

SOL-JEL METODU İLE MİKRONALTI İNCELİKTE ALÜMİNA ÜRETİMİ

Yıldız LEBLEBİCİER¹, Hayrettin YÜZER²
Ö.Faruk EMRULLAHOĞLU³

¹ AKÜ Bolvadin Meslek Yüksek Okulu, AFYON

² Tübitak M.A.M.

³ AKÜ Mühendislik Fakültesi, AFYON

ÖZET

Bu çalışmada çeşitli alüminyum mBetalı kaynaklarından yola çıkarak, alüminyum alkoksitten sol-jel yöntemi ile mikronaltı incelikte alümina toz üretimi amaçlanmıştır.

Üretim yöntemi olarak sol-jel yönteminin kullanılmasının nedeni; daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen, homojen ve mikronaltı incelikte taneler içeren tozların üretimine imkan veren kimyasal bir yöntem olmasıdır. Sol-jel yöntemi; kimyasal bir proses olup, jelleşebilen solüsyon veya süspansiyonlara dayalıdır. Bu yöntemde metal alkoksitler ve metal tuzları uygun bir çözücüde çözülüp, su ve katalizör yardımıyla hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları oluşturulur. Bu reaksiyonların kontrolü ile toz ürünler elde edilir.

Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanarak, mikronaltı incelikte alümina toz üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel , mikronaltı incelikte alümina toz, seramik.

PRODUCTION OF SUBMICRON ALUMINA POWDER BY SOL-GEL METHOD

ABSTRACT

Sol-gel is a chemical process which depends on solutions and suspensions that are easily turn into gel form. In this method, metallic alkoxide and metallic salts are dissolved in a suitable solvent. Then, with the aid of water

and catalyst, hydrolysis and polimerisation reactions occur. By cotrolling the reactions, powder products are obtained. In this study, submicron alümina powder is produced by using sol-gel method.

Keywords: Sol-gel, submicrometer size alümina powder, ceramic.

1. GİRİŞ

Son 20 yılda teknolojiadaki hızlı gelişmeler, değişik alanlarda kullanılan malzemelerden beklenen özelliklerin artışına neden olmuştur. Silisyum karbür, silisyum nitrür, bor nitrür, sialon, alümina, titanat, niobat, germanat, ferrit ve bunlar gibi bileşimlerden üretilen yeni seramikler ileri mühendislik seramikleri olarak adlandırılırlar [1]. İleri mühendislik seramiklerinin üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mikronaltı boyutta, saf, reaktif ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenmektedir. Bu nedenle yeni üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; CVD (kimyasal buhar çöktürme), sol- jel, polimer pirolizi yöntemleridir.

Bugün dünyada büyük bir kullanım alanına sahip olan ileri mühendislik seramik malzemelerinin başında, mekanik, ısıl, optik, elektrik, kimyasal ve nükleer özelliklerinden dolayı alümina ve alümina bazlı seramik malzemeler gelmektedir. Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapıları ve genellikle porozite içermektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerinin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir seramik üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon- jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir prosestir. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Jel, katı faz ile sıvı faz arasında ve ikisinin karışımı olan bir geçiş fazıdır.

Modern seramiklerin (ileri teknoloji) üretiminde çok ince ve homojen tozlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle, ileri teknoloji seramiklerinin bir bölümü sol-jel yöntemi ile üretilmektedir. Sol-jel yöntemi yeni bir üretim yöntemidir. Özellikle toz, kaplama ve fiber üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir.

Seramik tozlarının özellikleri, seramik üretiminin en önemli faktörlerindedir. Mükemmel olması istenen tozun, saf ve homojen, boyutunun ise mikronun altında ve dar bir dağılım aralığına sahip olması

gerekir. Bu özellikleri taşıyan tozlarla yapısal ve elektronik seramikler kusursuz olarak üretilebilirler.

