8 olarak ölçülmüştür. Alüminyum sülfat çözeltisi içine Darvan C çözeltisi katıldığında Darvan C'nin katılaşığı görülmüştür. Aynı şekilde Darvan C çözüldükten sonra çözeltisi içine alüminyum sülfat çözeltisi katıldığı zaman Darvan C yine katılaşmıştır. Burada daha çok Davran C'deki çözeltinin pH'ı yüksek olduğu için alüminyum sülfat çökeleği oluşmuştur.

Katılaşmanın gözlenmediği 7 ve 8 numaralı çözelti kompozisyonları 92 °C'de 3 saat tutulmuştur. Çökelek oluşumu gözlenmiş, her iki çözeltisinde çökeleklerinin birbirine benzer ve ikisinin de aniden oluştuğu görülmüştür.

5.2. Üreaz Enzimi ile Yapılan Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Çökeleklerin Morfolojileri

Oda sıcaklığında üreaz enzimi ile yapılan çöktürme işlemi daha uzun sürmektedir. Çöktürme işlemi 24 saatte tamamlanmakta ve işlemin sonunda pH=8 olarak ölçülmüştür. Üreaz ile yapılan çöktürme işleminde üreazın çözünenmeden örümcek ağı gibi şeffaf bir tabaka oluşturmasıdır. Çökelekler bu şekilde üreaz çözünenmeden elde edilmiştir. Eğer üreaz su içinde çözünüp çözeltiye eklendiğinde ise çökelek oluşumu gözlenmemiştir.

Bu şekildeki çöktürme işleminde, oda sıcaklığında oluşan çökelekler 92°C'deki çökeleklerden oldukça farklı bir formda olmuştur. Standard çözeltiye üreaz eklendiğinde cam kabın en üst kısmında zamanla örümcek ağına benzeyen köpüklü bir yapı oluştuğu gözlenmiştir. Bu köpüğün oluşmasıyla cam kabın üst kısmında ürenin bozunduğu görülmüştür. Turnusol kağıdı ile pH ölçümü yapılmıştır. Çökme sırasında cam kabın üst kısmındaki pH, dibindeki pH'dan daha yüksek olması bunu desteklemektedir. Böylece çökme işleminin cam kabın üst kısmında olduğu bu çalışmada deneysel olarak gözlenmiştir. Daha sonra çökelekler cam kabın dibine doğru yerleşmiştir.

Böylesi bir çöktürme olayında, çökme homojen bir şekilde gerçekleşmez, fakat çok yönlü olarak gelişen bir çekirdeklenme ile muhtemelen olabilir. Bu demektir ki hidroksil iyonları oluşturmak için cam kabın üst kısmında bozunan üre, alüminyum iyonları ile çökelekleri oluşturmak için reaksiyona girmiştir. Oluşan çökerek grupları cam kabın daha alt kısımlarında reaksiyona girmemiş halde bulunan hidroksil iyonları yüzünden daha fazla büyümeden sınırlı bir şekilde büyüyerek çökmeye başlamıştır. Üst kısma doğru daha fazla çökme ve reaksiyona girmek için daha fazla üre ve katyon taşınmıştır. Bu tip bir çökerek oluşumunun ilerlemesi oda sıcaklığında oluşan çökeleklerin 92°C'dekinden daha küçük boyutlu olmasının sebebi olabilir.

Çizelge 4.4.'de 4 ve 5 numaralı çözelti kompozisyonları üreazın su içinde çözülüp çözeltiye ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Bu şekilde uygulamada çökerek elde edilememiştir.

Standard çözelti kompozisyonunun hazırlandığı, Çizelge 4.5'de 2 ve 3 numaralı çözeltilerde de çökerek oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu çözeltilerde pH 4 veya 5 civarında kalmıştır ve çözelti üzerinde çözünmemiş halde kalan üreaz görülmemiştir.

Çizelge 4.4'de 6 numaralı çözelti manyetik bir karıştırıcıda karıştırılmıştır. Cam kabın üst kısmında köpüklü bir yapı görülmediği için çökelek görülmemiştir.

Standard çözelti konsantrasyonunun artırıldığı Çizelge 4.5'de 6,7 ve 8 numaralı çözeltilerde üreaz çözüldüğü için çökelek oluşumu görülmemiştir.

