

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZALT VE CAM KULLANILARAK SEZYUM SİMULE
ATIĞININ CAMLAŞTIRILMASI**

Yüksek Fizikçi Gül AKDAĞ SEZEN

**FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 7 Eylül 2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Metin SUBAŞI (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Bekir KARAOĞLU(İAÜ)
: Prof. Dr. Ahmet BAYÜLKEN(İTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet ŞİRİN (YTÜ)
: Prof. Dr. Yasemin YARAR(NKÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
GİRİŞ	1
1. TEMEL BİLGİLER.....	7
1.1 Radyoaktivite.....	7
1.1.1 Radyasyon	7
1.1.2 Radyasyon çeşitleri	8
1.2 Nükleer Atıklar	8
1.2.1 Nükleer reaktör atıklarının sınıflandırılması	9
1.2.2 Sıvı Atıklar	11
1.2.3 Katı Atıklar.....	12
1.2.4 Gaz Atıklar	13
1.2.5 Atığın Radyoaktivitesi	14
1.2.6 Atığın Zehirliliği.....	17
1.2.7 Atığın Bozunum Isısı	17
1.2.8 Atığın Tehlikesi	18
1.3 Nükleer Atık Yönetiminde Kullanılan Malzemeler	18
1.3.1.1 Yardımcı bileşenler (İkincil bileşenler)	19
1.3.1.2 Cam Oluşum Kriterleri (Oksitlerin Cam Yapma Yetenekleri)	20
1.3.1.3 Cam Çeşitleri.....	21
1.3.1.4 Silikat camı.....	22
1.3.1.5 Boro-Silikat camı.....	22
1.3.1.6 Soda Kireç Camı.....	24
1.3.1.7 Kurşun Alkali Camları	25
1.3.1.8 Cam Yapımı	25
1.3.1.8.1 Hammadde	25
1.3.1.9 Hammadde Aranan Özellikler.....	26
1.3.1.9.3 Camın Erimesi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar	26

1.3.1.10	Cam'ın Üretimi.....	27
1.3.1.11	Ana Bileşenlerin Hazırlanması.....	28
1.3.1.12	Eritme.....	28
1.3.1.13	Fırın Tipleri	28
1.3.1.14	Biçimlendirme	29
1.3.1.15	Tavlama.....	31
1.3.1.16	Camın fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	31
1.3.1.17	Bileşimin Isıl Genleşmeye Etkisi	32
1.3.1.18	Viskozite:	32
1.3.1.19	Erimiş Camın Özellikleri	32
1.3.1.20	Kimyasal Özellikler	34
1.3.1.21	Kimyasal Dayanıklılığın Arttırılması	34
1.3.1.22	Camın Mekanik Özellikleri.....	34
1.3.1.23	Mukavemet arttırma.....	35
1.3.2	Bor	35
1.3.2.1	Bor elementinin fiziksel özellikleri	36
1.3.2.2	Borun Bileşikleri ve Doğada bulunma biçimleri.....	36
1.3.3	Zeolit	38
1.3.3.1	Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları.....	39
1.3.3.2	Zeolitlerin Kristal Yapıları, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	40
1.3.3.3	Zeolitlerin üretimleri.....	41
1.3.3.4	Zeolitlerin kullanım alanları.....	41
1.3.4	Klinoptilolit	42
1.3.5	Nemrut Krateri Oluşumu ve Bazalt Camın Özellikleri	46
2.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	49
2.1	Duraylı Atık Yapısı Elde Etme.....	52
2.2	Cam Firit (cam harmanı).....	53
2.3	Doğal camların hazırlanması.....	61
2.4	Kompozit Malzeme.....	64
2.5	Sinterleme ve Press	65
2.6	Liç testi.....	65
2.7	XRD Analiz Sonuçları	72
2.8	Termal Analiz Sonuçları	79
2.8.1	DTA Analiz Sonuçları	79
2.8.2	Dilatometre Analiz Sonuçları.....	81
2.9	SEM(EDS) Analiz sonuçları	86
2.10	ICP Analiz Sonuçları	106
3.	TARTIŞMA VE SONUÇ	115
KAYNAKLAR		122
EKLER		129
Ek 1 G1,G2,G3,G4,G5,G6 numunelerinin resimeri		129
Ek 2 G1,G2,G3 numunelerinin görüntüsü		130

Ek 3 Bazalt cam D1,D2,D3 numunelerinin görüntüsü	131
Ek 4 G1,G2,G3,G4,G5,G6, D1,D2,D3 numunelerinin pH değerleri.....	131

SİMGE LİSTESİ

A°	Angstrom
°C	Santigrat
Ci	Aktivite birimi, cürie
cm	Santimetre, uzunluk ölçüsü birimi
g	Gram, ağırlık ölçüsü birimi
M	Mol
μ	Mikron
Tg	Cam geçiş sıcaklığı
t	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

ARGE	Araştırma geliştirme
BEI	İkincil Elektronlarla Görüntü
CKM	Cam-seramik Kompozit Malzeme
CAKM	Cam-seramik Atık Kompozit Malzeme
BKM	Bazalt Cam Kompozit Malzeme
BAKM	Bazalt Cam Atık Kompozit Malzeme
D	Doz
DTA	Diferansiyel Termal Analizör
DDA	Düşük Düzeyli Atık
IAEA	Uluslar arası Atom Enerjisi Kurumu
KNY	Kullanılmış Nükleer Atık
ÖTA	Öğütme Tesisi Atık
UÖA	Uranyum Ötesi Atık
SEM	Elektron Mikroskobu Görüntüleme
SYNROC	Sentetik Mineral
XRD	X-ışını Difraksiyonu
YDA	Yüksek Düzeyli Atık

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Oksitlerin cam yapabilme kriterleri.....	21
Şekil 1.2 (a) Silikanın yapısı ,(b)Silika camının yapısı.....	22
Şekil 1.3 (a) Saf Bor oksitinin yapısı ,(b) Bor oksitten yapılan camın yapısı, (c) Boro silikat camın yapısı	23
Şekil 1.4 Silika camına B ₂ O ₃ ve Na ₂ O ilavesiyle oluşan bağ yapısı	24
Şekil 1.5 Soda –Kireç camına, modifiye edici oksitlerin etkisi	25
Şekil 1.6 Potalı fırının şematik görüntüsü	29
Şekil 1.7 Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik görünümü	33
Şekil 1.8 Bor Elementinin Kristal Yapısı.....	38
Şekil 1.9 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü	41
Şekil 1.10 Klinoptilolitin görünüşü ve yapısı.....	43
Şekil 1.11 Klinoptilolitin SEM de iki farklı görünümü	45
Şekil 2.1 Cs-klino XRD paterni.....	73
Şekil 2.2 D1 numunesinin XRD paterni	73
Şekil 2.3 D2 numunesinin XRD paterni	74
Şekil 2.4 D3 numunesinin XRD paterni	74
Şekil 2.5 G1 numunesinin XRD paterni	75
Şekil 2.6 G2 numunesinin XRD paterni	75
Şekil 2.7 G3 numunesinin XRD paterni	76
Şekil 2.8 G4 numunesinin XRD paterni	76
Şekil 2.9 G5 numunesinin XRD paterni	77
Şekil 2.10 G6 numunesinin XRD paterni.....	77
Şekil 2.11 D1-0 numunesinin XRD paterni	78
Şekil 2.12 D2-0 numunesinin XRD paterni	78
Şekil 2.13 D3-0 numunesinin XRD paterni	79
Şekil 2.14 G1 numunesinin Termal analiz grafiği.....	80
Şekil 2.15 G2 numunesinin Termal analiz grafiği.....	80
Şekil 2.16 G3 numunesinin Termal analiz grafiği.....	81
Şeki 2.17 D1 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	82
Şeki 2.18 D2 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	83
Şekil 2.19 D3 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	83

Şeki 2.20 G1 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	83
Şekil 2.21 G2 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	84
Şekil 2.22 G3 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	84
Şekil 2.23 G4 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	84
Şekil 2.24 G5'nolu numunenin dilatometrik sıcaklık değişimleri grafiği	85
Şekil 2.25 G6 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	85
Şekil 2.26 Zeolitin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği	85
Şekil 2.27 D1'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	87
Şekil 2.28 D1'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	87
Şekil 2.29 D2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	88
Şekil 2.30 D2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	88
Şekil 2.31 D2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	89
Şekil 2.32 D2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	89
Şekil 2.33 D3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	90
Şekil 2.34 D3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	90
Şekil 2.35 D3'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	91
Şekil 2.36 D3'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	91
Şekil 2.37 Sezyum-klino'nun SEM görüntüsü	92
Şekil 2.38 Sezyum-klino'nun SEM spektrumu	92
Şekil 2.39 G1'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	93
Şekil 2.40 G1'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	93
Şekil 2.41 G2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	94
Şekil 2.42 G2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	94
Şekil 2.43 G2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	95
Şekil 2.44 G2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	95
Şekil 2.45 G3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	96
Şekil 2.46 G3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	96
Şekil 2.47 G3'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	97
Şekil 2.48 G3'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	97
Şekil 2.49 G4'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	98
Şekil 2.50 G4'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	98
Şekil 2.51 G4'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	99
Şekil 2.52 G4'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	99

Şekil 2.53 G5'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	100
Şekil 2.54 G5'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	100
Şekil 2.55 G5'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	101
Şekil 2.56 G5'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	101
Şekil 2.57 G6'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü	102
Şekil 2.58 G6'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu	102
Şekil 2.59 G6'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü	103
Şekil 2.60 G6'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu	103
Şekil 2.61 Numunelerde görülen cam fazın EDS spekturumu	104
Şekil 2.62 Numunelerde görülen Wollastonit fazın EDS spekturumu	104
Şekil 2.63 Numunelerde görülen cam fazın EDS spekturumu	105
Şekil 2.64 Numunelerde görülen klinoptilolit fazın EDS spekturumu	105
Şekil Ek 4.1 D1'nolu numune Liç pH değerleri	131
Şekil Ek 4.2 D2'nolu numune Liç pH değerleri	132
Şekil Ek 4.3 D3'nolu numune Liç pH değerleri	132
Şekil Ek 4.4 G1'nolu numune Liç pH değerleri	132
Şekil Ek 4.5 G2'nolu numune Liç pH değerleri	133
Şekil Ek 4.6 G3'nolu numune Liç pH değerleri	133
Şekil Ek 4.7 G4'nolu numune Liç pH değerleri	133
Şekil Ek 4.8 G5'nolu numune Liç pH değerleri	134
Şekil Ek 4.9 G6'nolu numune Liç pH değerleri	134
Şekil Ek 4.1 D1-1'nolu numune Liç pH değerleri	134
Şekil Ek 4.11 D2-1'nolu numune Liç pH değerleri	135
Şekil Ek 4.12 D3-1'nolu numune Liç pH değerleri	135
Şekil Ek 4.13 Z1'nolu numune Liç pH değerleri	135

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Atık camlaştırılmasında kullanılan cam çeşitleri (Simmons, 1979).	2
Çizelge 1.2 Nükleer Atık Tipleri ve Kaynakları.....	11
Çizelge 1.3 Sıvı Atıkların Sınıflaması (IAEA,1970).....	12
Çizelge 1.4 Katı Atıkların Sınıflaması (IAEA,1970).....	13
Çizelge 1.5 Gaz Atıkların Sınıflaması (IAEA,1970).....	13
Çizelge 1.6 KNY İçindeki Temel Fisyon Ürünlerinin radyoaktivitesi	15
Çizelge 1.7 KNY'daki Temel Aktinitlerin Radyoaktivitesi.....	16
Çizelge 1.8 A ve a sabitleri (ANS, 1971).....	18
Çizelge 1.9 Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri.	37
Çizelge 1.10 Rota Madencilik A.Ş.'nin Ürettiği Klinoptilolit Mineralinin Fiziksel Özellikleri	44
Çizelge 1.11 Klinoptilolit kimyasal kompozisyonu	45
Çizelge 2.1 Zeolitin Minerolojik analizi (%) ağırlık	51
Çizelge 2.2 Klinoptilolit Karakteristik Özellikleri	52
Çizelge 2.3 G1 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri	55
Çizelge 2.4 G2 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri	56
Çizelge 2.5 G3 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri	57
Çizelge 2.6 G4 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri	58
Çizelge 2.7 G5 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri	59
Çizelge 2.8 G6 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri	60
Çizelge 2.9 D1,D2,D3 numunelerinin kompozisyonları ve karakteristik özellikleri.	63
Çizelge 2.10 BAKM ve CAKM'deki Cs, fCs oranları.	65
Çizelge 2.11 Numunelerin Liç pH ve potansiyel değişim (I) değerleri.	68
Çizelge 2.12 G1,G2,G3 numuneleri Liç testi sonuçları.	69
Çizelge 2.13 G4,G5,G6 numuneleri Liç testi sonuçları.....	70
Çizelge 2.14 D1,D2,D3 numuneleri Liç testi sonuçları.....	71
Çizelge 2.15 Zeloit Mineral İçerik(XRD).....	72
Çizelge 2.16 D1 nolu numune element anaizi.....	106
Çizelge 2.17 10 nolu numunenin element analizi	107
Çizelge 2.18 G1'nolu numune'nin element analizi	108
Çizelge 2.19 G2'nolu numune'nin element analizi	109
Çizelge 2.20 G3'nolu numune'nin element analizi	110
Çizelge 2.21 G4'nolu numune'nin element analizi	111

Çizelge 2.22 G5'nolu numune'nin element analizi	112
Çizelge 2.23 G6'nolu numune'nin element analizi	113
Çizelge 2.24 G3-2'nolu numune'nin element analizi	114

ÖNSÖZ

Tezimin her aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen çalışmam süresince karşılaştığımız zorlukların aşılmasında yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşan danışmanım Prof. Dr. Metin Subaşı'na içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca tez konumuyla ilgili bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Prof. Dr. Bekir Karaoğlu'na ve Prof. Dr. Nizamettin Erduran'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında deneysel olanaklarından yararlandığım Türkiye Şişe Cam ARGE Bölümü, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Nükleer Atık Yönetimi Bölümü, Türkiye Bilimsel Teknik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Bölümü ve Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarları yönetici ve çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Bütün doktora tez çalışması boyunca gösterdikleri sabır, hoşgörü ve destek için aileme, eşime, arkadaşlarıma ve kızım Gülseli Berivan'a sonsuz teşekkürler ederim.

Bu tez yaşam gayem olana ithaf olunmuştur.

Not: Bu tez Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 27-01-01-08 numaralı Proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

Bu çalışmada çeşitli kristalin fazlar içeren ve geleneksel döküm ve kontrollü kristalizasyon yöntemiyle üretilen değişik kompozisyonlardaki cam-seramik ve volkanik bazalt malzemelerin, radyoaktif atıkların camlaştırılması sürecine uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla yüksek liç dayanıklılığına sahip, cam-seramik matriks kompozit atık ve bazalt matriks kompozit atık malzemeleri üretilmiştir. Atık olarak Cs-klino simule atığı hazırlanmıştır. Laboratuarda hazırlanan örnekler, %70,%75 ve %80 oranında atık yüklenerek 750 °C, 1250 °C de 2 °C/dak adımla 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Örneklerin kimyasal dayanımı, 25 ±2 °C de distile su içinde 7 günlük liç testi ile ICPE cihazında belirlenmiştir. Cam-seramik, Bazalt cam, Cs-klinoptilolit ve cam-seramik kompozit atık, bazalt kompozit atık camlarının kimyasal bileşimi ICPE ile ısıl işlem uygulamasının meydana getirdiği mikro yapıdaki değişimler ve oluşan kristal fazlar ise taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile incelenmiştir. Liç dayanım test sonuçları: 10⁻⁴-10⁻⁸ g/cm².gün aralığında olup, en iyi liç değeri %70 atık yüklemeli örnekler için yapılan testlerde elde edilmiştir. Tüm değerler verilen belirsizlik aralığında literatür değerleri ile uyumludur. Ayrıca, örneklerdeki atık yükleme oranı arttıkça, liç dayanımlarının azaldığı saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Camlaştırma, Radyoaktif atık, Doğal cam, Borsilika cam, Cam kompozit Malzemeler,

ABSTRACT

Vitrification of the Simulated Radioactive Cesium Waste by Using Bazalts and Glass

In this work, various compositions of glass-ceramic and volcanic basalt materials having several crystalline phases were produced by conventional casting and controlled crystallization methods and studied for radioactive waste vitrification eligibility. Glass-ceramic matrix composite waste and basalt matrix composite waste materials which have high leach resistances were obtained. In order to produce a Cs-kliro simulated waste the samples were loaded with Cs in the ratios of 80%, 75 and 70% and the compositions were heated at 750 -1250 °C with 2 °C/min steps for 2 hours. Chemical resistances of the samples were determined in the leach tests (ICPE) with the distilled water at 25 ± 2 ° C for 7-day. The chemical composition of Glass-ceramic, basalt glass, Cs-clinoptilolite, glass-ceramic composite and basalt composite glass wastes were determined by the ICPE technique. Changes in the micro-structure, and the crystalline phases formed during thermal processing were studied by a Scanning Electron Microscope (SEM- EDS) and X-ray diffraction (XRD). The best results in chemical leaching tests were obtained for the samples with the waste load of 70%. For the other samples Leach resistances were found in the range of 10-4-10-8 g/cm².day which are consistent with the literature values within the given uncertainties. In addition, the leach tests revealed that, when the waste was increased in the structure, the durability of the composite was decreased.

Key words: Glass, Radioactive waste, natural glass, Borsilika glass, glass composite materials,

GİRİŞ

1938'de Alman Bilimciler Hahn ve Strassman nükleer fisyonu keşfettikten sonra, 1942 yılında, İtalyan asıllı Enrico Fermi ve arkadaşları Chicago Üniversitesi (ABD) 'inde ilk nükleer reaktörü çalışır hale getirmişlerdir. Bu, insanlığın atom enerjisinden kontrollü bir şekilde yararlanabileceğini gösteren ilk deneysel nükleer reaktördü. Artık doğanın temel güçlerinin insanlığın kontrolünde olduğu iddiası, üç yıl sonra 1945'de ilk atom bombasının ABD'de imal edilmesi ve Japonya'da denenmesinin ardından kabullenilmeye başlanmıştı. Bugün, dünya üzerinde nükleer fisyonu sadece barışçıl amaçlarla kullanan 450'den fazla nükleer reaktör çalışmakta ve yenilerinin yapımları hızla devam etmektedir.

Nükleer reaktörler pek çok üstünlüklerine rağmen hala tam olarak çözülememiş atık sorunları nedeniyle tüm dünyada tartışılmaktadır. Bu nedenle, birçok gelişmiş ülkede radyoaktif atıkların güvenli bir biçimde tasfiyesi için maliyetli yüksek yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmalarda, çimentolama, reçine uygulamaları, filtreleme ve buharlaştırma sonucunda atığı katı tortu haline dönüştürme yöntemleri birçok ülke tarafından yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak, son zamanlarda gelişen teknoloji ile sıvı atıkların katı forma dönüştürülmesi için, camlaştırma, seramikleştirme, metal ve polimer matriksleme yöntemleri uygulanmaya başlanmıştır. Bu yöntemlerin uygulanması sonucu ortaya çıkan ürünün, klasik yöntemlerden çok daha uzun yıllar doğal ve çevresel etkilere dayanıklı olduğu belirlenmiştir

Nükleer atığın cam forma sokulması için, fosfat cam, bor silikat cam, yüksek silika cam, SYNROC, seramik, kaplama seramik, silis sphen, cam-seramik gibi birçok cam çeşidi kullanılmıştır. Bu uygulamalarda, atıkların kalıcı olarak tasfiyesi için, cam formun yüksek mekanik, ısıl ve kimyasal dayanıklılıkta olması yanı sıra, radyasyon kararlılığı ve üretim süreci açısından da, camların yüksek atık yükleme kapasitesine ve radyonüklidlerin buharlaşmasına, uçmasına izin vermeyecek homojenliğe sahip olmasına çalışılmıştır. Atıkların camlaştırılmasında kullanılan cam çeşitleri, karşılaştırmak amacıyla, (Çizelge 1.1)'de verilmiştir (Donald,1985). Üretim ve işlem kriterleri açısından değerlendirildiğinde borosilikat camının diğer cam çeşitlerinden daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeple en çok borosilikat camlar tercih edilmektedir. Ancak, borosilikat camının liç kabiliyetinin orta düzeyde olması nedeniyle-en yüksek liç kabiliyeti seramiklerin- 1980'lerin başında, bu atık cam formlarının geliştirilmesi için uzun dönem planlamalar yapılmasının gerekli olduğu belirtilmiştir (Lutze ve Ewing,1989).

Öte yandan, yüksek düzeyli atıklar için Bor silika camı en çok kullanılan cam çeşididir (Mendel, 1971). Bor silika camına atık yükleme oranı 1100 -1200 °C de %20 ile %30 arasında değişmektedir. Borosilikat camının avantajları, mükemmel radyasyon kararlılığı, düşük uçuculuk(buharlaşma), tankta nispi kompozisyon duyarsızlığı, iyi mekanik dayanıklılığı ve kabul edilebilir düzeyde liç kabiliyetine sahip olmasıdır. Aslında, Borosilikat camına ilginin sebebi, bu cam çeşidinin camsızlaştırma, çatlatma ve yüksek sıcaklıkta ısıl işleme gibi uygulamalarla istenilen formda kristalize ve liç dayanımı yüksek cama dönüştürülebilir olmasıdır.

Fosfat camlar da atık camlaştırmada büyük ilgi görmüştür (Kostantinaovich, 1976). Fosfat camla atıkların camlaştırılması uygulamaları, atığın fosfat pentaoxide veya fosforik asitle karıştırılıp yaklaşık 1100 °C de eritilmesi şeklindedir. Fosfat camları da borosilikat camları gibi hemen hemen aynı atık yükleme kapasitesine, liç kabiliyetine ve uçucu gazları önleme kapasitesine sahiptirler. Bu avantajların yanı sıra, fosfat cam eriyiğinin aşırı aşındırıcı olması dolayısıyla uygulamalarda pahalı platin ya da refrakter pota kullanımını gerektirmesi ve üretim aşamasında 400–500 °C sıcaklıklarda camlaşma zorunluluğu, dezavantajlarındandır.

Çizelge1.1 Atık camlaştırılmasında kullanılan cam çeşitleri (Simmons, 1979).

	Product Factors							Process Factors					Overall Score		
	Development Status	Waste Loading	Leachability	Long-Term Stability	Thermal Conductivity	Thermal Stability	Transportation Safety	Weighted Sum	Complexity	State of Development	Quality Assurance	Yield and Recycle		Process Safety	Weighted Sum
Borosilicate glass	5	3	3	3	2	5	4	66	4	5	3	3	4	69	135
High-silica glass	2	2	5	3	2	5	4	68	3	2	3	2	4	51	119
FUETAP concrete	3	1	1	2	2	2	2	33	5	4	3	2	4	69	102
Hot-Pressed concrete	2	3	1	4	2	3	3	49	3	1	3	2	3	45	94
Supercalcine ceramic	2	5	4	5	2	5	5	81	2	1	1	1	3	30	111
SYNROC ceramic	3	5	4	5	2	5	5	83	2	1	1	1	2	27	110
Cermet (urea process)	2	3	3	1	2	5	5	52	1	2	5	1	2	36	88
Glass marbles in metal matrix	4	2	3	3	3	4	2	57	3	4	4	3	3	60	117
Ceramic pellets in metal matrix	3	4	4	3	4	4	3	67	2	2	2	1	3	36	103
Coated ceramic	3	4	5	5	2	5	5	86	2	2	2	1	2	33	119
Coated ceramic via Sol-Gel	1	4	5	5	2	5	5	82	2	3	2	1	4	42	124
Factor weights	2	2	5	5	1	2	2		6	3	3	3	3		

Yüksek silisli camlar doğal camlar olup, dünyanın oluşumundan beri varlığını devam ettiren, liçibilitesi borosilikat camından daha yüksek olan cam çeşididir (Simmons, 1979). Ancak yüksek silisli cam, yaklaşık 1600 °C de oluşmakta, dolayısıyla bu sıcaklıkta atıktaki Rutenyum ve Sezyumun kaçmasına sebep olmaktadır (Simmons, 1979).

SYNROC seramiklerini ilk olarak Ted Ringwood 1979 yılında, Avusturalya National Üniversitesinde, birkaç sentetik minerali bir araya getirerek üretmiş ve buna adını vermiştir. Son zamanlardaki yayınlarda SYNROC'ın kompozisyonunun oldukça geniş olduğu, yapısında hollandite, perovskite ve zirkonit gibi uzun kristallerin var olduğu belirtilmektedir (Haaker ve Ewing, 1981). Ayrıca, tipik SYNORAC'ın atık yükleme kapasitesinin % 55 ile % 10 arasında olduğu, ancak, çeşitli katkı maddeleri eklenerek atık yükleme kapasitesinin geliştirilebileceği ifade edilmektedir. SYNROC, normalde, 1600°C de eritmeyle oluşturulmaktadır. Sıcaklık izostatik basınç altında 1350°C 'den 1100 °C' ye kadar inerken sıcak sinterlemeyle de indüklenebilmektedir. SYNROC'ın yüksek sıcaklıktaki liç dayanıklılığı çok yüksek olup, 800°C de 1000 bar basınç altında 24 saat boyunca yapısını bozmadan dayanabilmektedir. Aynı zamanda, yüksek yoğunluğa, yüksek ısıl ve radyasyon kararlılığına sahiptir.

'Sphene Cam' (CaTiSiO_5), Kanada Atom Enerjisi Kurumu tarafından geliştirilmiştir (Hayward ve Ceccetto, 1982, Speranzini ve Hayward, 1984, Hayward, 1986). Bu cam çeşidinin birkaç çekici özelliği vardır (Hayward, 1982). Sphene, faz halinde atık yükleme oranı %30 iken latis yapısını etkilemeden birçok yabancı iyonu tutabilmektedir. Termodinamik olarak kararlı olan bu atık formunun liç sonuçları da iyi değerler vermektedir. Ayrıca, Sphene cam seramikleri eritme ve sinterlemeyle üretilebilmektedir. Ancak, bu cam formu yüksek sıcaklıkta ($>1400^\circ\text{C}$) refrakterlerin ve elektrodun aşınmasına neden olmaktadır.

Yukarıda değinilen akademik camlaştırma çalışmalarının yanı sıra bazı ülkelerin yaptıkları uygulamaları izlemek, uygulamadaki farklılıkları görmek açısından faydalı olacaktır.

Bu çalışmalarda, genel olarak, camlaştırma süreci dört temel aşamada gerçekleştirilmektedir (Taylor, 1985);

1-Buharlaştırma; Bu aşama ile sıvı atıklardaki su ve nitrik asit uzaklaştırılmaktadır.

2-Kalsine etme; Atıktaki nitratın büyük bir bölümü okside dönüştürülmekte, oluşan radyoaktif gazın büyük bir bölümü dışarı salıverilmektedir.

3-Eritme; Bu aşamada katı atık ve eklenen cam yapıcı elemanlar reaksiyona girmekte ve

sonuçta camlaştırılmış atık cam elde edilmektedir.

4-Döküm; Bu aşamada eriyik cam atık depolama tanklarına depolanmaktadır.

Ayrıca, cam çeşidine, atık çeşidine ve eritici çeşidine bağlı olarak bu adımlar değişebilmektedir. Eriticiler ve cam yapıcılar atık çeşidine göre geliştirilmiştir (USERDA, 1975). İki çeşit pota kullanılmaktadır; 1. endüstride indüksiyonlu metalik pota, 2. Termik ısıtmalı seramik plazma potası.

Fransa Atom Enerjisi Kurumu yüksek seviyeli atıkların camlaştırılması amacıyla araştırma ve geliştirme çalışmalarını 1957 yılında başlatmıştır. Bu çalışmalarda camlaştırma işlemi sırasında yüksek seviyeli atıkların kalsine edilmesi denenmiş, bu deneme metal oksitlerin cam matrikslenmesini sağlamıştır (Giraud vd., 1984). Bu uygulamalarda yüksek seviyeli sıvı atıklar buharlaştırılarak kurutulmuş ve sürekli beslemeli dönel kalsin kaplarda kısmen kalsine edilmiştir. Kalsine katı toz sürekli ısıtmalı-indüksiyon potalara akıtılırken diğer bir koldan da cam harman potaya enjekte edilmiştir. Kalsine işlemi sırasında pota ısısını yaklaşık 1150 °C de tutmak için, sıcaklık, kontrol çubuklarıyla kontrol edilmiştir. Erime sonunda zaman zaman durarak (sekiz saat aralıklarla) eriyik cam varillere dökülmüş, çeşitli yoğunlaştırma filtrelerle çıkan gazlardaki radyonüklidler uzaklaştırılarak temizlenen hava dışarı verilmiştir.

İngiltere'deki camlaştırma uygulamalarında yapılan çalışmada diğer ülkelerde yapılan çalışmalardan farklı olarak, yüksek seviyeli sıvı atıkların cam yapıcılarla nihai depolama varillerinde bir araya getiriliyor olmasıdır (Donald,1985). Bu varillerin çevresi yalıtımlı fırınlarla kaplanmakta ve 1100 °C ye ısıtılmaktadır. Sonuçta, pota yerine nihai variller kullanılarak daha iyi bir cam atık formu elde edilmektedir. Bu yöntemle gaz kaçakları, uzun erime zamanı ve aşırı refrakterlik gibi sorunlarla karşılaşılmamış olmaktadır.

Bu çalışmalar ışığında, günümüzde de, yüksek seviyeli atıkların katılaştırılması için eritmeli camlaştırma en etkin yöntem olarak kullanılmaktadır. Atık, cam yapıcılarla karıştırılarak veya cam harmanı eritilerek çelik kaplara dökülmektedir(Lutze ve Ewing, 1988). Pratikte homojen eriyik üretilirken eriyikte çözünmemiş parçaların kalmamasına dikkat edilmektedir. Eriyik alt çıkış deliğinden veya üst taşma vanasından atığın üzerine dökülmektedir. Karışımın son hali kısmen düşük eriyikli borosilikat camıdır (1100–1150 °C). Hanford'daki tank atığı gibi Nikel-Demir, Krom ve yüksek konsantrasyonlu metal iyonu içeren yüksek seviyeli savunma atıkları camlaştırıldığında bunlar eriyikle tedricen Sipinel fazı oluşturmaktadırlar (Westinghouse-Hanford,1966). Çalışmalarda, Zirkonyumca zengin Hanford atığına doğrudan

camlaştırmaya ek olarak basınç altında sinterleme reaksiyonuyla camlaştırma uygulamaları mevcuttur. Bu yöntemin önemli üstünlüğü, düşük sıcaklıkta, 1150 °C yerine 850 °C de çalışılma olanağının olmasıdır (Lutze, Gong vd., 1998 ve Gong, Ewing vd., 1999). Diğer bir üstünlüğü ise, işlemler aşamasında açığa çıkan radyonüklidlerden daha az radyonüklidin uçmasının sağlanmasıdır. Ayrıca, laboratuvar teçhizatlarındaki korozyon azaltılmış olmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı olarak camın kalitesine yani kimyasal dayanıklılığına bağlı olarak atık yükleme kapasitesinin sınırlı olmasıdır. Bu uygulama biçiminde uygulanan basınç ve kullanılan tozun karıştırılması aşaması özel önem arz etmektedir.

Yüksek seviyeli atıkların basınç altında sinterlenmesi bir süredir çalışılmaktadır (Lutze, Gong vd., 1998 ve Bevilacqua vd., 1996). 1980'lerde Almanyada kurulmuş küçük ölçekli bir reaktörde bu kapsamda çalışmalar yapılmıştır (Gahlert vd., 1988). Teria ve arkadaşları porselen–cam harmanı oluşturarak simule atığı basınç altında sinterlemişler, yaptıkları porselen camlı atığın dayanıklılığının, borosilikat camıyla kıyaslanabilir olduğunu bulmuşlardır. Arjantin'deki Atomic Bonducte Merkezinde cam firitlerle atık karıştırılıp tek yönlü preslemeyle sinterlenmiştir (Audero vd.,1995 ve Bevilacqua vd., 1996). Sıcak tek yönlü presle sinterleme daha sonra, hafif su ve hızlı üretken (fast breeder) reaktör artıklarının simule atıklarında uygulanmıştır. Benzer uygulamalar Almanya'daki Karlsruhe Araştırma Merkezindeki pilot reaktörde de yapılmıştır Uygulama, atık yükleme oranı %35 olacak şekilde, 30 cm yarıçaplı demir silindir tanklarda gerçekleştirilmiştir (Gahlert vd., 1988). Bu kaynak çalışmalarda ki (Terai vd., 1978 ve Bevilacqua vd., 1996) bütün cam çeşitleri denenmiş, atık ile cam firitleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar gözlemlenmiş ve birçok atık fazı cam matriksi tarafından çevrelenmiştir.

Son zamanlarda basınç altında ve basınçsız sinterleme ile başarılı camlaştırma sonuçları alınmıştır (Lutze, Gong vd., 1998 ve Gong, Ewing vd., 1999).

Bu denemelerde cam firitlerin amorf silis tarafından değiştirilirken atık ile önemli reaksiyonların gerçekleştiği görülmüştür. %30 oranında ZrO₂ içeren Hanford tank atığı ile yapılan bu camlaştırmada, homojen bir cam içine hapsolmuş nano boyutunda kümeler halinde aşırı doymuş Zirkonyum kristalinin çökelmiş fazları gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, radyoaktif atık olarak, nükleer reaktör fisyon ürünlerinden uzun yarı ömrü ve yüksek fisyon veriminden dolayı en etkili radyoizotoplarından biri olan ¹³⁷Cs

($t_{1/2} \approx 30.17$ yıl) kullanılmıştır, Sezyum, metallerin en reaktif grubu olan alkali metallere aittir. Birçok izotopları arasında en önemlileri ^{137}Cs ve ^{134}Cs dır. Her ikisi de fisyon ürünü olup foton enerjileri ^{137}Cs 'nin 662 keV; ^{134}Cs 'ün ise 569-604-796 keV'dir. ^{137}Cs 'nin radyotoksitesi orta olarak sınıflandırılır ve radyoümmnolojik testler, radyoterapik kullanım, endüstri araştırmaları gibi önemli uygulama alanlarına sahiptir. Bunun yanında nükleer güç endüstrisinde atık formundaki en önemli radyoaktif kaynaktır. Yüksek çözünürlüğü nedeniyle, yer altı suları yoluyla biyosfere geçebilen çok zararlı bir nükliddir. Sezyumun, yiyecek zincirine geçmeden, güvenli bir biçimde duraylılaştırılması için yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, çeşitli kristalin fazlarını içeren ve geleneksel döküm ve kontrollü kristalizasyon yöntemiyle üretilen değişik kompozisyonlarda cam-seramik ve volkanik bazalt malzemelerin radyoaktif atıkların camlaştırılmasına uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla yüksek liç dayanıklılığına sahip cam-seramik matriks kompozit atık ve bazalt matriks kompozit atık malzemeleri üretilmiştir. Atık olarak Cs-klino simüle atığı hazırlanmıştır.

1. TEMEL BİLGİLER

1.1 Radyoaktivite

Radyoaktivite doğal bir olaydır. Kararsız olan bazı atom çekirdekleri bir radyasyon salarak daha dengeli hale gelirler.

En basit çekirdek olan Hidrojen ${}_1\text{H}^1$ çekirdeğinin dışındaki tüm çekirdekler nötron ve protonlardan oluşmuştur. N/Z oranı hafif izotoplarda 1 iken, periyodik çizelgenin sonundaki ağır elementlere doğru gidildikçe bu oran artmaktadır. Bu oran arttıkça çekirdeklerin artık kararlı olmadığı bir yere ulaşılır. En ağır kararlı çekirdek ${}_{83}\text{Bi}^{207}$ dur. Daha ağır çekirdekler sahip oldukları fazla enerjiden dolayı kararsızdırlar. Böyle çekirdeklere radyoaktif çekirdek adı verilir. Bunlar fazla enerjilerinden radyasyon yayınlamaya ve kararlı duruma geçmeye çalışırlar. Bu olaya radyoaktivite veya radyoaktif parçalanma denir. Radyoaktivite kontrol edilemeyen bir olaydır. Yavaşlatılamaz veya durdurulamaz. Zayıflayan bir tempo ile kendiliğinden tükeninceye kadar devam eder. Radyoaktivite olayı doğal ve yapay olarak iki farklı şekilde meydana gelebilir.

Doğada mevcut elementlerden bir kısmı kararsızdır ve radyoaktif ışınlar (radyasyon) salarlar. Bunlara doğal radyoaktif elementler (U^{238} , Ra^{226} , vb.), bunların radyoaktif ışın salma olayına da doğal radyoaktivite denir. Doğal radyoaktiviteye iyi bir örnek olarak Uranyum izotopunun parçalanması gösterilebilir. Doğada kararlı olarak yer alan izotoplar da yapay yolla kararsız hale getirilebilirler. Kararlı bazı elementler radyasyona maruz bırakılarak aktif hale getirilir. Aktif hale gelen çekirdek parçalanmaya uğrar. Bu olay yapay radyoaktivite olarak adlandırılır.

Doz; herhangi bir maddenin dahil olduğu ölçüm sistemi cinsinden belli bir zaman içerisinde kullanılan veya tüketilen belli bir büyüklük demektir. Radyasyon dozu ise hedef kütle tarafından, belli bir sürede, soğurulan veya alınan radyasyon miktarıdır.

1.1.1 Radyasyon

Radyasyon, dalga, parçacık veya foton olarak adlandırılan enerji paketleri ile yayılan enerjidir. Radyasyon, doğada daima var olan ve birlikte yaşadığımız bir olgudur. Radyo ve televizyon iletişimini olanaklı kılan radyo dalgaları; tıpta, endüstride kullanılan x-ışınları; güneş ışınları; günlük hayatımızda alışkın olduğumuz radyasyon çeşitleridir. Radyasyon genellikle bir atomun çekirdeğinde başlar. Atomları da, proton ve nötronların oluşturduğu bir

çekirdek ve bu çekirdeğin etrafında dönen elektronlar oluşturur. Ağır elementler (çekirdeğinde 83 den fazla proton barındıranlar), kararsız oldukları için daha küçük atomlara dönüşürler. Bu parçalanma sırasında, çekirdekten parçacıklar ve enerji dalgaları ortaya çıkar. Bu yolla enerji veren elementlere radyoaktif elementler adı verilir.

1.1.2 Radyasyon çeşitleri

Radyoaktif elementler temel olarak alfa, beta ve gama olmak üzere, 3 ana tip enerji salınımında bulunurlar. Alfa radyasyonu, (+) yüklü He çekirdeklerinden oluşur ve bir kâğıt parçası tarafından durdurulabilir. Beta radyasyonu, elektronlardan oluşur. İnce bir alüminyum levha bu elektronları durdurmak için yeterlidir. Gama radyasyonu ise ışık hızında hareket eden enerji dalgalarından oluşmaktadır. Alfa, beta ve gama radyasyonu aynı zamanda iyonlaştırıcı radyasyon olarak da adlandırılırlar. Bir başka deyişle, diğer atomların elektronlarını ayırmaya yeterli enerjiye sahiptirler. Bu tür radyasyonlar, maruz kalma süresine, radyasyonun şiddetine ve maruz kalınan vücut bölgesine bağlı olarak, hücreyi parçalayabilir, zarar verebilir veya herhangi zararlı bir etkisi olmadan geçip gidebilirler. İyonlaştırıcı radyasyonun insanlar üzerindeki etkisi Rem veya Sievert birimiyle ölçülmektedir. Ancak son yıllarda Rem yerine Sievert (Sv) kullanılması standart hale gelmiştir (100 Rem = 1 Sv).

1.2 Nükleer Atıklar

Dünya genelinde giderek artan enerji tüketimi, klasik enerji kaynaklarının daha verimli kullanılmasının yanı sıra, alternatif enerji kaynaklarından da faydalanılması gerektiğini ortaya koymuştur. Gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı karşısında atom enerjisi de, talebi karşılayacak bir enerji kaynağı olarak diğer enerji kaynakları arasındaki yerini almıştır.

Nükleer santrallerin ticari olarak elektrik üretmeye başlamasıyla birlikte, nükleer atıkların yönetimi sorunu da gündeme gelmiştir. Nükleer santrallerden çıkan radyoaktif atıkların yalnız üretildiği anda değil, gelecekte de insana ve çevresine zarar vermemesi amacıyla çeşitli ülkeler atık yönetim birimleri oluşturmuşlardır. Nükleer teknolojinin gelişimi beraberinde nükleer atıkların insana ve çevresine zarar vermeyecek şekilde bertaraf edilmesi yönünde çok sayıda yöntemin araştırılmasını ve bir kısmının da uygulanmasını sağlamıştır. Bunlar arasında, nükleer atıkların okyanus tabanına veya kutuplardaki buzullara gömülmesi, dış uzaya gönderilmesi ve transmutasyon yöntemi ile kısa ömürlü atıklara dönüştürülmesi örnek yöntemler olarak sayılabilir. Ancak son yıllarda nükleer güce sahip olan ülkelerde, nükleer

atıkların derin yeraltı depolarına gömülmesi tercih edilen bir yöntem olarak görülmektedir. Bu nedenle, günümüzde nükleer atık yönetimi konusunda yapılan hemen hemen bütün araştırma ve uygulamalar bu doğrultuda yapılmaktadır. Yapılan araştırma ve uygulamalar genel olarak böyle beş ortam üzerinde toplanmaktadır. Bunlar; granit, tuf, bazalt, kaya tuzu ve kildir. Söz konusu bu kayalardan hiçbirisi tam olarak bir yeraltı deposu ortam kayası olarak istenen özelliklere sahip olmamasına rağmen, her birisinin sahip olduğu birbirinden farklı bazı özelliklerinin uygun olması sebebiyle tercih edilmektedirler.

Depo ortam kayasının belirlenmesinde ve depo yerinin seçilmesinde nelere dikkat edilmesi gerektiği öncelikle gömülecek nükleer atığın karakteristik özelliklerine bağlı olacaktır. Yeraltı artık depolarına duyulan ihtiyaç, nükleer yakıt çevrimine bağlı olarak esasen aşağıda bahsedilen iki artık türü için ortaya çıkmıştır. Bunlardan birincisi nükleer santrallerden çıkan ve içerisinde tekrar kullanılabilir düzeyde Plutonyum ve Uranyum içeren 'kullanılmış yakıt'lardır. Bunlar, henüz yeniden işleme tesisi olmayan ülkelerin veya ilk etapta bu işlemin bugün için silahlanma tehlikesini gözönüne alarak gelecekte yapılmasını planlayıp bir yeraltı deposunda bekletilmesini uygun gören ülkelerin santrallerinden çıkan atıklardır.

İkincisi ise, kullanılmış yakıtların yeniden işlenmesi sonucu ortaya çıkan 'yüksek düzeyli radyoaktif atık'lardır. Bu tür atık üreten ülkelerde, nükleer santrallerden çıkan kullanılmış yakıtlar tekrar işlenerek içerisindeki plutonyum ve uranyum yeniden yakıt olarak değerlendirilirken geride oldukça yüksek radyoaktivite içeren sıvı atık kalır. Bu sıvı atık, çeşitli yöntemlerle katılaştırılarak nispeten kararlı (stable) olan katı forma getirilir ve yeraltı depolarına alınır.

Her iki atık da, zaman içerisinde değişim gösteren oldukça yüksek radyoaktivite ve yüksek sıcaklığa sahiptir. Yeraltı deposunun özellikleri, atıklardan yayılan ışınları engellenmesini ve radyonüklidlerin yeryüzüne taşınmasını engelleyen jeolojik bariyerin sağlanması açısından önemlidir. Depolanmış atıklardaki radyonüklidlerin, depo ortamından taşınması için gereken taşıyıcılardan birisi yeraltı suyu olduğundan, yeraltı suyu akışı ayrıca önem kazanmaktadır. Bu nedenle kaya-atık-yeraltı suyu ilişkisinin belirlenmesi jeolojik bariyerin davranışının bilinmesini gerektirir.