Sol-jel yöntemi hava kirliliği kontrolünde seperasyon teknolojisinde, mikro elektronikte kullanılan monolitik, saydam alüminanın üretiminde, cam veya seramik yüzeylerin kaplanmasında başarı ile uygulanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

Sol-jel yöntemi; metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler ile çalışan kimyasal bir yöntemdir. Seramik malzemelerin üretiminde kullanılan başlangıç tozu, ürünün nitelikleri açısından önemlidir. Başlangıç tozu, boyut, şekil ve safsızlıklar açısından belirli özellikleri içermelidir. Günümüzde mekanik, ısı, optik, elektrik, kimyasal ve nükleer özelliklerinden dolayı alümina (α - Al_2O_3) oldukça fazla kullanılmaktadır. α - Al_2O_3 tabiiatta korundum olarak bulunur. Korundum renksiz, iri, hegzagonal kristallerden oluşur. Mavi renkli korunduma “ safir ” denir. Mavi renk korundumdaki TiO_2 , Fe_2O_3 'den ileri gelmektedir. Kırmızı renkli korunduma ise “ rubin ” adı verilir. Kırmızı renk bünyesindeki Cr_2O_3 'den ileri gelmektedir. Sol-jel yöntemi basit bir yöntemdir. Bu yöntemde bir veya birkaç bileşenin “ sol ” (veya jel) yapıcı özelliğe sahip olması gerekmektedir. Bu kimyasal yöntem ile elde edilen ürünün porozitesi fazladır. Porozite gözenekli olma halidir. Bu nedenle çok fazla yüzey alanı ve yüzey serbest enerjisi içerirler. Bu özelliklerinden dolayı düşük sıcaklıklarda sinterlenirler. Sol-jel yöntemi ile üretilen ilk seramik malzemeler, nükleer yakıt malzemeleri [3] ve zirkonyumdur [4]. 1971 yılında Dislich [5] tarafından yayınlanan çok bileşenli camların sol-jel yöntemi ile üretimi hakkındaki makaleden sonra, bu konudaki araştırma ve yayınların sayısında büyük artış olmuştur. Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri aşağıda belirtilmiştir:

- a- Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık,
- b- Kimyasal kararlılığın yüksek olması,
- c- Çok sert olmaları,
- d- Metallerden hafif olmaları (% 40 mertebesine varan),
- e-Hammadde olarak bol miktarda bulunması ve genellikle metallere kıyasla ucuz olması,
- f- Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi,
- g- Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- h- Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması,

- 1- Sürtünme katsayısının yüksek olması,
- i- Basma kuvvetinin yüksek olması.

Nükleer yakıt olarak 1960 yılında Mumpton ve Ray tarafından sol-jel yöntemi ile yakıt malzemesi üretilmiştir [6]. Sol-jel kaplamalar, fotovoltaik hücrelerdeki optik fiberlerde IR yansıtan transparan kaplamalar kadar son zamanlarda geniş çaplı antireflektif spektrumların kullanımını bulmuştur. Cam fiberler ergitilerek üretilmektedir. Fakat son yıllarda bazı cam kompozisyonlarının ergitilmesi çok zor olduğu için bu üretimde en uygun yöntem sol-jel yöntemidir. Bunlara örnek olarak ; SiO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ cam fiberler ve Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ seramik fiberler verilebilir [7].

Katalizör ve membran yapımında da yüksek yüzey alanlı malzemelerin üretimi de sol-jel ile yapılabilmektedir [8]. Radyoaktif ortamlarda bile kullanılabilme, daha kolay kontrol edilebilir gözenek boyutu ve dağılımı avantajları ile seramik membranlar son yıllarda gittikçe artan bir önem kazanmakta ve bu konudaki çalışmalar artarak devam etmektedir. Deniz suyundan tatlı su eldesi, atık suların arıtılması, gıda ve ilaç sanayii, gaz karışımlarının ayrılması (özellikle fabrika baca gazlarının tutulması) seramik membranların kullanım alanlarının sadece birkaçıdır.