Standard çözelti konsantrasyonunun altında olan Çizelge 4.5'de 5 numaralı karışımda üreaz karışmamış, camın üst kısmında toplanmış ve çökelek oluşumu görülmüştür.

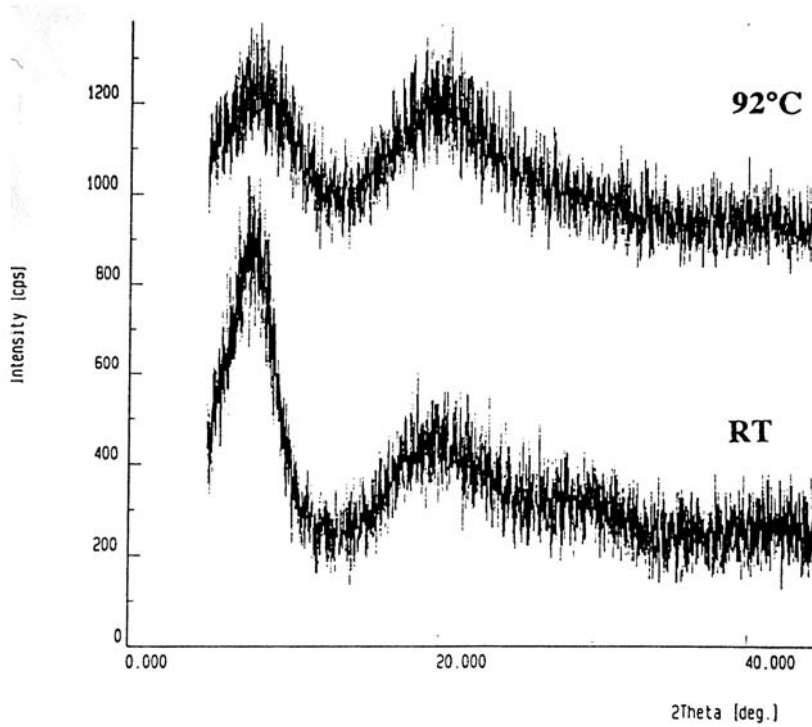
Oda sıcaklığında elde edilen çökelekler Şekil 5.9'da da görüldüğü gibi boyutları 0,2-0,3 μ arasında değişmektedir. Boyun bölgelerinde çok fazla bir büyüme görülmemiştir.



Şekil 5.9. Oda sıcaklığında 3.33 g alüminyum sülfat ve 6 g üre içeren çözeltiden elde edilen çökeleğin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı

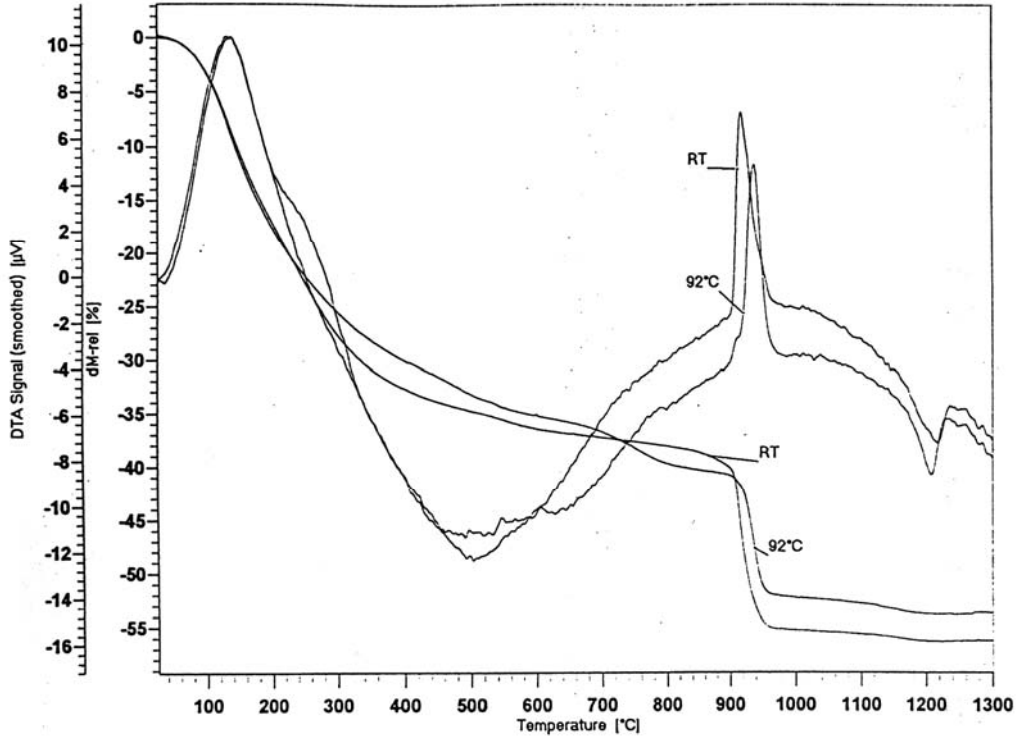
5.3. Çökeleklerin Karakterizasyon Sonuçları