1.2.1 Nükleer reaktör atıklarının sınıflandırılması

Atıklar genel olarak üç fiziksel durumda bulunurlar. Gaz halinde olanlar yeniden kazanım sürecinin ve nükleer güç tesislerinin gaz çıkışlarından oluşurlar. Bu atıklar genellikle ^{85}Kr , ^3H

ve ^{131}I gibi radyonüklitleri içerirler. Gaz atıkların işlenmesi havadaki radyonüklitlerden çevreyi korumak için ayrı bir öneme sahiptir.

Sıvı atıklar; çoğunlukla kullanılmış yakıtların yeniden kazanım sürecinde meydana gelirler, örneğin, kullanılmış yakıtın işlenmesinde birinci çevrim geri kazanım sisteminde oluşurlar. Reaktör tesisinin değişik kısımlarından ya da buhar jeneratörlerinden deşarj edilen sıvı da yine sıvı atıktır.

Katı atıklar; uranyum ve toryum madenciliğinden ve öğütme tesislerinden, atık çözeltileri içeren bekletme tankı çamurlarından ve kontamine olmuş ekipman ve malzemelerden oluşur.

Nükleer atıklar çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler; orijinlerine göre (Savunma atıkları, ticari atıklar), içindeki atığın tipine göre (Kullanılmış yakıtlar, uranyum ötesi atıklar vb, radyoaktivite düzeylerine göre (Yüksek düzeyli, orta düzeyli gibi), sınıflandırma (Çizelge 1.2)'de verilmiştir. Daha genel bir sınıflama ise aşağıda verilmiştir (Tang vd.,1990).

1-Yüksek düzeyli atıklar (YDA); savunma amaçlı uygulamalarda veya ticari reaktördeki kullanılmış yakıtın yeniden işlenmesi sürecinden meydana gelir. Çözeltilerin içinde kalan plutonyum ve diğer ağır izotopların miktarı küçüktür (Orjinal plutonyum ve uranyumun %0,5'i), kalan kısım tamamen fisyon ürünlerini kapsar.

2-Kullanılmış Nükleer Yakıt (KNY); reaktörden alındıktan sonra reaktörün olduğu yerde bekletilir (A.B.D.'de planlandığı gibi) ve yeniden kazanım sürecine girmeden nihai atık deposuna yerleştirilir. Bu durumda kullanılmış nükleer yakıt (KNY) gelecek bir zamanda yeniden çıkarılıp, yeniden kazanım sürecine gönderilmediği sürece YDA muamelesi görür.

3-Uranyum Ötesi Atıklar (UÖA); yeterince uzun süreli (>20 yıl) alfa yayıcıları içeren, atom numaraları 92 yada daha büyük olup konsantrasyonları gramda 100 nCi'den büyük olan elementlere sahip atomlardır. UÖA sınıflaması, ^{238}Pu ve ^{241}Pu hariç bütün uranyum ötesi nüklitleri ve ^{233}U ve onun bozunum ürünlerini içerir.

4-Düşük Düzeyli Atıklar (DDA); nispeten düşük radyoaktiviteye sahip olup, pratik olarak uranyum ötesi elementleri içermezler. Birçok DDA hiçbir zırlama istemez, direk temas ile muamele edilebilirler. Bazı DDA'lar özel bir işleme ve zararsız hale getirme işlemine alınacak kadar yüksek bir radyoaktiviteye sahip olabilirler. Bu tür atıklar Avrupa devletlerinde orta düzeyli atıklar (ODA) olarak sınıflandırılmaktadır.

5-Öğütme Tesisi Atıkları (ÖTA); uranyum öğütme tesislerinde düşük düzeyli radyoaktiviteye sahip başka bir tip atık meydana gelir, fakat bunlar genellikle DDA olarak

sınıflandırılmazlar. Bu tür atıklar değirmende sıvı bir çamur olarak kalırlar ve kurumalarına müsaade edilir. Kapalı haldeki yığınlar oluşturulur. Yeraltı suyuna karışmalarını ya da toz halinde havayı kirletmelerini önlemek için tedbir almak gerekir. Bu tür atıkların yönetimi için birçok ülkede özel tüzükler hazırlanmıştır.

Çizelge 1.2 Nükleer Atık Tipleri ve Kaynakları

Atık Kaynakları	KNY	YDA	UÖA	DDA
Ticari reaktörler	X	X		X
Enstitüler, arş.Merk., Üniversiteler,Hastaneler.	X		X	X
Endüstri	X		X	X
Savunma faaliyetleri	X	X	X	X
Yakıt çevriminde dekontaminasyon ve sökme			X	X

Nükleer endüstri, insan ve çevresini korumak için uygun bir şekilde işlenmesi gereken radyoaktif atık üretir. Radyoaktif atıklar diğer endüstriyel atıklardan iki yönüyle ayrılırlar. Birincisi, insanları etkileyen riski zamana bağlı olarak azalır. İkincisi, aynı miktardaki üretim birimi başına nükleer atıkların hacmi, diğer endüstrilerin atıklarına nazaran oldukça düşüktür.

Radyoaktif atıklar için Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından aşağıdaki sınıflama verilmektedir.

1.2.2 Sıvı Atıklar

Sıvı atıkları genellikle, “düşük”, “orta”, ve “yüksek” aktiviteli olarak sınıflandırılırlar. Bu sınıflamada; aktivite, deşarj için dekontaminasyon faktörleri ya da “En fazla izin verilebilen derişim” (MPC) değerleri esas alınmaktadır. Bu nedenle sıvı atıkların sınıflaması ülkeler arasında değişiklik göstermektedir. Aktivite değerlerine göre yapılan sınıflama (Çizelge 1.3)’ de gösterilmiştir (IAEA,1970).

Çizelge 1.3 Sıvı Atıkların Sınıflaması (IAEA,1970)

Sınıf	Aktivite Değeri A ($\mu\text{Ci/ml}$)	Kullanılan Yöntemle İlgili Bilgiler
1	$A < 10^{-6}$	Normal olarak deşarj edilir
2	$10^{-6} < A < 10^{-3}$	Zırlama yapılmaz-Alışılmış yöntemler kullanılır
3	$10^{-3} < A < 10^{-1}$	Zırlama yapılabilir-Alışılmış yöntemler kullanılır
4	$10^{-1} < A < 10^4$	Zırlama gereklidir-Alışılmış yöntemler kullanılır
5	$10^4 < A$	Soğutma gereklidir

1.2.3 Katı Atıklar

Katı atıkların sınıflaması, farklı ülkelerde farklı bazlarda ele alındığından daha karmaşıktır. Fransa'da katı atıklar konteyner tipine göre sınıflandırılmıştır. Japonya'da birim hacimdeki aktiviteye göre sınıflandırılmışlardır. Rusya'da ise birim ağırlıktaki aktiviteye göre sınıflama yapılmıştır. IAEA tarafından önerilen, atıkların yüzeyindeki radyasyon dozuna bağlı olarak yapılan sınıflama (Çizelge 1.4)'de verilmiştir.

Çizelge 1.4 Katı Atıkların Sınıflaması (IAEA,1970)

Sınıf	Atıkların Yüzeyindeki Radyasyon dozu, D, (R/sn)	Notlar
1	$D < 0,2$	Beta-gama yayıcıları, önemsiz alfa yayıcıları Özel tedbirler alınmadan taşınabilirler.
2	$0.2 < D < 2$	Beta-gama yayıcıları, önemsiz alfa yayıcıları Genellikle ince bir tabaka beton ya da kurşun ile zırhlanmış konteynerler içinde taşınabilirler
3	$2 < D$	Beta-gama yayıcıları, önemsiz alfa yayıcıları Sadece özel tedbirler alınmış ise taşınabilirler.
4	Alfa aktivitesi Ci/m^3 olarak ifade edilen	Alfa yayıcıları güçlü, beta-gama yayıcıları önemsiz olup kritik değil

1.2.4 Gaz Atıklar

Gaz atıkların bileşimi ve aktivite düzeyleri oldukça farklılık gösterir. Genellikle sınıflandırılmamış olup, birim hacimdeki aktivite değerleri ile tanımlanmaktadır. IAEA tarafından yapılan sınıflama (Çizelge 1.5)' de verilmiştir.

Çizelge 1.5 Gaz Atıkların Sınıflaması (IAEA,1970)

Sınıfı	Aktivite Düzeyi A, (Ci/m^3)	Notlar
1	$A < 10^{-10}$	Genellikle İşleme girmez
2	$10^{-10} < A < 10^{-6}$	Filtrasyon
3	$10^{-6} < A$	Diğer yöntemler

1.2.5 Atığın Radyoaktivitesi

Yakıt reaktörde kullanıldıktan sonra genel olarak üç grup radyoizotop oluşur; fisyon ürünleri, aktinitler ve aktivasyon ürünleri. 350'den fazla nüklit fisyon ürünü olarak tanımlanmış olup, bunların çoğu çok kısa yarı ömürlüdür. (Çizelge 1.6) ve (Çizelge 1.7) tipik bir Basınçlı Su Reaktöründeki (PWR) fisyon ürünleri ve aktinitleri göstermektedir. Tam miktarlar, yakıtın kullanma hikâyesine ve deşarj sonrası geçen süreye bağlı olacaktır. Her bir izotopun konsantrasyonunu diferansiyel eşitlikler yardımıyla bulmak mümkündür.

(Çizelge 1.6)'da, aktivite yıllık Ci olarak verilmiştir. Uranyumun tonu başına aktiviteyi Ci olarak elde etmek için, üçle çarpılmalı (Çünkü yakıtın 3 yıllık süre boyunca reaktör kalbinde kalacağı varsayılmıştır) ve 81,8'e bölünmelidir (Yakıtın kütlesine ulaşmak için). Fisyon ürünlerinin ve aktinitlerin aktivitesine, kaplama malzemesi olarak kullanılan zirkonyumun aktivasyonu yolu ile üretilen nüklitlerin aktivitesini de eklemek gerekir.

Çizelge 1.6 KNY İçindeki Temel Fisyon Ürünlerinin radyoaktivitesi

Nüklit	Yarı Ömür	Deşarjdaki Aktivite (1.0×10^6 Ci/yıl)
^3H	12.3 yıl	1.92×10^{-2}
^{85}Kr	10.8 yıl	0.308
^{90}Sr	27.7 yıl	2.11
^{95}Zr	65.5 gün	37.3
^{106}Ru	368 gün	14.8
^{125}Sb	2.7 yıl	0.237
^{129}I	1.7×10^7 yıl	1.01×10^{-6}
^{131}I	8.05 gün	23.5
^{133}Xe	5.27 gün	43.9
^{134}Cs	2.05 yıl	6.7
^{137}Cs	30.0 yıl	2.94
^{144}Ce	284 gün	30.2
^{147}Pm	4.4 yıl	2.78
^{151}Sm	87 yıl	3.41×10^{-2}
^{154}Eu	16 yıl	0.191
^{155}Eu	1.81 yıl	0.204

* 1000 MW (e) PWR Reaktörü, 33000 MWD/MTU

KNY'nin toplam aktivitesini zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplamak için bütün izotoplar

için aşağıdaki eşitlik çözülmeli ve sonuçlar toplanmalıdır.

$$dN_i/dt = S L_{ij} \lambda_j N_j + Q S f_{ik} \sigma_k N_k - (\lambda_i + \Phi \sigma_i + r_i) N_i + F_i \quad |_{i=1, m} \quad (1.1)$$

Burada,

N_i : i nüklitinin atom yoğunluğu

m: nüklit sayısı

L_{ij} : i nüklitinin oluşumuna neden olan j nüklitinin bozunum fraksiyonu

λ_i : i nüklitinin radyoaktif bozunum sabiti, Φ : nötron akısı

f_{ik} : i nüklitinin oluşumuna öncülük eden, k nükliti vasıtasıyla nötron absorblama fraksiyonu.

σ_k : k nükliti kesitindeki ortalama nötron absorpsiyonu

r_i : sistemden i nüklitinin sürekli uzaklaştırma hızı

F_i : i nüklitinin sürekli besleme oranıdır.

Çizelge 1.7 KNY'daki Temel Aktinitlerin Radyoaktivitesi.

Nüklit	Yarı Ömür	Ci/yıl	kg/MTU
^{234}U	2.47×10^5 yıl	19.4	0.12
^{236}U	2.39×10^7 yıl	7.22	4.18
^{237}Np	2.14×10^6 yıl	14.4	0.75
^{236}Pu	2.85 yıl	134	9.2×10^{-6}
^{238}Pu	86 yıl	1.01×10^5	0.22
^{239}Pu	24 400 yıl	8.82×10^3	5.28
^{240}Pu	6580 yıl	1.30×10^4	2.17
^{241}Pu	13.2 yıl	2.81×10^6	1.02
^{242}Pu	3.79×10^5 yıl	37.6	0.35
^{241}Am	458 yıl	4.53×10^3	0.05
^{243}Am	7950 yıl	477	0.09
^{242}Cm	163 gün	4.40×10^5	4.9×10^{-3}
^{244}Cm	17.6 yıl	7.38×10^4	3.3×10^{-2}

*1000 MW(e) PWR, 33 000 MWD/MTU, deşarjdan 150 gün sonra.

1.2.6 Atığın Zehirliliği

Radyoaktif atıkların potansiyel zararları genellikle aktivite terimleri ile ifade edilir; Curie (Ci) ya da bekerel(Bq) olarak. Diğer bir kavram ise “zehirlilik” tir. Bu kavram, potansiyel biyolojik zarar düzeyinin daha iyi bir ölçümünü verir. Bunun nedeni solunum veya sindirimden sonra insanların radyoizotoplara karşı duyarlılığını hesaba katmasıdır. Zehirliliği tanımlamak için, aşağıdaki ifade kullanılır (Cochran vd.,1990):

$$\text{Zehirlilik (i,k)} = A (i) / \text{MPC (i,k)} \quad (1.2)$$

Burada,

MPC (i,k): i izotopunun havada yada suda izin verilebilen en fazla derişimidir ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$).

k: havayı veya suyu tanımlayan indeks.

A (i): i izotopunun aktivitesidir (μCi).

Yaklaşık 2000 yıl sonra, atığın zehirliliği doğal uranyumun zehirliliğinden daha az olmaktadır.

1.2.7 Atığın Bozunum Isısı

Bozunum ısısı, radyometrik veya kalorimetrik tekniklerin birisi ile hesaplanabilir. Radyometrik teknikler, fisyon ürünlerinden yayılan beta ve gamaların enerji spektrumlarının ölçülmesi esasına dayanır. Kalorimetrik teknikler, fisyon ürünlerinin bıraktığı bütün enerjinin soğurulduğu ve ölçüldüğü büyük bir kalorimetre kullanılarak yapılır. Her iki teknikte de, belirli bir hacim içindeki detektörün veya kalorimetrenin bütün gamaları yakalamasında zorluklar vardır. Gaz fisyon ürünlerinin kaçmadığından emin olmak gerekir.

Pratikte, reaktör kapatıldıktan sonra belirli bir zaman içerisindeki fisyon ürünlerinin bıraktığı enerji bilinir. Bunun için birçok yarı ampirik formüller geliştirilmiştir (ANS, 1971).

$$P_{(t,\infty)} / P_0 = A t^{-a} \quad (1.3)$$

burada,

P_0 : reaktörün gücü (birim güç)

t:reaktör kapatıldıktan sonraki zaman (sn)

T:reaktörün çalışma periyodu (sn)

A ve a : sabitler (Çizelge 1.8)'de

$P_{(t,\infty)}$:kapatıldıktan sonra t zamanındaki bozunum gücü (birim güç)

Çizelge 1.8 A ve a sabitleri (ANS, 1971).

Zaman Aralığı (s)	A	a
$0.1 < t < 10$	0.0603	0.0639
$10 < t < 150$	0.0766	0.181
$150 < t < 4 \times 10^6$	0.130	0.283
$4 \times 10^6 < t < 2 \times 10^8$	0.266	0.335

1.2.8 Atığın Tehlikesi

Yüksek düzeyli radyoaktif atığın tehlikesi zamana bağlı olarak azalma gösterir. Bu tehlike miktarını ve değişimini tanımlamak için, aynı miktardaki doğal uranyum cevherinin tehlike düzeyine oranlanmıştır. Bu iki tehlike düzeyinin oranı, bağıl tehlike endeksi olarak düşünülmektedir. Yüksek düzeyli atık depolandığı ilk yıl, doğal uranyum cevherinin tehlike düzeyinden yaklaşık 1000 kat daha tehlikelidir. Fakat 1000 yıllık bir depolama sonrası, tehlike endeksi orjinal tehlike düzeyinin %1'ine düşmektedir.

1.3 Nükleer Atık Yönetiminde Kullanılan Malzemeler

Cam, sabit bir erime sıcaklığı olmayan amorf bünyeli bir silikat bileşiği olarak tanımlanmaktadır.

Başka bir deyişle, cam aşırı soğumuş bir sıvıya benzetilebilir. Gerçekten de cam ısıtılmaya başlandıktan sonra sıcaklığın artmasına paralel olarak önce yumuşar ve daha sonra akıcı hale gelir. Bu hali ile adeta bir sıvıya benzemektedir.

Camlaşma gösteren malzemenin hacim-sıcaklık-viskozite ilişkileri göz önüne alınarak camları, yüksek sıcaklıkta ergimiş bir sıvının soğurken katılaşması ve oda sıcaklığında viskozitesi sonsuz olan sıvı, olarak tanımlanabilir. Ancak cam, tekrar ısıtıldığında kristalleşme gösterdiği için (süre uzunsa) başka bir tanım şu şekilde yapılabilir: Cam, termodinamik olarak kararlılık göstermeyen, stabil bir şekli olan ve kristal hale gelmeye çalışan, fakat yüksek

viskozitesi nedeni ile düşük sıcaklıkta buna imkan bulamayan amorf bir maddedir.

Ana Bileşenler

Camı oluşturan ana bileşenleri üç grupta toplayabiliriz; cam haline gelebilen oksitler, eriticiler ve stabilizatörler.

a) Cam haline gelebilen oksitler (Camlaştırıcılar):

Camlaşma özelliği olan bu ana maddeler genelde iskeleti oluşturan bazı oksitlerdir. Doğal cam olarak ta nitelendirilen kuvars iskeleti oluşturan oksitlerin başında gelmektedir. İskeleti oluşturan oksitler içerisinde en önemlileri SiO_2 , B_2O_3 ve P_2O_5 'dir.

b) Eriticiler

İskeleti oluşturan ve cam haline gelebilen oksitlerin erimelerini kolaylaştırmak amacı ile katılan maddelere "eriticiler" adı verilmektedir. Eriticiler, camlaştırıcının erime sıcaklığını düşürerek onların erimelerini kolaylaştırır. Eritici olarak adlandırılan katkıların başlıcaları; Na_2O , K_2O ve Li_2O 'dir.

c) Stabilizatörler

Stabilizatörler de özellikle camın kimyasal dayanımı, kırılma indisi, dielektrik özellikleri üzerine etki yapan katkılardır. Formülüne stabilizatör ilave edilmemiş bir cam su karşısında kararlı değildir. Bu tür camlara "Su Camı" denir. Stabilizatörlerin başlıcaları; CaO , BaO , PbO , MgO ve ZnO 'dir.

1.3.1.1 Yardımcı bileşenler (İkincil bileşenler)

Yardımcı bileşenler ya da ikincil bileşenler olarak adlandırılan maddeler genelde adi cam formülüne girmeyen, ancak çoğunlukla değişik camlarda değişik etkiler sağlamak üzere kullanılan oksitlerdir.

Arsenik → Renk verici, saflaştırıcı

Fluorin → Opaklaştırıcı

Fosfor → Sodyum ve kadmiyum camlarında opaklaştırıcı

Sülfür → Redükleyici

Kobalt → Renk verici, renk giderici

Zirkonyum → Viskozite arttırıcı

Bakır oksit, demir oksit ve krom oksit gibi bazı renk verici oksitler de yoğun kullanılan yardımcı bileşenlerdendir.

1.3.1.2 Cam Oluşum Kriterleri (Oksitlerin Cam Yapma Yetenekleri)

Camsı yapının oluşabilmesi için malzemenin ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutulup aşırı soğumuş sıvının kristalizasyonunun önlenmesi gerekir. Bu nedenle kristalizasyon hızı cam oluşumunu kontrol eden faktördür.

Prencip olarak, sıvı fazdan itibaren kristalizasyonu önleyecek kadar hızlı soğutulabilen her malzeme cam haline dönüştürülebilir. Pratikte ise, gerçekleştirilebilecek soğuma hızları sınırlıdır. Buna göre, pratik olarak sağlanabilen soğuma hızlarıyla kristalizasyonun önlenmesi durumunda camsı faz elde edilebilir. Bu açıdan, değişik malzemelerin "camlaşma eğilimleri" arasında farklar vardır. Malzemelerin camlaşma eğilimleri ile yapıları arasında bazı genel ilişkiler mevcuttur, (Şekil 1.1). Örneğin camlaşma eğilimi yüksek olan malzemelerin ergime sıcaklığı civarındaki viskoziteleri çok yüksektir, denge katılma sıcaklıklarının çok altına soğutulabilirler, yapılarındaki kovalent bağ yüzdesi yüksek olup üç boyutlu şebeke yapısı oluştururlar. Camlaşan malzemelerde kristalizasyon hızı çok düşük olmalıdır. Kristalizasyon ise atom, iyon veya moleküllerin bir düzen oluşturmak üzere kısa veya uzun mesafeli hareketlerini gerektirmektedir. Viskozitenin artması bu tür hareketler için bir engel oluştururken kovalent bağlarla şebeke yapısının meydana getirilmesi sıvı veya katı halde moleküler hareketi yavaşlatıcı bir etki göstermektedir.

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için değişik araştırmalar tarafından önerilen kriterler, aşağıdaki teoriler etrafında şekillenmektedir.

Goldschmidt teorisi; Sun teorisi; Stanworth teorisi; Smekal'ın karışık bağlanma teorisi; Rawson teorisi; Zachariasen teorisi;

Cam yapısının oluşabilmesi için Zachariasen şu kaideleri ortaya koymuştur:

- 1.Oksijen iyonları ikiden fazla katyona bağlı olmamalıdır.
- 2.Merkezi katyon etrafındaki Oksijen iyonları koordinasyon sayısı 4 veya daha küçük olmalıdır.
- 3.Tetrahedrales birbiri ile kenar ve yüzeylerinden değil köşelerinden bağlı olmalıdır.
- 4.Tetrahedralesin en az üç köşesi diğerleri tarafından paylaşılmalıdır.

Oksitlerin(Dizel) Sınıflandırılması:

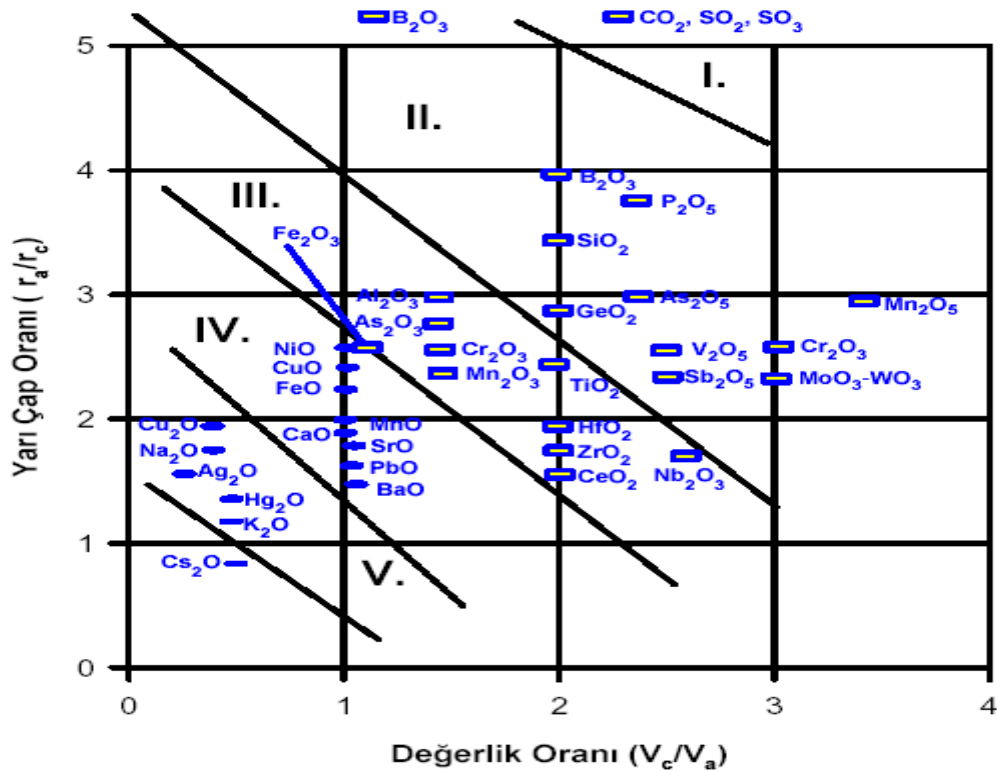
I. Bölge: katı madde olarak boştur. Ancak bu bölgede CO_2 , SO_2 ve SO_3 gibi kovalent bağları kuvvetli gazlar yer almaktadır. Uygun koşullarda bu gazlar cam yaparlar.

II. Bölge: Burada SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_5 gibi cam yapıcı oksitlerle toplanmıştır.

III. Bölge: Burada As_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 gibi şartlara bağlı olarak camın ağ yapısına giren oksitler vardır.

IV. Bölge: MgO , CaO , SrO gibi kristalleşme sıcaklığının üzerinde faz ayrışmasına neden olan ve cam yapısını modifiye eden toprak alkali oksitler yer alır.

V. Bölge: Li_2O , Na_2O , K_2O gibi kristallenme sıcaklığının altında faz ayrışmasına neden olan yine ağ yapısını modifiye ederek Si-O bağlarını kıran alkali oksitler yer alır. Aynı tablo florürler ve sülfürler içinde oluşturulmuş olup bu bileşiklerden BeF_2 , GeS_2 , As_2S_3 cam yapabilirler. Ancak oksit camları en çok kullanılan cam türleridir.



Şekil 1.1 Oksitlerin cam yapabilme kriterleri

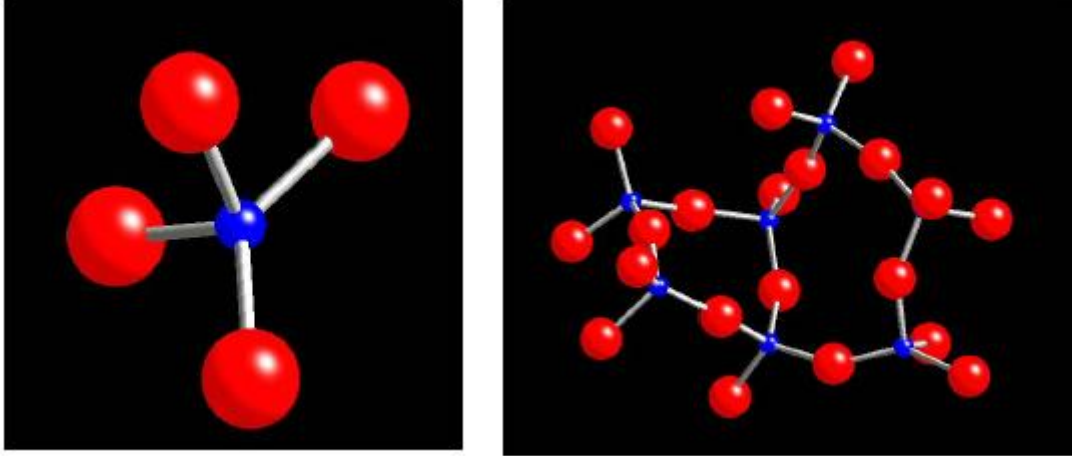
1.3.1.3 Cam Çeşitleri

Bu bölümde; silikat cam, borosilikat cam, soda-kireç cam ve kuşun alkali cam özellikleri

verilmiştir

1.3.1.4 Silikat camı

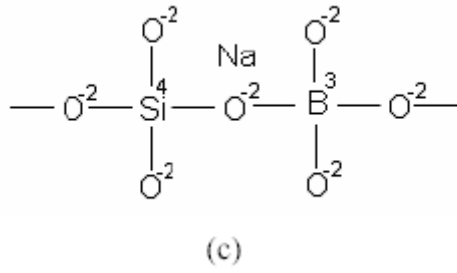
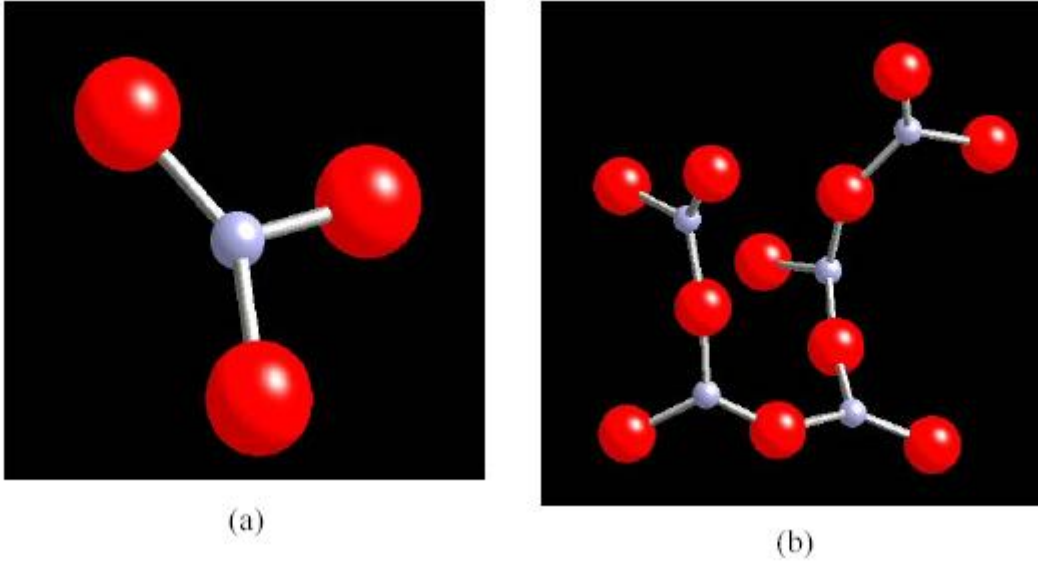
Silikat camı % 99'nun üzerinde SiO_2 içerir. Yapı (SiO_4) -4 tetrahedralarından oluşur (Şekil 1.2). Silika tetrahedraları gelişi güzel dizildikleri için yapıda 3–4-Å boyutunda boşluklar bulunur. Bu nedenle silika camının yoğunluğu düşüktür (2.21 g/cm^3). Ancak kuvvetli tetrahedralar arası bağlar nedeniyle mukavemeti yüksektir. Ayrıca bağlar arası ısıtılma düşük olduğu için genleşme katsayısı düşüktür (5×10^{-7}). Yumuşama noktası oldukça yüksektir ve 1700°C 'ta kadar dayanır. Kimyasal dayanıklılığı yüksek olup elektromanyetik dalga spektrumu geniş bölümünü geçirir. Teleskop camlarının yapımında, lazer reflektörü, özel laboratuvar kromlarının yapımında kullanılır.



Şekil 1.2 (a) Silikanın yapısı ,(b)Silika camının yapısı

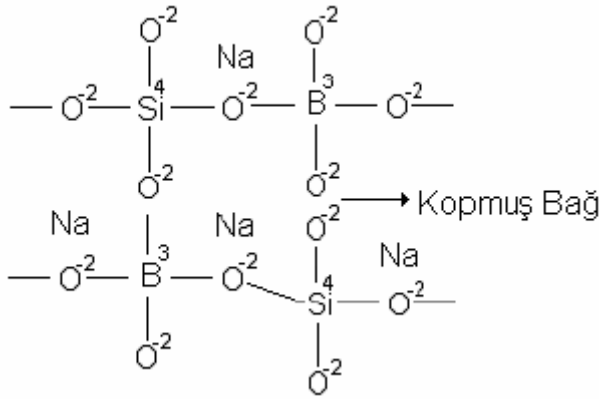
1.3.1.5 Boro-Silikat camı

Boro-Silikat camları: B_2O_3 tek başına cam yapabilir. B^{+3} , 3 oksijen ile çevrili olup bağlar Si-O bağına göre zayıftır, Şekil 1,3. Bu nedenle camın ısıl genleşme katsayısı yüksek ve mukavemeti düşüktür. B_2O_3 sudan etkilendiği için saf olarak cam yapımında kullanılamaz.



Şekil 1.3 (a) Saf Bor oksitinin yapısı , (b) Bor oksitten yapılan camın yapısı, (c) Boro silikat camın yapısı

Silika camına B_2O_3 ilave edildiğinde B atomu (SiO_4) -4 tetrahedrasında Si atomu yerine geçebilir. Bor atomu (+4) koordinasyon sayısının geçmesi için (+1) yüke ihtiyaç vardır. Bu da yapıya Na^+ ilavesi ile sağlanır. Bu durum ısıl genleşme sayısını önemli ölçüde düşürür. Ancak belli bir Na_2O miktarından sonra tekrar artar. Bununun nedeni fazla miktardaki Na_2O oranının katyon-anyon bağlarını koparmasıdır. Kopmuş bağ nedeniyle mukavemet ve ısıl genleşme düşer. Fazla Na oksijen köprülerini kopartır, (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Silika camına B_2O_3 ve Na_2O ilavesiyle oluşan bağ yapısı.

Boro-silikat camları %70-80 SiO_2 , %10-25 B_2O_3 , %1-4 Al_2O_3 , %4-5 Na_2O bileşimindedir. Örneğin Borcam olarak isimlendirilen camın bileşimi %79 SiO_2 , %13,5 B_2O_3 , %3 Al_2O_3 , %4,5 Na_2O şeklindedir. Bu camın ısıl genişleme katsayısı 30×10^{-7} olup, kimyasal dayanıklılığı yüksek ve iyi elektrik yalıtkanlığına sahiptir. Ancak borcamın işlenmesi zordur. Genellikle laboratuvar gereçleri, ısıya dayanıklı mutfak eşyaları ve özel ampul yapımında kullanılırlar. %96 SiO_2 , %3 B_2O_3 bileşimi Vycor camı olarak bilinir. Çok düşük ısıl genişleme katsayısına sahip olup (8×10^{-7}), yüksek kimyasal direnci vardır. Özel laboratuvar gereçlerinin üretiminde, uzay araçlarının pencerelerinde ve roket başlıklarında kullanılırlar.

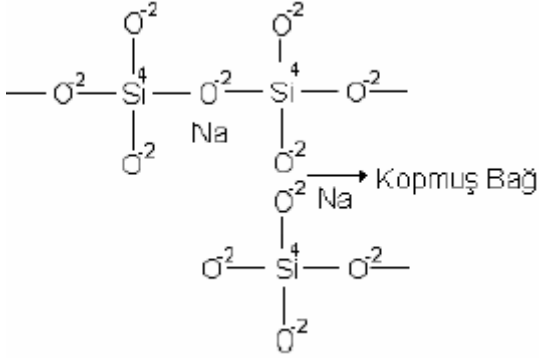
Alumina silikat camları: Alüminyum (+3) yüklü ve çapı Si^{+4} 'e göre biraz büyük olmasına rağmen $(SiO_4)^{-4}$ tetrahedrasında Si atomu yerine geçebilir. Yapıda yük dengesizliği toprak alkali oksitler ile giderilince kimyasal dayanımı yüksek, ısıl genişleme katsayısı düşük ($30-40 \times 10^{-7}$) ve yüksek sıcaklığa dayanıklı cam elde edilir. Bu camlara B_2O_3 'de katılabilir. Örneğin, %50-60 SiO_2 , %0-10 B_2O_3 , %20-40 Al_2O_3 , %5-30 CaO bileşimli geniş bir aralıkta değişen camlar bor-silikat camlarından daha yüksek sıcaklığa dayanır. Bu camlar özellikle yüksek güç içeren elektronik tüp, projeksiyon ampulleri ve yüksek güçlü verici lambalarıdır. Ancak üretimleri zordur.

1.3.1.6 Soda Kireç Camı

Soda-Kireç camı: Dünyanın en çok üretilen cam türü olup, bileşimi yaklaşık olarak; %70 SiO_2 , %15 Na_2O , %10 CaO , %5 K_2O dir. Genellikle düz cam üretiminde, zücaciye ve ampul yapımında kullanılır. Isıl genişleme katsayısı 70×10^{-7} dir. BaO içeren bileşimleri optik cam yapımında kullanılır. Na_2O , K_2O , CaO ve MgO gibi modifiye edici oksitlerin etkisi;

(a) Camdaki $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedra halkaları arasındaki boşluklara girerek camın yoğunluğunu arttırmırlar.

(b) Yapı içinde Si-O bağlarını kırarak köprü yapmayan O_2 oluştururlar. Bu nedenle camın viskozitesi düşer ısı genleşme katsayısı artar



Şekil 1.5 Soda –Kireç camına, modifiye edici oksitlerin etkisi.

Modifiye edici oksitlerin cam özelliklerine etkisi iyonlara göre değişir. Örneğin; Ca, Mg karşılaştırılırsa; Ca atomu büyük olduğu için olduğu için Mg'a göre daha zayıf bağ yapar ve fiziksel özellikler daha çok etkilenir, Şekil 1.5. Li, Na ve K karşılaştırılırsa; Li atomu en küçük olup yapı ile kuvvetli bağ kurar. K atomu büyük olduğundan yapı ile zayıf bağ yapar ve büyüklüğü nedeniyle yapı içinde hareket edemez. Na ise cam özelliklerini en çok etkileyen atomdur.

1.3.1.7 Kurşun Alkali Camları

Kurşun alkali camları: Cama PbO katkısı yumuşama noktasını alkalilerden daha çok düşürür. Ayrıca, kırılma indisini ve elektrik iletkenliğini azaltır. Genel bileşim %30-70 SiO_2 , %18-65 PbO, %5-20 Na_2O veya K_2O olan kurşun alkali camlar, daha çok kristal, optik cam ve termometre yapımında kullanılırlar.

1.3.1.8 Cam Yapımı

Cam Yapımı, Soda-Kireç camı için uygulanan süreç izlenmiştir.

1.3.1.8.1 Hammadde

Cam üretiminde kullanılan temel hammaddeler

- a) Kum
- b) Soda (NaCO_2)
- c) Kireç taşı veya mermer (CaCO_3)
- d) Dolomit ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$)
- e) Affinasyon için az miktarda (<%1) NaSO_4 veya CaSO_4 , NaNO_3 , As_2O_3 ve CeO_2

1.3.1.9 Hammadde Aranan Özellikler

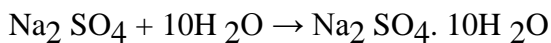
- a) Empüritelerin belirli bir seviye altında olması: Empüriteler içinde en önemlisi Fe_2O_3 'dir. Üretilen camın türüne göre Fe_2O_3 limiti genellikle değişir. Örneğin kumda pencere camı için üst limit %0.12, züccaciye camı için üst limit %0.01'dir. Fe_2O_3 cam yapısı içinde Fe^{+2} veya Fe^{+3} olarak bulunabilir. Fe^{+3} olduğunda Si^{+4} yerine geçer ve cama sarımsı renk verir. Fe^{+2} olduğunda modifiye görevi yapar ve cama yeşil renk verir. Fe^{+2} olduğunda infrared ışınlarını kolaylıkla soğurur. Ve cam üretiminde fırın taban sıcaklığını düşürür ve camın erimesi güçleşir.
- b) Tane iriliğinin belli bir limit içinde olması: Cam eritme işleminin kolay olması için hammadde tane iriliğinin belli limitler arasında olması gerekmektedir. Aksi halde erimeyen hammaddeler özellikle kum cam hatalarına neden olur. Kum tane iriliği < 0.6 mm, >0.1 mm diğer hammaddeler <1.0 mm, >74 μm limitleri içinde olmalıdır (çok ince kum tozuma yapar).

1.3.1.9.3 Camın Erimesi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar

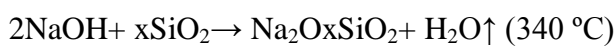
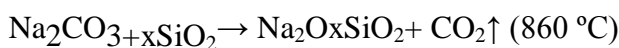
Bileşime göre hesaplanan miktarlarda hammaddeler (uçucu gazlar dikkate alınarak) tartılır.

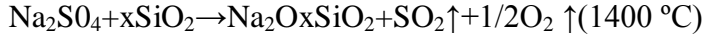
Hammaddeler harmanlanır ve fırına belli miktarlarda yüklenir. Fabrika düzeyinde harman rutubeti max. %4–5 arasındadır.

- a) İlk reaksiyon affinasyon için kullanılan Na_2SO_4 'ın hidrate olması ve harmanı bağlaması ile başlar. Bu 32°C üstünde sıvı olup harmanı bağlayıcı görev yapar.

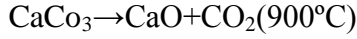


- b) 2 aşamada su buharlaşır ve Na_2CO_3 , CaCO_3 , SiO_2 ile reaksiyona girer.



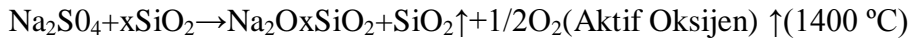


c) Bir sonraki aşamada CaCO_3 ayrışarak yine SiO_2 ve $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ile reaksiyona girerek soda kireç camını oluşturur. Ancak cam homojen olmadığından dolayı, çıkan H_2O buharı, CO_2 gazları ve yüksek sıcaklık harmanının karışmasına ve camın homojen olmasına yardım eder.



d) Afinasyon: Camın renginin açılması ve camın gaz habbeciklerinden arındırılması işlemidir.

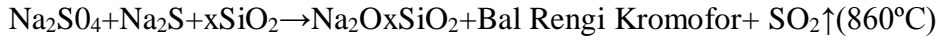
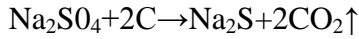
(1) Oksidan şartlarda:



reaksiyonu sonucu çıkan SO_2 ve aktif oksijen afinasyona yardımcı olur. Ve

$\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ 'e oksitleyerek camın rengi açılır.

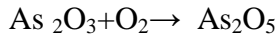
(2) İndirgen Koşullarda: (C, H_2 , CO) ortamında Na_2SO_4 kolayca indirgenir ve SiO_2 ile daha düşük sıcaklıklarda reaksiyona girerek bal rengi kromoforlu yapar.



(3) Diğer Renk Açıcı Maddeler (NaNO_3 , As_2O_3)



Çıkan aktif oksijen As_2O_3 'ü oksitler;



As_2O_5 yüksek sıcaklıkta $\approx 1300^\circ\text{C}$ - 1500°C tekrar ayrışır ve aktif O_2 $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ 'e oksitleyerek camın rengini açar. As camın yapısına girdiğinde toksit değildir. Ancak günümüzde As kullanımı yasaklanmış olup onun CeO_2 kullanılmaktadır.

1.3.1.10 Cam'ın Üretimi

Cam malzeme üretimi sırası ile dört kademedен oluşmaktadır. Bunlar;

◆ Ana bileşenlerin hazırlanması

◆ Eritme

◆ Biçimlendirme

◆ Tavlama kademeleridir.

1.3.1.11 Ana Bileşenlerin Hazırlanması

Camın bileşimine girecek ana maddelerin her şeyden önce yabancı maddelerden arındırılıp iyi bir şekilde öğütülmeleri gerekmektedir. Öğütülen ana bileşenler üretilen camın türüne göre belirli miktarlarda (camın bileşimine göre) alınıp karıştırıldıktan sonra eritmek üzere fırına sevk edilir.

1.3.1.12 Eritme

Cam malzeme üretiminin ikinci kademesi eritmedir. Yüzyıllar boyunca ısıtıldığı zaman camlaşabilen maddelerin eritilmesi için ısıtılan fırınlar kullanılmıştır. Günümüzde ise eritme işlemi kapasitesi maksimum 2 ton olan krozelardan kapasitesi 1000 ton olan havuz fırınlara kadar değişebilen farklı yöntem ve olanaklarla yapılmaktadır.