Sol-jel prosesinin önemli bir yönü; kimyasal reaksiyonların kinetik kontrolü ile maddelerin alt yapısına etki etmesidir. Sol-jel prosesinin bu etkisi ile yeni maddeler üretmek, por morfolojisini, moleküler yapıyı değiştirmek, yüksek sıcaklık ve aksiyonlarından kaçınmak mümkündür. Böylece maddelerin esas özellikleri değiştirilebilmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda mikronaltı incelikte alümina tozu üretimi için aşağıdaki malzemeler kullanılmıştır;

- 1- İzopropanol (Atabay, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 60,09 gr/mol)
- 2- Hidroklorik asit (Merck, HCl , 36,46 gr/mol)
- 3- Civa klorür (Merck, HgCl_2 , 217,50 gr/mol)
- 4- Çeşitli Al metal kaynakları (Seydişehir Al yongası, renkli Al yonga, Al toz, sigara kağıdı ve Al folyo.

Seydişehir Al yongası; Seydişehir Alüminyum Tesislerinde üretimekte olan % 99.5 'lik ETİAL-5 kod numaralı alüminyum levhanın kenarlarının tornada düzeltilmesi ile elde edilen torna yongasıdır. Malzemenin safsızlıklarını belirlemek için iki farklı numunenin element analizi yapılmıştır. Bu sonuçlar tablo.1 de verilmiştir.

Renkli Al yonga; alüminyum doğrama yapan özel kuruluşlardan alınan sarı renkli kimyasal analizi bilinmeyen torna artıklarıdır.

Alüminyum toz malzemesi; Yukarıda bahsedilen Seydişehir Al yongasının ergitilerek tekrar dökülmesi ve bunun eğelenmesi ile toz haline getirilmiş malzemedir.

Tablo 1. Seydişehir Al yongası Kimyasal analiz sonuçları

Numune Adı	Fe	Si	Ti	Mn	Zn	Cu	Mg
ETİAL-5	0.29	0.11	0.009	0.003	0.007	<0.01	<0.01
ETİAL-5	0.29	0.10	0.009	0.003	0.007	<0.01	<0.01

3.2 Deneyleler

Deneysel çalışmalar iki aşamada yürütülmüştür.

- 1- Alkoksit eldesi
- 2- Jel eldesi

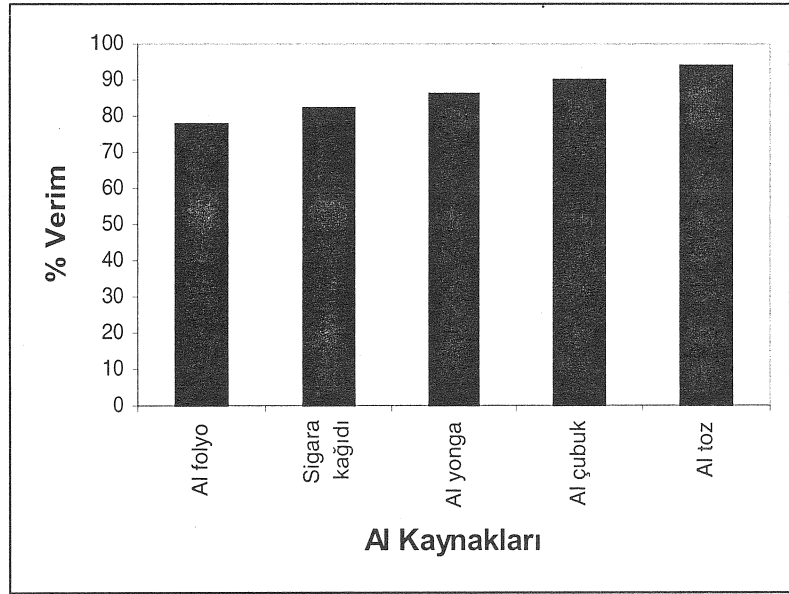
Alkoksit eldesinde alüminyum-izopropoksit, jel eldesinde ise böhmit üretilmeye çalışılmış, metot olarak da sol-jel metodu seçilmiştir.