Çökeleklerin Şekil 5.10'daki XRD patternleri göstermiştir ki hem oda sıcaklığındaki hem de 92 °C'de elde edilen çökelekler amorf yapıdadır. Şekil 5.11'de çökeleklerin simultane termal analizleri verilmiştir. Her iki çökeleğin de bozunma davranışı birbirine benzemektedir. 50 °C'den 500 °C'ye kadar olan sıcaklık artışlarında önemli miktarlarda ağırlık kayıpları gözlenmekte ve bu ağırlık kaybı 500 °C'de %35 civarında olmaktadır. Ağırlık kayıplarının en fazla olduğu sıcaklık TG eğrisinde gösterildiği gibi 136°C'dedir. Oda sıcaklığındaki çökeleklerde 250°C'de başka bir endotermik etki vardır. 900°C'nin üzerine ısıtmayla keskin bir düşüşle, ani ağırlık kayıpları olmuştur. Bu ani düşüşler oda sıcaklığındaki çökelek için 917 °C'de ve 92 °C'deki çökelek için 937 °C'dedir. Küçük bir ağırlık kaybı da 1150 °C civarında gözlenmiştir. 900°C'nin üzerindeki ani ağırlık kaybı yaklaşık %18'dir. Toplam ağırlık kaybı ise yaklaşık %55'tir. DTA eğrisindeki ekzotermik pikte görüldüğü α -alümina 1200 °C'nin üzerinde oluşmaktadır.



Şekil 5.10. Oda sıcaklığındaki ve 92°C'deki çökeleklerin XRD patternleri

Şekil 5.11'de görülen DTA eğrisindeki 136 °C sıcaklıktaki pik, moleküler suyun uzaklaştığını göstermektedir. Bu durum, çökeleklerin önemli bir derecede hidratize olduğunu kanıtlar. Sıcaklık artışı ile ağırlık kayıplarının devam etmesi alüminyum sülfatın hidratasyon suyunun uzaklaşması nedeni ile olmaktadır. Bu ağırlık kayıpları 400 °C'ye kadar devam etmektedir. Suyun uzaklaşması azalan bir oranla devam ettiği halde 400 °C'nin üzerine kadar devam etmektedir. Alüminyum hidroksit fazlarının bozunması 25-550 °C sıcaklık aralığında meydana gelmektedir [13].



Şekil 5.11. Oda sıcaklığındaki ve 92 °C'deki çökeleklerin DTA ve TGA sonuçları

DTA eğrisinde 900 °C üzerinde oluşan ani ağırlık kayıpları keskin bir endotermik pikin görüldüğü desülfürizasyon olayından kaynaklanmaktadır. SO₃ içeren partiküllerde yaklaşık %18'lik bir kayıp görülmektedir [18]. Alüminyum oksit kristalizasyonunun gözlemlendiği 1180 °C'deki ekzotermik pik α-alümina'dır.

İkinci bir pik oda sıcaklığındaki çökeleklerin DTA eğrisinde 200 ve 300 °C sıcaklık aralığında görülmektedir. Termal analiz sırasındaki bozunma davranışı, ısıtma hızı, paketleme, partikül boyutu gibi faktörlere bağlıdır. Aynı ısıtma hızı ve paketleme karakteristiklerinde, küçük partiküller kısa difüzyon mesafesinden dolayı daha düşük sıcaklıklarda bozunmaktadır. Bu nedenle DTA ve TG eğrilerinde küçük farklılıklar oda sıcaklığındaki çökeleklerin daha küçük partikül boyutuna sahip olmaları ile açıklanabilir.