1.3.1.13 Fırın Tipleri

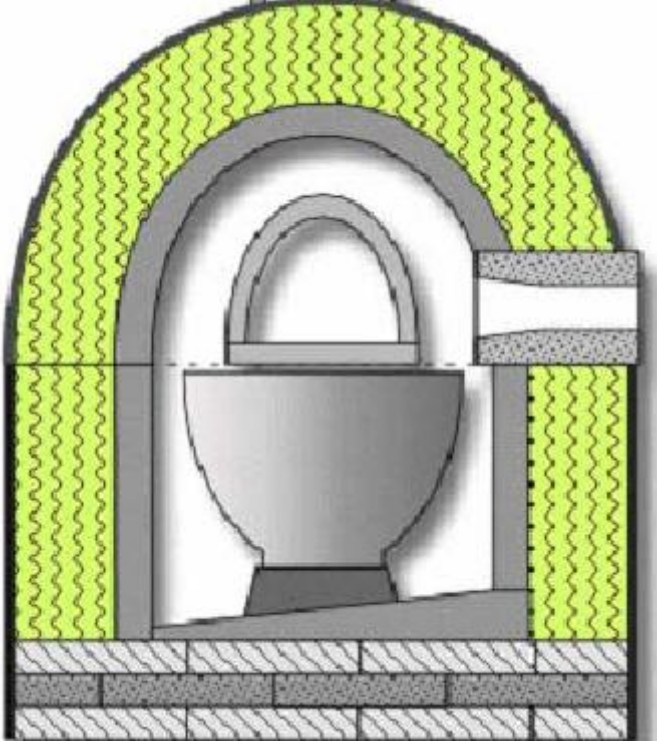
Cam fabrikaları genelde tek tür cam veya değişik türlerde cam malzeme üretimi yaparlar. Tek tür cam üretimi yapan bir fabrikada ürün miktarı önem kazanacağından kapasitesi yüksek bir fırına gereksinim olacaktır.

Değişik türlerde cam üretmesi gereken bir fabrikada ise, cam türleri önem kazanacağından ve her türlü camın da bileşimi farklı olabileceğinden çok sayıda potaya gereksinim olacaktır. Bu nedenle cam fabrikalarında Havuz fırın veya Potalı fırın olmak üzere iki ayrı fırın kullanılması gerekmektedir.

1-Havuz Fırın: Çok miktarlarda cam üretilmesi gereken tesislerde kullanılan fırın tipidir. Biçimi yönünden adeta bir yüzme havuzuna benzediği için havuz fırın denilen bu fırında yaklaşık 800–1000 ton erimiş cam bulunur. Fırın yüksek miktardaki erimiş camın yapacağı mekanik ve ısı etkilere göre tasarlanmış olmalıdır. Fırının tabanı, tabanı ve üstü bu etkilere dayanıklı ateş tuğlalarından (Silis, alümina, zirkon) oluşturulur. Camı oluşturan ana maddelerin erime sıcaklığı adi cam için 1500°C dolayında iken, bu sıcaklık silis camlarında 1700°C'in üzerine çıkar.

2-Potalı Fırın: cam türlerinin fazla olduğu, ancak cam miktarlarının az olduğu tesislerde havuz tipi fırınların kullanılması uygun değildir. Bu nedenle ayrı ayrı cam türlerine ait maddelerin eritildiği farklı fırınlara gereksinim doğar. Potalı fırınlarda ana bileşen miktarı en

fazla 2000 kg civarındadır. Ancak çok sayıda fırın kullanılan bu üretim süreçlerinde örneğin, Potalı fırınlarda: potanın birinde renkli cam, diğerinde kurşun camı, ötekinde silis camı üretilir. Pota fırınların; dışı demir, iç kısmı ise ateş tuğlası (silis, alumina, zirkon) kaplı çok sayıda potadan oluşmaktadır. (Şekil 1,6)de potalı fırın şematik olarak görülmektedir.



Şekil 1.6 Potalı fırının şematik görüntüsü

1.3.1.14 Biçimlendirme

Ana bileşenlerin hazırlanması ve eritme evrelerinden sonra sıra dinlendirilmiş cam hamurunun biçimlendirilmesine gelir. Ancak adi cam ile yapılacak ürünlerin biçimlendirilebilmesi için sıcaklığın erime sıcaklığının altına düşürülmesi ($\approx 1100^{\circ}\text{C}$) gerekir. Camın bu sıcaklıkta sahip olduğu viskozite ($\approx 10^8$ poise) “Çalışma sıcaklığı” olarak adlandırılan bir değerdedir.

Cam, sekiz farklı biçimlendirme yöntemi ile biçimlendirilmektedir.

1- Üfleme (Şişirme) Yöntemi: Bu yöntem, biçimlendirme yöntemleri içinde en eski olanlarından birisidir. Bu yöntemde bir demir boru ile cam fırınından alınan cam hamurunun iki parçalı kalıp içine üfleme ile yapılabileceği gibi, kalıp kullanılmadan demir borunun ucundaki cam hamurunun zaman zaman döndürülmesi ile de yapılabilir. Bu yöntemle: şişe,

damacana ve benzeri cam eşyalar yapılabilir.

2- Dökme-Silindirme Yöntemi: Bu yöntem adından da anlaşılacağı gibi cam hamurunun düzlem bir masaya dökülmesi ve daha sonra bu cam hamurunun üzerinden bir silindir geçirilerek levha haline getirilmesi ile uygulanır.. Camın kalınlığı masanın iki ucuna yerleştirilen metal çita belirler. Bu yöntem ile üretilen camların bir yüzü düz diğer yüzü desenli olabileceği gibi her iki yüz desenli veya düz de olabilir.

3- Çekme Yöntemi: Günümüzde kullanılan ve direkt olarak düz levha cam elde etmeğe yönelik çekme yöntemlerinin esası, erimiş cam hamuru üzerine yataydurumda bir lama demiri atmak ve demir lamaya aderans ile yapışan cam hamurunu kohezyon kuvvetine bağlı olarak bir perde gibi yukarıya çekmeye dayanır. Çekme yöntemi üç farklı adla anılmaktadır.

4) Fourcault Yöntemi: Bu yöntemde camın yukarı çekilmesi lama demiri ile yapılmaktaydı Çekilen cam, erimiş cam hamuru üzerinde yüzen ateşe dayanıklı (refrakter) malzemeden yapılmış debitöz denilen ortası yarık bir debi ayarlayıcısı yardımıyla beslenmektedir Cam levha yukarı doğru yürümekte, iki tarafta bulunan merdaneler birbirlerine ters yönde dönerek buna yardımcı olmaktadır. Isınan merdanelerin içinden su geçirilerek soğumaları sağlanmaktadır. cam levha 12–15 metre kadar yukarı çekildikten sonra yeteri kadar soğumakta ve katılaşmaktadır. Daha sonra kesiciler yardımıyla standart boyutlarda kesilmektedir.

5) Libbey-Owens Yöntemi: Bu yöntemde Fourcault yönteminde kullanılan debitöz kaldırılmış ve yukarı çekilen cam levhanın kenarlarına birbirine ters doğrultuda dönen ikişer merdane konularak değişiklik yapmışlardır. Böylece cam levhanın sabit kalması sağlanmıştır. Bu yöntemdeki diğer önemli değişiklik 1,5 metre yüksekliğe kadar düşey olarak çekildikten sonra bir merdane yardımıyla 90°döndürülerek yatay hale getirilmektedir. Cam levhayı 90°döndüren merdanenin sıcaklığı mümkün olduğunca sabit tutulması gerekmektedir. Sıcaklık düşük olursa levha kopabilmektedir.

6) Pittsburg Yöntemi: Bu yöntem camın düşey olarak çekilmesi ile Fourcault yöntemine, debiözün kaldırılması ile de Libbey-Owens yöntemine benzemektedir. Elde edilen cam üzerinde herhangi bir iz olmamakta ve mükemmel parlaklıkta bir levha cam üretilmektedir.

7- Yüzdürme Yöntemi: 1960'lı yılların sonlarına doğru ilk kez İngiltere de uygulanmaya başlanan bu yöntem ile levha cam üretiminde kullanılan diğer yöntemlere göre daha nitelikli cam üretilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen levha camlarda yüzeyler birbirine paralel

olmakta, cam yüzeyleri çok düzgün ve çok parlak olarak, sonradan herhangi bir parlatma ve benzeri işleme gerek kalmadan, elde edilebilmektedir. Havuz tipi fırında eritilen ana bileşenler buradan yatay olarak çekildikten sonra içinde eritilmiş kalay bulunan ikinci bir havuzdan geçirilir. Erimiş cam erimiş kalaydan daha az yoğun olduğu için cam erimiş kalayın üzerinden adeta yüzerek çekilir Erimiş kalay üzerinden geçtikten sonra cam levha tekrar ısıtılmakta ve standart boyutlarda kesilerek üretim tamamlanmaktadır.

8) Presleme Yöntemi: Bu yöntemde, genelde iki parçalı bir kalıp içine erimiş cam hamuru konarak ve bu hamurun preslenerek biçimlendirilmesini sağlar Bu yöntemle cam döşeme ve duvar tuğlaları, benzeri yapı malzemeleri ile baz ımutfak eşyaları bu yöntemle biçimlendirilirler.

9) Lif Haline Getirme Yöntemi: Camın lif haline getirmesi camın kullanım alanlarını büyük ölçüde genişletmiştir. Özellikle ısı yalıtımında ve ses emilmesinde cam lifleri önemli yararlar sağlamaktadır. Camın lif haline getirilebilmesi için önceden bilye haline getirilmiş olan cam, altında küçük delikler bulunan refrakter malzemeden yapılmış bir tekne içine konur. Isıtılarak eritilen cam bilyeler, teknenin altındaki deliklerden aşağıya doğru akarken büyük bir yüzey gerilimi kazanarak çok incelir ve lif haline gelirler. Soğuyan ve lif haline gelen cam alttaki bir silindir üzerine sarılır. Teknede eriyerek akan ve lif haline gelen cam üzerine basınçlı buhar üflendiğinde cam lifleri birbirine karışır ve adeta pamuk görünüşünü alır. Buna “Cam Pamuğu” adı verilir. Savrulan cam pamuğu şamottan yapılmış bir tambura verilip dağıtıldığında elde edilen malzemeye “Cam Yünü” adı verilir. Cam liflerinin dokumacılıkta kullanılacak şekilde üretilen türüne ise “Cam İpeği” adı verilir.

10) Köpük Haline Getirme Yöntemi: Cam köpük haline getirilmek için saf karbon ile ısıtılarak karbonun gaz çıkarması sağlanır ve cam köpüğü oluşur. Köpük haline gelen camın, yanmazlık, hafiflik, yüksek seviyede ısı tutuculuk ve boyutsal değişimlik gibi önemli özellikleri vardır.

1.3.1.15 Tavlama

Tavlama biçimlendirmeden sonra gelen ve zorunlu olan bir kademedir. Fabrikasyon üretim sırasında cam soğurken meydana gelen bir takım iç gerilmeleri gidermek için yapılan bir ısıtma işlemidir.

1.3.1.16 Camın fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılacak malzemelerin çeşitli sıcaklıklarda

mekanik ve ısıl davranışların iyi bilinmesi, bu malzemelerin güvenli ve verimli bir şekilde kullanılması açısından önemlidir. Cam kompozitlerin üretimi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden matris ile takviye elemanının ısıl genleşme katsayılarının uyumlu ve kimyasal olarak kararlı yapıya sahip olması gereklidir

1.3.1.17 Bileşimin Isıl Genleşmeye Etkisi

Cam (sır ve emaye dâhil) malzemenin fiziksel özelliği yaklaşık olarak bileşimdeki, bileşenlerin fiziksel özelliklerinin bileşenlerin ağırlıkça oranları kadar katkılarının toplamına eşittir.

$$P=P_1X_1+P_2X_2+\dots+P_nX_n$$

P= Fiziksel özellikler (Genleşme, mukavemet, young mod., yoğunluk)

X_n=Bileşenlerin bileşimlerdeki % ağırlıkları oranı

Cam, emaye ve sırlarda ısıl genleşme katsayısının yaklaşık olarak saptanması için farklı araştırmacılar tablo hazırlamışlardır. Bunlardan yararlanarak ısıl genleşme katsayısı bulunabilir.

1.3.1.18 Viskozite:

Tüp gaz ve sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirence viskozite denir. Cam üretimi için viskozite önemlidir.

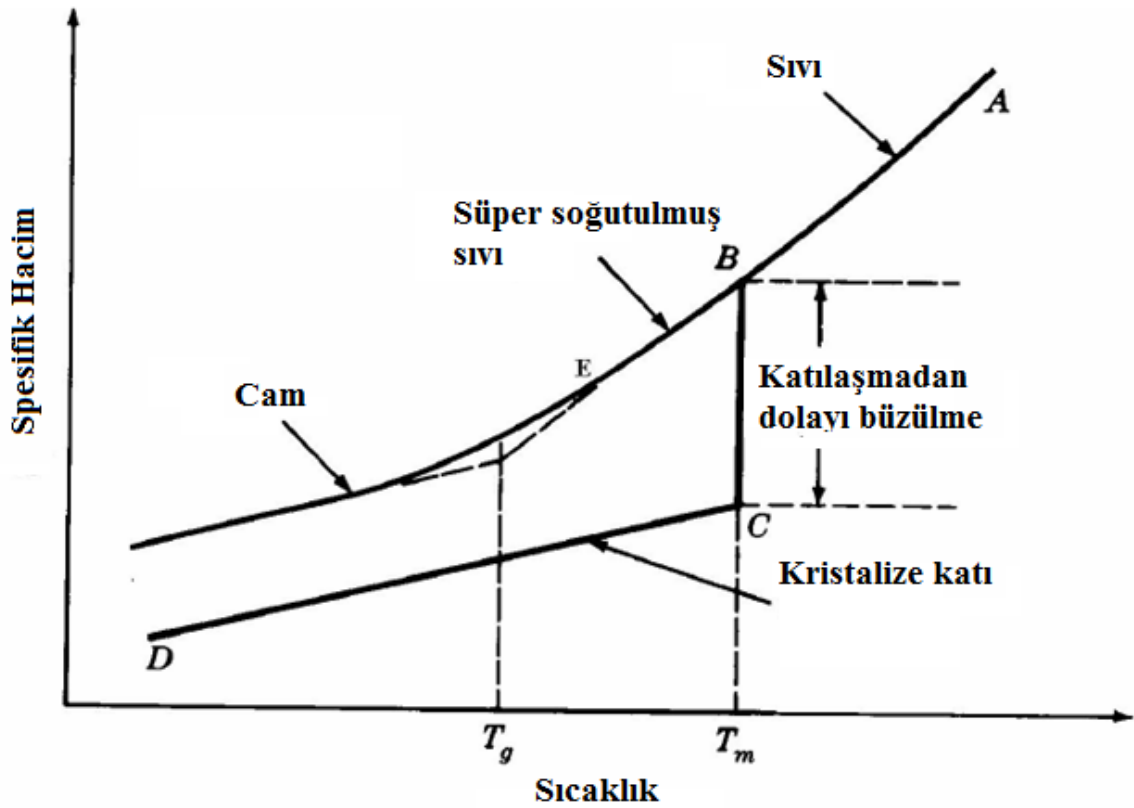
$$\eta = \frac{F/A}{V/h} = \frac{\text{dyn/cm}^2}{\text{cm/sn/cm}} = \frac{\text{dyn.sn}}{\text{cm}} = 1 \text{ Poise}$$

Suyun oda sıcaklığındaki viskozitesi 0.01 poise, Hint yağı 10 p, camın oda sıcaklığındaki viskozitesi ≈1022 tahmin edilmektedir.

1.3.1.19 Erimiş Camın Özellikleri

Erimiş cam hamurunun biçimlendirilme açısından en önemli özelliği onun viskozite- sidir. Camın erimiş halinden camın katı haline kadar viskozitesi değişiklikler gösterir. Başka bir deyişle cam farklı sıcaklıklarda farklı viskozite değerlerine sahiptir. Viskozitenin birimi Poise'dir. Camın viskozitesi erime sıcaklığında 10² poise, tavlama sıcaklığında 10¹⁴ poise ve cam soğuk durumda ise 10²⁰ poise'dir. Kristal, sıvı ve cam arasındaki ilişkinin daha iyi

anlaşılabilmesi için (Şekil 1.7)'de verilen hacim-sıcaklık arasındaki diyagramın incelenmesi gerekmektedir. Sıvı faz soğutulurken hacim sürekli ve düzenli olarak küçülür. Sıvının başlangıçtaki A konumundan itibaren soğuması sırasında hacminde A-B boyunca sürekli bir küçülme görülür. Eğer ortamda çekirdekler mevcut ise ve soğuma hızı yavaş ise T_m ile temsil edilen katılma noktasında kristallenme başlar. Kristallenmeye B-C aralığındaki hacimsel küçülme (yoğunluk artışı) eşlik eder ve sıcaklık C-D boyunca düşerken hacimde küçülecektir. Eğer soğutma hızı yeterince yüksek ise T_m sıcaklığında kristallenme meydana gelmez ve B-E aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. T_g ile gösterilen kritik bir sıcaklıkta hacim-sıcaklık eğrisinin eğiminde önemli bir değişim meydana gelir ve hacimsel değişim olarak kristalin malzemelere benzerlik gösterir. T_g sıcaklığı "Cam geçiş sıcaklığı" veya "Dönüşüm sıcaklığı" olarak isimlendirilir. T_g sıcaklığına karşılık gelen E noktasının konumu soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle E noktası veya T_g sıcaklığını sabit bir nokta olarak değil "dönüşüm aralığı" olarak tanımlamak daha doğrudur. Malzeme yalnızca T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda cam özelliği taşır. T_g sıcaklığındaki bir viskozite çok yüksek olup yaklaşık 10^{13} poise mertebesindedir.



Şekil 1.7 Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim-sıcaklık ilişkisinin şematik görünümü.

1.3.1.20 Kimyasal Özellikler

İçerik olarak cam kimyasal dayanıklılığı yüksek olan bir maddedir. Ancak cam yapısındaki bazı oksitler uygun ortamda temas ettikleri maddeler ile kimyasal tepkimelere girerler. Genelde camlar farklı ortamlara alkali ortamlardan daha dayanıklıdır. Ancak tüm SiO₂ içeren camlar fosforik asitle ve özellikle HF ile reaksiyona girerler.

Alkalilerle cam etkileşimi dağlama biçimindedir. Alkaliler cam ağını kopararak SiO₂ ile reaksiyona girerler ve silika jel oluştururlar. NaOH'daki (OH)⁻ araya girince Si(OH)_n [Silika jel] oluşur.

Asitlerde cama etkisi iyon değişimi şeklinde olur. Asitin (H)⁺ iyonu camdaki alkali(Na)⁺ ile yer değiştirir.



Ancak asitlerin cama etkisi alkalilerden daha azdır.

Suyun Cama Etkisi: Su bile camla reaksiyona girebilir. Ve çiçeklenme denilen korozyona neden olur. Yeni üretilen düz camlar rutubetli ortamlarda depolandığında bu korozyon nedeniyle cam matlaşır. Düz cam üzerine kondanse olan suyun pH'ı atmosferdeki CO₂ nedeniyle pH<7 yani asidiktir. Suyun asidik olması nedeniyle camla iyon değişimine girer

(H⁺ — Na⁺) ve suda Na iyonları birikerek suyun pH'ı yükselir ve bazik olur. Bu da zamanla Si-O bağlarını parçalar. Camda matlaşma Na iyonlarından arınmış yüzey bölgesinin kırılma indisinin (1,4) camın indisinden (1,5) farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

1.3.1.21 Kimyasal Dayanıklılığın Arttırılması

1. Çalışma noktasında bazı uçucu bileşikler buharlaşarak (Bor ve alkaliler) yüzeyi silisce zengin bırakırlar ve kimyasal dayanıklılık artar. Olay kendiliğinden olur.
2. Camlar (Soda-Kireç camı) tavlama sıcaklığında SO₂ gazı ile muamele edilir. Na iyonları SO₂ ile reaksiyona girerek yüzeyde Na₂SO₄ oluşturur. Daha sonra Na₂SO₄ yıkanarak yüzey silisce zengin kalır.
3. Kullanım ortamına göre cam bileşimi seçilir.

1.3.1.22 Camın Mekanik Özellikleri

Camın mekanik mukavemeti geçirdiği yüzey işlemlerine bağlıdır. Yüzeyine hiç

dokunulmamış yani üretilen cam elyafın mukavemeti 500 kg/mm^2 olup çelikten ≈ 10 kat daha mukavemettir. Düz cam ise yüzeyi merdanelerde hırpalandığı için mukavemeti $5-10 \text{ kg/mm}^2$ 'ye düşer. Yıpranmış bir camın yüzey tabakası HF ile $10-20\mu\text{m}$ kaldırılırsa mukavemet 100 kg/mm^2 'ye çıkar. Aynı işlem NaOH ile yapılırsa mukavemet 130 kg/mm^2 olur. Mukavemeti düşüren yüzey mikro çatlakları olup, bunlar Griffith çatlakları olarak bilinir ve boyutları 1000 \AA civarındadır. Mukavemet ortama bağlıdır. Vakumda camın mukavemeti su buharı ortamına göre daha yüksektir.

1.3.1.23 Mukavemet artırma

1. Isıl İşlem: Camlar T_g sıcaklığına kadar ısıtılır ve yüzey hava püskürtülerek aniden soğutulursa dış tabaka sertleşir. Ancak camın içi hala viskoz durumdadır. Camın soğuması sırasında iç kısmı küçülmeye devam ederek yüzeyin sertliğinden çekme gerilimi altında kalır. Ancak bu tür camlar bir darbe ile kırılırsa ani parçalanma olur.
2. Cam levhalar selüloz asetat $[(C_6H_{16}O_6)_n \cdot (COOH)_2]$ veya polimer vinil asetat $[CH_2-CH]$ gibi renksiz organik bir madde ile yapıştırılır. Ve basma altında 140°C 'de ısıl işlem yapılır. Emniyet camı olarak kullanılır. Cam kırılınca parçalanmaz. Oto camı.
3. Kimyasal olarak mukavemet camın yüzey tabakalarındaki Na iyonlarının (0.95 \AA) daha büyük K iyonları (1.33 \AA) ile yer değiştirmesi ile sağlanır. Büyük iyonlar camın yüzey tabakasını basma gerilimine sokar.

1.3.2 Bor

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur Bor elementi yer kabuğunda % 0.001 oranında, denizsuyunda ise 3–5 ppm düzeyinde bulunur. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 1200°C 'nin üzerinde bozulur ve 1500°C 'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000°C 'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı

olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur.

1.3.2.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri

Atom ağırlığı 10.811+0.003

Ergime noktası 2190+20 °C

Kaynama noktası 3660 °C

Isıl genişleme katsayısı 5×10^{-6} - 7×10^{-6}

(25-1050 °C arası, 1 °C için)

Knoop sertliği 2100–2580 HK

Mohs sertliği (elmas-15) 11

Vickers sertliği 5000 HV

1.3.2.2 Borun Bileşikleri ve Doğada bulunma biçimleri

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5, özgül ağırlığı 1,7 gr/cm³ B₂O₃ içeriği % 36,5'dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille arakatlı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. Kernit (Razorit) (Na₂B₄O₇.4H₂O).Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur, Şekil 1,8. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 gr/cm³ ve B₂O₃ içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt kısımlarındadır.

Üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O)

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B₂O₃, içeriği % 43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, bulunmaktadır. Probertit (NaCaB₅O₉.5H₂O), kirli beyaz ve açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B₂O₃ içeriği %49.6 dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur. Kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O), monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2.42'dir. B₂O₃ içeriği % 50,8'dir. Suda

yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Bir merkezden ışımsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur. Ticari önemi olan Bor mineralleri (Çizelge 1.9)' de verilmiştir.

Çizelge 1.9 Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri.

Mineral	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.2	Almanya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	50.5	Emet

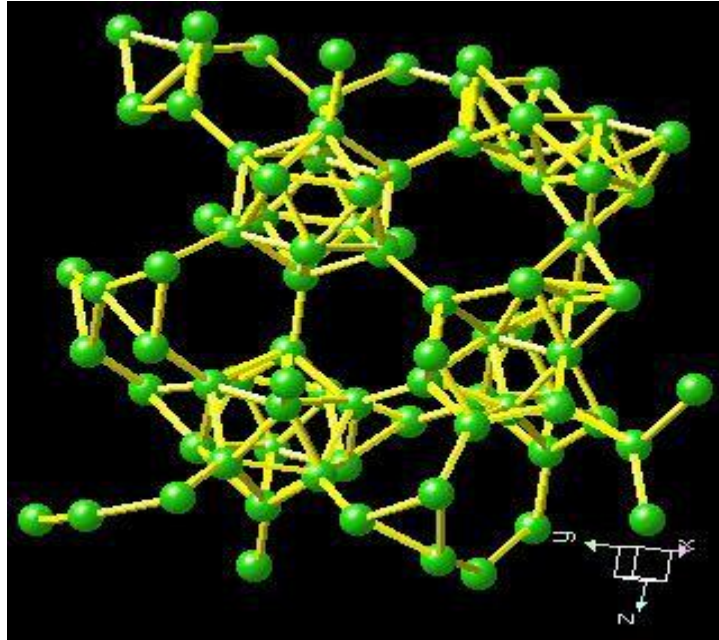
Borun temel cevherleri; kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) gibi boratlarıdır. Elmaştan sonra en sert madde olan ametal bor, gri-siyah kristalin veya amorf mikro kristalin şeklinde, yeşilimsi sarı renkli bir yapıdadır. Borun element olarak erken tanımlanmış olmasına karşın, bor kimyası çalışmaları nispeten kısıtlı bir alanda sürdürülmüştür. Bunun nedeni, temel olarak bor bileşiklerinin hidroliz veya oksidasyona yönelik stabil olmayan nitelikleri ve malzemelerin birçoğunun kullanımındaki yapısal zorluklardır. Nihayet Stock ünlü deneysel vakum tekniğini geliştirince bor kimyasının araştırılmasında yeni bir kapı aralanmıştır.

Grup IIIA elementlerinden sadece bor bir ametaldir. Bu gruptaki diğer elementler; alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdur.

Çok yüksek sıcaklıkta ($2000^\circ C$) bor birçok metalle raksiyona girerek borürleri oluşturur. Bu madde çok serttir, kimyasal olarak stabildir ve metalik iletkenliği gelişmiştir. Bazı metalik

borürlerin kristallerinde bor atomları aralıklıdır, diğerlerinde zincirler veya bor atomu katmanları (tabakaları) mevcuttur. Magnezyum borür (MgB_2), diğer borürlerden farklı olarak bor hidrür karışımları üretecek şekilde hidrolize formda mevcuttur.

Bor, amonyak veya nitrojen ile yüksek sıcaklıklarda bor nitrür (BN) oluşturacak şekilde reaksiyona girer. Bu malzeme karbonla izoelektroniktir ve grafitte benzerdir, fakat farklı olarak bor ve nitrür atomları içeren kristal bir yapısı vardır. Çok yüksek sıcaklık ve basınçta BN'ün bu modifikasyonu elmas türü kafes (latis) formuna dönüşür ve elmas kadar serttir.(Şekil 1.8)'de bor elementinin kristal yapısı verilmektedir.



Şekil 1.8 Bor Elementinin Kristal Yapısı

1.3.3 Zeolit

Bu bölümde radyoaktif atıklarda iyon-değişimi malzemesi olarak seçilen doğal zeolitin oluşum ortamları, kristal yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri, petrografisi, kullanım alanları ve Türkiye deki zeolit yatakları ana hatlarıyla belirtilecektir.

Zeolitlerle ilgili çalışmalar 18. Yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. F.A Cronstedt 1756 yılında ısıtılan bazı minarallerin, şiddetli su buharı çıkışıyla kaynadığını ve eridiğini gözlemlemiş, Cronstedt, bu minerallere Yunanca kaynayan “Zein” ve taş anlamına gelen “Lithos” kelimelerinden oluşan “Zeolit” adını vermiştir (Breck, 1974).

Zeolitler, geniş anlamda alkali ve toprak alkali sulu alimunasilikat olarak tanımlanırlar. Bu mineral grubu feldispoit ve feldispatlar gibi tektosilikat gruba aittirler (Kumbasarlı, 1977).

Zeolitler üzerindeki ilk araştırma A.Damour tarafından 1857 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada bu minerallerin su atma (dehydration) tersinirliğini gözlenmiştir. Aynı dönemde H.Eichorn 1858'de zeolitlerin, tuz çözeltileriyle iyon-değişme(ion-exchange) özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma 1905 yılında sert suların yumuşatılmasında zeolit kullanılmaya başlamasına kadar endüstriyel bir uygulama alanı bulamamış, C.Doelter 1890 yılında çözeltiden ilk olarak zeolitleri sentezlemeyi başarmıştır. Bundan kısa bir süre sonra da, G.Friedel 1896'da susuz (dehydrate) zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve diğer bazı maddelerin adsorblandığını göstermiştir.

X-ışınları tekniği kullanılarak zeolitlein yapı analizi L.Pauling ve W.H. Taylor tarafından 1930'da ve 1933 yılında da H.W.Taylor ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Zeolitlerin yapı analizleri sonucunda, yapının 3-10Å arasında değişen kanalları ve boşlukları olduğu ortaya çıkarılmış, bu boşlukların yük dengesini sağlayan katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulduğu saptanmıştır. Yapıda bulunan bu boşlukların boyutları sabit olup bazı molekülleri tercih ederler. Bu yüzden zeolitler“Moleküler elek”olarak kullanılırlar.

Hem katyonlar, hem de su molekülleri, diğer bazı maddelerde de görüldüğü gibi, yer değiştirme, tersinir dehidrasyon ve iyon değiştirme gibi moleküllerin serbestçe hareket yeteneğine sahiptirler.

Yapay zeolitler, doğal zeolitlere göre teknik avantaja sahiptirler. Bunların saf olmaları, belli bir tipte olmaları, ticari olarak temin edilebilmeleri, istenen gözenek boyutunda sentezlenebilmeleri bu zeolit türünü endüstriyel amaçlar için daha kullanılır yapmaktadır. Son yıllarda geniş ve saf zeolit yatakları dünyanın çeşitli yörelerinde bulunmuştur (Sheppard, 1975, Mumpton ve Sheppard, 1974). Doğal zeolitlerin geniş yataklar halinde bulunması bu malzemeye ilgiyi artırmıştır.

1.3.3.1 Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları

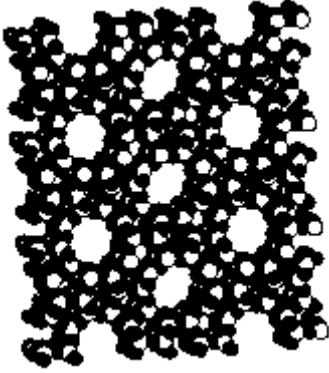
Doğal zeolitlerin oluşumları hakkındaki görüşler iki ana başlık altında toplanır. İlk görüş 1950 yılından öncelere ait olup zeolitlerin volkanik kayaların özellikle bazaltların boşluklarında ikincil olarak oluştuğu, ikinci görüş ise son yıllara ait olup Zeolitlerin düşük dereceli metaformik ve üçüncü zaman tortul kayalarının önemli mineralleri olduğudur (İleri, 1978). Tortul kayalardaki zeolitler çok ince kristalli olduklarından, bu kristalleri kayaların

görünümünden ayırt etmek çok zordur. Son yıllarda X-ışını difraksiyonu ile tortul kayaları oluşturan ince kristalli zeolitlerin ayırt edilmesi kolaylaşmış böylece geniş doğal zeolit yatakları bulunmuştur.

Zeolitler, diğer silikat mineralleri gibi değişik ortamlarda, değişik kayaçları oluştururlar. Tortul zeolit kayaçlarını oluşturan belli başlı zeolit mineralleri analsim, şabazit, kliniptilolit, eriyonit, höyländit, mordenit ve filipsittir. Bu minerallerden tortul kayaçlar içinde en çok bulunanlar ise analsim ve kliniptilolittir (Sheppard, 1975). Tortul kayaçlardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra alümina silikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu doğal zeolitlerin oluşmasına en uygun alümina silikatlardır. Bunun dışında kil mineralleri, feldspatlar, feldispoitler ve Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (Sheppard, 1975).

1.3.3.2 Zeolitlerin Kristal Yapıları, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin su taşıyan alümina silikatlarıdır. Zeolitler temelde SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzeylilerin (tetrahedronlarının) üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Yapıdaki her oksijen iki dörtyüzlü tarafından paylaşılır (Şekil 1.9). Böylece $\text{O}/(\text{Al-Si})=2$ atomik oranı meydana gelir. Üç değerli alüminyumun dört yüzeylilerde yer alması sonucu açığa çıkan eksi yükün Ca, Na ve K gibi artı yüklü alkali metal ve toprak alkali iyonları tarafından dengelenmeleri gerekir. Tam dengeli bir yapıda silisyum yerini alüminyum en fazla 1/1 oranında alabilir. Bu durum, aynı temel silikat yapısına sahip feldspat grubu minerallerde eski yükün Ca, Na ve K gibi katyonlar tarafından dengelenmesi şeklindedir. Yalnız feldspatlarda artı yüklü katyonlar yapı içindeki küçük boşluklarda yer alırlar ve oksijen atomları ile çepeçevre sarılmaları nedeniyle yapı bozulmadan yer değiştiremezler. Aynı durum zeolitlerde farklı durum göstermektedir. Dörtyüzlülerin oluşturduğu alümina silikat temel yapısında Na, Ca ve K katyonları yer aldığı boşluklar daha büyük olup tüm boşluklar daha büyük olup tüm boşlukları doyuramadıkları için kolaylıkla yer değiştirebilirler.



Şekil 1.9 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü

1.3.3.3 Zeolitlerin üretimleri

Zeolit madeni genel olarak yatay olarak yataklaşmıştır. Şu an bilinen yataklaşmaların hemen hepsinde ya çok az bir örtü vardır veya bir kısmında da örtü yoktur. Bu nedenle tamamıyla açık ocak işletme yöntemi ile çıkarılmaktadır. Geleneksel açık ocak işletme yöntemleri başarı ile kullanılmaktadır. Uygun alanlarda patlatma yapılması üretim maliyetini çok aşağılara çekmektedir. Ocakta üretilen zeolit kayaları kaba bir triyaj ile kalite yönünden ayrıldıktan sonra Kırma-eleme tesisinden geçirilerek kullanım alanlarına göre boyutlandırılıp, paketlenmektedir.

Boyutlandırılmış Taş: Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı -sağlam yapıdadırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Birçok ülkede uzun yıllar bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır

Zeolit üretimi ham cevherin doğadan çıkarılıp yalnızca kırma-kurutma ve eleme ile değişik boylarda arza sunulmasından ibaret olduğundan, üretim olarak herhangi bir hammadde girdisi yoktur.

1.3.3.4 Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur. Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin

transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması m¼mk¼n g¼r¼lmektedir

Puzzolan imento ve beton: Zeolitik t¼f yatakları, birçok ¼lkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ¼r¼n¼n¼n daima yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda ¼nemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan imento ¼retiminde kullanılması, y¼ksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşma s¼recinde açığa çıkan kirecin n¼trleřmesini sağlayabilmektedir.

Hafif Agregat: Perlit ve diğer volkanik camlar gibi doğal zeolitler de genleşmeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha y¼ksek olup, genleştirilmiş hafif agregat ¼retilmektedir. ¼zellikle doğal zeolitlerin 21. y¼zyılda çok ¼nemli bir hammadde olacağı tahmin edilmektedir. NASA'nın uzayda topraksız ortamda bitki yetiştirilmesi konusunda, zeolit kullanımına ait bir projesi halen devam etmektedir. ¼zellikle A.B.D de topraksız bitki yetiştirilmesinde zeolit kullanımı g¼n geçtikçe artmaktadır evre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme ¼zelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde $CaCO_3$ ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir. Doğal zeolitler, y¼ksek iyon değiştirme ve su tutma ¼zellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca y¼ksek amonyum seçiciliği nedeniyle g¼bre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve g¼bre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için g¼brelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de ¼nlenmektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantari hastalıklarının da ¼n¼ne geçtiği belirlenmiştir

Son yıllarda ¼nemli bir end¼striyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları: kirlilik kontrol¼, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metal¼rji ve diğer alanlar olmak ¼zere çok çeşitlilik g¼stermektedir.

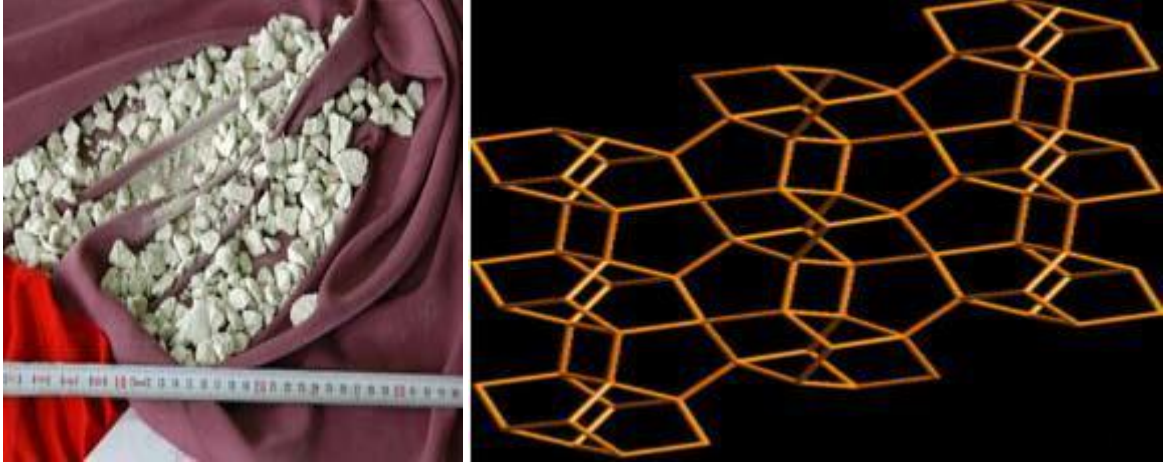
1.3.4 Klinoptilolit

Son 200 yılda 50 tip doğal zeolit ve 200'den fazla sentetik zeolit tanımlanmıştır. D¼nyada Zeolitlerin sekiz tanesi ticari ¼nem taşımaktadır. Bunlar; Klinoptilolit, abasite, Analsim, Eriyonit, Ferrierit, Hoylandit, Laumontit, Mordenit, and Fillipsit'dir En yaygın olarak

kullanılan zeolit grubu klinoptilolittir. Yapısında doğal olarak bulunan katyonlarla anılırlar; potasyum, sodyum, kalsiyum klinoptilolit gibi (İrkeç, 1992).

Klinoptilolitlerin yüksek katyon değişimi, ağır metal adsorbsiyonu, su tutma kapasitesi ve yüzey alanı gibi önemli özelliklerinden dolayı yüzlerce kullanım alanı vardır.

Türkiye’de de Klinoptilolit minerali, rezervi, oluşumu, homojenliği ve yüksek mineral kalitesi ile önem taşımaktadır ETİBANK’ın sahalarından üretilen klino türü zeolitlerin önemli miktarlarda bor elementi içerdiği belirtilmektedir (Etibank, 1992). (Şekil 1.10), klinoptilolit örneğini ve yapısını göstermektedir.

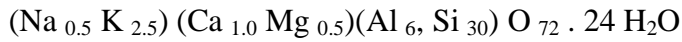


Şekil 1.10 Klinoptilolitinin görünüşü ve yapısı.

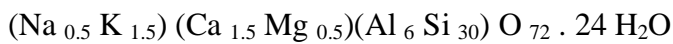
Çizelge 1.10 Rota Madencilik A.Ş.'nin Ürettiği Klinoptilolit Mineralinin Fiziksel Özellikleri

Renk	Doğal kayaç; beyaz, bej, badem
Sertlik (Mohs sertlik skalasına göre)	3
Yığın yoğunluğu (tozdan < 15 mm'ye değişen	500-1200 kg/m ³
Hacimsel ağırlık (kuru)	1,4-1,7 g/cm ³
Hacimsel ağırlık (doygun)	1,8 – 2,0 g/cm ³
Özgül ağırlık	2,1 g/cm ³
Görünür porozite	% 35
Su adsorbsiyon kapasitesi	% 135
Su tutma kapasitesi	% 20-40
Yaş adsorbsiyonu	66-72 cm ³ yaş/100g
Beyazlık indeksi	% 64.8 - 71,7
Yüzey alanı	40.79 m ² /g
Isıl dayanımı	840 °C'ye kadar
Basınç dayanımı	10,10 MPa
Klinoptilolite Kristal boyutu	5-15 µ m
Ortalama gözenek yarıçapı	0,041 µ m

Klinoptilolit kayacının formülü şöyledir;

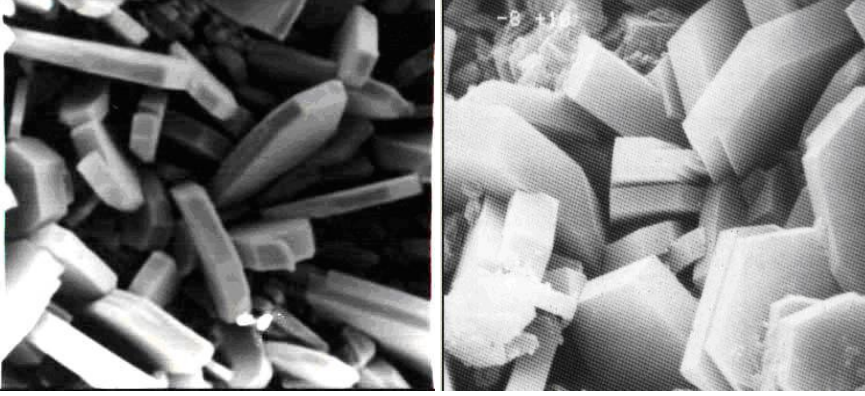


(Potasyumu yüksek, kalsiyum da içeren klinoptilolit)



NH₄ değişim kapasitesi; Doğal ürün için; 1,6 – 2,1 meq/g arasında, ortalama olarak 1,8 meq/g

(Çizelge1.10) Rota Madencilik A.Ş.'nin Ürettiği Klinoptilolit Mineralinin Fiziksel Özelliklerini vermektedir. Ayrıca, Rota madencilik A.Ş.'nin ürettiği Klinoptilolit kimyasal içeriği (Çizelge 1.11)'de, SEM görüntüleri de (Şekil 1.11)'de verilmiştir.