3.2.1. Alkoksit Üretiminde Kullanılacak Al Metal Kaynağının Belirlenmesi

Alüminyum izopropoksit eldesinde değişik Al metal kaynakları kullanılmıştır. Bunlardan alınan verim yüzdeleri birbirinden farklıdır. Şekil.1 süresi sabit tutulan reaksiyon sonunda elde edilen % verim sonuçlarını göstermektedir. Al metal toz ile % 90, Seydişehir al yongası ile % 88.5, renkli Al yonga ile % 86.46, sigara kağıdı ile % 79.7, Al folyo ile % 77 verim elde edilmiştir. En yüksek verim Al metal tozundan alınmıştır. Al metal tozu, diğerlerine göre daha küçük tanelerden meydana gelmektedir. Bu tanelerin çapları küçük fakat reaksiyona girecek yüzey alanları ise büyüktür. Bu nedenle hammaddenin büyük bir kısmı ürün eldesinde kullanılmakta, bunun sonucunda da verimlilik artmaktadır. Diğer malzemelerle

çalışıldığında Al metal tozuna göre daha düşük verim elde edilir. Çünkü bu malzemeler sadece yüzeyleri ile reaksiyona girmektedir.

Fakat yukarıdaki sonuçlara rağmen çalışmada kullanılmak üzere alüminyum kaynağı olarak Seydişehir Al yongası seçilmiştir. Çünkü, Al metal toz reaksiyon esnasında çok hızlı reaksiyon vermekte ve reaksiyon kontrol edilememektedir. Buna rağmen Seydişehir Al yongasının reaksiyonu hem çok daha iyi kontrol edilmekte, hem de diğer hammaddelere göre daha iyi verim vermektedir.

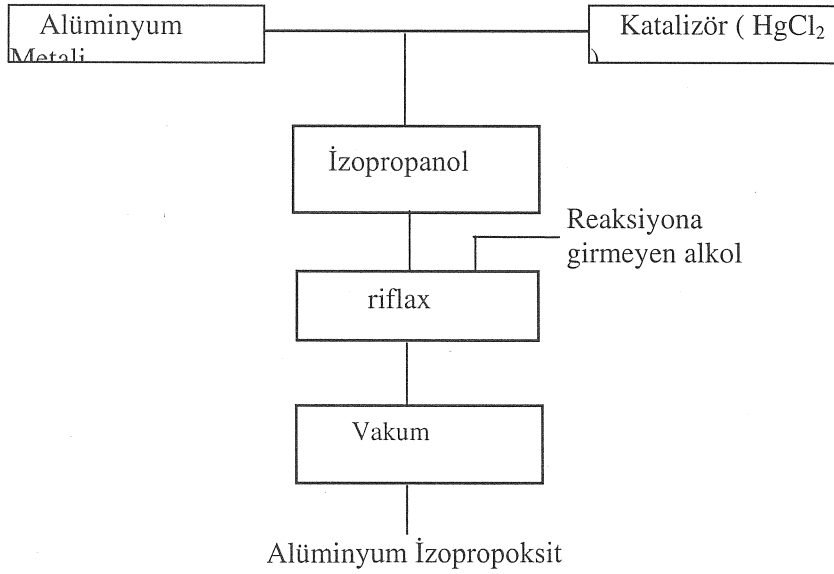


Şekil 1. Değişik Al kaynaklarından elde edilen % verimler.