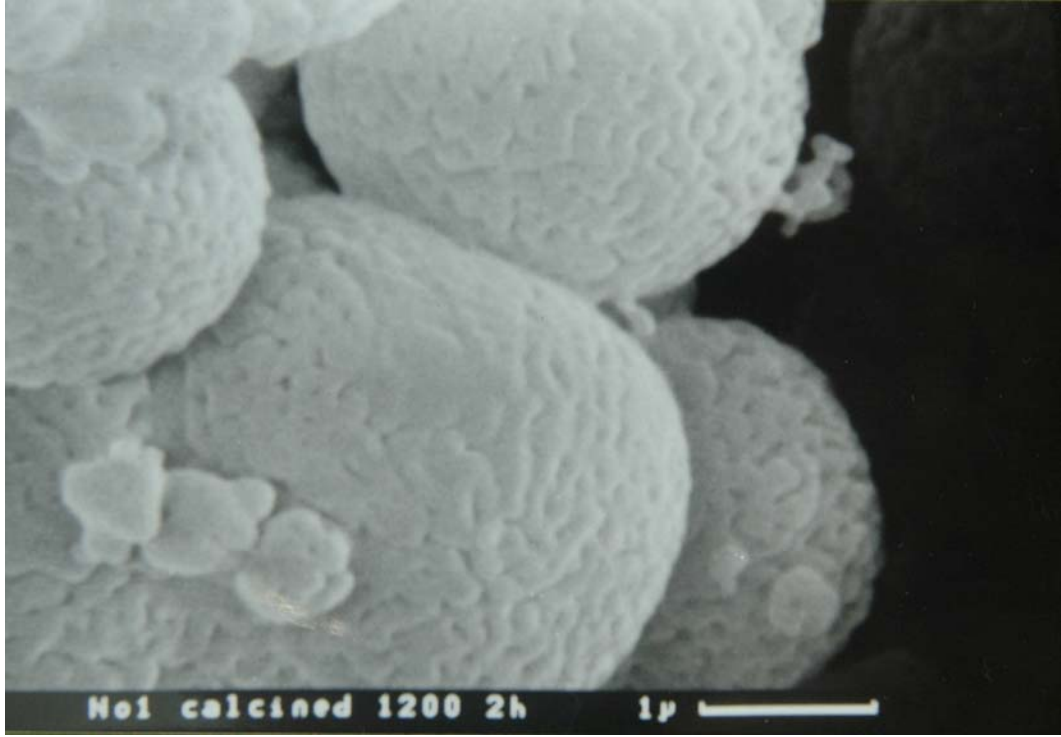
5.4. α- Alümina Sonuçları

5.4.1. 92°C'de ve oda sıcaklığındaki çökelek morfolojileri ve kıyaslanması

Oda sıcaklığında ve 92 °C'de oluşan çökeleklerin Şekil 5.3 ve 5.9'da görülen morfolojilerine bakıldığında 92 °C'de oluşan tozların boyutları 1-3 µ arasında ve oluşan aglomerelerin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığında elde edilen çökelekler ise oldukça küçük boyutta olup, boyutları 0,2–0,3 µ arasında değişmektedir. Oluşan aglomereler ise daha yumuşak ve boyun bölgelerinde fazla bir büyüme görülmemektedir.

Şekil 5.12 ve 5.13'de 2 saat süre ile 1200 °C'de kalsinasyon yapıldıktan sonra 92 °C'de ve oda sıcaklığında oluşan çökeleklerin morfolojisi verilmiştir. Oda sıcaklığında üretilen çökeleklerin α-alümina kristallerinin birincil partikül boyutu yaklaşık 0,2 µ'dur. Aynı zamanda solucana benzer partiküller de görülmüştür.

92 °C sıcaklıktaki çökeleklerin oda sıcaklığındaki çökeleklerden oldukça yoğun olması; yüksek sıcaklıklarda partiküllerin daha hareketli olması, termal vibrasyon, partikül etkileşimi ve partikül birleşmesinin artmasıyla aglomerasyona sebep olmaktadır.