Şekil 1.11 Klinoptilolitin SEM de iki farklı görünümü

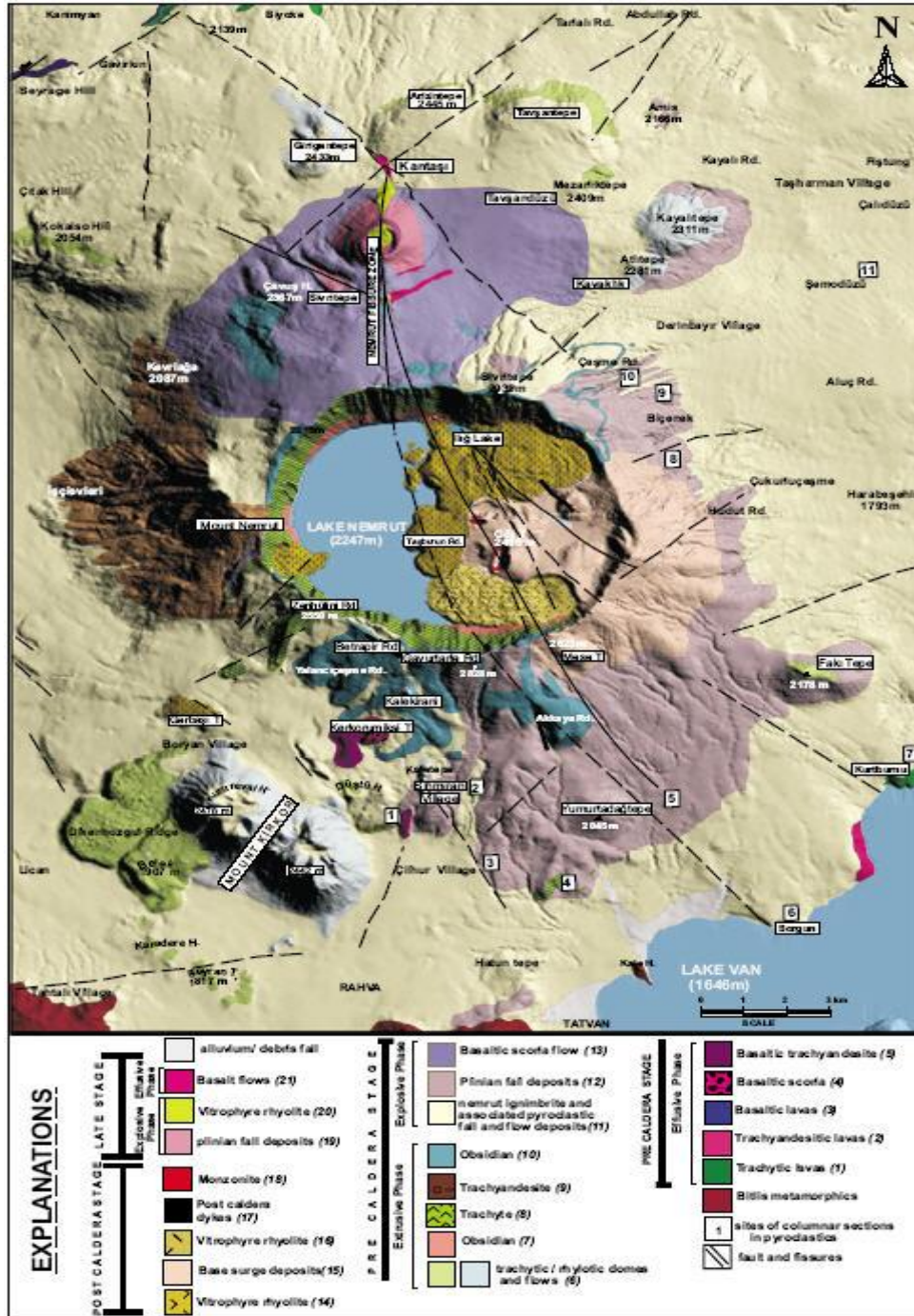
Çizelge 1.11 Klinoptilolitin kimyasal kompozisyonu

Oksit bileşeni	% (Ağırlıkça)
SiO ₂	67.11
Al ₂ O ₃	11.84
Fe ₂ O ₃	1.47
MgO	1.15
CaO	2.18
Na ₂ O	0.38
K ₂ O	3.44
TiO ₂	0.07
P ₂ O ₅	<0.01
MnO	0.02
Cr ₂ O ₃	<0.001
Kızdırma kaybı	12.5

1.3.5 Nemrut Krateri Oluşumu ve Bazalt Camın Özellikleri

Nemrut büyük bir kaldera çöküşü olayına maruz kalan çok kökenli (polygenetic) bir stratovolkandır (Şekil 1.12). Kaldera duvarı yaklaşık 688 metre yüksekliktedir. Çöküntü alanının çapı yaklaşık $8,3 \times 7$ km olarak ölçülmektedir. Kaldera içinde bir büyük kaldera gölü ve dört adet küçük göl bulunmaktadır. Bu dört gölcük mevsimsel iken kaldera gölü süreklidir. Göl tatlı su ile dolu olup su derinliği ortalama 100 metredir. Bir takım belirgin olmayan sıcak buhar çıkışları ve gaz boşlukları bulunmaktadır. Kaldera tabanında ki gaz çıkışı vokanın aktifliğini göstermektedir.(Nagao vd., 1989) Başlangıçta volkanik aktivite patlamalı olarak başlamıştır ve baskın olarak trakit bileşimli "Pliniyen" püskürmesi ile pümeks tabakaları oluşmuş. Piroklastik akma çökelleri gölsel fasiyesin Miyosen kıtasal çökellerini üstleyen ignimbirit platosu oluşmuştur. Yığın akıntısına bağlı olarak oluşan çökeller taban üzerinde 15 dereceden fazla olmayan hafif bir eğimle volkanik merkezden uzağa yayılmış belirgin tabakalar ile ayırt edilmektedir. Eğimlenmiş tabakalar kıvrımsızdır ve ilksel yüksekliklerini korumaktadırlar. Bu durum, püskürmenin volkanik merkezin geliştiği noktada sınırlı kaldığını göstermektedir. Bu görüş aynı zamanda benzer dönemde oluşmuş riyolit ve trakit, curuf konilerinin bir kısmının yay şeklinde yayılım sunması nedeniyle desteklenmektedir. Bu volkanik ürünler tanjansiyel ve radyal çatlaklar boyunca yayılmışlardır. Kaynaklı ve kaynaksız tuf tabakaları, trakitik lavlar ve piroklastik kayalar üzerinde yaklaşık 250 km^2 'lik bir alanı örtmektedir. Koni oluşumu fazında volkanik aktivite, siyah trakit ve yüksek acıcılığı olan bazaltik lav akmaları oluşturmuştur. Bunlar kaldera duvarını oluşturan seri içinde netçe gözlenmektedir. Bazalt püskürmesinden sonra trakit ve riyolit çıkışları meydana gelmiştir. Koyu renkli piroklastik kayalar trakit ve riyolit püskürük ile birlikte çökelmiştir. Her püskürme fazının sonunda ince ve soluk yeşil akma foliasyonu sunan hyalotrakit lav tabakası, yer yer akma izleri içeren obsidiyen akıntıları ile ardalanmalıdır (Özpeker, 1973). Tahminen $24,4 \text{ km}^3$ hacimli bir malzemenin volkan içerisine göçtüğü kabul edilmiştir. Çökme sonrasında kalderanın kenarında kalın, viskoz trakitik ve riyolitik lav ile piroklastik akma ürünlerinin ortaya çıktığı bir püskürme meydana gelmiştir. Pümeks blokları ve ince külden oluşan felsik bileşimli piroklastik akma ürünleri, şiddetli buhar püskürmesine uygun olarak kalderanın dış yamacından aşağıya hareket ederek kaldera duvarının doğusundaki açığa doğru ilerlemiştir. Bu aktivitenin sonucu olarak tekrarlanan piroklastik akıntılar, masif akma bandı sunan iri camsı siyah obsidiyen eşliğinde ignimbirit havuzunun olduğu kaldera tabanında

toplanmıştır. Nadir olarak kaldera tabanında camsı obsidyenden pümeks akıntısı gözlense de yoğun perlitik hyalotrakit akmalar meydana gelmiştir. Daha sonraki dönemde volkanın kuzey kanadında bazaltik - trakitik lavlar ve piroklastik püskürükler silisik piroklastik malzemenin



Şekil 1.12 Nemrut volkanı şematik görünümü.

yerleşmesine neden olmuştur. Sonraki dönemde volkanik aktivite büyük oranda kaldera içinde ve kaldera duvarından kuzeye doğru gelişmiş kuzey-güney doğrultudaki kırıklar boyunca çatlak püskürmesi ile sınırlanmıştır. Kaldera tabanında yarıklar boyunca çıkan yirmi üç adet tali koni ve dom belirlenmiştir. Bu konilerden trakit lav ve montisellit içerikli olivin bazaltlavları püskürmüştür. Volkanın en genç ürününü sunan trakitik/bazaltik lav Nemrut kuzeyinde yerleşmiş olan yarıkları doldurmaktadır. Nemrut, 1441 yılında meydana gelen patlamalı püskürmesiyle Anadolu'nun tarihsel olarak kaydedilmiş tek volkanıdır (Oswalt, 1912). Bu püskürme esnasında bölge halkı tarafından kantaşı(bloodstone) olarak bilinen koyu renkli kırmızı lekeli trakitik lavlar oluşmuştur. O günden beri volkan kaldera tabanından yayılan küçük gaz çıkışları dışında aktivitesini yitirmiştir.

Değişik bölgelerden alınmış kaya örnekleri üzerinde izotopik yaş tayini yapılmış ve 2,5 milyon yıldan tarihsel zamanlara kadar değişen sürelerde yaşlar bulunmuştur (Yılmaz vd., 1998).

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Genel olarak Cam Kompozit Malzemeler (CKM) hem cam, hem de kristal fazı olan malzemeler olarak tanımlanırlar Birkaç yolla tamamıyla amorf vitrifiye atık formu ve tamamıyla kristal seramik atık formunu alabilirler. Bu malzemelerin klasik cam üretim yöntemleriyle üretilibilmeleri, uygulamada büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Cam-seramikler, özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genişleme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir (Omar vd.,1991). Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düşük olması kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikroyapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve nükleer uygulamalara yönelik hem reaktörde hem atıkların vitrifiyesinde kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayalardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül) üretilmektedir (Beall vd.,1976),(Cioffi vd.,1994). Cam kompozitlerin, yekpare monolitik atık formunun tanımlanması için birkaç terminoloji vardır. Tipik olarak cam atıkla bağlanmış (Lewis ve Fischer, 1994) seramik atık formu, (Lewis vd., 1997) sinterlenmiş cam (Bevilacqua vd., 1996), sıcak preslenmiş cam matriks kompozit (Boccaccini vd., 2003), sinterlenmiş reaksiyon cam (tepki sinterlenmiş cam) (Gong vd., 2000), camla kaplanmış atık formu (Donald vd., 2002), sinterlenmiş aerogel (Woigner vd., 1998) camsı seramik (Feng vd., 1996), camsı cüruf (Roth ve Metzger, 1995), cam seramik (Baker ve Berreth, 1990) ve cam gibi malzeme (Ojovan ve Lee, 2003). Bu kadar çok farklı terminolojinin olmasının nedeni, nihai cam kompozitin üretilmesinde kullanılan farklı yollar veya nihai atık formunun mikro yapısından kaynaklanmaktadır

Cama karıştırılmaz deney yüksek erime sıcaklığı gerektiren atık bileşiklerinden sülfat, klorür molibden gibi refrakter malzemeleri duraylılaştırmak için CKM kullanılabilir. İstenilen uygulamaya bağlı olarak, CKM'nin en önemli bileşeni, kristal fazla cam fazın ajan fazı gibi bağlanması veya alternatif olarak cam fazın, ana bileşen olarak kristal fazın parçacıklarının,

cam matrikste saçılması şeklinde olabilir. CKM'ler aktinit serisi gibi uzun ömürlü radyonüklidlerin duraylı forma getirilmesinde kullanılmaktadır. Kısa ömürlü radyonüklidler az dayanıklı cam fazda tutulurken uzun ömürlü radyonüklidler de daha dayanıklı kristal fazında tutulabilir.

İşlemsel olarak cam atığın kristalleştirilmesi aşamasında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, kristal fazın oluşumu esnasında cam fazın su ile temas etmesinin engellenmesidir. Aksi takdirde, bu su, camın kompozisyonunu değiştirerek camın bazı özelliklerinin zayıflamasına sebep olmaktadır. Örneğin, dayanıklılığını etkilemektedir. Ancak, kristalleşmeye yönelme, daha çok, sadece Cam Kompozit Malzemesi ve cam atık formu için söz konusudur (.Juoi vd., 2005). Bu, daha zor atıkların camlaştırılması sürecinde daha yoğun olarak görülmekte veya önemli miktarda kristal fazın ortaya çıktığı noktalarda, dayanıklılığı engellemektedir. Eğer aktif elementler kristal fazda hapsolursa, yani sürekli cam matrikste hapsolmuşlarsa, bu sonuç kabul edilebilir dayanıklılığın göstergesidir. Bu işlemler, nükleer güç santrallerinde, atıkların tekrar yakıt olarak geri kazanılması sırasında ve çeşitli nükleer uygulamalarda ortaya çıkan Cs^{134} , Cs^{137} içeren suların temizlenmesinde kullanılır (Dyer ve Keir, 1984). Bu, zeolitin iyon-değişim yeteneğinden, kimyasal ve mekanik dayanıklılığı ise onun inorganik mineral olmasından kaynaklanmaktadır. Zeolitin kristal yapısındaki SiO_2 ve Al_2O_3 'ün birbirleriyle geniş kanallarla tetrahedral bağla birleşmesi radyonüklidleri absorblamasını mümkün kılmaktadır. Nükleer atıkların güvenle depolanması ve gömülmesi sırasında atık sorbentlerin çevreye aktif radyonüklidler olarak saçılmasını engellemek için katı formda duraylı hale getirilmeleri zorunludur.

Halen günümüzde duraylı matriks elde etmek için kullanılan uygulamalar, iyon değiştirici uygulamalar; çimentolama, bütümleme, polimer içine hapsedme ve camlaştırmadır. Bazı ülkelerde iyon değişim ortamının katılaştırılıp gömülmesi ya da depolanması için büyük tanklar kullanılmaktadır. Hatta bu yol, tek adımlı camlaştırma ve yakma için de tek seçenek olarak kullanılmaktadır (sadece organik iyon değiştiriciler için).

Her teknolojik uygulamanın avantajları ve dezavantajları vardır. Camlaştırma yönteminin, yüksek atık yükleme kapasitesi, $VRR \approx 2-5$ değerleri arasında yer alan hacim azaltma (küçültme) faktörü ve atık cam kimyasal dayanıklılığı açısından değerlendirildiğinde, mevcut uygulamalar arasında çok daha iyi sonuçlar verdiği, literatürdeki çalışmalarda mevcuttur. Bu avantajların beraberinde uygulamalarda, camlaştırma yönteminde, yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulması, ekonomik açıdan dezavantaj olarak değerlendirilmektedir Çimentolama

yönteminin su ile yapılan liç testlerinde, su dayanıklılığı çok düşük olmasına rağmen, atık yükleme kapasitesi ise yüksektir. Ayrıca, çimentolama yönteminde hacim küçültme faktörü $VRR < 1$ dür. Artı olarak, çimento bazlı sistemlerde, yüksek pH'ın açığa çıkması, zeolitli uygulamalarda zeolitin sağladığı duraylılığı olumsuz yönde etkileyip, liçibilitesini düşürmektedir. Bütünleştirilmiş atık ürünlerin su dayanıklılığı çok iyi olmasına rağmen bu malzemeler organik olduğu için her zaman yangın tehlikesi taşımaktadır (yangın için güvenli değil). Mevcut çalışmada kullanılan simüle klinopolit atığı, düşük basınç, düşük sıcaklık ve sinterleme yöntemiyle duraylı, monolitik cam kompozit atık formuna dönüştürülerek elde edilmiştir. CKM, yüksek dayanıklılığı olan alkali bor silikat camı, Cs'la döllenmiş (doyrulmuş) klinopoliti(Cs-Klino) içine hapsetmeye olanak sağlamaktadır (Ojovan ve Lee, 2005). Bu yaklaşımla hareketli radyonüklidler bor silikat camın ve klinopolitin kristal fazının içeriğiyle çok bariyerli sistem oluşturularak duraylılaştırılır. Rusya'da(McGrail vd.,2001) ve Amerika'da(Ojovan vd.,2005) CKM'nin sinterlenmesi aşamasında, düşük seviyeli atıkları duraylı forma getirmek için kullanılan bor silikat cam kompozisyonuna benzer cam kompozisyonları kullanılmaktadır (McGrail vd., 2001). Bu atık camların suya karşı dayanıklıları iyi olup, yüksek sodyum içerikli atıkların duraylı forma getirilmesini sağlamaktadırlar. Bu yaklaşımla atık aynı anda iki işleme, hem klinoptilolitle hem de seçilen cam kompozisyonuyla, camlaştırılarak daha güvenli bir forma getirilmiş olmaktadır. Bu bağlamda, cam-seramik teknolojisi ile üretilen cam, bazalt kompozit malzeme üretimiyle daha güvenli gömülmeye hazır atık formu elde edilmektedir.

Çizelge 2.1 Zeolitin Minerolojik analizi (%) ağırlık

SiO ₂	68
Al ₂ O ₃	12
Fe ₂ O ₃	0,9
CaO	3,5
MnO	0,05
K ₂ O	3
MgO	1,1
Na ₂ O	0,5
TiO ₂	0,1
ZnO	0,0004
Kızdırma kaybı	≈10,85

2.1 Duraylı Atık Yapısı Elde Etme

Simule atık Cs-kli-no, detayları aşağıda verilen, sezyum ile klinoptilolit arasındaki iyon değişim, yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan doğal zeolit Gonen yoresine ait, Rota madencilik tarafından sağlanmıştır. Zeolit minerolojik analiz sonuçları (izelge2.1)'de verilmiştir. Simule atık yapmak için 10 gr klinoptilolit iyon-değişimi reaksiyonu için 0,6M CsCl ile karıştırılmıştır. Çözelti 72 saat bekletilmiş ve 72 saatin sonunda sulu çözelti filitre kağıdıyla süzölüp, Cl artıklarından temizleninceye kadar distile su ile yıkanmıştır. Ekstrak 110 C de 24 saat kurutulmuştur. Bu işlemler sonucunda Cs-kli-no simule atığı elde edilmiştir. Sezyumun Cs-kli-no'daki konsantrasyonu (Ccs)ICP-MS plazma kütle spektrometresi kullanılarak hesaplanmıştır. Sezyum (Cs) için algılama sınırı 0.002µg/L olan Thermo X-Series / X7 ICP-MS model cihaz kullanılmıştır. Cs-kli-no mineral içeriği toz kırınım yöntemiyle PhilipsX-ışını difraktometre 1130(XRD) model cihaz ile tarama aralığı 20-80° ve 1°/dak hız, 2θ adımıyla Cu-Kα radyasyonunda çalışmayla belirlenmiştir. Cs-kli-no toz tane boyutu Malvern Mastersizer-X lazer analizörüyle ve yoğunluğu suda özgül gravimetre yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir.(izelge 2.2) .

Çizelge 2.2 Klinoptilolit Karakteristik Özellikleri

Analiz	Sonuç
ICP-MS(ağırlıka%)	Cs-27,0
XRD	Kalsiyum, Potasyum, Sodyum Aluminosilikat
Ortalama parçacık boyutu(mm)	0.501
Yüzey alanı(BET)	11.377 m ² /g
Yoğunluk(g/cm ³)	1.900+0.21
Kimyasal Formül	(Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ .24H ₂ O

Ccs, Cs-kli-nodaki Cs miktarı olmak üzere klinoptilolit katyon değişim kapasitesi (2.1) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_{cs} = KDK \times A.M.U \quad (2.1)$$

KDK, katyon değişim kapasitesi(meq/g)

A:M:U,Sezyumun atomik kütlesi olmak üzere,

Klinoptilolit, KDK değeri 25 - 300meq/100g aralığında değişmekte. (Osmanlıoğlu, 2006)

Değişen KDK değerlerine bağlı olarak, Ccs 'u değeri %3.32 -% 39.87 aralığında değişmekte ve Cs'un ICP_MS ölçümleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen % 27 değeri literatür de verilen klinoptilolit katyon değişim aralığında yer almaktadır.

2.2 Cam Firit (cam harmanı)

Cam seramikler yapılarındaki oksitlere bağlı olarak 1150°C-1450°C arasında değişen sıcaklıklarda ergirler. Kristalizasyon, yaklaşık olarak 900°C ve 1050°C 'ye kontrollü ısıtma ve oda sıcaklığına soğutmadan önce bu sıcaklıkta 1-3 saat arasında tutmayla sağlanmaktadır. Cam seramiklerde görülebilecek olası fazlar sphene başta olmak üzere, pyrochlore, fluorite, wollastonit, anorthite, apatit ve diğer yan fazlardır.(Hayward, 1988)

Camdan, cam-seramik malzemeye dönüşümü sağlayan kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile elde edilir. Bu malzemelerde genellikle 1µm dolayında veya 1 µm'den küçük kristaller mevcuttur. Bu yapıyı oluşturan ana küçük kristallerin yanısıra ısıl işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak oluşan yan fazlar, artık kalan kalıntı fazlar da bulunabilmektedir. (McMillian, 1979), (Kingery vd.,1976) ,(Yılmaz,1997).

Bu çalışma için toplam 6 cam kompozisyonu hazırlanmıştır. Bu cam kompozisyonları kullanımda kolaylık olması için G1,G2,G3,G4,G5,G6 şeklinde kodlanmıştır. Bu çalışmadaki cam seramiklerin hazırlanmasında (Çizelge 2.3) ,(Çizelge 2.4), (Çizelge 2.5) , (Çizelge 2.6) , (Çizelge 2.7) ve (Çizelge 2.8)'de görülen kompozisyonlar baz cam matriks olarak kullanılmıştır. Bu çalışmadaki cam kompozisyonlarının, cam-seramikleştirilmesi sürecinde baz cam bileşimlerinde ekstra katkı maddeleri kullanılmamıştır. Cam harmanlarının oluşturulmasında Şişe Cam firmasından temin edilen kum, feldspat, kalker, dolomit, soda, sülfatlar (kalsiyum, sodyum, baryum, potasyun) ve boraks olmak üzere toz kimyasallar kullanılmıştır. Kompozisyonları (Çizelge 2.3) ,(Çizelge 2.4), (Çizelge 2.5) ,(Çizelge 2.6) ,(Çizelge 2.7) ve (Çizelge 2.8)'de belirtilen camların her biri için her eritişte yaklaşık 100 gram cam ürün elde edecek şekilde harman tartımları yapılmıştır. Harman malzemeleri içeriklerindeki karışımların eş dağılması için 15 dakika mekanik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra karışım platin bir kroze içerisinde ergitme fırınına sürülerek 1150°C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 120 dakika tutulmak suretiyle eritilmiştir. Erimiş cam fırından çıkarılıp grafit

bir plaka üzerine dökülerek, ,döküm hiç bekletilmeden 500°C de 24 saat tavlanyl, oda sıcaklığına soğutulmuştur. Döküm işlemi sonunda elde edilen malzemenin şeffaf cam olduğu görülmüştür. Elde edilen cam fritler agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Tane boyutu analizleriyle istenilen tane boyutu <75µm oluncaya kadar öğütülmüştür. Analizler için uygun eleklerle elenip cam seramik malzemelerin toz kırınım deseni PhilipsX-ışını difraktometre 1130 marka difraktometresinde $\lambda = 1.540598\text{\AA}$ dalga boylu bakır radyasyonu ile elde edilmiştir. Shimadzu ICPE-9000 çok tipli emisyon spektrometresi kullanılarak element analizleri yapılmıştır. Cam firit içerik analizleri ve harman içerikleri karşılaştırıldığında her bir cam çeşidinde farklı olmak üzere toplamda yaklaşık olarak % 5 kütle kayıplarının olduğu görülmüştür. Cam kompozisyonlarına ait ICP analiz sonuçları (Çizelge 2.3) ile (Çizelge 2.8) arasında yer alan çizelgelerde sırası ile verilmiştir. Cam numunelerin cam geçiş sıcaklığı 'Tg', ısıtım işlem duyarlılığı, DTA ve dilatometre kullanılarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçları, bütün cam firitlerin yoğunluğu suda spesifik gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenip kompozisyonların verildiği çizelgelerde verilmiştir. Bütün numunelerin yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları Quantachrome, QuadraSorb SI cihazı ve sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonuçları (Çizelge 2.3) ile (Çizelge 2.8) arasında yer alan çizelgelerde sırası ile verilmiştir.

Çizelge 2.3 G1 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri

Kompozisyon (% ağırlık)	Oksit	Harman *	ICP**
	SiO ₂	50.05	50.17
	B ₂ O ₃	9.34	9,96
	Al ₂ O ₃	2.6	2.5
	Fe ₂ O ₃	0.2	0.2
	TiO ₂	1.56	1.58
	CaO	16.48	16.5
	MgO	0.12	0.12
	Na ₂ O	16.52	15.01
	K ₂ O	0.01	0.82
	Li ₂ O	3.12	2,98
Toplam		100.0	99.84
Kayıp(% ağırlık)			0,16
Tg (° C)		612	
Yoğunluk (g/Cm ³)		2.452±0.11	
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)		0.182	

*Harman hesaplarından cam kompozisyonu

**ICP analizi sonuçları cam kompozisyonu

Bu G1 cam kompozisyonu, İngilteredeki Sheffield Üniversitesinde yapılan çalışmalarda kullanılan bor silika cam kompozisyonudur. Bor silika camı, 1150 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ergitilerek elde edilmiştir.

Çizelge 2.4 G2 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri

Kompozisyon (% ağırlık)	Oksit	Harman*	ICP**
	SiO ₂	50.05	49.07
	B ₂ O ₃	9.34	9.31
	Al ₂ O ₃	2.6	2.5
	Fe ₂ O ₃	0.2	0.2
	TiO ₂	1.56	1.55
	CaO	16.61	16.6
	MgO	0.12	0.12
	Na ₂ O	16.72	16.69
	K ₂ O	0.01	0.01
	BaO	3.12	3.1
Toplam		100.33	99.15
Kayıp(% ağırlık)			1.18
Tg (° C)		785	
Yoğunluk (g/Cm ³)		2.532±0.21	
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)		0.328	

*Harman hesaplarından cam kompozisyonu

**ICP analizi sonuçları cam kompozisyonu

G2 cam kompozisyonu, bor silika cam kompozisyonuna oldukça yakındır. İki kompozisyon arasındaki en önemli fark Li₂O 'ti yerine BaO değişikliğinden kaynaklanmaktadır. Bor, baryum silika camı, 1150 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ergitilerek elde edilmiştir

Çizelge 2.5 G3 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri

Kompozisyon (% ağırlık)	Oksit	Harman*	ICP**
	SiO ₂	60.5	60.13
	B ₂ O ₃	23,0	23,56
	Al ₂ O ₃	0,38	0,75
	Fe ₂ O ₃	0.03	0.23
	TiO ₂	0,034	0,021
	CaO	0,09	0,1
	MgO	0.05	0.04
	Na ₂ O	15,71	13,96
	K ₂ O	0.21	0.25
	Li ₂ O	0	0
Toplam		100.004	99.041
Kayıp(% ağırlık)			0,963
Tg (° C)		728	
Yoğunluk (g/Cm ³)		2.305±0.19	
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)		0.123	

*Harman hesaplarından cam kompozisyonu

**ICP analizi sonuçları cam kompozisyonu

G3 kompozisyonu G1 cam kompozisyonundan, Si₂O ve B₂O₃ miktarları artırılarak Li₂O ve CaO miktarları azaltılarak, 1150 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ergitilerek elde edilmiştir

Çizelge 2.6 G4 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri

Kompozisyon (% ağırlık)	Oksit	Harman *	ICP**
	SiO ₂	43,15	43,22
	B ₂ O ₃	18,0	18,43
	Al ₂ O ₃	1,01	0,78
	Fe ₂ O ₃	0.01	0,01
	TiO ₂	2,4	2,42
	CaO	18,0	18,11
	MgO	3,0	2,98
	Na ₂ O	7,1	6,51
	K ₂ O	3,7	3,8
	Li ₂ O	3.7	3,01
Toplam		100.07	99.27
Kayıp(% ağırlık)			0,8
Tg (° C)		786	
Yoğunluk (g/Cm ³)		2.534±0.10	
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)		0.229	

*Harman hesaplarından cam kompozisyonu

**ICP analizi sonuçları cam kompozisyonu

G4 kompozisyonu G1 cam kompozisyonundan, B₂O₃, TiO₂ ve K₂O miktarları artırılarak Si₂O ve Na₂O miktarları azaltılarak, 1150 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ergitilerek elde edilmiştir.

Çizelge 2.7 G5 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri

Kompozisyon (% ağırlık)	Oksit	Harman*	ICP**
	SiO ₂	55,56	56,01
	B ₂ O ₃	14,0	14,36
	Al ₂ O ₃	0,9	1,02
	Fe ₂ O ₃	0,03	0,05
	TiO ₂	5,4	5,48
	CaO	14,0	14,11
	MgO	2,81	2,71
	Na ₂ O	6,2	4,3
	K ₂ O	1,1	1,23
	Li ₂ O	0	0
Toplam		100.0	99.27
Kayıp(% ağırlık)			0,73
Tg (° C)		826	
Yoğunluk (g/Cm ³)		2.589±0.17	
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)		0.423	

* Harman hesaplarından cam kompozisyonu

** ICP analizi sonuçları cam kompozisyonu

G5 kompozisyonu G1 cam kompozisyonundan, Si₂O, B₂O₃, TiO₂, K₂O ve MgO miktarları artırılarak, Al₂O₃, Li₂O ve Na₂O miktarları azaltılarak, 1150 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ergitilerek elde edilmiştir.

Çizelge 2.8 G6 kodlu camın kompozisyonu ve karakteristik özellikleri

Kompozisyon (% ağırlık)	Oksit	Harman *	ICP**
	SiO ₂	56,0	56,01
	B ₂ O ₃	16,7	16,9
	Al ₂ O ₃	1,1	1,02
	Fe ₂ O ₃	0,7	0,8
	TiO ₂	1,2	1,25
	CaO	11,2	11,23
	MgO	3,2	3,11
	Na ₂ O	6,2	5,12
	K ₂ O	3,7	3,78
	Li ₂ O	0	0
Toplam		100,0	99,84
Kayıp(% ağırlık)			0,16
Tg (° C)		761	
Yoğunluk (g/Cm ³)		1,591±0.21	
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)		0.352	

*Harman hesaplarından cam kompozisyonu

**ICP analizi sonuçları cam kompozisyonu

G6 kompozisyonu G1 cam kompozisyonundan, Si₂O, B₂O₃, K₂O ve MgO miktarları artırılarak, Al₂O₃, Li₂O, CaO ve Na₂O miktarları azaltılarak, 1150 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ergitilerek elde edilmiştir.

2.3 Doğal camların hazırlanması

Bazalt, siyaha yakın gri renkli bir volkanik kayadır. Kimyasal olarak silika, alümina, demir, kalsiyum, magnezyum gibi ana oksitlerin yanı sıra daha az miktarlarda sodyum, potasyum, titanyum, mangan, fosfor oksitleri ve eser miktarlarda diğer oksitleri içermektedir. Manyetit, olivin ve diğer bazı minerallerin de bulunmasına karşın plajiyoklas feldspar ve monoklinik piroksen (ojit) yapıdaki başlıca iki mineraldir. (Beall ve Rittler, 1971),(Kovacs ve Lazau, 1997). Doğal camlar içeriklerindeki silisyum oranıyla riyolitik camlar, tektit camlar ve en düşük silisyum oranıyla bazalt camlar şeklinde sıralanmakta. Tektit camlar yapılarındaki %74 SiO₂ oranıyla mükemmel dayanıklılığa sahiplerdir (Mazer, 1993) Nükleer camlar kadar su difüzyonuna (difüzyon katsayısı yaklaşık olarak $2.10^{-24} \text{m}^2/\text{s}$ 25°C'de) direnç gösterirler.(Mazer, vd., 1992)

Bazalt camın erime sıcaklığı 1200°C-1450°C arasında değişmekte ve yaklaşık 600°C-700°C de yarım saatte çekirdeklenme ve kristalizasyon görülür. Son ürün olarak %35-45 oranında kristalin malzeme oluşur. Bu kristalin cama uygulanacak ısıtma işlemi ve bazalt cama eklenebilecek katkı maddelerine bağlı olarak görülebilecek fazlardan bazıları; kuvars(SiO₂) ,pyroxene (Ca, Mg, Fe), olivin, powellite [(Ca, Sr)MoO₄] ,diopsit [CaMg(SiO₃)₂] ,ojit [(CaMgFe)SiO₃],aluminyum-ojit [Ca(MgAlFe)Si₂O₆] ve [NiFe₃O₃] spinel gibi fazlardır (Hayward, 1988). Örneğin, bu çalışmada olduğu gibi ısıtma işlemi esnasında sezyumun TiO₂ 'e ek olarak 3 değerlikli titanyumla reaksiyona girerek sezyum hollanditeyi oluşturmasıdır (CsTi_x³⁺Ti_{3-x}⁴⁺O₁₆).Bazalt cam seramik kompozit üretiminde karşılaşılan en önemli problemlerden biri porozitedir. Bazalt camlarda porozite malzemenin kalitesini etkileyen unsurlardan biridir. Özellikle malzemenin liç dayanıklılığını düşürmektedir. Synroc minerallerle yapılan çalışmada aşırı poroziteye karşı, numuneler 1450°C de 100 saat katı formda sinterlenmeleri gerektiği veya 1250°C ve 20 MPa basınçla 2 saat sinterlenmeleri gerektiği vurgulanmakta (Vance, 1994), (Atkins, ve Damidot, 1994)

Bu çalışmada Nemrut volkanik bazaltı kullanılmıştır. 3 çeşit bazalt cam kaynağına ve yapısal içeriği göz önünde tutularak seçilmiştir. Birinci doğal cam numunesi (D1) Nemrut kraterinin bacasından, (D2) nolu numune kraterin içindeki gölden, (D3) ise krater bacasının dış eteğinin, Van gölü uzantısından alınmıştır. Bu örnekler cevher halinde alınıp yabancı maddelerden ayıklandıktan sonra agat havanda öğütülerek toz haline getirilip, toz kırınım deseni

PhilipsX-ışını difraktometre 1130 marka difraktometresinde $\lambda = 1.540598\text{\AA}$ dalga boylu bakır radyasyonu ile elde edilmiştir. Shimadzu ICPE-9000 çok tipli emisyon spektrometresi kullanılarak element analizleri yapılmıştır. Numunelerin cam geçiş sıcaklığı 'Tg', ısıl işlem duyarlılığı, DTA ve dilatometre kullanılarak tespit edilmiştir. Bazalt camların yoğunluğu suda spesifik gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları Quantachrome, QuadraSorb SI cihazı ve sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Malzeme analiz prosedürü diğer cam numuneler için takip edilen prosedür uygulanarak, analizler yapılmıştır. Analiz sonuçları topluca (Çizelge 2.9)'da sırası ile verilmiştir.

Çalışmada kullanılan bazalt cam numunelerinin içeriklerindeki; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Cr_2O_3 oksit oranları bakımından önemli farklılıklar göstermektedirler. Üç kompozisyon arasındaki en önemli fark D2 numunesindeki krom oksit(Cr_2O_3) ve D3 numunesindeki potasyum oksit (K_2O) oranlarındaki farklılıklardır. D3 numunesindeki toplam demir oksit oranındaki azalma, aynı bir volkanik lavın ürünlerinin zamanla değişimleri bakımından ilgi çekicidir. Her üç örnekteki aliminyum miktarlarının korunduğu gözlenmiştir. Zaman içinde D1 ve D3 numunelerindeki MgO miktarları korunurken, göl içinden alınan D2 nolu örnekte bu oran yaklaşık olarak 2 kat azalma göstermiştir. Aynı şekilde örnekler CaO miktarları bakımından değerlendirildiğinde, CaO miktarının D1 ve D2 örneklerinde korunurken D3 numunesinde diğer örneklerdeki oranlarla kıyaslandığında 2 katından daha fazla azalma gösterdiği gözlenmiştir. Bütün örneklerde Na_2O miktarlarının birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Örnekler sudaki gravimetrik yöntemle ölçülen yoğunlukları açısından değerlendirildiklerinde, D3 örneğinin yoğunluğu, volkanik cam yapısında olan yabancıların "Scoria" dedikleri, Türkçede ise bazaltik pomza olarak bilinen malzemenin yoğunluğuna çok yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca bazik pomza ve D3 örneğinin, içerik ve renk açısından da oldukça yakın malzemeler oldukları görülmüştür. Bazik pomza kahverengi, siyahımsı renkte olup, özgül ağırlığı $1-2 \text{ gr/cm}^3$ dür. D1 ve D2 örneklerinin yoğunlukları, Erkilet (Kayseri) yöresi bazaltı ve Karataş (Niğde) yöresi bazaltlarının yoğunlukları ile aynı değerlere sahip oldukları görülmüştür. Yapılan analizler sonucunda, içerik ve renk açısından da oldukça yakın malzemeler oldukları görülmüştür (Temur vd.,2007) . D1, D2, D3 örneklerinin analiz sonuçları (Çizelge 2.9)'da detaylarıyla verilmiştir.

Çizelge 2.9 D1,D2,D3 numunelerinin kompozisyonları ve karakteristik özellikleri.

Oksit (% ağırlık)	D1	D2	D3
SiO ₂	50,15	51,19	63
Cr ₂ O ₃	0,3	2,3	0,1
Al ₂ O ₃	15,19	16,79	16,25
Fe ₂ O ₃ *	11,3	13,1	3,3
TiO ₂	1,01	0,8	0,71
CaO	8,03	7,09	2,65
MgO	7,2	2,9	6,8
Na ₂ O	3,2	2,3	3,7
K ₂ O	1,1	1,6	3,3
Li ₂ O	0,2	0,5	0,7
MnO	0,3	1,02	0,05
Diğerleri	<% 1-2	<% 1-2	<% 1-2
Tg (° C)	1029	1091	1094
Yoğunluk (g/Cm ³)	2,124±0.12	2,308±0.19	1,885±0.2
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	0,555	0,879	0,510

* Toplam demir miktarı olarak Fe₂O₃ alınmıştır

2.4 Kompozit Malzeme

Kompozit malzemeler belirli bir amaca yönelik olarak en az iki farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme gurubudur. Üç boyutlu nitelikteki bu bir araya getirmede amaç, bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Diğer bir deyişle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi hedeflenmektedir. Kompozit malzeme üretiminde genelde dört koşul aranmaktadır:

- Doğal bir malzeme olması,
- Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı belirli ara yüzeylerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
- Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması,
- Bileşenlerinden hiç birinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması.

Buna göre malzeme, mikroskobik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte, ancak makroskobik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadır

Bu çalışmada cam kompozisyonlarından elde edilen firit örnekleri, bazalt cam örnekleri yapay Cs-klino atığı ile %70,%75 ve %80 oranlarında karıştırılarak, cam-seramik atık kompozit (CAKM) ve bazalt cam atık kompozitler (BCAKM) üretilmiştir.

BCAKM ve CAKM 'deki cam/ atık miktarının belirlenmesi için, $F_{Cs-klino}$ pelettteki atık oranı olmak üzere aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır;

$$F_{Cs-klino} = m_{Cs-klino} / (m_{Cs-klino} + m_{cam}) \quad (2.2)$$

$m_{Cs-klino}$ → Cs-Klino'nun kütlesi ve m_{cam} → camın kütlesi olmak üzere.

Sinterlenmiş CAKM'deki cam kütle oranı F_{cam} ,

$$F_{cam} = 1 - F_{Cs-klino} \quad (2.3)$$

bağıntısı da kullanılarak,

f_{Cs} 'un liç edilmeden önceki kütle oranı (2.4) nolu denklemlerle hesaplanmıştır.

$$f_{Cs} = F_{Cs-klino} \times C_{Cs} \quad (1 / \%100 \text{ ağırlık}) \quad (2.4)$$

Hesaplanan değerler (Çizelge 2.10) 'da verilmiştir.

Çizelge 2.10 BCAKM ve CAKM'deki Cs, f_{Cs} oranları.

Cam/Cs-klino Hacim oranları	F_{cam}	$F_{Cs-klino}$	f_{Cs}
Sadece cam	1.00	0	0
1:3	0.30	0.70	0.189
1:4	0.25	0.75	0.2025
1:5	0.20	0.80	0.216
Sadece Cs-klino	0	1,00	0.27

2.5 Sinterleme ve Press

Sinterleme işlemi için cam numuneler ve bazalt cam numuneleriyle birlikte, Cs-Klinonun da tane boyutu 75 μm den küçük oluncaya kadar öğütülmüştür. 75 μm elekten eledikten sonra, (Çizelge 2.10)' da verilen hacim oranlarında cam ve atık karıştırılarak 10 mm yarıçaplı paslanmaz çelikten yapılmış kalıplarda, 78,3 MPa'lık tek eksenli basınç uygulanarak sıkıştırılmış peletler elde edilmiştir. Her numunenin atık karıştırılmamış formunda (saf) ve sadece Cs-Klino formundan da oluşan peletler hazırlanmıştır. (%100 cam, %100 bazalt cam ve %100 Cs-Klino). Sıkıştırma işleminden sonra cam ve bazalt cam atık kompozit peletlere, termal analiz verileri değerlendirilerek, ısıtma ve soğutma hızı 2 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'ya ayarlanan fırında 750 $^{\circ}\text{C}$ 'da 2 saat ve bazalt cam atık kompozit peletlere, termal analiz verileri değerlendirilerek, ısıtma ve soğutma hızı 2 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'ya ayarlanan fırında 1250 $^{\circ}\text{C}$ 'da 2 saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır. Saf cam, saf bazalt cam ve Cs-klinoya da gruplarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır.

2.6 Liç testi

Radyoaktif atıkların duraylı forma getirilmesi için kullanılan, yöntem ve malzemelerin yeterliliklerinin, güvenilirliklerinin, test edildiği en önemli aşama liç testi dayanımlarıdır. Statik ve dinamik liç testleri olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Bu iki yöntemi birbirinden ayıran en önemli özellik; liçantların uygulanma biçimleridir. Statik liç testlerinde belli oranlardaki atık ve liçant tesbit edilir ve istenilen süre boyunca, liçant ve atık temasta tutulur. Süre sonunda atık çözeltiden ekstrakt edilir ve çözelti analiz edilir. Dinamik liç testlerinde ise seçilen atık ve liçant miktarına bağlı kalınarak liçantın belli zamanlarda

değiştirilerek analiz yapılması ve liçantın belli peryotlarla yenilenmesi temeline dayanmaktadır. Bu iki yöntem de kendi içinde standart liç testi, Soxhlet, yığın liçi düfüzyon testi, ASTM kolon testi şeklinde sıralanmakta. Uluslararası atom enerjisi kurumu (IAEA) nın tavsiye ettiği, en önemli kriter liç testlerinde kullanılan liçantın distile su olması gerektiğidir.