3.2.2 Alkoksit Eldesi:

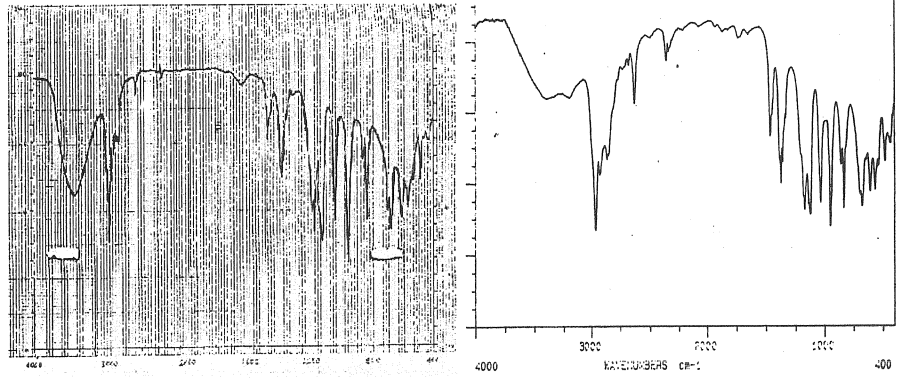
Alkoksit eldesinde ilk etapta alüminyum izopropoksit elde edilmiştir. İlk olarak alüminyum metali, susuz izopropanol ile birlikte balona beslenmiştir. Bu sırada ortamda argon gazı vardır. Sıcaklık 82 °C 'ye getirilmiş ve sistem bu sıcaklıkta 4 saat sabit tutulmuştur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra destilasyona başlanmıştır. Alkoksiti saflaştırmak için alüminyum alkoksit eldesinde izlenen yol şematik olarak aşağıya çıkarılmıştır.(Şekil.2)

Elde edilen izopropoksitin (alkoksit) yapı analizleri için IR spektrumu alınmış ve referans (Merck) alüminyum izopropoksit ile karşılaştırılmıştır. Şekil 3 'de üretilen alüminyum izopropoksitin IR spektrumu ve literatürden referans alüminyum izopropoksitin IR spektrumu verilmektedir. Üretilen izopropoksit oldukça saftır.



Şekil 2. Alüminyum izopropoksit eldesi

Seydişehir Al yongası ile çeşitli sürelerde ve beslenen alkol miktarları değiştirilerek Al alkoksit (izopropoksit) eldesi çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları Tablo.2 ve Tablo.3 'de görülmektedir.



Şekil 3. a) Elde edilen Al-alkoksitin spektrumu b) Referans Al-alkoksitin IR spektrumu

Tablo 2. Seydişehir Al yongasından zamana bağı olarak elde edilen Al-izopropoksit

Süre (saat)	Al – İzopropoksit (gr)	% verim
2	133.02	44.00
4	267.50	88.50
6	268.00	88.68
8	280.50	92.80

Tablo 3. Beslenen alkol miktarına bağı olarak elde edilen % verim sonuçları

Beslenen Alkol	Al – İzopropoksit (gr)	% verim
242 g	210.45	69.64
483 g	267.50	88.50
644 g	278.00	92.00
725 g	281.30	93.07

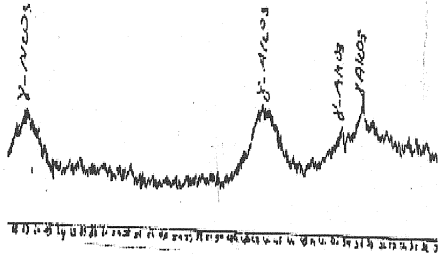
3.2.3. Jel Eldesi

Jel eldesinde gözlenen ilk yapı Böhmite 'tir. Bu yapı 80 °C 'nin üstündeki sıcaklıklarda mümkündür. Böhmite OR grubu içermez, kararlıdır. Elde ettiğimiz jelin kalsinasyonu ile α -Al₂O₃ 'e dönüşmektedir. Jel eldesinde alkoksit olarak alüminyum alkoksit (izopropoksit), alkoksit/su mol oranı

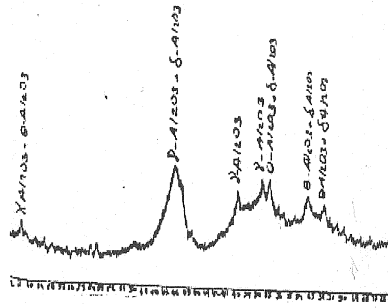
olarak 1/100, asit olarak da HCl seçilmiştir. Jel oluşuktan sonra petri kaplarına dökülmüş ve 3 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Su kaybı 3 saatlik kurutma sonunda sabit kalmaktadır.

Elde edilen jellerin DTA-TG analizi yapılmıştır. TG analiz sonuçlarına göre 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 500 °C 'ye kadar ısıtılması ile % 26 'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu kayıp fazla olmamaktadır.