Şekil 5.12. 92 °C'deki çökeleklerin kalsinasyon sonrası taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı



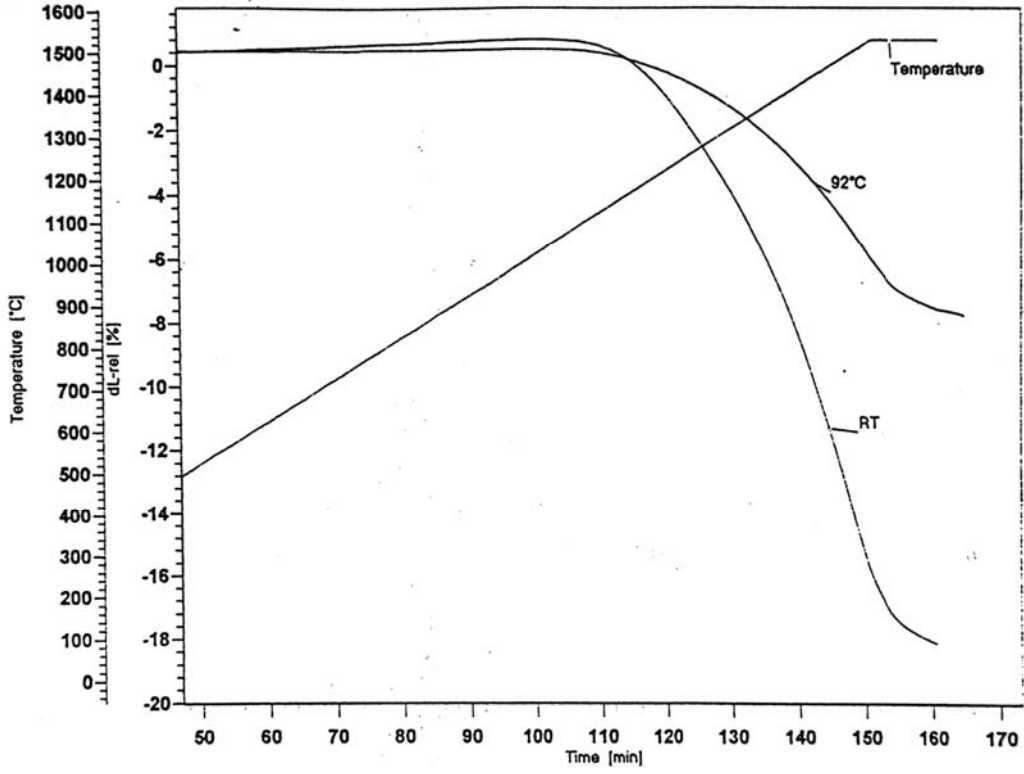
Şekil 5.13. Oda sıcaklığında çökeleklerin kalsinasyon sonrası taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı

Genellikle alüminyum sülfattan oluşan çökelekler kalsine edildiğinde Şekil 5.12 ve 5.13'de görüldüğü gibi çok ince α - Al_2O_3 kristalleri oluşmaktadır. Eğer çökelek boyutu α - Al_2O_3 kristal boyutundan daha büyük ise kalsinasyon olduktan sonra her bir çökelek partikülünün Şekil 5.12'de görüldüğü gibi aglomere olduğunu görmek anormal değildir. 92 °C'de elde edilen çökelekler 1-3 μ boyutundadır. Kalsinasyon sonrası oluşan α - Al_2O_3 'in boyutu 0,2–0,3 μ olduğundan 92 °C'de elde edilen her bir çökelek kalsinasyon sonucu bir α - Al_2O_3 aglomeralarına dönüşmüştür. Diğer taraftan oda sıcaklığında elde edilen çökelek boyutu α - Al_2O_3 kristal boyutuna yakın olduğu için, kalsinasyon sırasında her bir çökelek Şekil 5.13'de görüldüğü gibi bir α - Al_2O_3 kristaline dönüşmektedir.

Oda sıcaklığındaki çökeleklerin yumuşak aglomere yapısı ile karşılaştırıldığında Şekil 5.13 aynı zamanda kalsine çökelek yapısını yansıtmaktadır. Şekil 5.12'deki toz aglomerasyonunun yok edilmesi için yoğun bir öğütme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır.

5.4.2. 92°C'de ve oda sıcaklığındaki çökeleklerin sinterleme davranışının kıyaslanması

Her iki α -alüminanın çekme davranışı Şekil 5.14'de verilen dilatometre sonuçları ile karşılaştırıldığında açık bir şekilde görülmektedir ki oda sıcaklığında elde edilen çökeleklerden oluşan α -alümina partiküllerinin sinterleme davranışı 92 °C'de elde edilen çökeleklerden daha iyidir. Oda sıcaklığındaki çökeleklerin 1525 °C'de 10 dakika sinterlenmesinden sonra toplam çekmesi %19 iken bu oran 92 °C'deki çökeleklerde %9'dur.