Çalışmada, statik yığın liç testleri distile su ile ASTM C1220-98, TCP standartları kullanılarak 7 gün süresince $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ de, ağızları sıkıca kapalı örnek destekli kaplar kullanılarak yapılmıştır. Bu testler, numune yüzey alanının eriyiğin hacmine oranı her bir test için (S/V) 20/m alınarak yapılmıştır. Burada kullanılan liç çözücünün hacmi 30 mL ve her bir örneğin yüzey alanına bağlı olarak Liç eriyiğinde çözünen Cs iyon konsantrasyonu İCP kullanılarak tesbit edilmiştir. Normalize liç hızı NR ile gösterilmek üzere, liç olan sezyum oranı (2.5) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{NRC}_{\text{Cs}} = \frac{A \cdot V}{f_{\text{Cs}} \cdot \text{SA}} \cdot t \quad (2.5)$$

A → Cs'un statik testten sonra, liç solusyonundaki (g/L) konsantrasyonu

V → liç solusyonunun hacmi

f_{Cs} → Cs nin liç solüsyonundaki kütle oranı

SA → numune yüzey alanı, cm^2

t → test zamanı, gün

Herbir numune aynı kalıpla peletleştirilmesine rağmen sinterleme esnasında meydana gelen değişimler göz önünde bulundurularak, liç testinden önce bütün numunelerin yüzey alanları titizlikle ölçülmüştür. Yüzey alanı/liçant oranı korunmuştur (V/SA). Oluşan çözeltinin yapısının asidik (pH 3) veya alkali (pH 11) olup olmadığı günlük pH ölçülerek tespit edilmiştir Liç deneyinde her gün pH ölçümleri ile birlikte potansiyel değişim değerleri de ölçülmüştür. Potansiyel değişim (mV) ile pH arasında ters orantı olduğundan dolayı pH azaldıkça potansiyel değişim artar. Yapılan liç testlerinde pH'ın liç üzerine etkisinin az olduğu, doğal çevre pH'nın yaklaşık 7 olduğu vurgulanmakta (Dumat vd., 2000) (Ringwood vd., 1988). Bu çalışmada günlük olarak ölçülen pH değerleri 7-10 aralığında yer almaktadır. Doğal çevreye uyumluluk açısından iyi bir aralık olarak değerlendirilmektedir. Numunelerin pH değerleri (Çizelge 2.11)' de topluca verilmiştir. Zdenek Klika ve arkadaşları 2003 yılında doğal minerallerle yaptıkları çalışmada gerçekleştirdikleri dinamik liç testinde;

C → (mgcm^{-3}) , Cs'un liçten sonraki konsantrasyonu, V (cm^3) → liçant hacmi, m(g) → liçten

önce numunedeki Cs miktarı, W_{Cs} (mg g^{-1}) → numuneden liç olan Cs miktarı olmak üzere (2.6) bağıntısını kullanarak hesaplamışlar.

$$W_{Cs}=C.V/m \quad (2.6)$$

Liç yapılmadan önce numunedeki Cs miktarı W_s (mg g^{-1}) ise liç olan Cs miktarının, numunedeki toplam Cs miktarına oranı (ağırlıkça %) olarak aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmakta;

$$Cs(\text{ağırlıkça } \%) = 10^2 \cdot W_{Cs}/W_s \quad (2.7)$$

Bu çalışmada yukarıda açıklanan statik liç testi uygulanmıştır. Cs'nin normalize liç oranı cam atık kompozit malzemeler için atık yükleme oranlarına bağlı olarak değişmekte. % 70 atık yüklü numunelerde liç oranlarının $1,148 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile $5,01 \cdot 10^{-8} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ aralığında değiştiği tesbit edilmiştir. En düşük liç oranı G1 ($8,201 \cdot 10^{-8} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$) numunesinde ve en yüksek liç oranı ise G5 ($1,148 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$) numunesinde görülmüştür. % 75 atık yüklü numunelerde liç oranı $2,64 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile $3,940 \cdot 10^{-7} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ aralığında değiştiği saptanmıştır. En düşük liç oranı G1 ($3,940 \cdot 10^{-7} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$) numunesinde ve en yüksek liç oranı da G6 ($2,64 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$) numunesinde görülmüştür. % 80 atık yüklü numunelerde liç oranı $7,019 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile $2,503 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ aralığında değişmekte olduğu saptanmıştır. En düşük liç oranı G1 ($2,503 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$) numunesinde ve en yüksek liç oranı ise G6 ($7,019 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$) numunesinde görülmüştür.

Bazalt cam atık kompozit malzemeler için Cs'un normalize liç oranı diğer cam numunelerde olduğu gibi atık yükleme oranlarına bağlı olarak değiştiği tesbit edilmiştir. % 70 atık yüklü numunelerde en yüksek liç oranı $6,686 \cdot 10^{-8} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile D3 ve en düşük liç oranı $2,51 \cdot 10^{-8} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile D1 numunelerinde gerçekleşmiştir. % 75 atık yüklü numunelerde en yüksek liç oranı $4,4 \cdot 10^{-7} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile D2 ve en düşük liç oranı $2,101 \cdot 10^{-7} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile D1 numunesinde elde edilmiştir. % 80 atık yüklü numunelerde en yüksek liç oranı $2,535 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile D2 numunesinde $7,801 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^2 \cdot \text{gün}$ ile D3 numunesinde ölçülmüştür.

Bütün numuneler birlikte değerlendirildiğinde %70 atık yüklemeli örneklerde de en düşük liç değeri D1 numunesinde, %75 atık yüklemeli numuneler arasında en düşük liç değeri G4 ve %80 atık yüklü numuneler arasında en düşük liç değeri ise D3 numunesinde görülmüştür. Liç testi toplu sonuçları (Çizelge 2.12) ile (Çizelge 2.14) arasında sırasıyla verilmiştir.

Liç testleri Yıldız teknik Üniversitesi merkez laboratuvarında yapılmıştır.

Çizelge 2.11 Numunelerin Liç pH ve potansiyel değişim (I) değerleri.

		1,gün	2,gün	3,gün	4,gün	5,gün	6,gün	7,gün
G1	(pH)	9,70	9,50	9,30	9,03	8,89	9,00	9,02
	E _H (mv)	-155	-140	-130	-117	-108	-114	-116
G2	(pH)	9,56	9,25	9,03	8,89	8,38	8,55	8,88
	E _H (mv)	-146	-125	-117	-108	-78	-88	-88
G3	(pH)	9,64	9,50	9,27	9,19	8,49	8,60	8,61
	E _H (mv)	-151	-143	-129	-125	-84	-90	-91
G4	(pH)	9,67	9,60	9,50	9,42	9,00	9,02	9,05
	E _H (mv)	-139	-148	-143	-139	-115	-116	-117
G5	(pH)	9,61	9,54	9,10	8,99	8,76	8,90	8,94
	E _H (mv)	-149	-145	-120	-113	-100	-108	-111
G6	(pH)	9,54	9,40	9,30	9,27	8,97	9,03	9,06
	E _H (mv)	-145	-140	-130	-129	-113	--116	-118
D1	(pH)	8,70	8,50	8,20	7,80	7,95	8,04	8,14
	E _H (mv)	-95	-85	-67	-41	-51	-57	-62
D2	(pH)	10,66	10,05	9,64	8,97	8,70	8,89	8,88
	E _H (mv)	-211	-201	-151	-112	-96	-108	-107
D3	(pH)	8,92	8,70	7,90	7,60	8,08	8,00	7,98
	E _H (mv)	-109	-95	-49	-30	-99	-55	-53

Liç testlerinde her gün pH ölçümleri ve E_H potansiyel değişim değerleri ölçülmüştür. Farklı atık yüklemeli örneklerde ölçülen E_H potansiyel değişim (mV) sonuçları (Çizelge 2.11)'de verilmiştir. Liç çözeltilisine geçen oksijen, sistemin E_H potansiyel (mV) değerini arttırmıştır. Bu yüzden pH değerlerinde düşüş görülmüştür. Numunelerin liç testlerinde ölçülen E_H potansiyel(mV) değerleri -30 mV ile -211 mV ve pH değerleri ise 7.60 ile 10.66 değerleri arasında yer almıştır.

Çizelge 2.12 G1,G2,G3 numuneleri Liç testi sonuçları.

G1 numunesinin normalize liç değerleri						
Cam/Atık (ağırlıkça %)	A(g/L)	V(L)	SA(cm2)	t(gün)	fCs	NRCs (g/cm ² .gün)
30/70	0,04110 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,189	8.2010 ⁻⁸
25/75	0,211.10 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,2025	3,94010 ⁻⁷
20/80	160.10 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,216	2,800610 ⁻⁴
G2 numunesinin normalize liç değerleri						
30/70	0.02510 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,189	5,010 ⁻⁸
25/75	0.50010 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,2025	9,33510 ⁻⁷
20/80	210. 10 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,216	3,675810 ⁻⁴
G3 numunesinin normalize liç değerleri						
30/70	0.30010 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,189	6,00110 ⁻⁷
25/75	0,36010 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,2025	6,72110 ⁻⁷
20/80	385. 10 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,216	6,738910 ⁻⁴

Çizelge 2.13 G4,G5,G6 numuneleri Liç testi sonuçları

G4 numunesinin normalize liç değerleri						
Cam/Atık (ağırlıkça %)	A(g/L)	V(L)	SA(cm ²)	t(gün)	fCs	NRCs (g/cm ² .gün)
30/70	0,05110 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,189	1,02010 ⁻⁷
25/75	0,110.10 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,2025	2,05310 ⁻⁷
20/80	143.10 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,216	2,50310 ⁻⁴
G5 numunesinin normalize liç değerleri						
30/70	0.57410 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,189	1,14810 ⁻⁶
25/75	0.70010 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,2025	1,30610 ⁻⁶
20/80	310. 10 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,216	5,42610 ⁻⁴
G6 numunesinin normalize liç değerleri						
30/70	0.06710 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,189	1,34010 ⁻⁷
25/75	1.41610 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,2025	2,64310 ⁻⁶
20/80	40110 ⁻³	30.10 ⁻³	11,3354	7	0,216	7,01910 ⁻⁴

Çizelge 2.14 D1,D2,D3 numuneleri Liç testi sonuçları

D1 numunesinin normalize liç değerleri						
Cam/Atık (ağırlıkça %)	A(g/L)	V(L)	SA(cm2)	t(gün)	fCs	NRCs (g/cm ² .gün)
30/70	0,01110 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,189	2,45110 ⁻⁸
25/75	0,101.10 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,2025	2,10110 ⁻⁷
20/80	105.10 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,216	2,047710 ⁻⁴
D2 numunesinin normalize liç değerleri						
30/70	0.02310 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,189	5,12610 ⁻⁸
25/75	0.21610 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,2025	4,49310 ⁻⁷
20/80	130.10 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,216	2,53510 ⁻⁴
D3 numunesinin normalize liç değerleri						
30/70	0.0310 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,189	6,68610 ⁻⁸
25/75	0.1210 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,2025	2,51710 ⁻⁷
20/80	40.1210 ⁻³	30.10 ⁻³	10.1736	7	0,216	7,801810 ⁻⁵

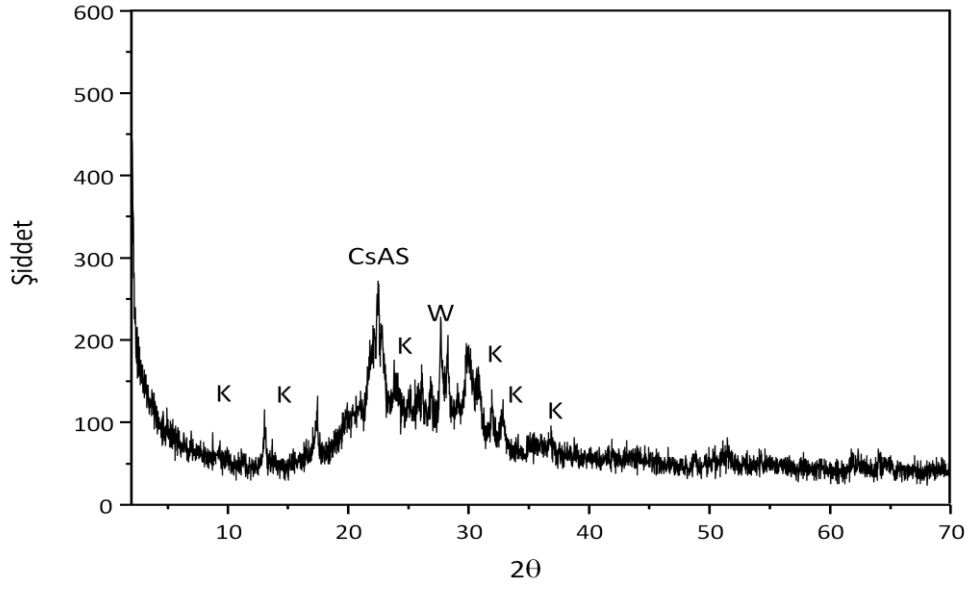
2.7 XRD Analiz Sonuçları

Bu çalışmada hazırlanan cam atık kompozit ve bazalt cam atık kompozitleri ısı işlem uygulamasıyla elde edilen kristalin fazların, X-ışını difraktometresi ve taramalı elektron mikroskopunda karakterizasyonları yapılmıştır. Cam tozun, Cs-kli-no'nun ve her bir numunenin sinterlendikten sonraki durumlarının, kırınım desenleri SHIMADZU XRD-6000 cihazı ile tarama aralığı 20°-80° ve 1 °/dak 2θ adımıyla $\lambda = 1.540598\text{\AA}$ dalga boylu Cu K α radyasyonu kullanılarak elde edildi. ICDD kartları kullanılarak klinopoli-t Ca[39-1383], wolastonit [76-1846], sodalit[37-476], sezyum alüminyum silikat[41-569], sezyum klorat[89-3627] pollucite[29-407] ,Clinoptilolite,(Cs)_{5,5}K_{0,4}(Al₇Si₂₉)O₇₂ 13H₂O[44-1398], Kuvars,SiO₂[46-1045] Illite, [(K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂] , [26-911], Kristobalite, SiO₂ , [39-1425] fazlarına bakılmıştır. Bu fazların yanı sıra bazalt camlarda görülen Spinel[Magnezyum-Aluminyum (MgAl₂O₄)],diopside [Kalsiyum Magnezyum Silikat, CaMgSi₂O₆] olivin[magnezyum demir silikat (Mg, Fe)₂SiO₄], piroksen, anorthite [Ca(Al₂Si₂O₈)] ,ilmenite[FeTiO₃], hematit [Fe₂O₃] , kuvars[SiO₂] fazları SEM (EDS) ile desteklenmiştir. Numunelerin kırınım desenleri analiz sonuçları (Şekil2.1)-(Şekil2.13) , fazları destekleyen mikroyapı görüntüleri (Şekil2.27)-(Şekil2.60) ve fazlara ait EDS spektrumları (Şekil2.61)-(Şekil2.64) şekillerinde sırası ile yer almaktadır.

Doğal zeolit, X Işınılı Diffraksiyon Methodu kullanılarak yarı-kantitatif bütün kaya analizi (yığın mineralojisi) tarama aralığı 20°-80° ve 1 °/dak 2θ adımıyla Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki (Çizelge 2.15)'de verilmiştir.

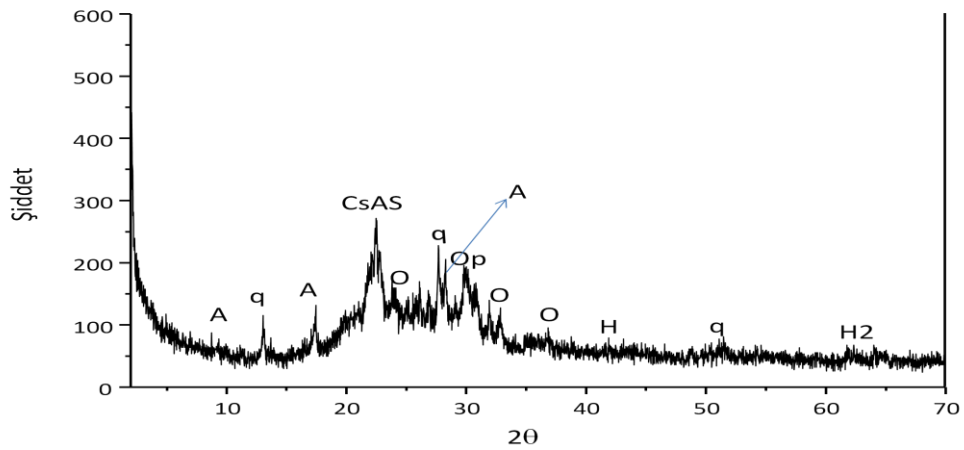
Çizelge 2.15 Zeloit Mineral İçerik(XRD)

Zeolit Mineral içerik	Ağırlıkça (%)
Klinoptilolit	90
Feldispat	4
Montmorillonit	2
Kristobalit	2
Muskovit	2



Şekil 2.1 Cs-kli-no XRD paterni

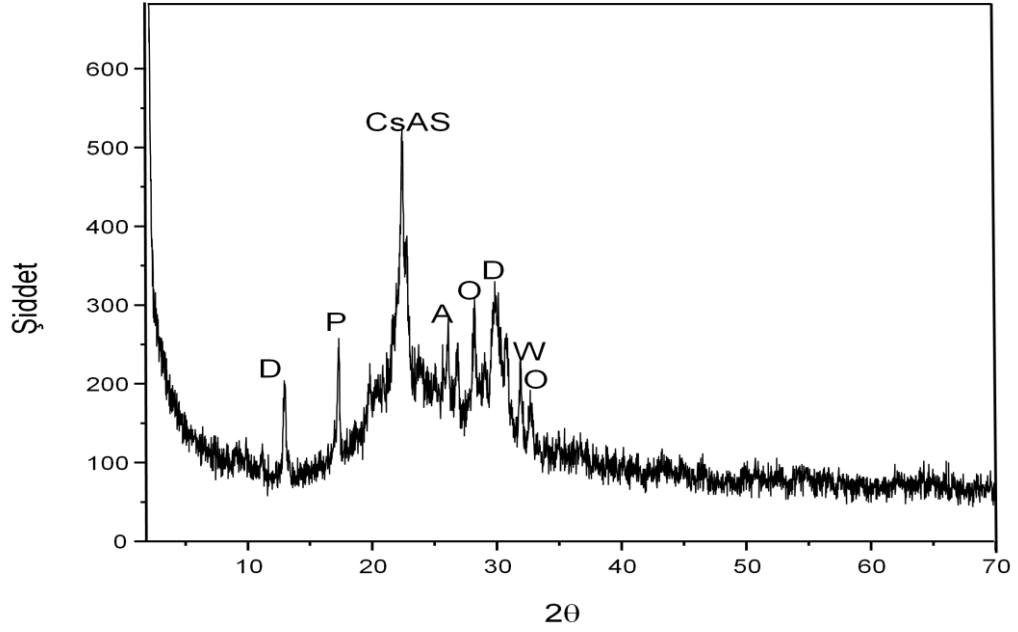
Cs-kli-no (Şekil 2.1)'deki XRD paterni, 750°C'da iki saat ısıtılmasına tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, K-klinoptilolit, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, CsCl-sezyum klorür.



Şekil 2.2 D1 numunesinin XRD paterni

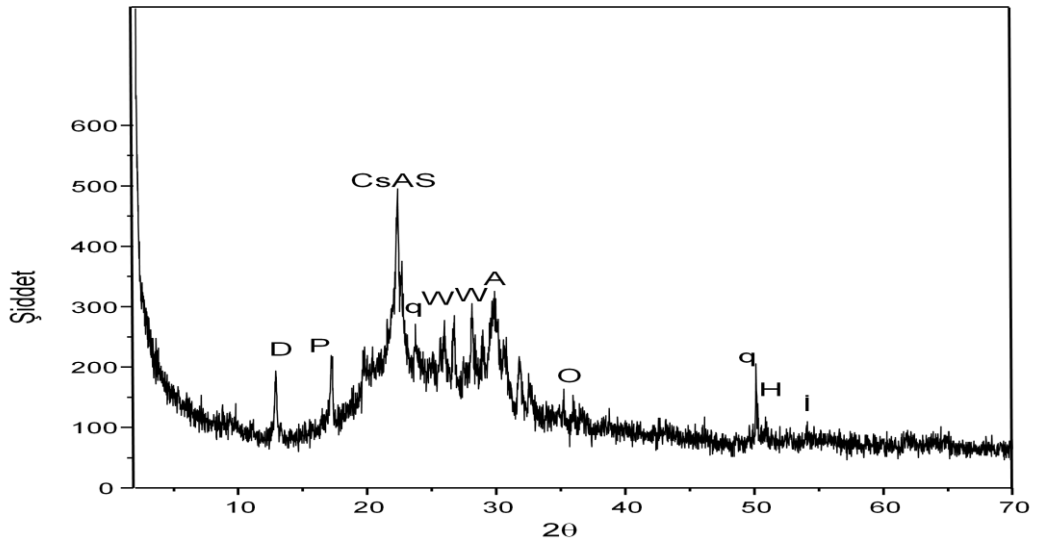
D1 numunesinin (Şekil 2.2)'deki XRD paterni, 1250°C'da iki saat ısıtılmasına tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, A-anorthit, P-piroksen, K-klinoptilolit, q-

kuvars, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, D-diopsit, H-hematit, O-olivin, İ-ilmenit.



Şekil 2.3 D2 numunesinin XRD paterni

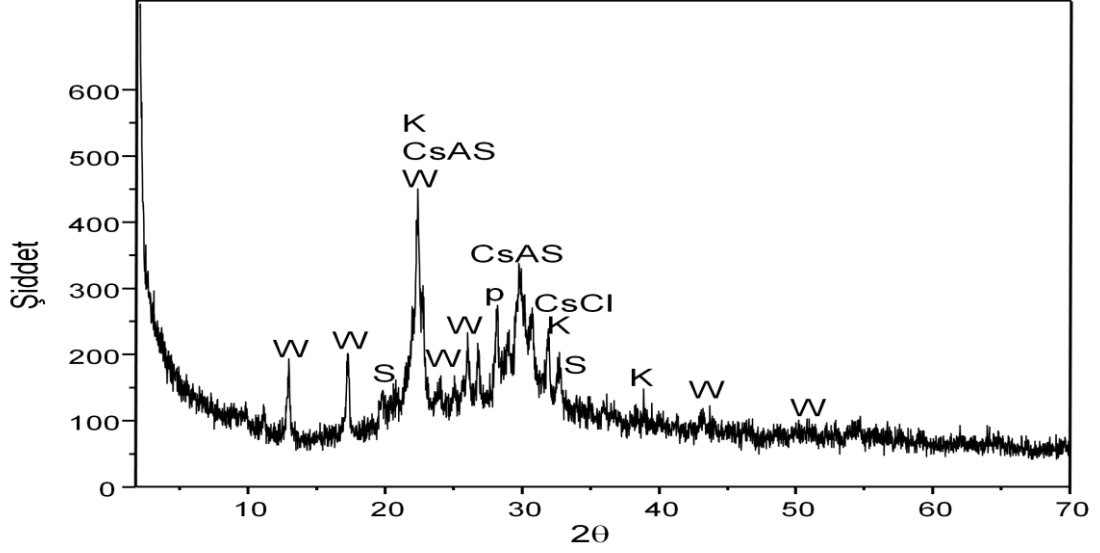
D2 numunesinin (Şekil 2.3) 'deki XRD paterni, 1250°C'da iki saat ısıtılma tabii tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, A-anorthit, P-piroksen, K-klinoptilolit, q-kuvars, CsAS-sezyum alüminyum silikat, D-diopsit, O-olivin.



Şekil 2.4 D3 numunesinin XRD paterni

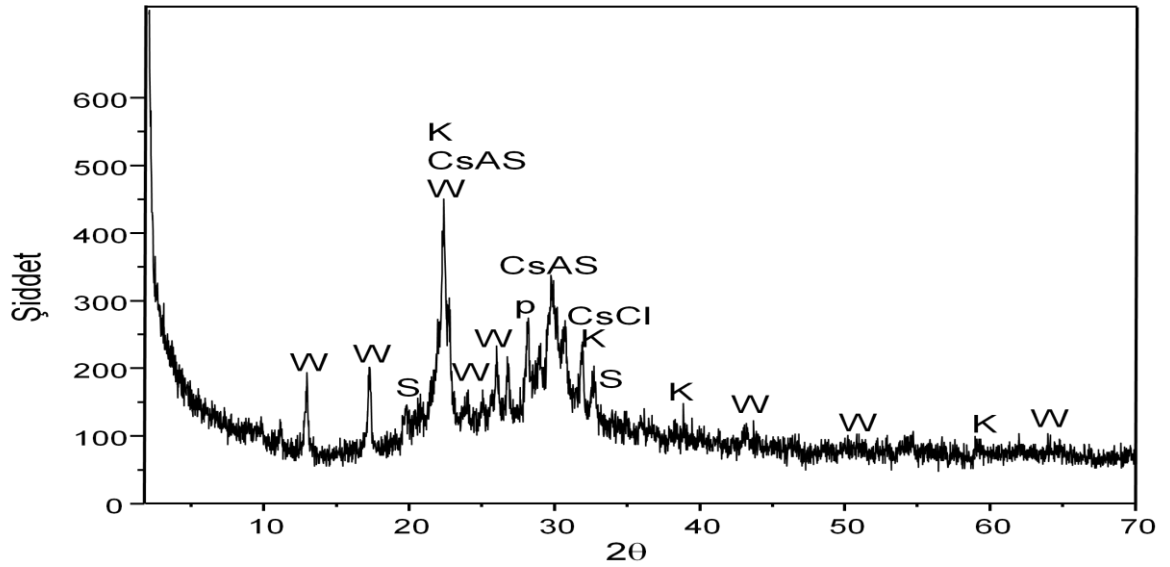
D3 numunesinin (Şekil 2.4)'deki XRD paterni, 1250°C'da iki saat ısıtılma tabii tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, A-anorthit, P-piroksen, K-klinoptilolit, q-

kuvars, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, D-diopsit, H-hematit, O-olivin, İ-ilmenit.



Şekil 2.5 G1 numunesinin XRD paterni

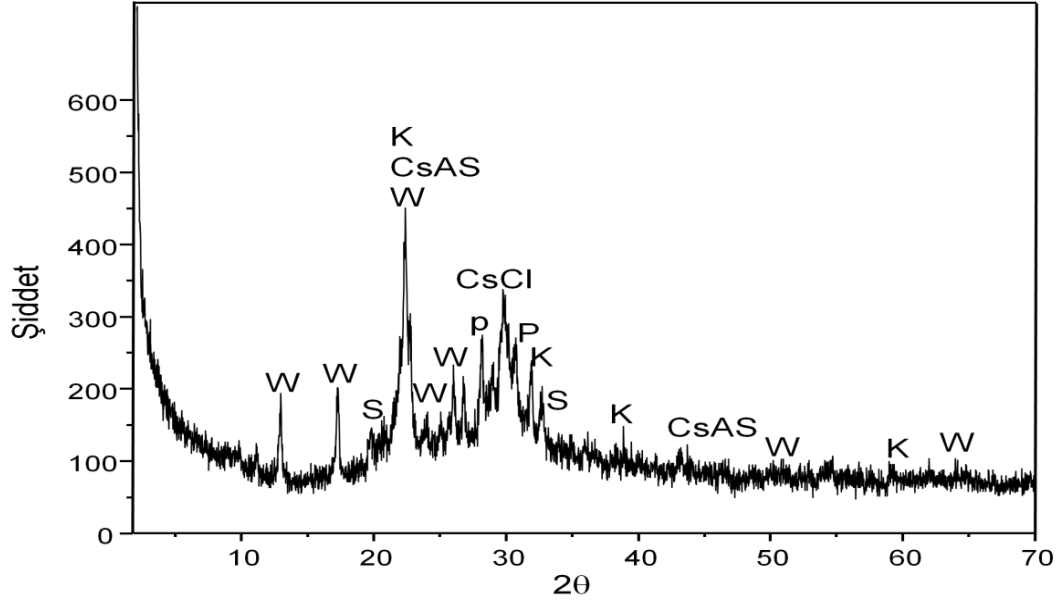
G1 numunesinin (Şekil 2.5)'deki XRD paterni, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, S-sodalit, P-pollusit, K-klinoptilolit, q-kuvars, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, CsCl-sezyum klorür.



Şekil 2.6 G2 numunesinin XRD paterni

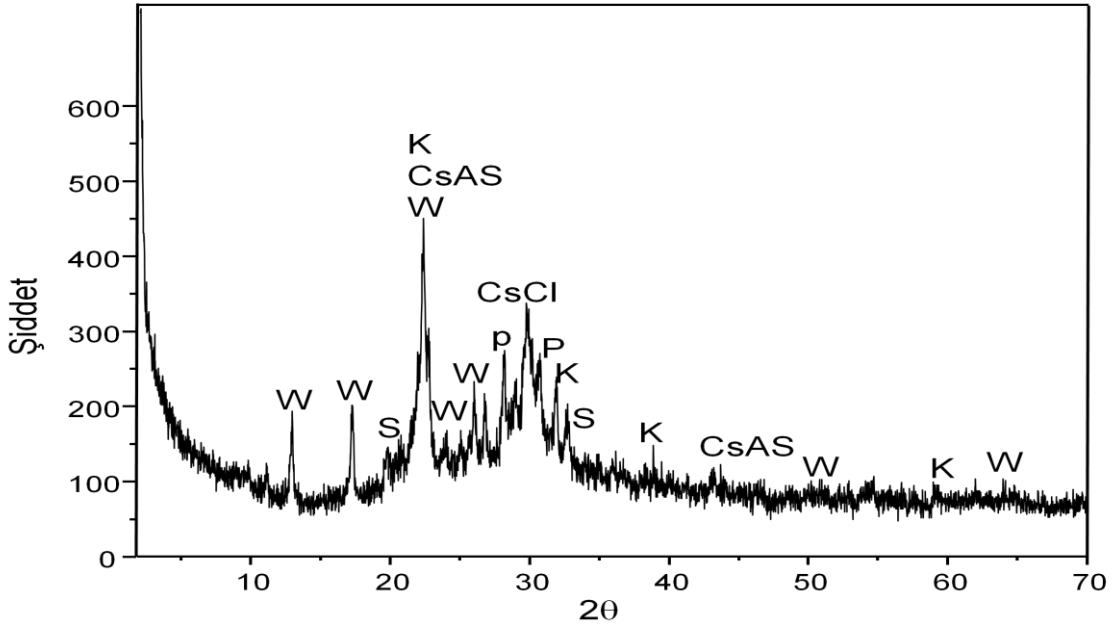
G2 numunesinin (Şekil 2.6)'daki XRD paterni, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi

tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, S-sodalit, P-pollusit, K-klinoptilolit, q-kuvars, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, CsCl-sezyum klorür.



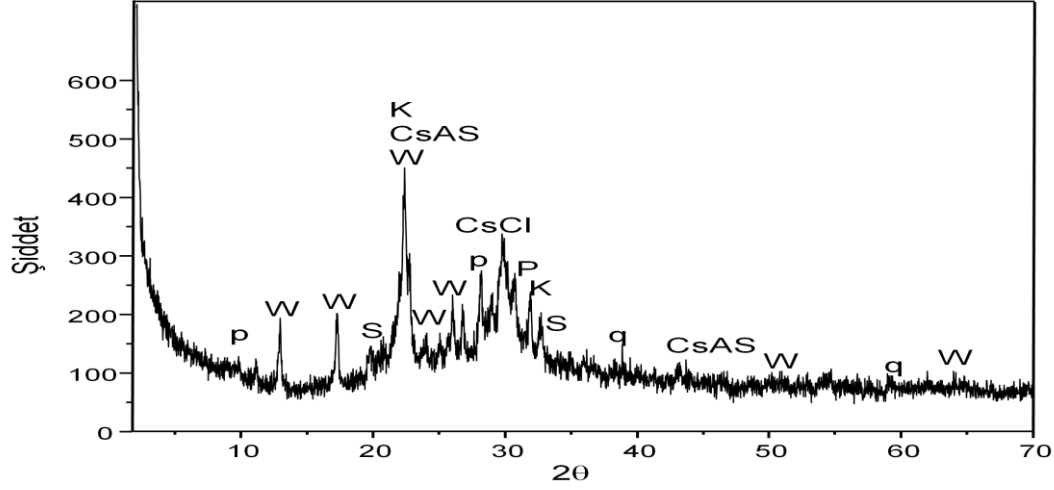
Şekil 2.7 G3 numunesinin XRD paterni

G3 numunesinin(Şekil 2.7)'deki XRD paterni, 750°C'da iki saat ısıtılma işlemine tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, S-sodalit, P-pollusit, K-klinoptilolit, q-kuvars, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, CsCl-sezyum klorür.



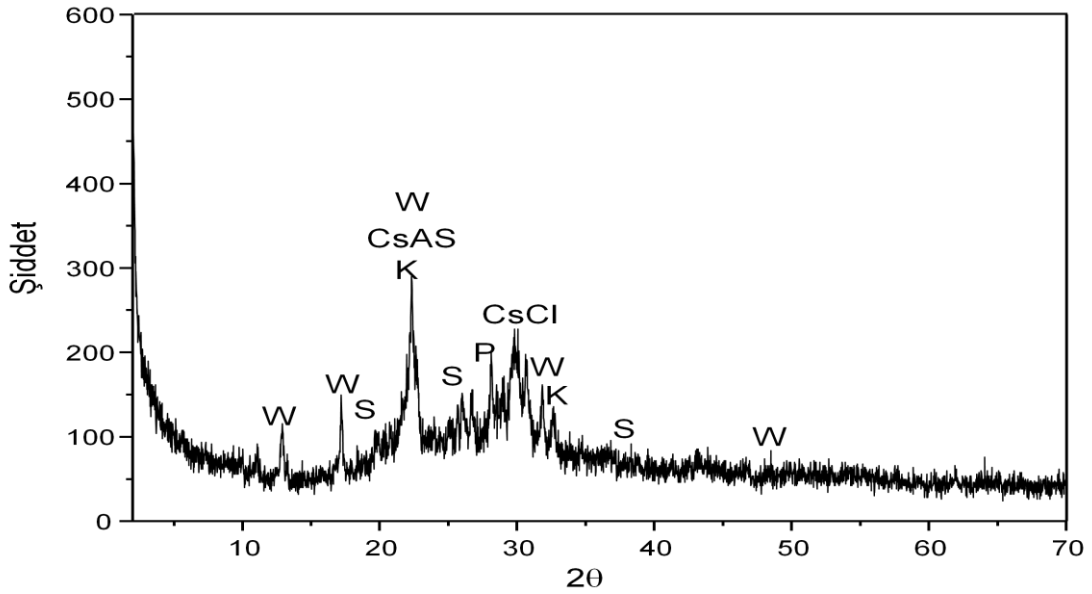
Şekil 2.8 G4 numunesinin XRD paterni

G4 numunesinin (Şekil 2.8)'daki XRD paterni, 750°C'da iki saat ısıtılma tabii tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, S-sodalit, P-pollusit, K-klinoptilolit, q-kuvars, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, CsCl-sezyum klorür.



Şekil 2.9 G5 numunesinin XRD paterni

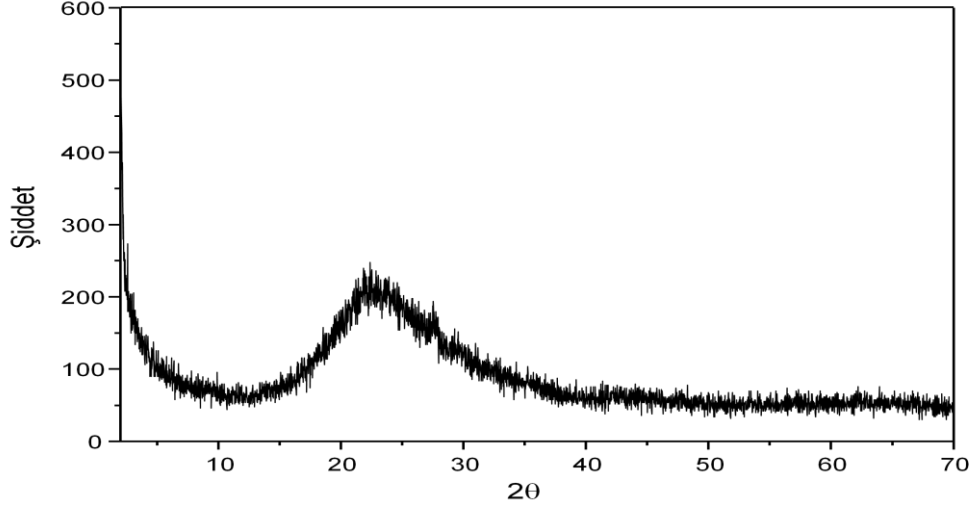
G5 numunesinin (Şekil 2.9)'daki XRD paterni, 750°C'da iki saat ısıtılma tabii tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, S-sodalit, P-pollusit, K-klinoptilolit, q-kuvars, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, CsCl-sezyum klorür.



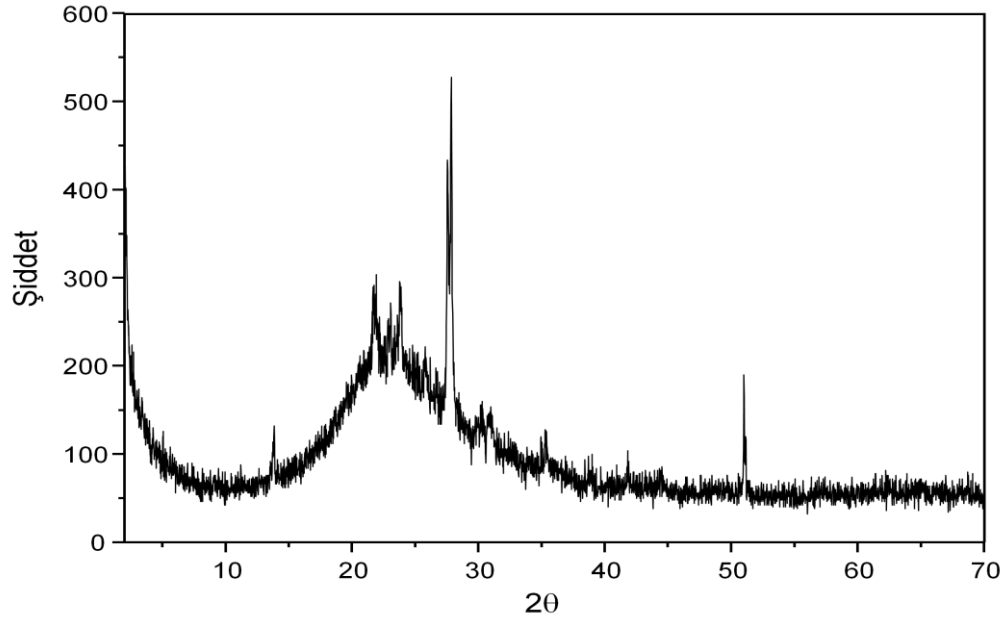
Şekil 2.10 G6 numunesinin XRD paterni

G6 numunesinin (Şekil 2.10)'daki XRD paterni, 750°C'da iki saat ısıtılma tabii

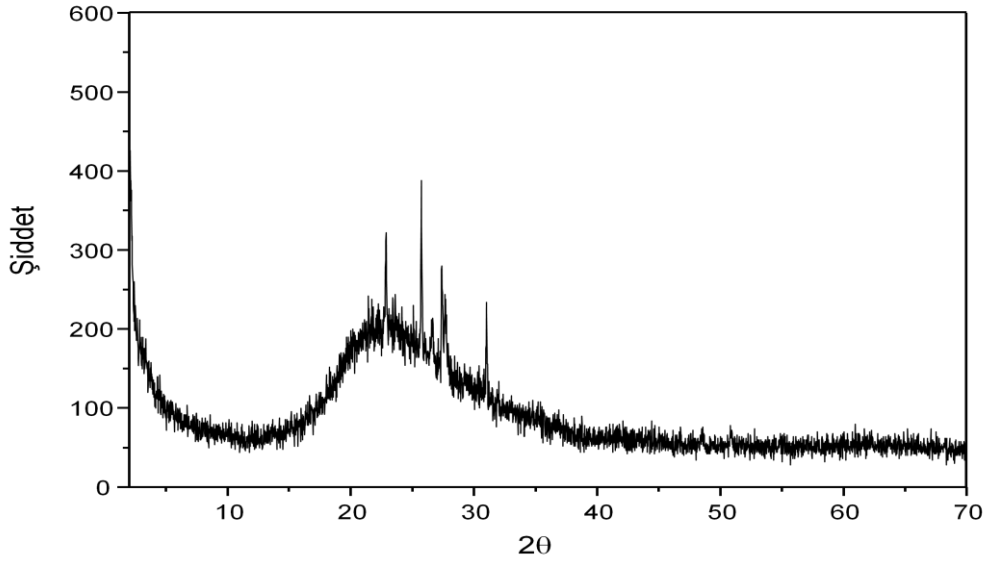
tutulmasından sonra oluşan fazlar; W-wollastonit, S-sodalit, P-pollusit, K-klinoptilolit, CsAS-Sezyum alüminyum silikat, CsCl-sezyum klorür.



Şekil 2.11 D1-0 numunesinin XRD paterni



Şekil 2.12 D2-0 numunesinin XRD paterni



Şekil 2.13 D3-0 numunesinin XRD paterni

2.8 Termal Analiz Sonuçları

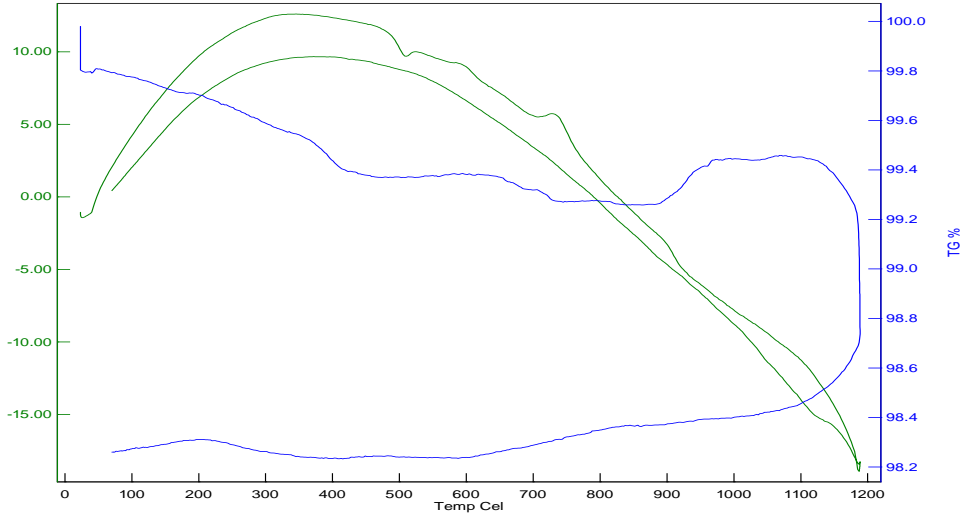
Sıcaklık artışına bağlı olarak numunelerdeki ısıl uzama değişimi, faz değişimi, biçim bozulması, yeniden kristalleşme ve sinterleşme özellikleri, diferansiyel termal analizör (DTA) ve dilatometre kullanılarak araştırıldı. Hammaddelerin termal genleşme davranışlarının analizi bu malzemelerin kompozisyonu ve pişirme esnasındaki davranışları hakkında bilgi vermektedir.

Harman cam kompozisyonlar için Tg lerine bağlı olarak 750 °C ile 1000°C arasında fırın ısınma ve soğuma hızı 2°C/dak olarak 1,5-2 saat arasında değişen sürelerce sinterlendi. Doğal camlar için Tg lerine bağlı olarak 1200°C-1250°C arasında değişen sıcaklıklarda, fırın ısınma ve soğuma hızı 2°C/dakika olmak üzere 1,5-2 saatler arasında değişen sürelerce sinterlendiler. Yapılan ısı mikroskobu sonuçlarına göre; üç ayrı bölgeden alınan doğal bazalt cam numunelerinin sinterleme-ergime-akma noktası sıcaklıkları, firit G1,G2,G3,G4,G5,G6 kompozisyonlarına göre daha yüksektir. Bazalt cam numunelerinde daha fazla kütle kaybı ve büzülme görülmüştür.