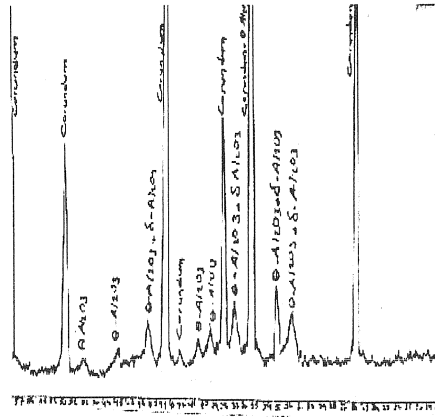
DTA sonuçlarına göre de 420 °C 'de endotermik, 1300 °C 'de ise ekzotermik reaksiyonlar gözlenmektedir. Sonuç olarak, jelden α -Al₂O₃ tozu elde etmek için en az 1200 °C 'ye kadar düşük bir ısıtma hızı ile kalsine gerekmektedir. Ayrıca 100 °C 'de kurutulan jel numunesinin x-ray analizi yapılmış ve literatürdeki böhmite 'in x-ray sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Gerekli yapı değişikliğinin gerçekleşmesi için jeller 500, 900, 1100, 1200 °C 'de 1 saat tutulmuş ve aynı hızla soğutulmuştur. Jel, 500 °C de kalsine olduktan sonra Böhmite 'ten γ -Al₂O₃ 'e dönüşmüştür. 900 ve 1100 °C de γ -Al₂O₃ fazı ve δ ve θ -Al₂O₃ bulunmaktadır. 1200 °C 'de kalsine olmuş numunede ise tamamiyle α -Al₂O₃ bulunmaktadır. Yukarıdaki sonuçlar şekil 3-4-5 ve 6 'dan çıkarılmıştır.



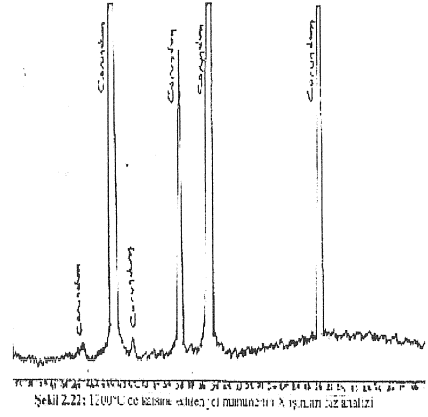
Şekil 3. 500 °C de kalsine edilen jel numunesinin XRD analizi



Şekil 4. 900 °C de kalsine edilen jel numunesinin XRD analizi

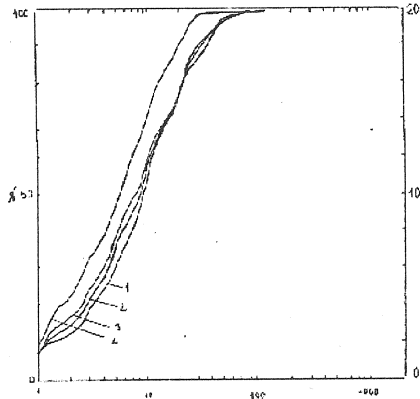


Şekil 5. 1100 °C de kalsine edilen jel numunesinin XRD analizi

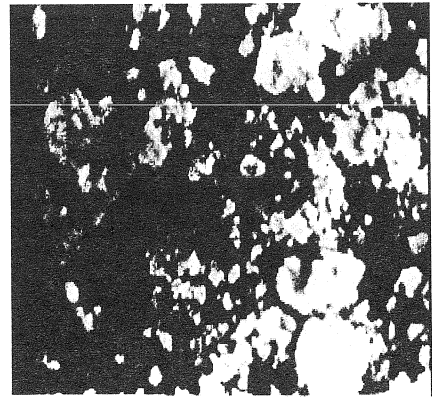


Şekil 6. 1200 °C de kalsine edilen jel numunesinin XRD analizi

1200 °C 'de sinterlenen numunenin karakterizasyon çalışması yapıldı. Önce çeşitli sürelerde halkalı değirmende öğütülen tozların tane boyut dağılımına bakılmıştır. 1- 15 dk öğütme, 2- 30 dk öğütme, 3- 45 dk öğütme ve 4- 60 dk öğütme sonunda elde edilen tozların tane boyut dağılımını göstermektedir. (Şekil 7)