Şekil 5.14. Kalsine edilen çökeleklerin sinterleme davranışı

6. TARTIŞMA

Sıcaklık etkisi ile (80° C'nin üzerinde) ürenin bozunması yöntemi ile homojen çöktürmede çözelti içinde çekirdekler oluşmakta ve büyümektedir. İkincil bir kristalizasyon olmamaktadır [4]. Böylece başlangıçta oluşan çekirdeklerin sayısı partikül boyutunu belirlemektedir. Sabit alüminyum iyonu konsantrasyonuna sahip çözeltide üre konsantrasyonunun artması ile alüminyum sülfat çözeltisinden oluşan çökeleklerin partikül boyutunda azalma olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi verilen zaman içinde daha fazla üre bozunmasıyla bir şekilde daha fazla çekirdek oluşumuyla açıklanmaktadır [16].

Oda sıcaklığında bu yolla oluşan çökelekler 92°C'de oluşan çökeleklerden oldukça farklıdır. Çözeltiye üreaz eklendiğinde üreazın çözeltinin üzerinde örümcek ağı gibi köpüklü bir yapıda toplandığı görülmüştür. Çözeltinin üzerindeki köpük etkileşime girerek üre bozunmaktadır. Bu çökme sırasında çözeltinin dibindeki pH değeri, çözeltinin üzerindeki pH değerinden daha yüksektir. Böylece çökelekler çözeltinin üzerinde oluşmakta ve daha sonra dibe doğru hareket etmektedir.

Üreaz enzimi su içinde çözülüp çözeltiye eklendiğinde çökelek oluşumu gözlenmemektedir. Yani üreaz aktif değildir ve bu durumda ürenin bozunma olayı gerçekleşmemiştir. 24 saatlik bir süre içinde ürenin bozunması için 0,19 M sodyum sülfat ve 0,16 M alüminyum asetat çözeltisinin ml'si başına minimum 4,8 ünite üreaz ortama eklenmiştir [17]. Bu çalışmada kullanılan üreaz konsantrasyonunun standart çözeltinin ml'si başına 0,5 birim olduğu ve çözündüğü düşünüldüğünde üreazın aktif olmaması şaşırtıcı değildir. Üre/üreaz oranındaki artış amonyum iyonu konsantrasyonunun artışı nedeniyle enzimin aktifliğini engeller [17]. Benzer olarak çözelti içindeki Na⁺ ve Al⁺ iyonlarının varlığında enzimin aktifliği engellenmektedir. Metal katyonları enzimin aktif noktalarına bağlanmakta ve enzimin yer değiştirmek için bağlanmasını önlemektedir. Enzimin daha yüksek konsantrasyonlarda çözünmesi ve aktif olmaması katyonların benzer etkileri nedeni ile olabilir, diye düşünülmüştür.

Sonuç olarak oda sıcaklığında üreaz enzimi kullanılarak elde edilen çökelekler 92 °C'de üreazın termal bozunması ile üretilen çökeleklerden daha incedir. Oda sıcaklığında başarılı bir çöktürme olması için üreazın çözünmeden ve karışmadan çözelti üzerinde kalması oldukça önemlidir. Daha yüksek çözelti konsantrasyonları üreazın çözünmesine neden olmakta ve çökeleklerin oluşumunu engellemektedir.

Kalsinasyon işleminden sonra α -alümina kristallerinin boyutuna yakın boyuta sahip olan çökelekler daha iyi bir sinterleme için ve çok fazla aglomere olmayan tozların üretilmesinin sağlanmasında avantaj olacağı düşünülmektedir. Daha büyük boyutlu çökelekler aglomere olmamış olsa bile kalsinasyondan sonra α -alümina kristallerinin aglomere olduğu görülecektir.