2.8.1 DTA Analiz Sonuçları

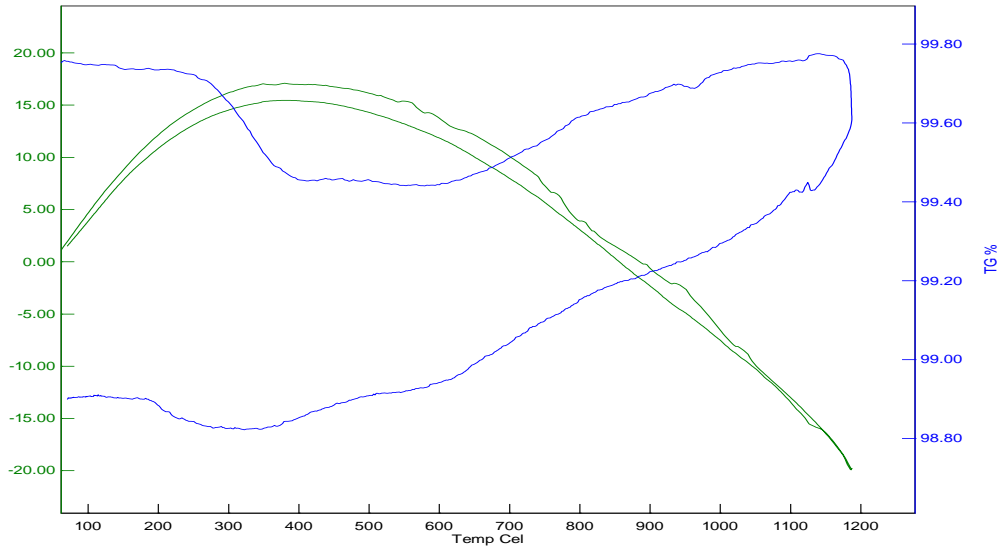
100°C civarına kadar yüzey suyunun uçmasından dolayı küçük bir kütle kaybı gözlemlenmiş olup, 350-450°C civarında egzotermik bir yanma meydana gelerek kütlede daha büyük kayıplara yol açmıştır. 1200° C lerde ise endotermik olaylar meydana gelmiş olup, ısı emilimi sırasında sıcaklık sabit kalmış ve büyük oranda kütle kaybı görülmüştür. Bu durum; gaz fazına geçiş ve kütle kaybı

şeklinde yorumlanabilir. Soğuma işlemi devam ettikçe kütlede kayda değer değişimler gözlenmemiştir



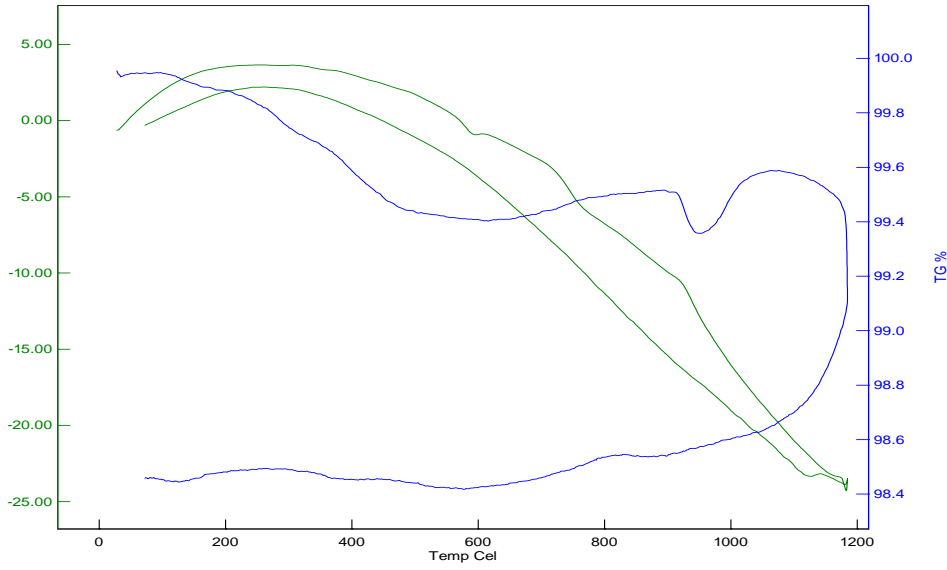
Şekil 2.14 G1 numunesinin Termal analiz grafiği

300°C'ye kadar önemli bir kütleli değişim gözlemlenmemiş olmakla birlikte 300-600°C aralığında egzotermik bir kütle kaybı söz konusudur. Burada bir yanma olayı gerçekleşmiştir. 1200°C civarında sıcaklık sabit kalmış olup endotermik bir ısı kazanımı görülmüş ve bunun sonucunda kayda değer büyük miktarda kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu durum, maddenin gaz fazına dönüşüp ortamdan uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir. Soğuma işlemi esnasında kütlede belirgin bir kayıp söz konusu değildir.



Şekil 2.15 G2 numunesinin Termal analiz grafiği

100°C civarında herhangi bir madde kaybı görülmemiş olup numunenin oldukça kuru olduğu sonucu çıkarılabilir. 150-600°C arasında egzotermik bir işlem sonucunda bir miktar kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu bir tür yanma işleminin gerçekleştiğini ifade etmektedir. 600-1200°C'de ise endotermik olaylar meydana gelmiş olup, 1200°C'de ısı emilimi sırasında sıcaklık sabit kalmış ve büyük oranda kütle kaybı görülmüştür. Bu durum; gaz fazına geçiş ve kütle kaybı şeklinde yorumlanabilir. Soğuma işlemi devam ettikçe kütlede kayda değer değişimler gözlemlenmiştir



Şekil 2.16 G3 numunesinin Termal analiz grafiği

2.8.2 Dilatometre Analiz Sonuçları

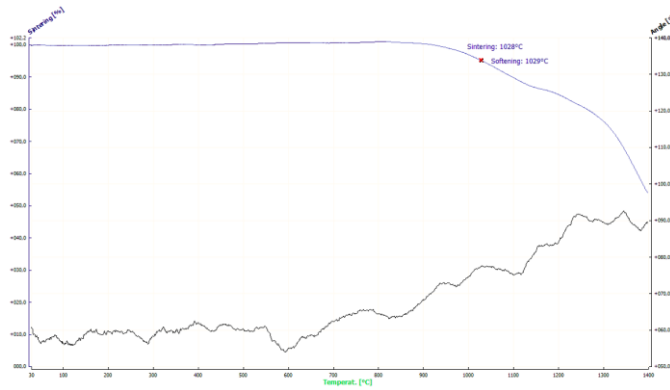
Dilatometrik analiz malzemedeki yapısal dönüşümün dedekte edilmesinde önemli rol almaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak ani faz dönüşümlerinin ani değişimlerini vermektedir(Speyer, 1994). Bunu sıcaklığa bağlı olarak hacimdeki değişim yapıdaki dönüşümün sonucu olarak meydana gelmektedir. Malzemede faz dönüşümü olduğunda latisin yapısı değişmekte ve bu değişimde spesifik hacimdeki değişimi üretmekte (C Garcia de Andres vd,2002).Termal analiz, SEM ve XRD teknikleri ile birlikte kullanıldığında faz dönüşümlerinin gerçekleştiği dakika ve hangi fazın veya hangi reaksiyonun gerçekleştiği bu değişimle anlaşılabilir.(Seifert vd.,2001)

Tubitak Malzeme bölümünde yapılan bu çalışmada NETZSCH Dilatometre DIL 402C/3/F model dilatometre kullanılmıştır. Cihazın sıcaklık aralığı: -150°C ile +1550°C, ısıtma hızı:

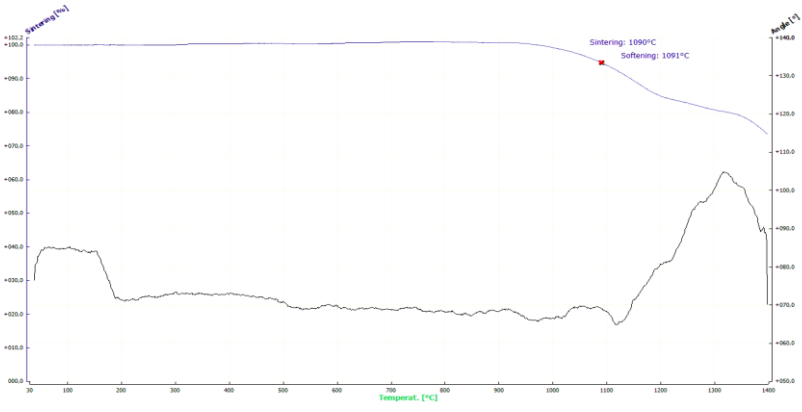
0,1- 50 K/min ve ölçüm hızı: 500µm/ 5000 µm olarak çalışılmıştır. Bazalt camların, cam

kompozisyonlarının ve klinoptilolitin termal analiz sonuçları aşağıdaki (Şekil 2.17) ile (Şekil 2.26) aralığında sırası ile verilmiştir. D1 numunesinin analizinden, 0°C'den 900°C ye kadar yapıda hiçbir değişim olmamış. 900°C'den itibaren kütle kaybı görülmeye başlanmış olup, 1028°C'deki kayıp %5 oranında gerçekleşmiştir. Üç basamakta gerçekleşen kütle kaybı, yapıda farklı fazların varlığını ifade etmektedir. D2 numunesinin analiz sonuçlarından, 0°C-1092°C'ye kadar yapıda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Sinterleme sıcaklığı civarında kütle kayıpları başlamış, 1200°C aralığında meydana gelen kütle kaybı %5 oranında gerçekleşmiştir. İki basamakta gerçekleşen kütle kaybı, yapıda farklı fazların varlığını ifade etmektedir. Sıcaklığa karşı D1 numunesine göre daha stabil olduğu ve içerisinde daha az faz bulunduğu görülmüştür. D3 numunesinin analizinden, 0°C- 100°C' civarında meydana gelen %3'lük kütle kaybı numunedeki fiziksel nemden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 100°C den 1000°C ye kadar kütle kaybı devam etmiştir. Burada NaCO₃ ve CO₂ çıkmış olduğu varsayılmakta. 1000°C de erimenin bağladığı tespit edilmiştir. O kadar fazla kütle kaybı olmasına rağmen endotermik bir reaksiyon gözlenmemiştir. Bu sıcaklıklarda görülen endotermik pikler faz değişimini göstermektedir. Bunun dışında kayda değer bir kütle kaybı görülmemektedir.

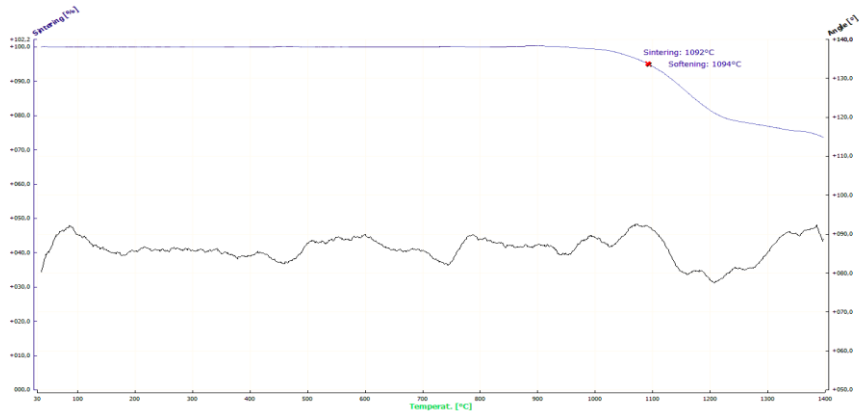
Zeolitin dilatometrik termal analiz sonuçlarından, 0°C- 190°C' civarında meydana gelen %5'lik kütle kaybı numunedeki fiziksel nemden kaynaklanmaktadır. 950-1200°C aralığında egzotermik olaylar sonucunda %15 oranında kütle kaybı olduğu gözlemlendi. Egzotermik olayın yanma reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. 1200°C'den sonra aynı şekilde ikinci bir kütle kaybı görülmüştür. Böylece numune içerisinde farklı fazların bulunduğu söylenebilir.



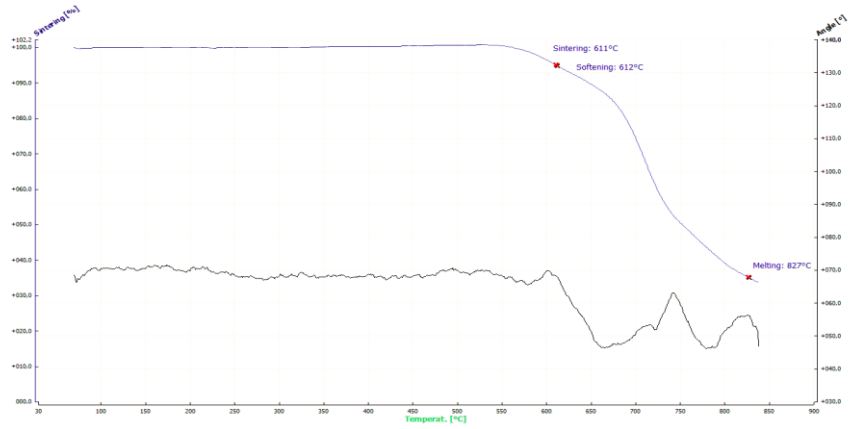
Şeki 2.17 D1 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği



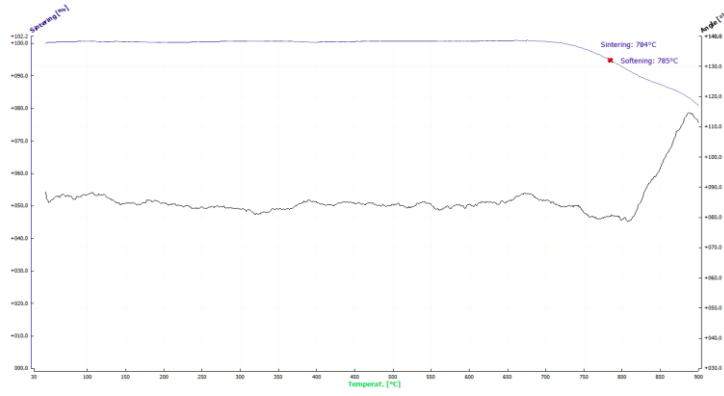
Şeki 2.18 D2 numunesinin dilatometrik sıcaklık değışimi grafiği



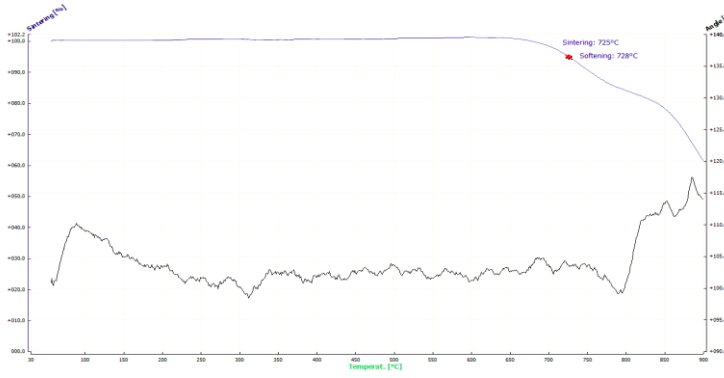
Şekil 2.19 D3 numunesinin dilatometrik sıcaklık değışimi grafiği



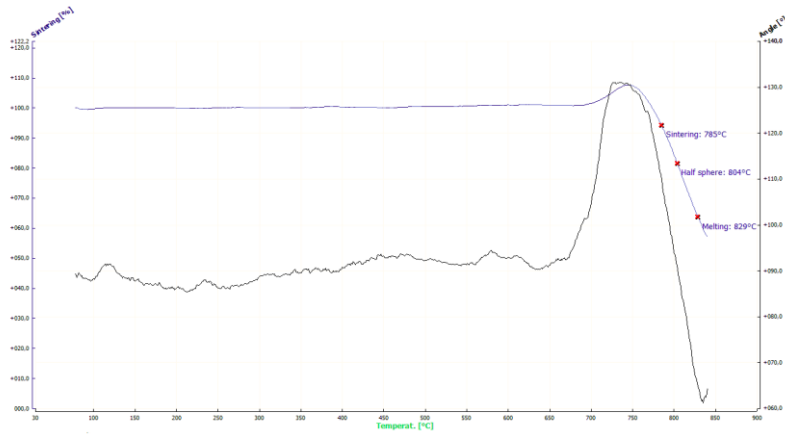
Şeki 2.20 G1 numunesinin dilatometrik sıcaklık değışimi grafiği



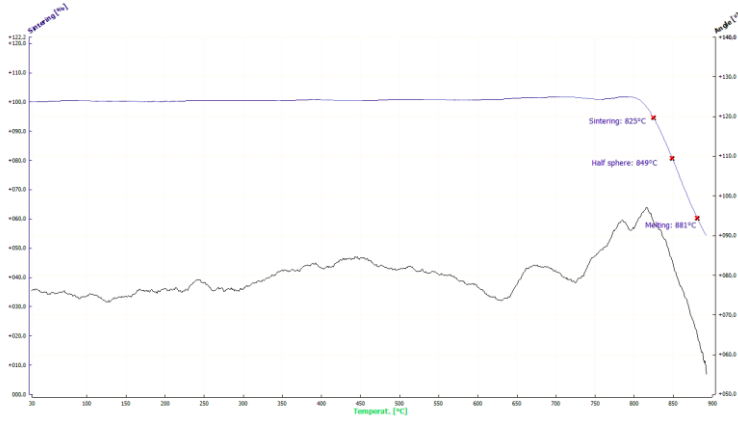
Şekil 2.21 G2 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği



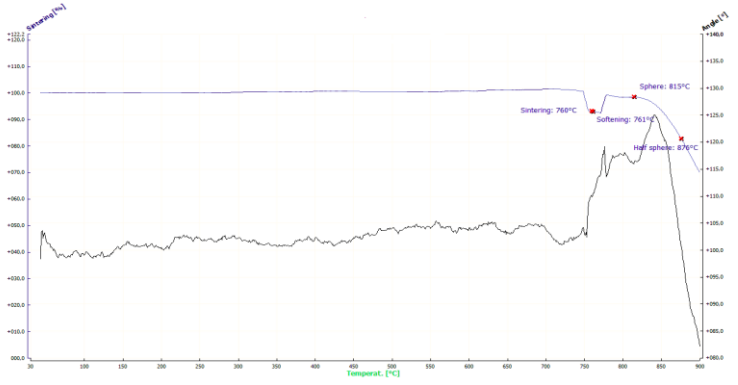
Şekil 2.22 G3 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği



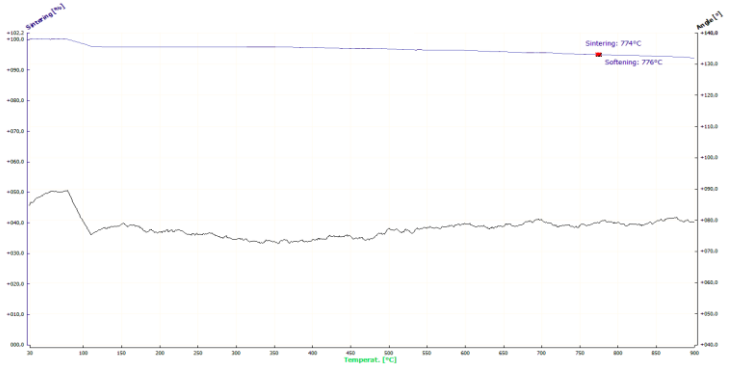
Şekil 2.23 G4 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği



Şekil 2.24 G5'nolu numunenin dilatometrik sıcaklık değişimleri grafiği



Şekil 2.25 G6 numunesinin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği

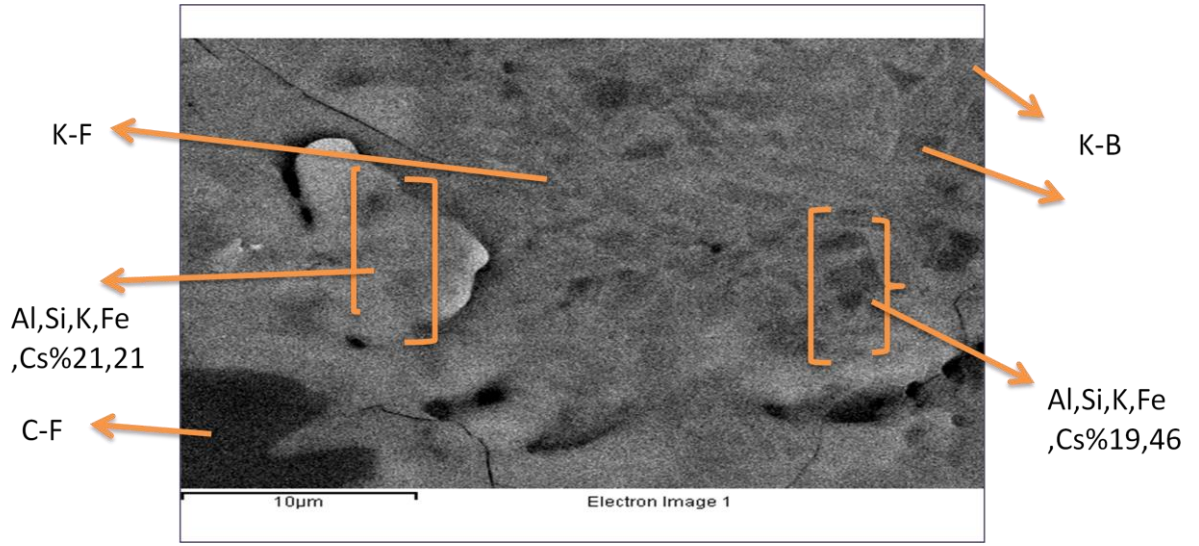


Şekil 2.26 Zeolitin dilatometrik sıcaklık değişimi grafiği

2.9 SEM(EDS) Analiz sonuçları

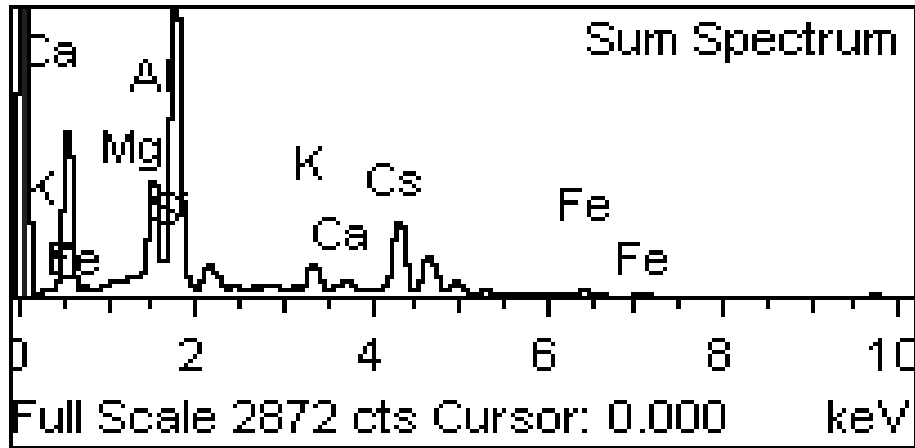
Cam atık kompozit ve bazalt cam atık kompozit malzeme örneklerinin bir bölümü enine kesiti SiC zımparalama diskinde 6, 3 ve 1 numara elmas pasta ile zımparalanarak hazırlanmıştır. Diğer örnekler herhangi bir ön işlem uygulanmadan ara tabaka-seramik bünye bölgesi görülebilecek şekilde kırılarak görüntü alınması için hazırlanmıştır. Daha sonra Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Bölüm'ünde (SEM) A JEOL JXA-840A model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak örneklerde ısı işlem uygulamasının ve farklı oranlarda atık yüklemesinin mikro yapıda meydana getirdiği değişimler ve oluşan kristal fazlar araştırılmıştır. EDS kullanılarak, örneklerin mikro yapısı, Cs'nin ve diğer elementlerin cam matriksteki dağılımları görüntülenmiş, Cam ve bazalt camda oluşan fazların analizi için kullanılmıştır. Alınan görüntüler atık yükleme oranlarıyla birlikte verilmiştir. Analiz sonuçları (Şekil 2.27) ile (Şekil 2.60) arasında yer alan şekillerde sırası ile verilmiştir. EDS kullanılarak alınan görüntüler (Şekil 2.61) ile (Şekil 2.64) 'te yer almaktadır.

Bazalt camının biçimsel özellikleri, mikro yapılarındaki gözeneklilik, camsı yapılarındaki değişimlerinde etkili olarak bazalt cam atık kompozit malzemenin yumuşama sıcaklığını düşürmüştür. 900° C sıcaklıkta psödowollastonit mineralinin düşük formu olan parawollastonit minerali X- ışınları analizi sonucunda gözlenmiştir. 1100 ° C ve 1150 ° C sıcaklıkta, psödowollastonit, forsterit ve spinel minerallerinin oluşumu SEM çalışmaları ile artan sıcaklığa bağlı olarak gözlenmiştir. XRD kullanılarak yapılan analiz sonucunda numunelerde, Sezyum alüminyum silikat, Sezyum-clinoptilolite, $(Cs)_{5.5}K_{0.4}(Al_7Si_{29})O_{72}13H_2O$, Kuvars SiO_2 , Kristobalite SiO_2 , Strontioginorite $(B_{14}CaH_{14}O_{14})$, Klinoptilolit-Ca, Wolastonit, Sodalit, Sezyum klorat ve Pollucite fazları SEM analizleri ile de saptanmıştır. (Şekil 2.27) ile (Şekil 2.60) arasında yer alan şekillerde ki SEM görüntülerinde' C-F,cam faz, K-F,kristal faz, K-B, kristal boyutu' şeklinde kısaltmalar kullanılmıştır.



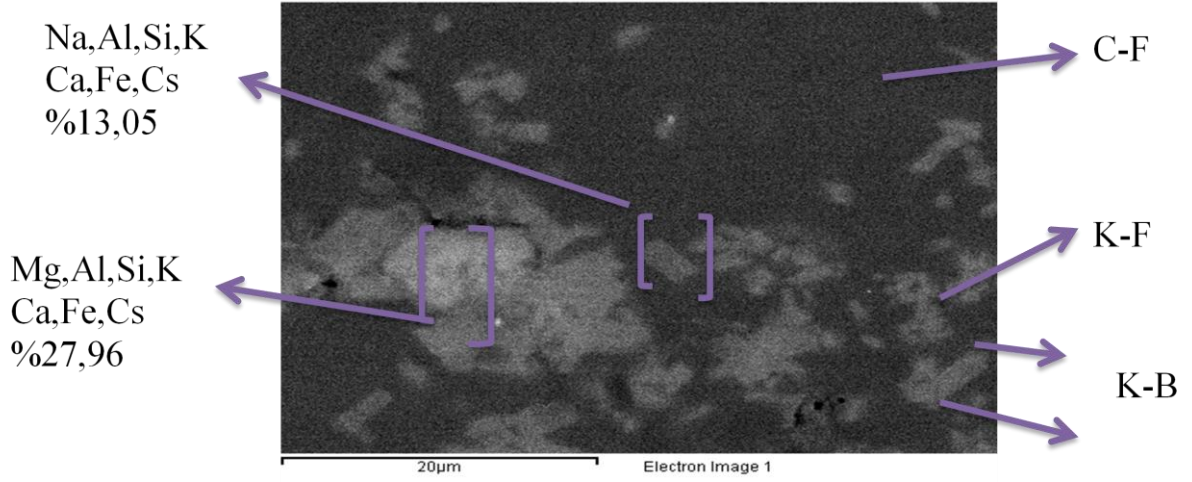
Şekil 2.27 D1'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

D1 numunesinin % 80 atık yüklenmiş ve 1250°C de sinterlenmiş örnekte, cam ve kristal fazlar belirgin olarak birbirlerinden kesin sınırlar ile ayrılmış değiller. Kristal yapı oluşmuştur. Cs-Klino ve Hematit fazları etkin durumda . (C-F; cam faz, K-B; kristal boyu ve K-F,;kristal faz)



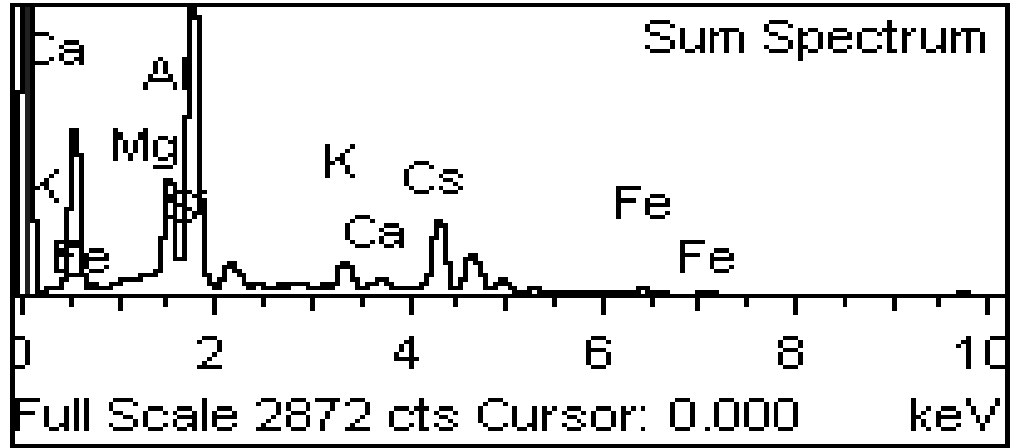
Şekil 2.28 D1'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

D1 numunesinin %80 oranında Cs-klino katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



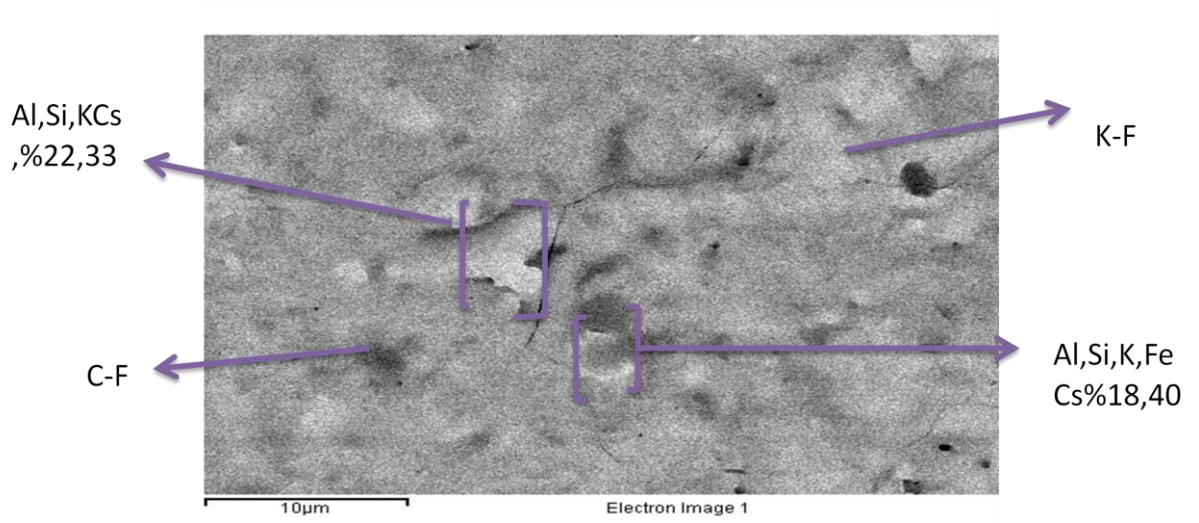
Şekil 2.29 D2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

D2 numunesinin (Şekil 2.29) SEM görüntüsü, 1250°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, anorthit, piroksen, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, diopsit, olivin. Örnekte, cam ve kristal fazlar belirgin olarak görülmüştür. Kristal yapı oluşmuştur. (C-F; cam faz, K-B; kristal boyu ve K-F; kristal faz)



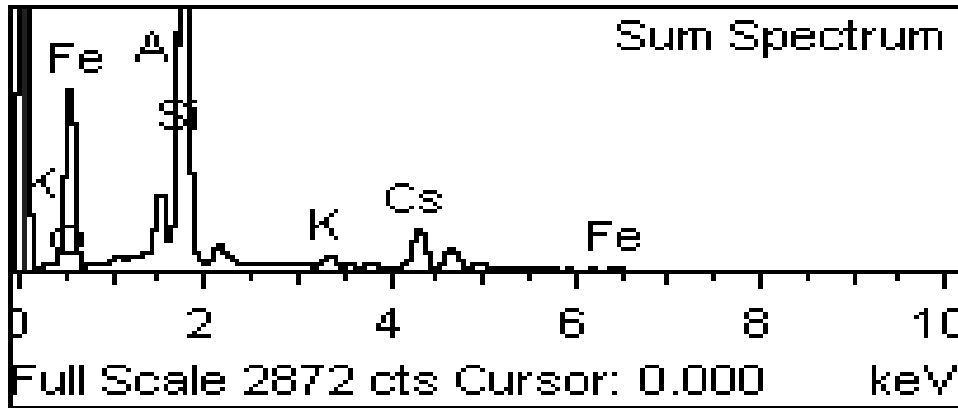
Şekil 2.30 D2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

D2 numunesinin %75 oranında Cs-kli-no katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spektrumu görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



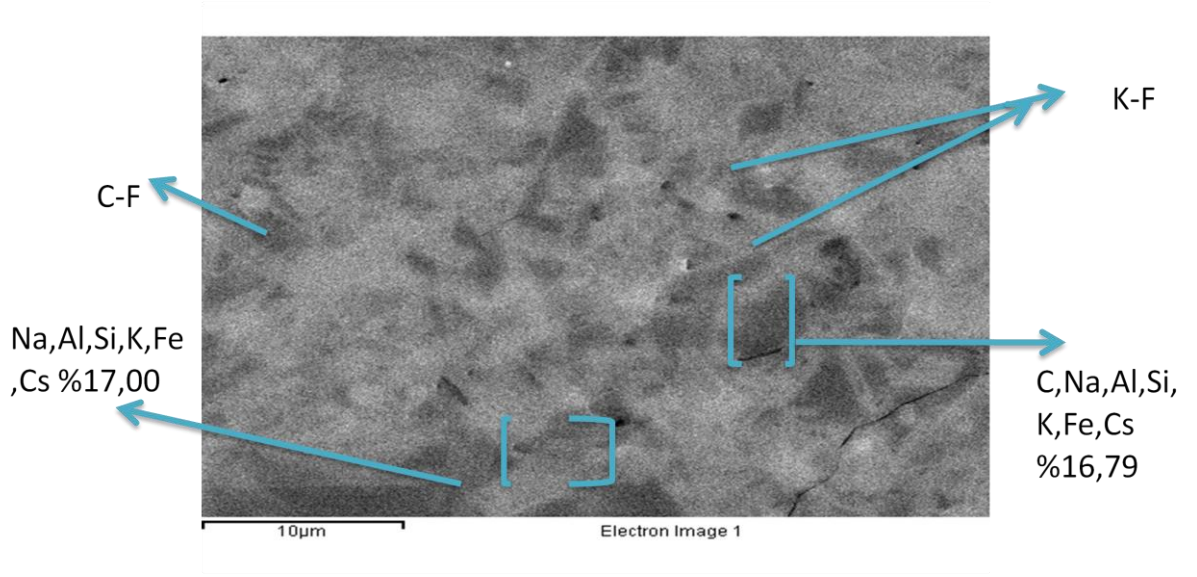
Şekil 2.31 D2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

D2 numunesinin % 80 atık yüklemeli 1250°C de sinterlenmiş örnekte, cam ve kristal fazlar belirgin olarak birbirlerinden kesin sınırlar ile ayrılmış değildir. Kristal yapı oluşmuştur. Cs-Klino ve Hematit fazları etkin durumda. (C-F; cam faz, K-B; kristal boyu ve K-F; kristal faz)



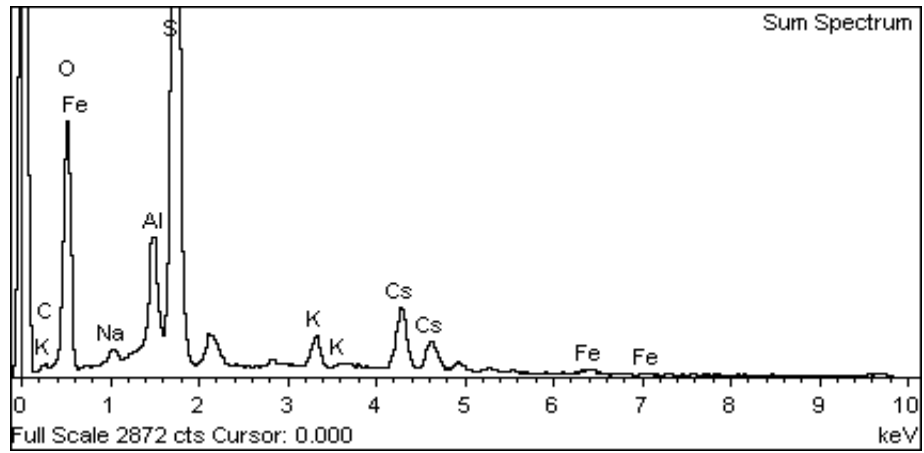
Şekil 2.32 D2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

D2 numunesinin %80 oranında Cs-klino katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



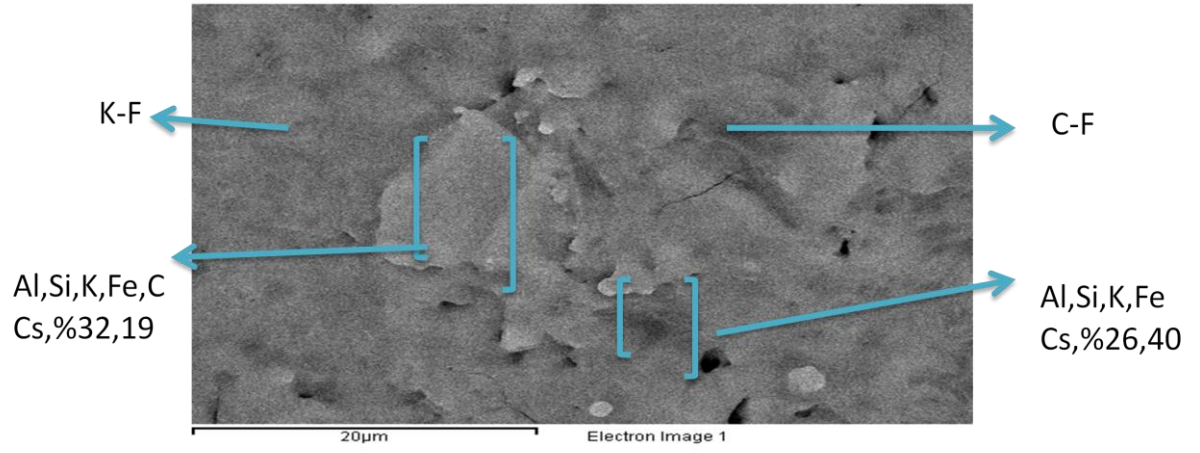
Şekil 2.33 D3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

D3 numunesinin (Şekil 2.33) SEM görüntüsü, 1250°C'da iki saat ısıtılma tabii tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, anorthit, piroksen, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, diopsit, hematit, olivin, ilmenit



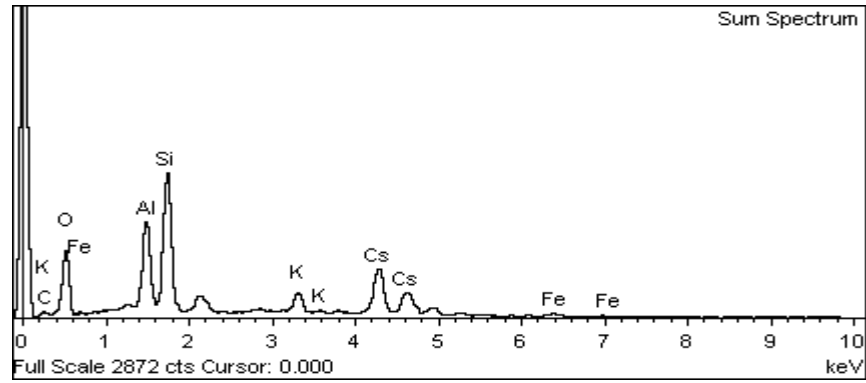
Şekil 2.34 D3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

D3 numunesinin %75 oranında Cs-klino katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



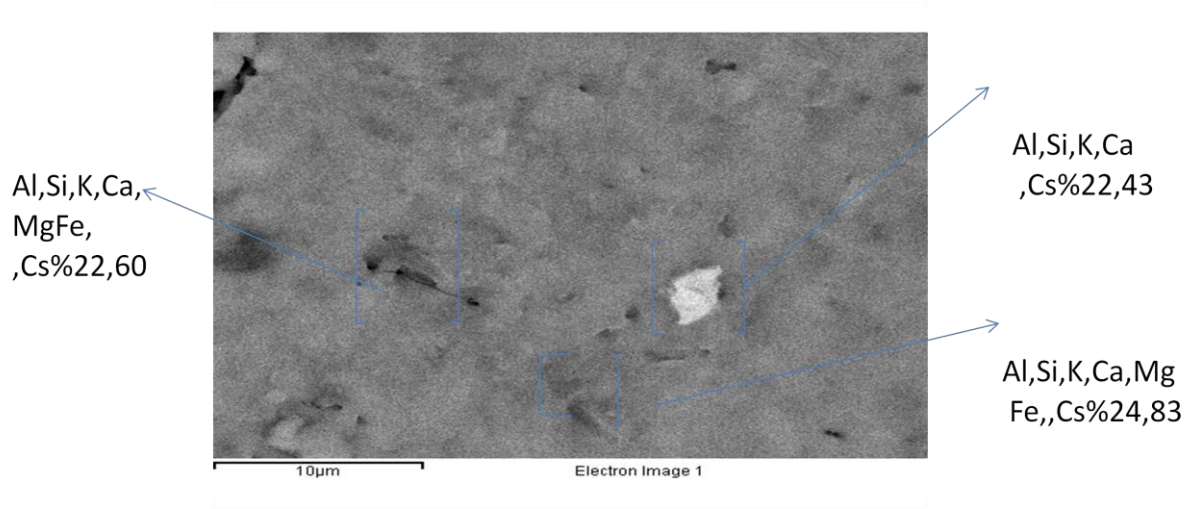
Şekil 2.35 D3'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

D3 numunesinin % 80 atık yüklemeli 1250°C de sinterlenmiş örnekte, cam ve kristal fazlar belirgin olarak birbirlerinden kesin sınırlar ile ayrılmış değildir. Kristal yapı oluşmuştur. Cs-Klino ve Hematit fazları etkin durumda .(C-F; cam faz, K-B; kristal boyu ve K-F; kristal faz)



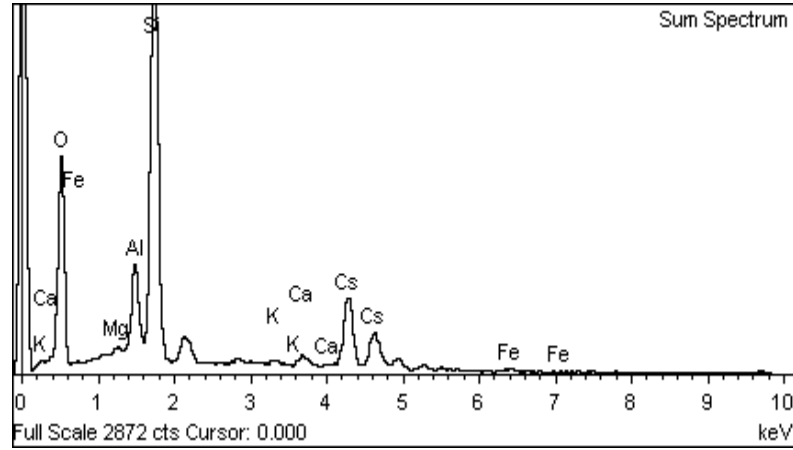
Şekil 2.36 D3'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

D3 numunesinin %80 oranında Cs-klino katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



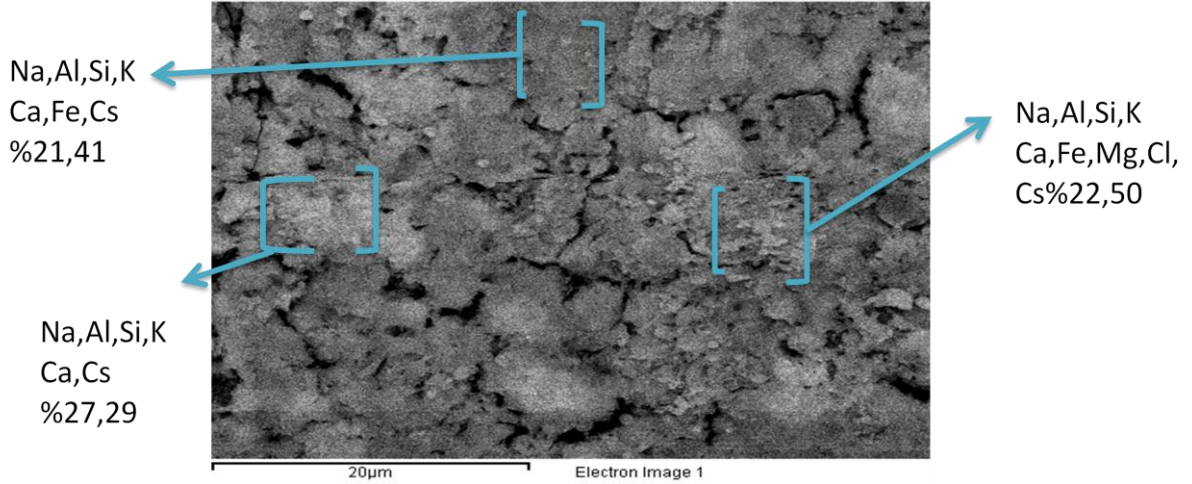
Şekil 2.37 Sezyum-kli-no'nun SEM görüntüsü

Yalnız (%100) Cs-kli-no atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM görüntülerinden, Sezyum alüminyum silikat, Sezyum-clinoptilolite, Ca-Klinoptilolit, Sezyum klorat fazları saptanmıştır.