Şekil 7. Çeşitli sürelerde öğütülen toz numunesinin tane boyut dağılımı



Şekil 8. 60 dk öğütülmüş α -Al₂O₃ 20000 V- 1000 büyütme SEM fotoğrafı

Grafikte görüldüğü gibi 1, 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin tane boyutları sırasıyla % 56 'sı, % 60 'ı, % 63 'ü ve % 73 'ü 10 mikronun altındadır. 1200 °C 'de sinterlenen numunelerin yapı analizi için çeşitli sürelerde öğütülen alümina tozların SEM de fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 8 'de 60 dk öğütümüş α -Al₂O₃ 'nın fotoğrafi görülmektedir. Fotoğrafta aglomera rahatlıkla görülebilmektedir. Bu göstermektedir ki öğütme birincil tane boyutunu elde etmek için yeterli olmamıştır.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sonuç olarak farklı Al-metal kaynakları kullanılarak üretilen α -Al₂O₃ toz eldesi çalışmalarında, beklenen ürünün elde edilebilmesi için bazı şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu şartlar sağlanmazsa karşılaşılabilecek durumlar şöyle sıralanacaktır:

1- Alkol ve değişik alüminyum kaynakları kullanarak alkoksitler elde edilir. Alüminyum metal tozları küçük çaplı ve yüksek yüzey alanlı olduğu için daha çok reaksiyona girmektedir ve alkoksit eldesinde yüksek verim elde edilmektedir.

2- Alkoksit eldesinde kullanılan alkol miktarı da çok önemlidir. Ne kadar çok alkol kullanılır ise verim o kadar yüksek olur.

3- Önemli olan elde edilen ürün alkoksitin saklanmasıdır. Hava ile teması halinde hemen hidroliz olmaktadır. Bu nedenle alkoksitin argon gazlı bir ortamda saklanarak hava ile teması kesilmelidir.

4- Jel üretimi esnasında kararlı kristal yapı olan böhmite yapısının elde edilmesi için sıcaklık 80 °C ve üzerinde olmalıdır. Oda sıcaklığında çalışılırsa amorf bayerit [Al(OH)₃] elde edilir.

5- Jel oluşumu sırasında topaklanmalar meydana gelebilmektedir. Bunun giderilmesi için kalsine edilmiş tozların halkalı veya bilyalı değirmende öğütülmesi gerekir.

5. KAYNAKLAR

1. James, D.W.F, New Ceramics Industrial Minerals (1985)

2. Geffaken, W. And Berger, E., Deutsches Reinchs Patent, 736411, Jenaer Glaswerk, Schoot (1939)
3. KILLS, P.A. and Beutler, H., Chem. Eng. Prog. Symp. Cer. Nücl. Eng. Part XVII, 63, (1967),17
4. Sarkar,S.K, and all, ‘ Effect of Processing Parameters on The Surface Area of Freeze-Dried and Spray-Dried Alumina’ J.of.Am. Cer. Soc, 67 (9), (1984)
5. Dislich, H., Angew. Chem. Int. Ed., 10 (6), (1971), 363.
6. Yatima, S., et., J. Amer. Cer. Soc., (1976), 324.
7. Mumpton, F, A and Ray, R., J. Amer. Cer. Soc., 59, (1976), 324.
8. Avcı, G., Günay, V., Baykara, T., Türkiye Uluslar arası Ser. Kong. Bildiriler Kitabı syf. 536, Türk Seramik Derneği Yayınları:5
9. Yüzer H., Avcı E., Emrulloğlu Ö.F., Sevinçtav S., Kara M. “İleri Seramiklerde Kullanılan Mikronaltı İncelikte Alümina Toz Üretimi” Doğu Akdeniz Üniversitesi Kimya 91 VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu 2-5 Nisan 1991 Magosa. K.K.T.C