7. GENEL SONUÇLAR

- 85°C ve 92°C’de üre kullanılarak yapılan homojen çöktürme işleminde çökelek olmuştur.
- 85°C’de elde edilen partiküllerin boyutları 0,1–5 μ arasında değişmektedir.
- 85°C’de elde edilen çökelekler 92°C’de elde edilen çökeleklerden daha az aglomera olmuştur.
- 85°C ve 92°C’de artan üre konsantrasyonundaki çökeleklerin partikül şekli küresellikten saparak iğnesel bir yapıya dönüşmüştür.
- 92°C’de alüminyum sülfat konsantrasyonunun artması ile elde edilen çökeleklerin partikül boyutunun arttığı, partikül boyut dağılımının genişlediği ve aglomera oluşumunda bir artış olduğu gözlenmiştir.
- Camsuyu, stearik asit ve Davran C ile yapılan çöktürme işleminde çökelek oluşmuştur.
- Oda sıcaklığında enzim üreaz ile çöktürme işlemi 24 saat sürmüştür ve çökelek oluşmuştur.
- Oda sıcaklığında üreaz enzimi ile çalışılmasının nedeni, yüksek sıcaklıkta oluşan aglomerasyonu önlemektir.
- Oda sıcaklığında üreaz enziminin çözünmeden ve karışmadan cam kabın üst kısmında kalması gerekmektedir.
- Oda sıcaklığında elde edilen çökelekler 0,2–0,3 μ boyutunda, küresel yapıya sahip, ince partikül boyutlu, dar partikül boyut dağılımlı ve yumuşak aglomeralar içerdiğinden 92°C’de elde edilen çökeleklere göre daha iyi bir sinterleme davranışı göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Sarıtaş, S., *Toz metalurjisi*, Mühendis ve Makine, **36**, 421, 41- 50, 1997
- [2] Rhine, W.E. ve Bowen, H. K., *An Overview of Chemical and Physical Routes to Advanced Ceramic Powders*, Ceramic Int., **17**, 143-152, 1991.
- [3] Blendell, J.E. ve Coble, R. L., *High Purity Alümina by Controlled Precipitation from Alümina Sulfate Solution*, Ceramic Bulletin, **63(6)**, 1984.
- [4] Akinc, M., *Ceramic Powder Sythesis : Homogeneous Precipitation by Ürea*, Fourth Euro Ceramics, **1**, 3-13, 1990.
- [5] Franklin, F. Y., *Treatise On Materials Science and Technology Vol. 9, Ceramic Fabrication Processes*, Stony Brook, New York, 1976.
- [6] A. Ayril ve J. Phalippou, *Submicrometer Alümina Powders*, Advanced Ceramic Materials, **3(6)**, 575-579, 1988
- [7] Şahin, G., *Seramik Süreçler Ders Notları*, 1997.
- [8] Şahin G., *Seramik Süreçler Laboratuar Notları*, 1997.
- [9] Reed, J.S., *Principles of Ceramic Processing*, Jhon Wiley & Sons. Inc., New York, 1995.
- [10] Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering*,
- [11] Koza, F. G., *Zonguldak (Kokaksu) Bölgesi Boksitlerinden Alümina Üretim Parametrelerinin Saptanması ve Ekonomik Değerlendirmesi*. İ.T.Ü. Fen Fakültesi Matbaası, İstanbul, 1985.
- [12] Tarar, S.S. ve Günay, V., *Preparation and Characterization of Submicron Al₂O₃ Powders from Al Salts via Sol-Gel Precipitation*, Interceram, **44(4)**, 1995.
- [13] Sacks, D.M. ve Tseng, S.Y. L., *Termal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminium Sulfate*, Ceramic Bulletin, **63(2)**, 301- 310, 1984.
- [14] Geçkinli, E., *İleri Teknoloji Seramikleri*, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, 1991.

- [15] Toy, C. ve Baykara, T., *21. Yüzyılın Malzemesi Seramikler*, Bilim Teknik, **27**, 317, 6-13, 1994.
- [16] Nagai, H., Hokazono, S. ve Kato, A., *Sintering Behavior of Aluminium Oxides Derived from Aluminium Hydroxides with various Morphologies*, Br. Ceram. Trans., **92**,114-119, 1993
- [17] Simpson, R., E., Habeger, C., Rabinovic, A., ve Adair, J. H., *Enzyme Catalyzed Inorganic Precipitation of Aluminium Basic Sulfate*. J. Am. Ceram. Soc., **81**, 1377-1379, 1998
- [18] Cornilsen, B.C. ve Reed, J. S., *Homogeneous precipitation of basic aluminium salts as precursors for alumina*. Am. Ceram. Soc. Bull., **55**,1199-1204,1979