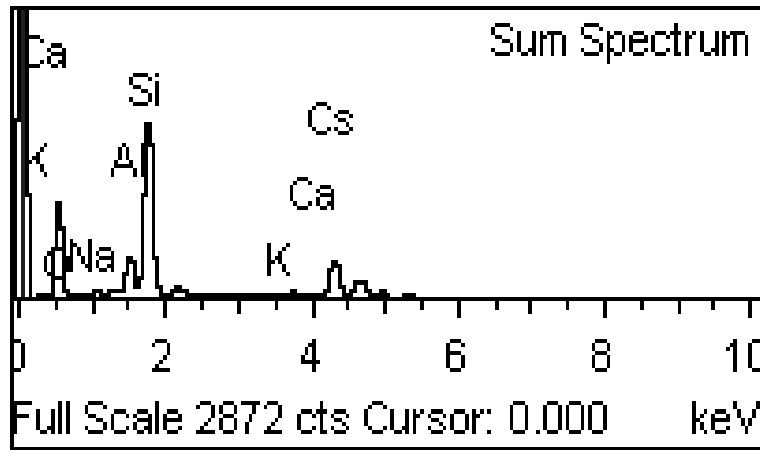
Şekil 2.38 Sezyum-kli-no'nun SEM spektrumu

Yalnız (%100) Cs-kli-no atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spektrumu görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



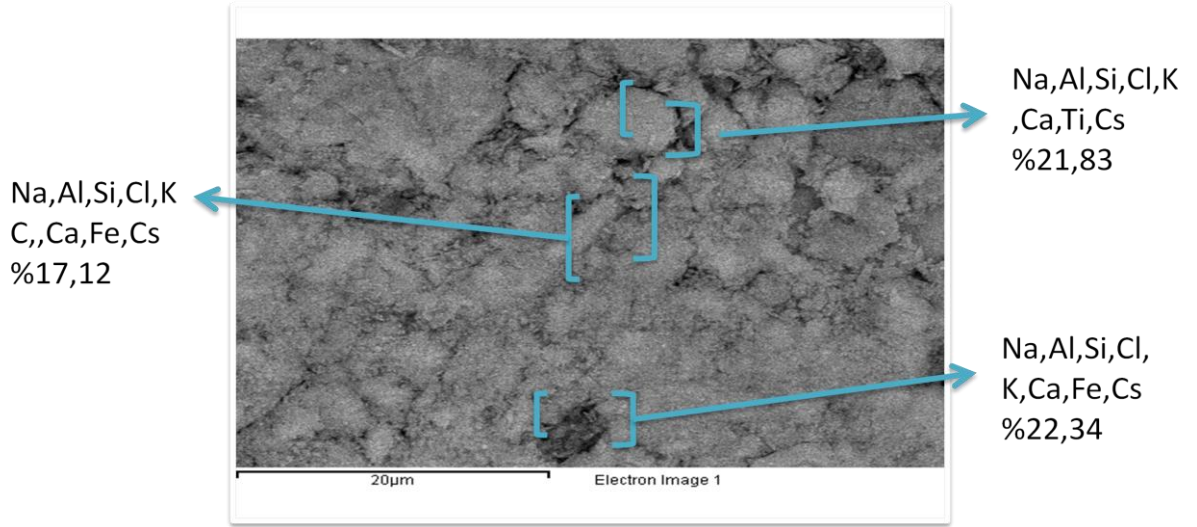
Şekil 2.39 G1'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G1 numunesinin (Şekil2.39) SEM görüntülerinden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



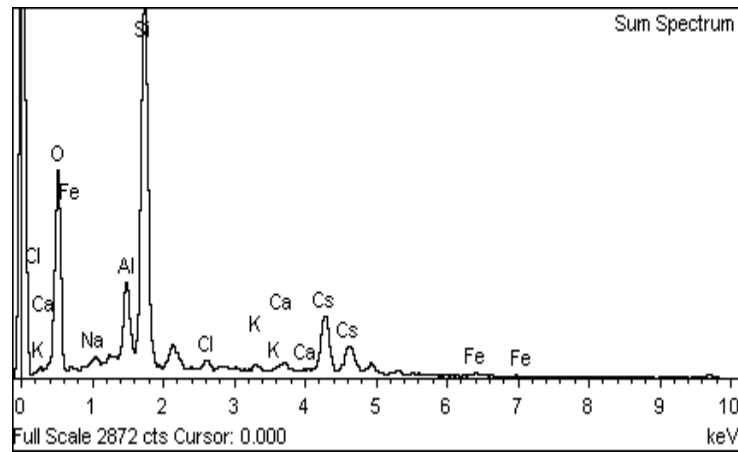
Şekil 2.40 G1'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

G1 numunesinin %75 oranında Cs-kli-no katkı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



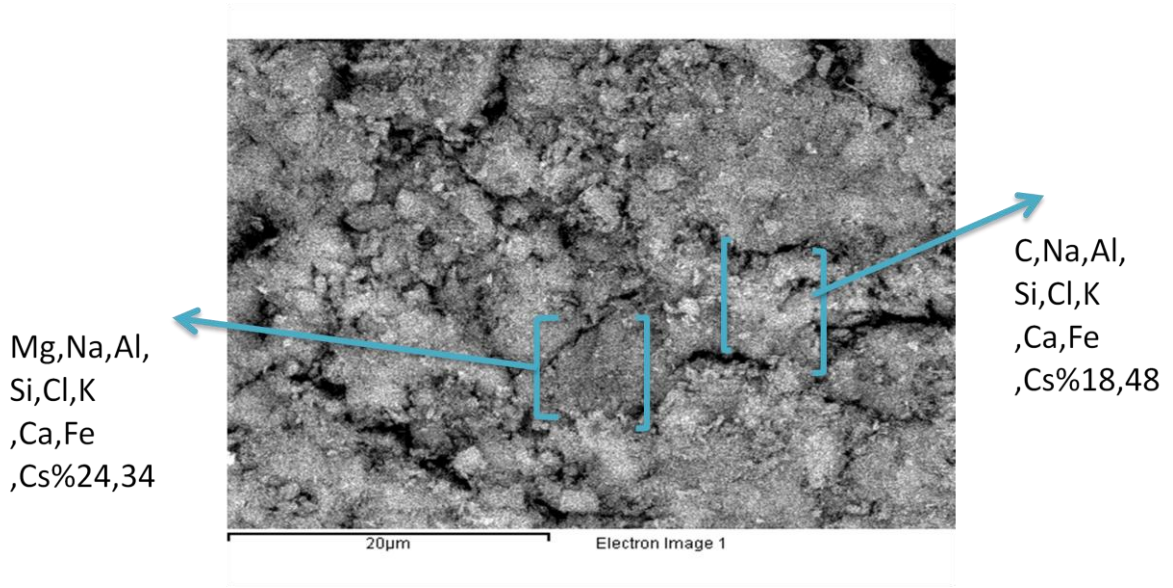
Şekil 2.41 G2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G2 numunesinin (Şekil 2.41) SEM görüntüsünden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



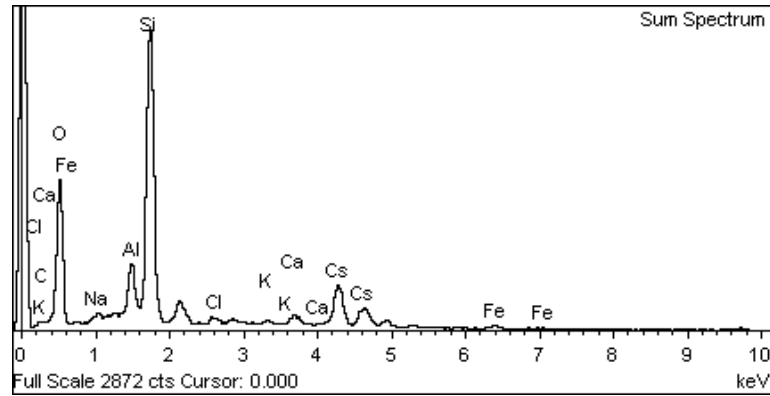
Şekil 2.42 G2'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

G2 numunesinin %75 oranında Cs-kli-no katkıli cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



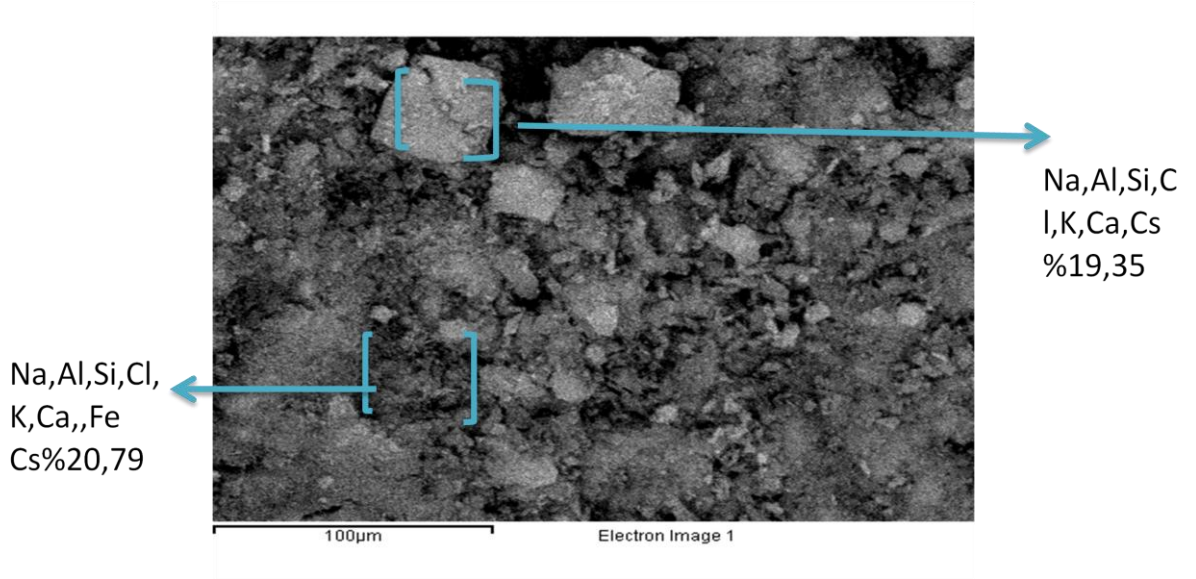
Şekil 2.43 G2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G2 numunesinin (Şekil 2.43) SEM görüntüsünden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



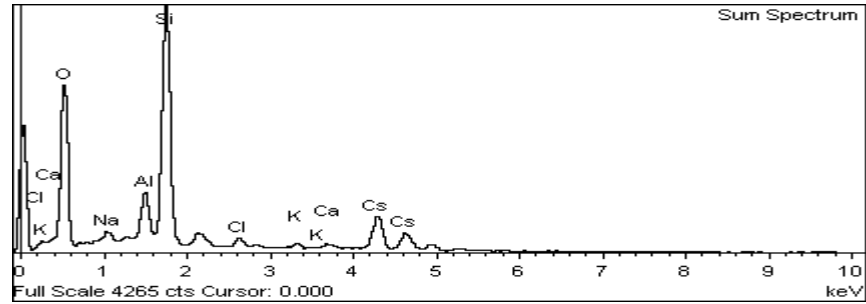
Şekil 2.44 G2'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

G2 numunesinin %80 oranında Cs-kli-no katkı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



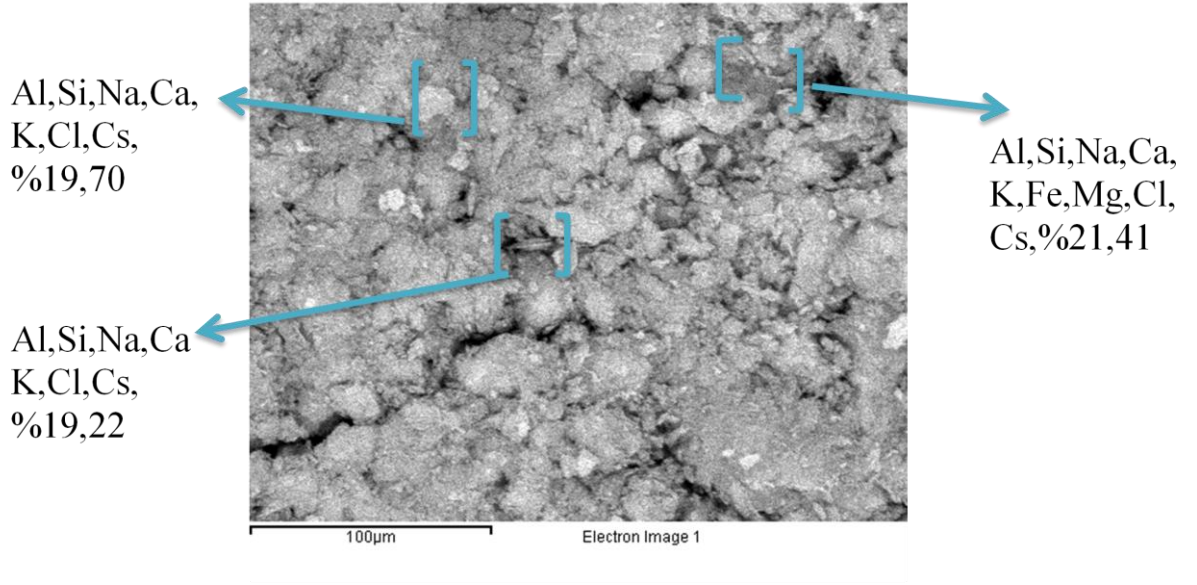
Şekil 2.45 G3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G3 numunesinin(Şekil 2.45) SEM görüntüsünden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



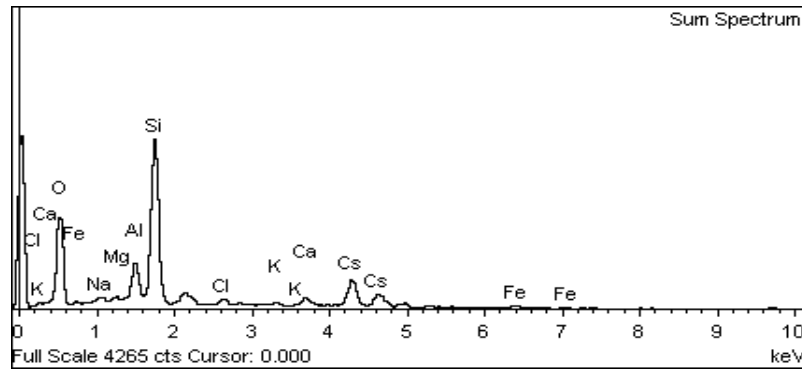
Şekil 2.46 G3'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

G3 numunesinin %75 oranında Cs-kli no katkı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



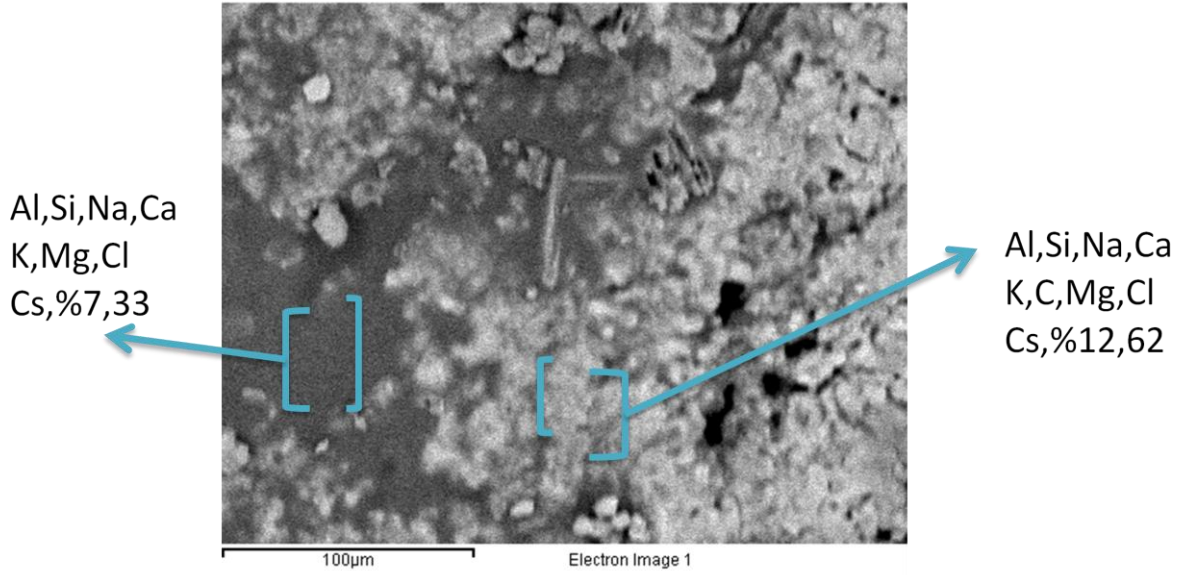
Şekil 2.47 G3' nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G3 numunesinin(Şekil 2.47) SEM görüntüsünden, 750°C'da iki saat ısıtılma tabii tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



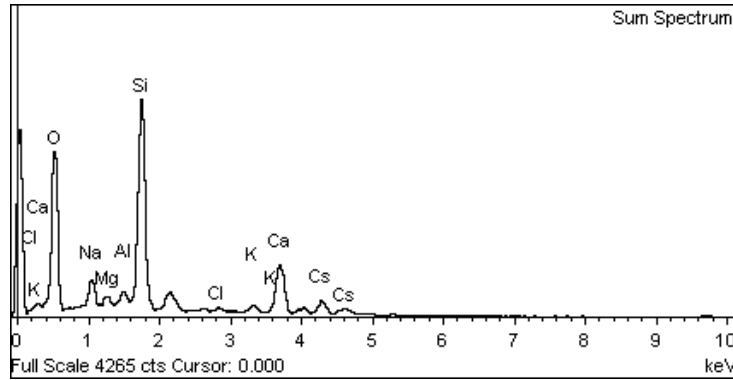
Şekil 2.48 G3' nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

G3 numunesinin %80 oranında Cs-kli-no katkı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



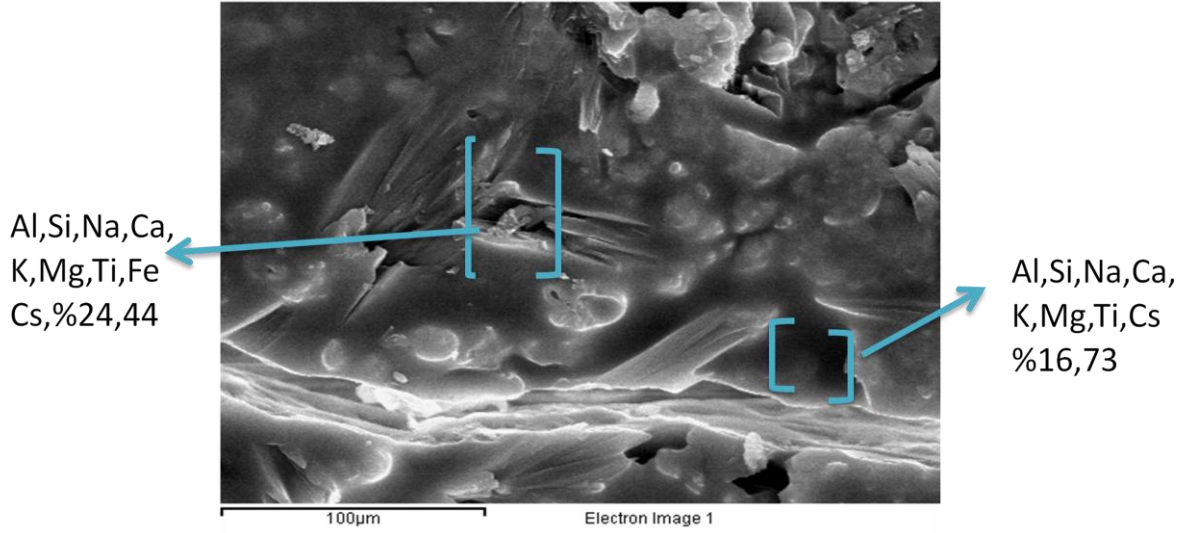
Şekil 2.49 G4'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G4 numunesinin (Şekil 2.49) SEM görüntülerinden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



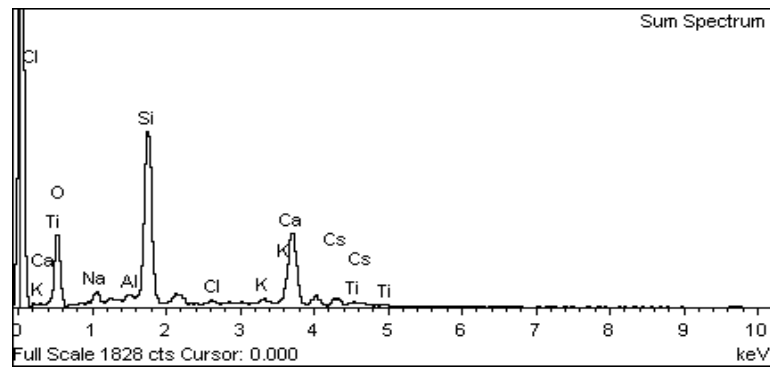
Şekil 2.50 G4'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

G4 numunesinin %75 oranında Cs-klino katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



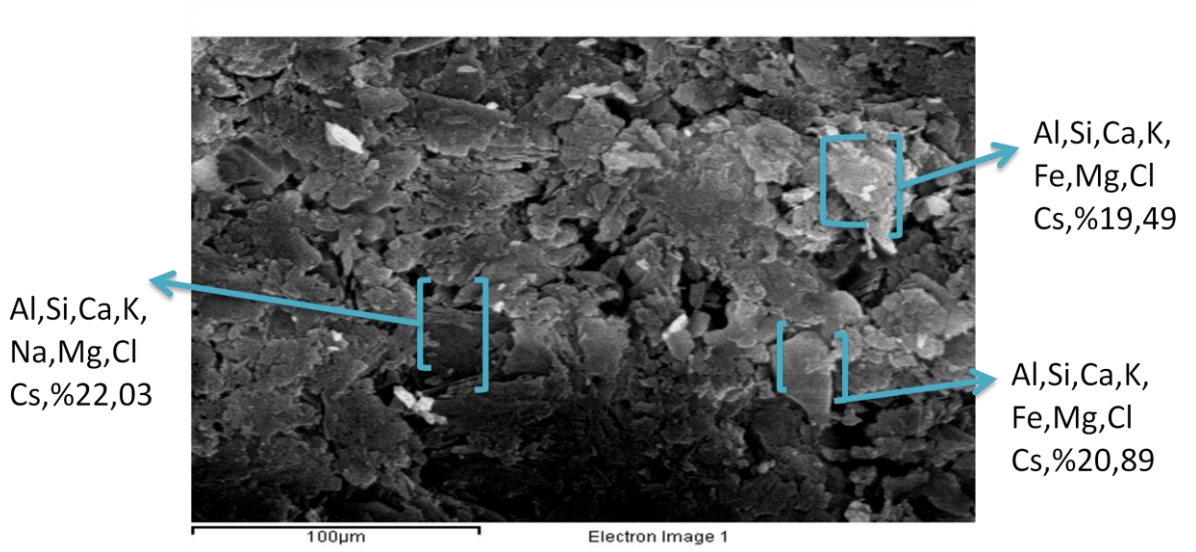
Şekil 2.51 G4'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G4 numunesinin (Şekil 2.51) SEM görüntülerinden, 750°C'da iki saat ısıtılma tabii tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, Sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



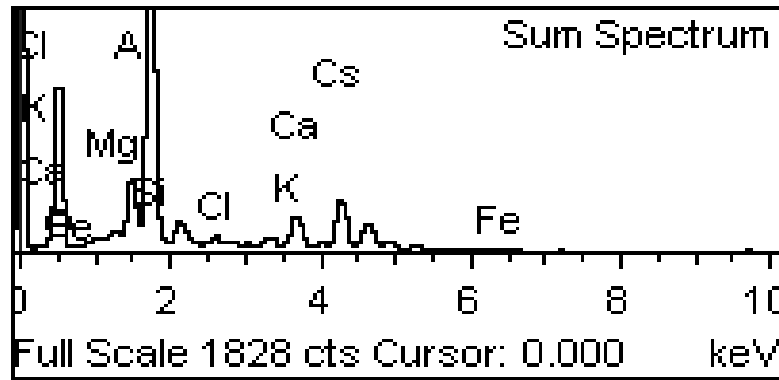
Şekil 2.52 G4'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

G4 numunesinin %80 oranında Cs-kli-no katkı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığı göstermektedir.



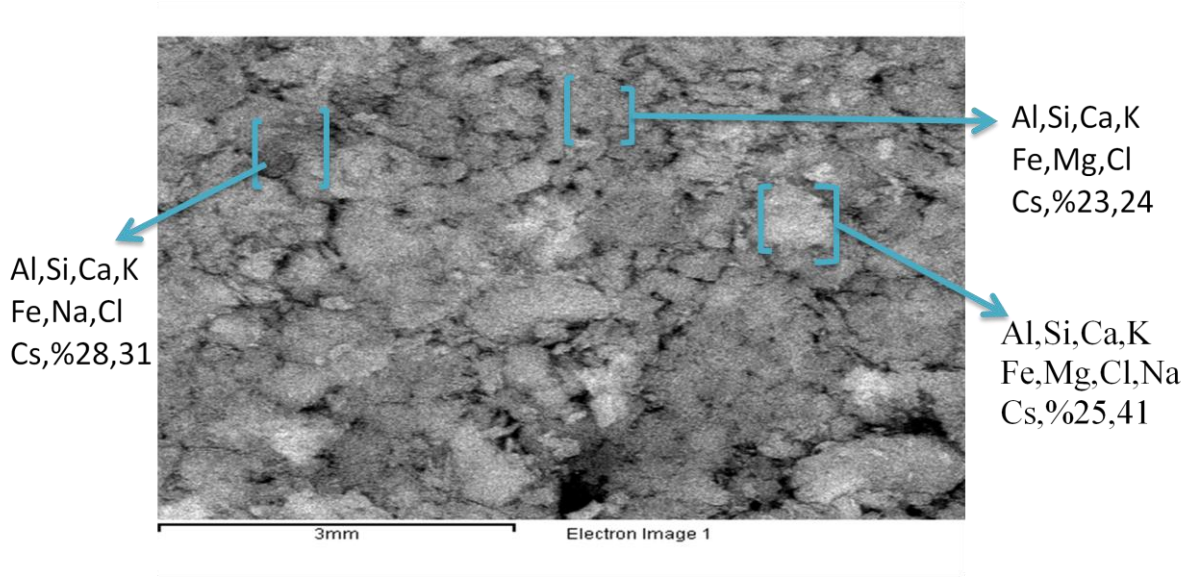
Şekil 2.53 G5'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G5 numunesinin (Şekil 2.53) SEM görüntülerinden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür.



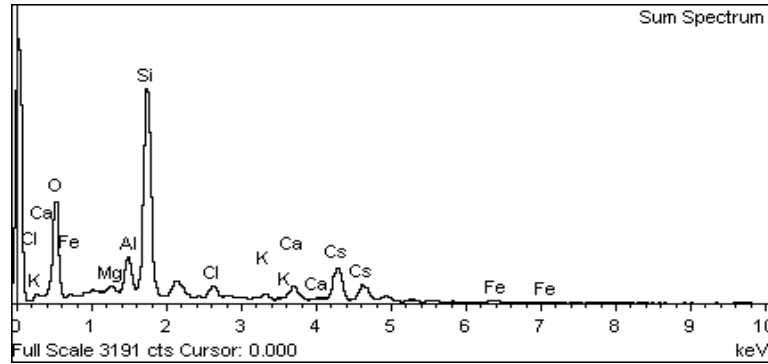
Şekil 2.54 G5'nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

G5 numunesinin %75 oranında Cs-kli-no katkıli cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



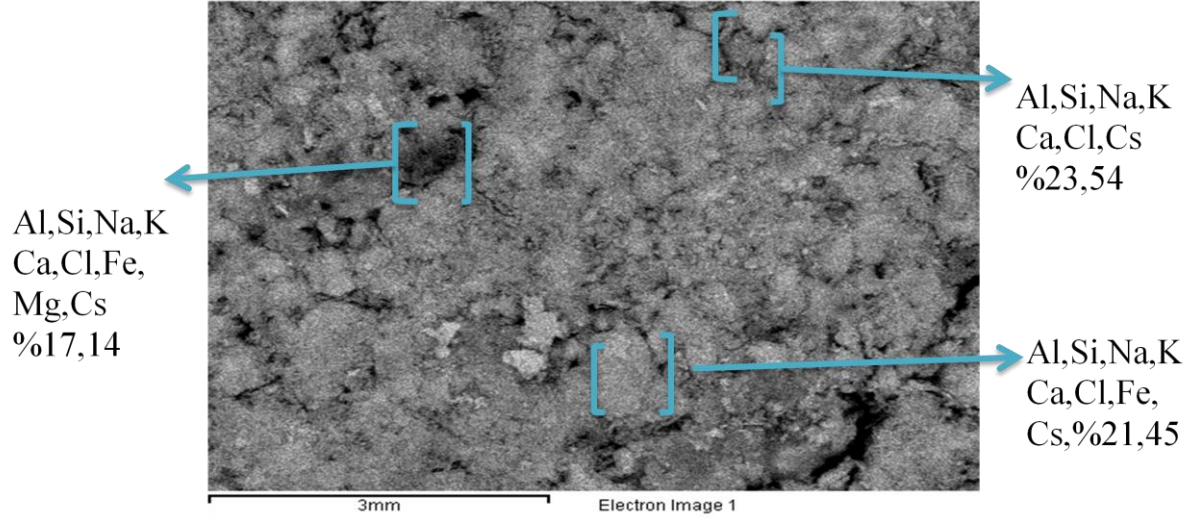
Şekil 2.55 G5' nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G5 numunesinin (Şekil 2.55) SEM görüntülerinden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, kuvars, sezyum alüminyum silikat, sezyum klorür fazları görülmüştür



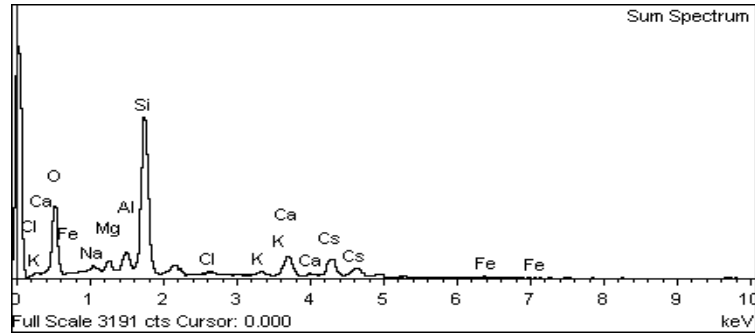
Şekil 2.56 G5' nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

G5 numunesinin %80 oranında Cs-klino katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



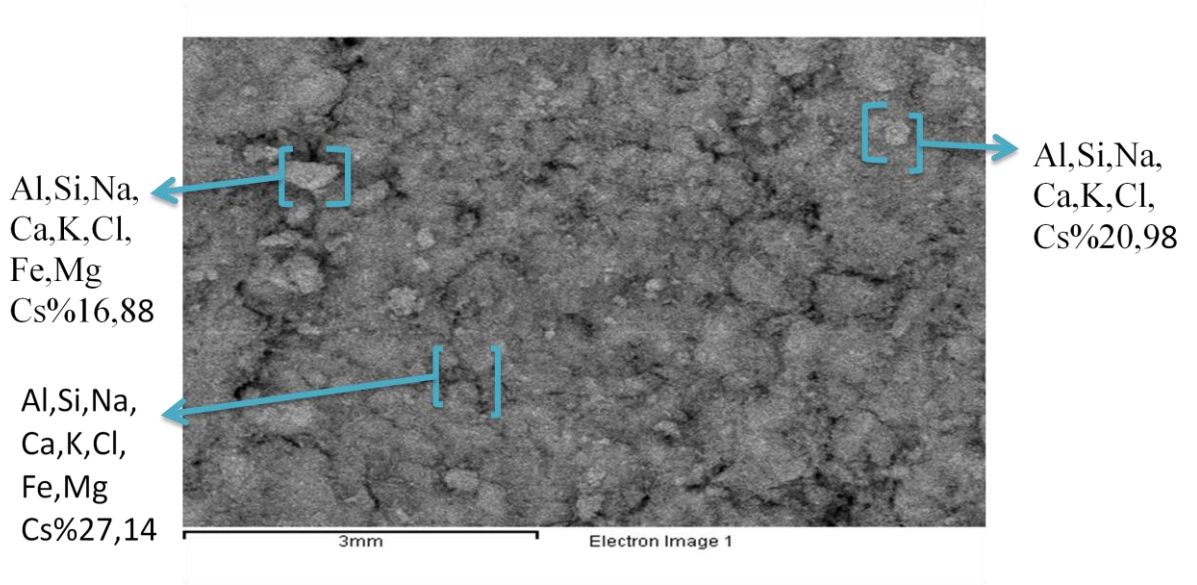
Şekil 2.57 G6' nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G6 numunesinin (Şekil 2.57) SEM görüntülerinden, 750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, sezyum fazları görülmüştür.



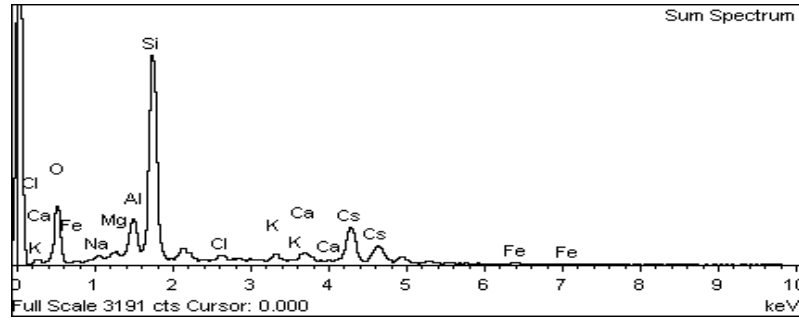
Şekil 2.58 G6' nolu numunenin (%) 75 atık yüklemeli SEM spektrumu

G6 numunesinin %75 oranında Cs-klino katkılı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spekturum görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



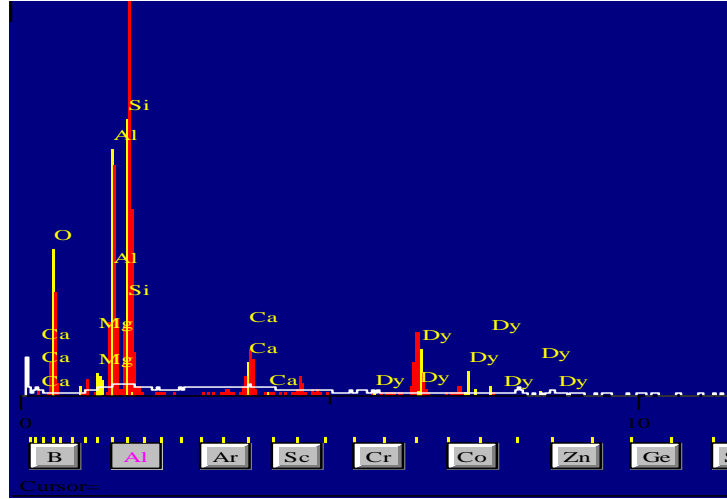
Şekil 2.59 G6'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM görüntüsü

G6 numunesinin (Şekil 2.59) SEM görüntülerinden,750°C'da iki saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra oluşan fazlar; wollastonit, sodalit, pollusit, klinoptilolit, sezyum fazları görülmüştür.



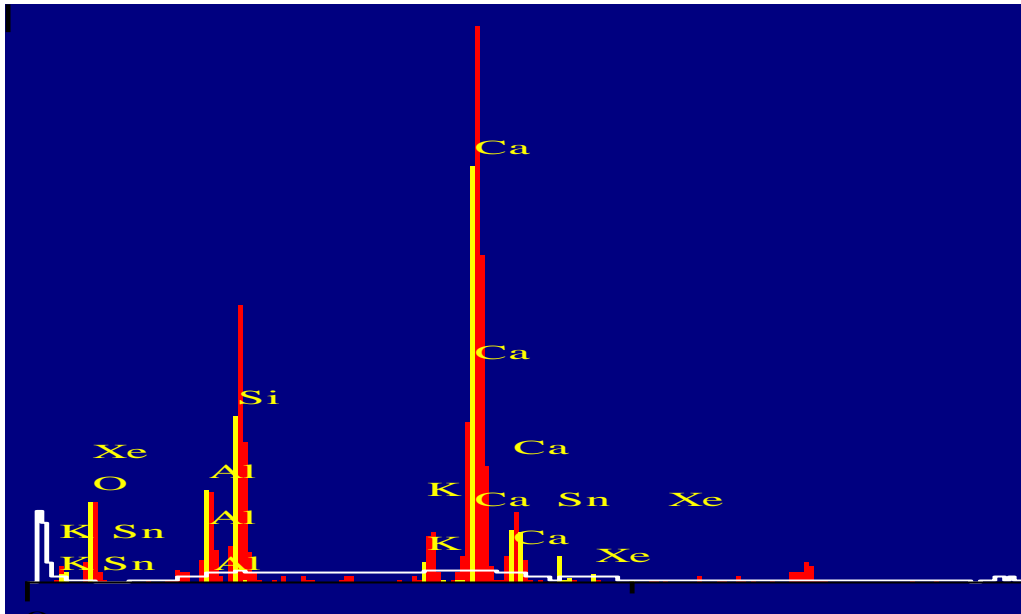
Şekil 2.60 G6'nolu numunenin (%) 80 atık yüklemeli SEM spektrumu

G6 numunesinin %80 oranında Cs-kli no katkı cam kompozit atık numunesinin kırık yüzeylerinden alınan SEM spektrumu görüntüsüdür. EDS analizleri yapının element bileşimi bakımından cam ve kristal özellikleri taşıdığını göstermektedir.



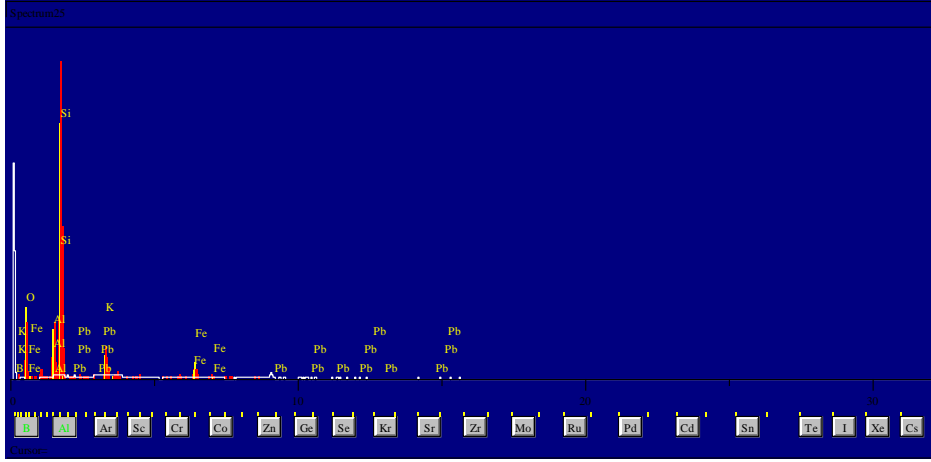
Şekil 2.61 Numunelerde görülen cam fazın EDS spekturumu

Yalnızca bor silika camın (%100) 750°C'ta 2 saat sinterlendikten sonra ki mikro yapı analizinden alınan bu görüntü oluşan cam fazın karakteristik görüntüsüdür



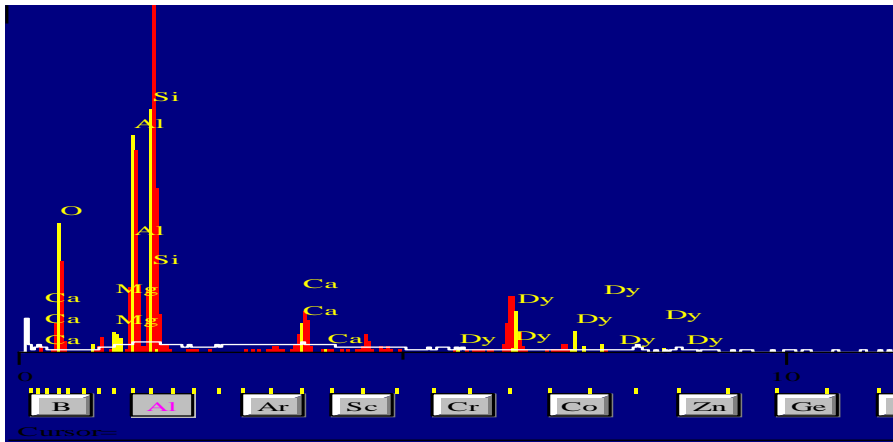
Şekil 2.62 Numunelerde görülen Wollastonit fazın EDS spekturumu

Bor silika cam,cam seramik atık kompozit ve bazalt cam atık kompozit malzemelerin 750°C ve 1250°C'ta 2 saat sinterlendikten sonra ki mikro yapı analizinden alınan bu görüntü sıcaklığa ve atık yüklemeye bağlı olarak oluşan kristalize wollastonit fazın karakteristik görüntüsüdür.



Şekil 2.63 Numunelerde görülen cam fazın EDS spekturumu

Cam seramik atık kompozit ve bazalt cam atık kompozit malzemelerin 750 °C ve 1250 °C 'ta 2 saat sinterlendikten sonra ki mikro yapı analizinden alınan bu görüntü oluşan cam fazın karakteristik görüntüsüdür.



Şekil 2.64 Numunelerde görülen klinoptilolit fazın EDS spekturumu

Klinoptilolitin 750°C'ta 2 saat sinterlendikten sonra ki mikro yapı analizinden alınan bu görüntü cam seramik atık kompozit ve bazalt cam atık kompozit malzemelerde açığa çıkan klinoptilolit fazının karakteristik görüntüsüdür.

2.10 ICP Analiz Sonuçları

ICP element analizi Yıldız Teknik Üniversitesi merkez laboratuvarında yapılmıştır. Analizler, Shimadzu ICPE-9000 çok tipli emisyon spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Bu kapsamda 3 çeşit analiz yapılmıştır. İlk olarak cam fritler ve bazalt camlar için element analizleri yapılmıştır. Cam kompozisyonlarına ait analiz sonuçları (Çizelge 2.3) ile (Çizelge 2.9) arasında yer alan çizelgelerde sırası ile verilmiştir. Bazalt cam analiz sonuçları (Çizelge 2.10)'da verilmiştir. İkinci olarak cam-seramik atık kompozit ve bazalt cam atık kompozit numunelerin liç testinden önce element ve numunedeki atık miktarı analizleri yapılmıştır. Son olarak liç testinden sonra numunelerin element analizleri yapılarak Liç testi dolayısı ile meydana gelen kütle kayıpları, yapıdaki element kayıpları ve liç olan yapıdaki atık miktarı analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Liç testi öncesi ve sonrası analiz (ICP)sonuçları (Çizelge 2.16) ile (Çizelge 2.23) arasında yer alan çizelgelerde sırası ile verilmiştir

Çizelge 2.16 D1 nolu numune element anaizi

Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)
Al	4.0	Fe	4.0	Na	2.5	Si	7.7
	(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)
B	10	Ba	8.9	Ca	65	Cu	46
Er	40	K	730	Mg	27	Mn	34
Nb	24	Pt	74	Ru	56	S	120
Sc	4.2	Th	530	Ti	40	Tm	40
U	200	Yb	2.3	Zn	15		
	< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)
Ag	17	As	33	Au	8.3	Be	0,25
Bi	28	Cd	3,7	Ce	66	Co	20
Cs	1300	Dy	8,5	Eu	2,9	Ga	40
Gd	13	Ge	27	Hf	63	Hg	2,8
Ho	12	I	32	In	180	Ir	120
La	15	Li	2,3	Lu	3,5	Mo	31
Nd	42	Ni	37	Os	64	P	49
Pb	70	Pd	70	Pr	49	Rb	1600
Re	28	Rh	77	Sb	23	Se	33
Sm	35	Sn	85	Sr	0,64	Ta	51
Tb	24	Te	48	Ti	73	V	5,8
W	75	Y	2,2	Zr	4,8		

Çizelge 2.17 10 nolu numunenein element analizi

Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)
Al	10	Fe	4,3	Na	4,3	Si	7,8
K	1,3		(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)
B	13	Ba	3,7	Ca	110	Cu	45
Cr	39	Li	3,2	Mg	1002,4	Mn	34
Nb	25	Pt	77	Ru	58	Zr	5,3
Sc	4,1	Th	570	Ti	53	Tm	39
U	200	Yb	2,4	Zn	4,4	Er	54
	< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)
Ag	17	As	33	Au	8,5	Be	0
Bi	30	Cd	3,8	Ce	65	Co	20
Cs	1300	Dy	8,5	Eu	2,9	Ga	40
Gd	13	Ge	27	Hf	64	Hg	3,2
Ho	12	I	32	In	180	Ir	130
La	15	S	71	Lu	3,6	Mo	32
Nd	42	Ni	37	Os	67	P	50
Pb	33	Pd	69	Pr	49	Rb	16000
Re	29	Rh	76	Sb	25	Se	34
Sm	34	Sn	90	Sr	0,63	Ta	53
Tb	24	Te	51	Ti	76	V	5,8
W	78	Y	2,2	Zr	0		

Çizelge 2.18 G1'nolu numune'nin element analizi

Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)
Al	4	Fe	1,1			Si	3,1
	(µ/L)		(µ/L)		(µ/L)		(µ/L)
Na	430	Ba	5,3	Ca	120	Cu	45
Er	22	K	260	Mg	160	Mn	13
Nb	25	Pt	71	Ru	50	S	
Sc	4,1	Sr	2,3	Ti	22	Tm	39
U	200	Yb	2,4	Zn	1,7	B 5,9	Cr 15
Ag	17	As	31	Au	7,8	Be	0,23
Bi	26	Cd	3,6	Ce	64	Co	19
Cs	1300	Dy	8,3	Eu	2,9	Ga	39
Gd	12	Ge	26	Hf	60	Hg	2,6
Ho	11	I	30	In	180	Ir	120
La	14	Li	2,2	Lu	3,4	Mo	30
Nd	41	Ni	35	Os	63	P	46
Pb	28	Pd	68	Pr	48	Rb	1600
Re	27	Rh	73	Sb	22	Se	31
Sm	34	Sn	82	S	67	Ta	47
Tb	24	Te	46	Ti	70	V	5,7
W	72	Y	2,1	Zr	4,6	B	Th 180

Çizelge 2.19 G2'nolu numune'nin element analizi

Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)
Al	6	Fe	3,4	Na	1,6	Si	4
	(µ/L)		(µ/L)		(µ/L)		(µ/L)
B	11	Ba	3,3	Ca	500	Cu	46
Er	64	K	670	Mg	390	Mn	35
Nb	25	Pt	70	Ru	54	S	210
Sc	3,9	Th	460	Ti	62	Tm	37
U	190	Yb	2,4	Zn	3,2	Li	2,6
Sr	2,4		< (µ/L)		< (µ/L)		< (µ/L)
Ag	16	As	31	Au	8	Be	0,24
Bi	27	Cd	3,6	Ce	62	Co	20
Cs	1200	Dy	8,2	Eu	2,8	Ga	38
Gd	12	Ge	26	Hf	61	Hg	2,7
Ho	11	I	30	In	170	Ir	120
La	14	Cr	15	Lu	3,4	Mo	30
Nd	41	Ni	35	Os	63	P	46
Pb	29	Pd	67	Pr	48	Rb	1500
Re	27	Rh	73	Sb	22	Se	32
Sm	33	Sn	84	Sr	0	Ta	49
Tb	23	Te	47	Ti	72	V	5,7
W	73	Y	2,1	Zr	4,5		

Çizelge 2.20 G3'nolu numune'nin element analizi

Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)
Al	4	Fe	1,1			Si	3,1
	(µ/L)		(µ/L)		(µ/L)		(µ/L)
Na	430	Ba	5,3	Ca	120	Cu	45
Er	22	K	260	Mg	160	Mn	13
Nb	25	Pt	71	Ru	50	S	
Sc	4,1	Sr	2,3	Ti	22	Tm	39
U	200	Yb	2,4	Zn	1,7	B 5,9	Cr 15
	< (µ/L)		< (µ/L)		< (µ/L)		< (µ/L)
Ag	17	As	31	Au	7,8	Be	0,23
Bi	26	Cd	3,6	Ce	64	Co	19
Cs	1300	Dy	8,3	Eu	2,9	Ga	39
Gd	12	Ge	26	Hf	60	Hg	2,6
Ho	11	I	30	In	180	Ir	120
La	14	Li	2,2	Lu	3,4	Mo	30
Nd	41	Ni	35	Os	63	P	46
Pb	28	Pd	68	Pr	48	Rb	1600
Re	27	Rh	73	Sb	22	Se	31
Sm	34	Sn	82	S	67	Ta	47
Tb	24	Te	46	Ti	70	V	5,7
W	72	Y	2,1	Zr	4,6	B	Th 180

Çizelge 2.21 G4'nolu numune'nin element analizi

Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)
Al	2,1					Si	1,3
	(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)
B	6,5	Ba	3,1	Ca	110	Fe	530
Er	14	K	100	Mg	89	Mn	6,2
Nb	25	Na	170	Ru	49	S	97
Sc	4,1	Sr	1,5	Ti	15	Tm	39
U	200	Yb	2,4	Zn	1,6		
	< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)
Ag	17	As	31	Au	7,5	Be	0,22
Bi	25	Cd	3,5	Ce	64	Co	19
Cs	1300	Dy	8,2	Eu	2,8	Ga	39
Gd	12	Ge	25	Hf	60	Hg	2,4
Ho	11	I	30	In	170	Ir	120
La	14	Li	2,2	Lu	3,4	Mo	30
Nd	41	Ni	35	Os	61	P	45
Pb	26	Pd	68	Pr	48	Rb	1500
Re	26	Rh	73	Sb	21	Se	30
Sm	34	Sn	80	Cr	15	Ta	46
Tb	23	Te	43	Ti	67	V	5,6
W	70	Cu	38	Zr	0		

Çizelge 2.22 G5'nolu numune'nin element analizi

Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)
Al	2,8					Si	1,9
Fe	690(μ /L)	P	120(μ /L)	Na	200(μ /L)		(μ /L)
B	7,8	Ba	3,9	Ca	200	Cu	44
Er	17	K	160	Mg	170	Mn	8,5
Nb	25	Pt	66	Ru	48	S	79
Sc	3,9	Sr	2,2	Ti	18	Tm	37
U	190	Yb	2,5	Zn	1,3	I	73
	< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)
Ag	16	As	30	Au	2,7	Be	25
Bi	25	Cd	3,5	Ce	61	Co	19
Cs	1200	Dy	7,9	Eu	2,7	Ga	37
Gd	12	Ge	25	Hf	58	Hg	2,4
Ho	11	Cr	14	In	170	Ir	120
La	14	Li	2,1	Lu	3,3	Mo	29
Nd	39	Ni	34	Os	61	P	
Pb	27	Pd	65	Pr	46	Rb	1500
Re	25	Rh	70	Sb	21	Se	30
Sm	32	Sn	78	Th	170	Ta	44
Tb	23	Te	43	Ti	67	V	5,4
W	70	Y	2,0	Zr	4,4		

Çizelge 2.23 G6'nolu numune'nin element analizi

Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)
Al	2,3					Si	1,7
	(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)
B	57	Ba	3,6	Ca	100	Cu	44
Er	15	K	110	Mg	110	Mn	6,7
Nb	24	Fe	510	Ru	47	Na	220
Sc	3,9	Sr	1,7	Ti	15	Tm	37
U	190	Yb	2,5	Zn	1,2		
	< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)
Ag	16	As	29	Au	7,3	Be	0,21
Bi	25	Cd	3,5	Ce	61	Co	18
Cs	1200	Dy	7,9	Eu	2,7	Ga	37
Gd	12	Ge	25	Hf	58	Hg	2,4
Ho	11	I	29	In	170	Ir	120
La	14	Li	2,1	Lu	3,3	Mo	29
Nd	40	Ni	34	Os	59	P	44
Pb	26	Pd	65	Pr	46	Rb	1500
Re	25	Rh	70	Sb	20	Se	29
Sm	32	Sn	78	Tl	66	Ta	44
Tb	23	Te	43	Th	170	V	5,4
W	69	Y	0	Zr	0	S	64

Çizelge 2.24 G3-2'nolu numune'nin element analizi

Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Element	Konsantrasyon (mg/L)
Al	2,3					Si	1,7
	(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)		(μ /L)
B	57	Ba	3,6	Ca	100	Cu	44
Er	15	K	110	Mg	110	Mn	6,7
Nb	24	Fe	510	Ru	47	Na	220
Sc	3,9	Sr	1,7	Ti	15	Tm	37
U	190	Yb	2,5	Zn	1,2		
	< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)		< (μ /L)
Ag	16	As	29	Au	7,3	Be	0,21
Bi	25	Cd	3,5	Ce	61	Co	18
Cs	1200	Dy	7,9	Eu	2,7	Ga	37
Gd	12	Ge	25	Hf	58	Hg	2,4
Ho	11	I	29	In	170	Ir	120
La	14	Li	2,1	Lu	3,3	Mo	29
Nd	40	Ni	34	Os	59	P	44
Pb	26	Pd	65	Pr	46	Rb	1500
Re	25	Rh	70	Sb	20	Se	29
Sm	32	Sn	78	Tl	66	Ta	44
Tb	23	Te	43	Th	170	V	5,4
W	69	Y	0	Zr	0	S	64

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında radyoaktif atıkları duraylılaştırmak için cam atık kompozit malzeme ve bazalt atık kompozit malzeme üretilmiştir. Üretilen bu malzemenin radyoaktif atıkların duraylılaştırılmasına uygunluğu Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu standartlarına göre araştırılmıştır. Bu suretle, cam seramik matrisli atık kompozit malzemeler ve bazalt cam matrisli atık kompozit malzemeler kullanılarak nücker reaktör fisyon ürünlerinden uzun yarı ömürlü sezyum radyonüklidinin duraylılaştırma çalışmaları yapılmıştır. Matris elemanı olarak altı çeşit cam seramik kompozisyon ve üç çeşit bazalt cam kullanılmıştır. Cam seramik kompozisyonları ve bazalt cam içerikleri (Çizelge 2.3) ile (Çizelge 2.10) arasında yer alan çizelgelerde detayları ile verilmiştir. Cam seramik matris olarak: Bor, Baryum, Kalsiyum Alümina Silikat cam seramik türleri kullanılmıştır. Bazalt cam matris olarak Nemrut volkanı bazaltını yansıtan üç farklı bazalt cam kullanılmıştır.

Cam-seramik malzemelerin üretim süreci çeşitli termal işlem kademelerinin birleştirilmesi şeklinde olmuştur. Bu süreçlerde, genel olarak önce camın ergitilmesi, daha sonra ergitilmiş camın kalıplara dökülerek şekillendirilmesi, tavlama ve seramikleştirme işlemleri sırası takip edilmiştir. Cam ergitme işlemi 1150 °C sıcaklığında yapılmıştır. Üretilen camı ve bazalt camı seramik haline dönüştürmek için uygulanan ısı işlemler ise 750 °C ile 1250 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan cam firitler, seramik pişirme fırında 750 °C sıcaklıkta ve bazalt camlar ise 1250 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ayrı ayrı sinterlenmişlerdir. Isıtma ve soğutma hızları 2°C/dakika olarak uygulanmıştır. Faz analizleri toz XRD yöntemi ile yapılmıştır. XRD verileri 2θ = 10°-80° aralığı taranarak toplanmıştır. Atık kompozit örneklerin mikro yapıları örneklerin kırılarak, kırık yüzeyler üzerinde SEM ve EDS incelemeleri yapılarak değerlendirilmiştir.

Cam seramik atık kompozit ve bazalt cam atık kompozit formunun karakterizasyonu çalışmalarında, ağırlıkça % 70, % 75 , % 80 oranında cam, Cs-klino yüklenmiş, cam seramik atık kompozit örnekler için 2 saat 750°C'de, bazalt cam atık kompozit örnekler 2 saat 1250°C'de sinterlendikten sonra ki mikro yapı SEM analiz görüntüleri ve EDS spektrumları (Şekil 2.27) ile (Şekil 2.60) arasında verilmiştir. Bor silika cam seramiğin farklı atık yüklü örneklerin mikro yapılarında, siyah faz içinde $\approx 1,3\mu$ boyunda $\approx 2,4\mu$ genişliğinde gri renkli kristaller siyah cam faz ile çevrelenmiş şeklinde bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. 750°C de 2 saat sinterlenmiş sadece Cs-klino numunelerinin mikro yapısında da aynı cam faz içine sıkışmış gri kristalin-faz şeklinde gözlenmiştir. Cam kompozit atık formu mikroyapısında

görülen parlak parçacıkların (EDS) ve sinterlenmiş Cs-kli-no yapısında da bulunan bu parlak parçacıkların Na, Al, Si, K,Ca ve Cs içerdikleri ve bunların da klinoptilolit parçacıkları olduğu tesbit edilmiştir. Cam kompozit atığın mikro yapısındaki koyu fazın EDS analizinden, Na, Al, Si, Cl, K,Ca ve Cs içerdiği görülmüştür. Cs ve Cl haricindeki bu elementlerin EDS anaizinden, ana matriks bor silikanın diğer kristalin fazları ve Cs radyonüklidlerini içine hapsettiği görülmüştür. Mikro yapı analizlerinde, Cs'un klinoptilolit yapısının içinde tutulduğu tesbit edilmiştir. Cs radyonüklidlerinin, bor silika camın içinde çift bariyer ile çevrelendiği açıkça görülmüştür. (Şekil 2,61) ile (Şekil 2,64) arasında verilen fazlara ait EDS spekturum analizlerinden, cam kompozit malzemelerde ve sinterlenen % 100 bor silika türevli camların yapısında da da görülen gri açısız fazın Ca ve Si'dan oluştuğu ve gri açısız fazın bor silika camlardaki kalsiyum silika fazının kristalizasyonu sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

Bazalt cam seramiklerin farklı atık yüklü 1250°C de 2 saat sinterlenmiş örneklerinin mikro yapılarında, siyah faz içinde $\approx 1,8\mu$ boyunda $\approx 3,1\mu$ genişliğinde gri renkli kristaller siyah cam faz ile çevrenmiş şeklinde bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir.750°C de 2 saat sinterlenmiş sadece Cs-kli-no numunelerinin mikro yapısında da aynı cam faz içine sıkışmış gri kristalin faz gözlenmiştir.Bazalt cam kompozit atık formu mikroyapısında görülen parlak parçacıkların (EDS) ve sinterlenmiş Cs-kli-no yapısında da bulunan bu parlak parçacıkların Na,Al,Si,K,Ca ve Cs içerdikleri ve bunların klinoptilolit parçacıkları olduğu tesbit edilmiştir.Bazalt cam kompozitin yapısında Cs-kli-no(% 100)' dan farklı olarak Fe oranına bağlı olarak hematit fazının etkin olduğu görülmüştür. Bazalt cam kompozit atığın mikro yapısındaki koyu fazın EDS analizinden, Na, Al, Si, Fe, Mg, K, Ca, C ve Cs içerdiği görülmüştür. Cs haricindeki bu elementlerin EDS anaizinden, ana matriks bazalt camın diğer kristalin fazları ve Cs radyonüklidlerini içine hapsettiği görülmüştür. Bazalt atık kompozit mikro yapı analizlerinde Cs'un klinoptilolit yapısının içinde tutulduğu, tesbit edilmiştir. Cs radyonüklidlerinin, bazalt cam seramik ve klinoptilolit içinde çift bariyer ile çevrelendiği açıkça görülmüştür.

Ağırlıkça %70,%75 ve %80 cam, Cs-kli-no oranıyla hazırlanan cam seramik kompozit atık numunelerinin X-ışını kırınım desenleri (XRD) (Şekil 2,1) ile (Şekil 2,13) arasındaki şekillerde verilmiştir. Cam seramik atık kompozitlerde, 750°C'de 2 saat sinterleme sonucu oluşan kristalin fazlar görülmektedir. Fazlar, yoğunluğa bağlı olarak, ICDD veritabanı kullanılarak yapılmıştır. Açığa çıkan yoğun piklerin klinoptilolit ((Ca, K₂, Na₂, Mg

$)_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$), wollastonit $2\text{M}(\text{CaSiO}_3)$, sodalit ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$), sezyum alüminyum silikat ($\text{CsAlSi}_3\text{O}_{12}$), pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) ve sezyum klorit (CsCl) ana fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. X-ışını kırınım deseninden atık cam kompozit yapıda Cs-kli no orijinal formuyla kaldığı gözlemlenmiştir. Klinoptiolit monoklinik yapısıyla kristal faz şeklinde görülmekte. Aynı faz Cs-kli no'nun sinterlenen formunun X-ışını kırınım deseninde de görülmüştür. Gözlenen diğer bir faz da monoklinik wollastonit 2M fazıdır. Bu fazın atık cam kompozit malzemenin mikro yapısında gözlenen gri açıs al faz olduğu tespit edilmiştir. Wollastonit fazı, bütün atık kompozitlerin EDS analizlerinde farklı oranlarda gözlenirken, özellikle bor silika cam yapısında daha yoğun olarak tespit edilmiştir. Bütün bunların ışığında wollastonit fazının bor silika camın kristalleşmesiyle oluştuğu tespit edilmiştir. Sodalit, sezyum alüminyum silikat, pollucit ve sezyum klorür fazlarının cam kompozit atığın sinterlenmesi aşamasında oluşmuş kristalin fazlar olduğu tespit edilmiştir. X-ışını kırınım deseninde birkaç yerde görülen ve yoğunluğu yüksek olan kübik yapıdaki sodalit ICDD veri dosyasından $2\theta=24,54^\circ$ ve $2\theta=24,48^\circ$ 'de gözlemlenmiştir. Ortorombik yapıdaki $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ XRD pikleri 2θ 'nın büyük değerleri olan $2\theta=45,51^\circ$, $2\theta=49,30^\circ$ ve $2\theta=52,90^\circ$ ile karakterize edilmektedir. Sinterlenen Cs-kli noda ortaya çıkan diğer bir faz da CsCl'dür. Kübik yapıdaki CsCl $2\theta=30,65^\circ$ ve $2\theta=79,72^\circ$ açı değerlerinde pikleri gözlemlenmiştir. Bu üç faz dışında cam atık kompozit yapı X-ışını kırınım desenini grafiklerinde üst üste binmiş pikler de gözlemlenmiştir.

Ağırlıkça %70,%75 ve %80 cam, Cs-kli no oranıyla hazırlanan bazalt cam atık kompozit numunelerinin X-ışını kırınım desenleri (XRD) (Şekil 2,1) ile (Şekil 2,13) arasındaki şekillerde verilmiştir. Bazalt cam seramik atık kompozitlerde, 1250°C 'de 2 saat sinterleme sonucu oluşan kristalin fazlar görülmektedir. Fazlar, yoğunluğa bağlı olarak, ICDD veritabanı kullanılarak yapılmıştır. Yoğun olarak açığa çıkan piklerin spinel[Magnezyum-Alüminyum (MgAl_2O_4)],diopside [Kalsiyum Magnezyum Silikat, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$] ,olivin[magnezyum demir silikat (Mg, Fe) $_2\text{SiO}_4$], piroksen, anorthit [$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$] , ilmenit [FeTiO_3], hematit [Fe_2O_3] ve kuvars[SiO_2] fazları SEM (EDS) ile de desteklenmiştir.

Atık yüklemenin mikro yapı üzerine etkilerine bakıldığında, atık yüklemenin cam seramik atık kompozit ve bazalt cam atık kompozit malzemelerinin mikro yapısına en belirgin etkisinin, atık yükleme miktarı arttıkça malzeme yoğunluğunun azaldığı ve malzemedeki gözeneklerin arttığı şeklinde etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 80 atık yüklü örneklerde kristalin fazın, bazalt cam atık kompozitlere oranla cam seramik atık

kompozitlerde, cam matriks tarafından çevrelenmesinin bozulduğu ve atık cam kompozit malzemede camsı fazın azaldığı gözlemlenmiştir. Atık cam kompozit malzemede camsı faz asıl olarak kristal fazın uçlarında görülmekte ve üniform dağılmak yerine bölgesel olarak kristal faz parçacıklarını sarmakta olduğu gözlemlenmiştir. Element haritası analizinden Cs'un hem kristalin fazda hem de camsı yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Kristalin fazdaki Cs miktarı, camsı fazdaki Cs miktarından daha yüksek konsantrasyonda olduğu ölçülmüştür.

Atık yüklemenin faz oluşumuna etkisi, ağırlıkça %70,%75 ve %80 atık yüklemesiyle hazırlanan cam kompozit atık numunelerinde açığa çıkan kristalin fazlarından klinoptilolit, wollastonit, sodalit, sezyum aliminyum silikat, pollucite, sezyum klorür'ün firit ve Cs-kli-no atığının birlikte sinterlenmesi sonucu olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek atık yüklü numunelerde görülen parlak parçacıkların soda olduğu tespit edilmiştir. Yüksek atık yüklü cam kompozit atık numunelerin mikro yapı analizlerinde CsAlSi₅O₁₂ ve CsCl fazları gözlemlenmiştir. Hacimce atık yükleme oranı arttıkça, sinterlenen numunelerdeki Cs-kli-no oranının artışına paralel olarak, yoğun klinoptilolit pikleri daha görünür olmuştur. Diğer taraftan sinterlenen cam kompozit atık numunelerinde hacimce atık oranı arttıkça wollastonit pik yoğunluğu azalmıştır. Bunun sebebi yüksek atık yüklü numunelerde kullanılan cam oranının azalmış olmasıdır. Ağırlıkça % 80 cam, Cs-kli-no yüklü cam atık kompozit numunelerinde sadece klinoptilolit ve sezyum aliminyum silikat fazları gözlemlenmiştir.

Atık yüklemenin faz oluşumuna etkisi, ağırlıkça %70,%75 ve %80 atık yüklemesiyle hazırlanan bazalt cam kompozit atık numunelerinde açığa çıkan kristalin fazlardan, wollastonit, spinel, diopsit, olivin, piroksen, anorthite, ilmenite, hematit, kuvars fazları'nın, bazalt cam ve Cs-kli-no atığının birlikte sinterlenmesi sonucu olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 80 cam, Cs-kli-no yüklü bazalt cam atık kompozit numunelerinde sadece sezyum klinoptilolit, ojit, diopsit ve hematit fazları gözlemlenmiştir.

Atık yüklemenin yoğunluğa ve gözenekliliğe etkisi, hacimce atık yükleme oranı arttıkça, cam kompozit atık yığın yoğunluğunun düşmekte olduğu görülmüştür. Cam ve bazalt cam kompozit atık numunelerinde hacimce atık oranı arttıkça, yoğunluk azalmakta ve buna paralel olarak malzemedeki gözenekliliğin arttığı gözlemlenmiştir.

Atık yüklemenin liç dayanımına etkisi 25°C de distile suda yapılan 7 günlük liç testi ile araştırılmıştır. Liç testi sonuçları (Çizelge 2.12) ile (Çizelge 2.15) arasındaki çizelgelerde verilmiştir. Çizelgelerden görüleceği üzere hacimce cam, Cs-kli-no oranlı numunelerdeki Cs-kli-no oranı arttıkça, normalize Cs liç oranının artmakta olduğu görülmüştür. Ağırlıkça % 80

Cam, Cs-kli no oranıyla hazırlanan numunelerde normalize Cs liç miktarı, diğ er cam, Cs-kli no hacim oranlı numunelerin normalize Cs liç miktarının yaklaşık 2 katı şeklinde oldu ğ u görülmüştür. Kompozit malzemelerdeki porozite oranı ne kadar düşük ise camın mikro ve makro yapısına bağı lı olarak, malzemelerin daha iyi liç dayanıklılığ ına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Cam ve bazalt cam kompozit atık malzeme içindeki Cs hem cam matrikste hem de daha yoğun olarak kristal yapıdaki klinoptilolit yapısında dağı lmış olarak gözlemlenmiştir. Cam matriks ve kristal fazların belirgin sınırlara sahip olmadıkları, atık yükleme oranı arttıkça sınır belirsizliğ i daha belirgin olarak görülmüştür. Mikro yapı çalışmaları göstermiştir ki, ağı rlıkça %75 atık yüklü numunelere kadar simüle atığın cam matriks tarafından çok iyi formda sarmalandığı gözlemlenmiştir. Fakat ağı rlıkça % 80 atık yüklü numunelerde bu yapının bozuldu ğ u ve camsı yapının azalmasından dolayı Cs radyonüklidlerinin cam matriks katkısıyla klinoptilolit tarafından tutuldu ğ u gözlenmiştir. Element analizinden, tüm numunelerde simüle atıktaki Cs radyonüklidlerinin hem cam matrikste hem de klinoptilolit tarafından tutuldu ğ u gözlemlenmiştir. Simüle atığın CsCl gibi bazı serbest tuzlar iç ermesi literatürde ö ngörülmektedir. Özellikle, radyoaktif atıkların çevre uygulamalarında, ö rneğin Hanford bölgesi radyoaktif atık içeriğ inde CsCl serbest tuzları iç erdiğ i rapor edilmiştir.(Mesko vd., 2000) Diğ er taraftan sezyum alüminyum silikat fazının Cs yüklü klinoptilolit sinterlenmesi aş amasında oldu ğ u düşünö lmektedir. Bu faz cam ekmeden sadece Cs-klinonun sinterlenmesinden sonra yapılan XRD analizlerinde de görülmüştür. Ayrıca bu fazın literatürde mordenit ile yapılan çalışmalarda da görüldü ğ ü rapor edilmiştir(Forberg vd., 1981) . Oluş an bütün fazların, numunelerin sinterlenmesi aş amasında numunelerdeki cam hammaddelerine bağı lı olarak, firit, bazalt cam ve Cs-klinonun birleşmesi sonucu oldu ğ u düşünö lmektedir.

Atık yükleme oranlarının, mikro yapıdaki etkileri açısından ele alındığı nda, düşük oranda atık yüklü numunelerde gözlenen kristallerin boyutlarının, yüksek oranda atık yüklü numunelerde gözlenen kristallerin boyutlarından daha büyük oldu ğ u gözlemlenmiştir. Atık yükleme oranı arttıkça numunedeki camsı matriks azaldığı için kristal faz oluş umu oldukça azalmakta. Sadece klinoptilolit yapısındaki cam yapıcıların sezyum ile birleşerek oluşturdukları fazlar ve bu fazlara ek olarak bazalt camlarda hematit fazının sürekli olarak varlığını korudu ğ u görülmüştür. Atık yükleme oranlarına bağı lı olarak ortaya çıkan kristal fazların boyutları cam kompozit atık numunelerinin liç dayanımlarını direkt olarak etkilemektedir. Cam ve bazalt cam kompozit atık numunelerinin sinterlenmesi sonucu oluş an kristallerin boyutları ne kadar büyük ise liç dayanımları o kadar yüksek, kristallerin boyutları ne kadar küçük ise liç

dayanımlarının o kadar düşük olduğu görülmüştür. Atık yükleme oranlarına bağlı olarak mikro yapıda ortaya çıkan diğer bir etki de yapıda porozite miktarında görülen değişimdir. Cam ve bazalt cam kompozit atık numunelerinde camsı matriks azaldıkça yapıda porozite miktarı artmaktadır. Cam ve bazalt cam kompozit atık numunelerinde porozite miktarı arttıkça, liç dayanımının düştüğü görülmüştür. Ayrıca yüksek atık yüklü numunelerde düşük yoğunluk ve yüksek porozite gözlenmiştir. Bütün numunelerde görülen sodalit ve sezyum aliminyum silikat fazları cam kompozit atık numunelerinin kimyasal dayanıklılığını artırdığı literatürde de rapor edilmiştir (Perecira, 1995), (Adl ve Vance,1982). Klinoptilolit in doğal gözenekli yapısından dolayı cam ve bazalt cam kompozit atık numunelerindeki Cs-kli no miktarı arttıkça malzemedeki porozite oranının artmasına katkı sunduğu literatürde de rapor edilmiştir (Juoi vd., 2005). Cam ve bazalt cam kompozit malzemedeki yüksek porozite oranının, yüksek atık yükleme oranına bağlı olarak serbest tuzların açığa çıkmasına bir katkı sunmadığı, çünkü CsCl'ün kaynama sıcaklığının 1290°C olduğu rapor edilmiştir (Juoi vd.,2005).

Liç testi analiz sonuçlarından, numunelerin liç dayanımları tespit edildi. Üç farklı oranda atık yüklemesi neticesinde, %70 atık yükleme de en düşük liç değeri D1 numunesinde,%75 atık yüklü numuneler arasında en düşük liç değeri G4 ve %80 atık yüklü numuneler arasında en düşük liç değeri ise D3 numunesinde görülmekte. Bütün numunelerin liç dayanım değerleri (% 80 atık yüklemesiyle hazırlanan örneklerin) $7,019.10^{-4}$ g/cm².gün değerinin altında kalmaktadır.

ICP analizlerinden cam firit içerik analizleri ve harman içerikleri karşılaştırıldığında her bir cam çeşidinde farklı olmak üzere toplamda yaklaşık olarak % 5 kütle kayıplarının olduğu görülmüştür. Bu kayıpların DTA ve dilatometre analiz grafiklerinden yüksek sıcaklıklarda bakılarak yorumlandığında, hammadde olarak kullanılan maddelerden (kristal sodadan) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde bor silikat ve türevli cam seramiklerin radyoaktif atıkların duraylılaştırılması uygulamaları hakkında oldukça geniş kapsamlı çalışmalar ve yayınlar bulunmaktadır. Fakat bazalt cam atık kompozit uygulamaları, üretim tekniğinin önemli safhaları hakkında literatürde mevcut olan çalışmaların yetersiz olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmada bazalt kompozit atık uygulamaları üretim sürecine ait işlem parametreleri hakkında değerli veriler üretilmiştir. Bu bağlamda, belirli oranlar dahilinde yapılan Cs-kli no yüklemesinin, sinterleme sıcaklığının, sinterleme hızının ve sinterleme süresinin; liç dayanımını önemli

ölçüde etkiledikleri belirlenmiştir.

Bu çalışmadan Bazalt camların radyoaktif atıkların camlaştırılmasında kullanılabilmesi için gerekli olan sıcaklığın 900°C ile 1050°C aralığının daha uygun olacağı önerilmektedir. Yapılan çalışmada önerilen bu aralıkta kristallenmenin tam olarak gerçekleştiği ve bu aralığın aşıldığı durumlarda kristallenmenin kısmen ana matrikste camsı yapının etkin olduğu saptanmıştır. 900°C ile 1050°C aralığındaki sıcaklıkta ve daha uzun süre sinterlemenin daha iyi sonuçlar vereceği kanısı oluşmuştur.

Ülkemizin bazalt, bor ve zeolit rezervleri düşünüldüğünde bu sonuçların nükleer atık yönetimi açısından büyük potansiyel oluşturduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, ancak sınırlı olarak sunulan laboratuvar olanaklarıyla Türkiye’de ilk kez gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar, ülkemizde nükleer güç santrallerinin kurulması sonrası karşılaşılabilecek atık yönetimi sorununun çözümünde umut verici bir başlangıç olarak görülebilir.

KAYNAKLAR

- Adl , T. ve Vance, E.R. ,(1982),” CsAlSi₅O₁₂: a possible host for ¹³⁷Cs immobilization ‘ ‘ ,J. Mater. Sci.,17: 849-855
- ANS, (1971), Proposed ANS Standard - Decay Energy Release Rates Following Shutdown of U-Fueled Thermal Reactors, ANS-5.1, American Nuclear Society, IL., USA.
- Araya,S.,Ishii,T.vd,(1986),” Conceptual Design of Geological Repositories For High Level Wastes, Proceeding Book of Siting, Design and Construction of Underground Repositories For Radioactive Wastes’’, Hannover, 727-738, IAEA publ., Vienna, Austria.
- Audero, M.A. , Bevilacqua, A.M., de Bernasconi, N.B.M. ,(1995),”Immobilisation of simulated high-level waste in sintered glasses’’, J. Nucl. Mater., 223:151-157.
- Aydan, Ö.ve Paşamehmetoğlu, G.,(1994),” Kaya Mekaniği Bülteni’’, No. 10, TUKMD yayını, Ankara.
- Baar, C.A,(1973), ”Discussion of paper by B.V. Winkel vd. Analysis of Time-Dependent Deformation in Openings in Salt Media and paper by K.H. Hoefler ve P.Knoll, “Investigation into the mechanism of creep deformation in Carnallite and Practical Applications”. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geochem., 10:251-254.
- Baker, R.S.,ve Berreth, J.R.,(1990),”Glass-Ceramic Composition to Immobilize ICPP HLW ’’, Proceedings of the 4th Int. Syrup,Cer, Nucl. WasteMgmt.,Indianapolis, 13-22.
- Barinov, A.S., Sobolev, I.A.ve Ozhovan, M.I. ,(1998),” Kinetics of thin metallized-fuel layers in the thermal deactivation of various surfaces ’’,Atom. Energy’’, 65 : 977
- Beall, G.H. ve Rittler,H.L.,(1976),”Basalt Glass-Ceramics’’, Amer. Ceram. Soc.Bull., 55:579-582.
- Beall, G.H., ve Rittler, H. L.,(1971),” Process for Forming a Basaltic Glass-Ceramic Product’’, United States Patent Office,3: 557- 575.
- Bevilacqua, A.M., Bernasconi, N.B.M.D. , Russo, D.O., Audero, M.A. , Sterba, M.E. ve Heredia, A.D., (1996),”Immobilization of simulated high-level waste in sintered glasses’’, J. Nucl. Mater.,229 : 187
- Boccaccini A. R., Atiq S.ve Grimes R. W., (2003),“Hot-pressed glass matrix composites containing pyrochlore phase particles for nuclear waste encapsulation” Adv. Eng. Mat.,5: 501
- Bogdanov, A.,(1947)” The intensity of cleavage as related to the thickness of the bed’’. Soviet Geol., 16, Russia.
- Brookins, D.G.,ve Register, J.K., Register, M.E.ve Lambert, S.J.,(1980), ” Long-term Stability of evaporite Minerals: Geochronological Evidence’’, In Northrup.,2:479-486.
- Brown, E.T, ISRM,(1981),Rock Characterization Testing and Monitoring, International Society For Rock Mechanics Suggested Methods, , Pergamon Press, Great Britain, 211-215.
- Brown, G.E. ,Keefer, K.D. ve Fenn, P.M., (1978) ,’ Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) study of iron-bearing silicate glasses; iron coordination environment and oxidation state’’, Geol. Soc.,10 :373.
- C Garcia de Andres, Caballero FG.,C Capdevila, ve Alvarez., LF ,(2002),”Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels’’,Materials

Characterization,48:101-111.

Calas, G. ve Petiau, J., (1983) ,''Structure of oxide glasses:spectroscopic studies of local order and crystalchemistry'',Geochemical implications ,Bull. Mineral,106:33-35.

Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M. ve Quattroni, G.,(1994)'' Glass-Ceramics From Fly Ash with Added Li_2O '' , Journal of European Cer. Soc.,13:143-148,.

Clyne, M.A., Potter, R.W. ve Thurmord, U.L.,(1980),''The Application of the Physicochemical Properties of Boiling Bitterns to the Interpretation of brine Migration Experiments Related to Salt Repositories''. In Nortrup et al, 2:245-470.

Cochran, R.G. ve Tsoulfanidis, N.,(1990),''The Nuclear Fuel Cycle:Analysis and Management '' , American Nuclear Society, 11:380-385.

Costello, Wilson,(1982),'' An assesment of overseas developments in methods for treatment and disposal of high-level radioactive wastes. Australian Atomic Energy Commission, Research Establishment''. Lucas Height Research Laboratories. AAEC/E,550:70.

D0E MCC-1,(1982), Static Leach Test Method, Nuclear WasteMaterials, Handbook, D0E/TIC-11400.

Donald, I.W. ,Metcalf, B.L. ve Greedharee, R.S, (2002),'' A Glass-Encapsulated Ceramic Wasteform for the Immobilization of Chloride-Containing ILW: Formation of Halite Crystals by Reaction Between the Glass Encapsulant and Ceramic Host'', Soc. Symp. Proc. ,713: JJ2.1,1.

Dumat, C., Quiquampoix, H. ve Staunton, S., (2000).'' Adsorption of caesium by synthetic clay-organic matter complexes effect of the nature of organic polymers''. Environ. Sci. Technol. 34:2985-2989.

Dyer, A. ve Keir, D., (1984),'' Nuclear waste treatment by zeolites '' , Zeolites, 4: 215- 221.

Epimakhov, V.N. ve Oleinik, M.S. , (2005),'' Inclusion of Radioactive Ion-Exchange Resins in Inorganic Binders'', Atom. Energy ,99: 607-611.

Ewing, R.C. ,(1999) ,''Nuclear waste forms for actinides'' Proceedings of the National Academy of Sciences, 96(7) :3432-3439.

Feng, X., Hahn, W.K., Gong, M., Gong, W. ve Wang, L. ,(1996),''Environmental Issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industries'',Ceram.Tecno. ,72:123-130.

Forberg, S. , Westermarck, T. ve Falth, L.,(1981),'' Processing of Titanantes and Zeolites,and Use of a Cartridge System for Reactor Wastes'', Nucl. Waste Manage,3: 227-328

Gahlert, Ondracek, G. in: Lutze, W. ve Ewing, R.C.,(1988), Radioactive Waste Form for the Future, North-Holland, New York, 162-192.

Golubtsov I.V., Ojovan M.I.,Kachalov M.B.,(1990).''Leaching of soluble components from two phase composite materials'',Moscow State University Letters, Chemistry, 31:470-473.

Gong, W.L., Lutze, W., Abdelouas, A. ve Ewing, R.C.,(1999)'' Vitrification of radioactive waste by reaction sintering under pressure''. Journal of Nuclear Materials 265: 12-21.

Gong, W.L. , Lutze, W. ve Ewing, R.C. ,(2000),''Reaction sintered glass: A durable matrix for spinel-forming nuclear waste compositions'',Journal of Nuclear Materials, 278:77-84.

Haaker, R.F. ve Lutze, W.L. ,(1982),''Leachability of zircon as a function of alpha dose. In

Scientific Basis for Nuclear Waste Management V", Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 11:389-397.

Hayward, P.J., (1988), "The use of glass ceramics for immobilising high level wastes from nuclear fuel recycling", Glass Technology, 29:122-129.

Hess, P.C., Stebbins, J.F., McMillan, P.F., Dingwell, D.B., (1995), "Reviews in Mineralogy", Mineralogical Society of America, Washington, DC, 32:145—189.

HJ Seifert, J Peng, HL LUKAS, F Aldinger., (2001), "Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics", Journal of Alloys and Compounds, 320:251-261.

Hobbs, D.W., (1967), "The formation of tension joints in sedimentary rocks", Geological Magazine, 104:550-556.

Hrma, P., (1994), "Towards Optimization of Nuclear Waste Glass: Constraints, Property Models, and Waste Loading", Ceram. Trans., 45:391-398.

Hrma, P., Vienna, J.D. ve Schweiger, M.J., (1996), "Kinetics of Spinel Crystallisation From a High-Level Waste Glass", Ceram. Trans., 72: 449-453.

Hrma, P. ve Robertus, R.J., (1993), "Waste Glass Design Based on Property Composition Functions", Ceram. Eng. Sci. Proc. 14[11-12]:187-203.

Hrma, P., Piepel, G.F., Redgate, P.E., Smith, D.E. ve Schweiger, M.J., (1995), "Prediction of Processing Properties for Nuclear Waste Glasse", Ceram. Trans., 61: 505-513.

IAEA, (1970), "Standardization of radioactive waste categories", Technical reports, series no. 101, Vienna, Austria.

IAEA, (1992), "Concepts for the Conditioning of Spent Nuclear Fuel for Final Waste Disposal", Technical Reports Series No.345, IAEA Publ., p.124, Vienna, Austria.

Jacobi, JR. A. (1986), "Safety assessment of Projected Waste Repository For HLW During Its Operational Phase, Proc. of conference on the treatment and containment of radioactive waste and disposal in arid environments", South Africa.

Juoi, J.M., Ojovan, M.I ve Lee, W.E., (2005), "Proceedings of ICEM'05", September 4–8, Glasgow, Scotland, ICEM05-1069, ASME.

Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., (1976), Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York,

Kirillova, I.V., (1949), "Some problems of the mechanics of folding", Trans., Geofian., 6, Russia.

Klika, Z., Weiss, Z., Mellini, M. ve Drábek, M., (2006), "Water leaching of cesium from selected cesium mineral analogues", Applied Geochemistry, 21:405-418

Kovacs G., Lazau I., Menessy I. ve Kovacs K., (1997), "Glass ceramics from modified Sanovita (Timis) basalt", Key Engineering Materials, 132-136:2135-2138.

Langowski, Li, H., Hrma, M.H, Schweiger, P.R., Vienna, M.J. ve Smith, D.E., (2001), "Effect of feed melting, temperature history, and minor component addition on spinel crystallization in high-level waste glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 289:17-29

Lee, W.E., Ojovan, M.I., Stennett, M.C. ve Hyatt, N.C., (2006), "Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics", Adv. Appl. Ceram., 105 (1):3-12.

Lewis, M.H., (1989), Glasses and Glass-Ceramics, Chapman and Hall, London.

Lewis, M. A., Fischer, D. F. ve Murphy, C. D., (1994), "Properties of Glass-Bonded Zeolite Monoliths", *Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry II*, 45: 277-286.

Lewis, M.A., Hash, M. ve Glandorf, D., (1997) "Effect of Different Glass and Zeolite-A Compositions on the Leach Resistance of Ceramic Waste Forms." *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII Symposium*, December 2-6, Boston, Massachusetts. Pittsburgh, Pennsylvania, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 465:433-440.

Lutze, W., Gong, W. L. ve Ewing, R.C., (1988), *Radioactive Waste Form for the Future*, North-Holland, New York, 1-161.

Lutze, W. Gong, W., Abdelouas, A., Ewing, R.C ve Scales C., (1998), "Vitrification of high-level radioactive waste by sintering under pressure", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*. Ian G. McKinley and Charles McCombie, Eds., *Proceedings of the Materials Research Society*, 506:223-230.

Mastella, L., (1972), "Interdependence of joint density and the thickness of layers in the Podhale Flysch", *Bull. de L'Adac. Pol. des Sci., France.*, 20(3):187-96.

Mattigod, S.V., (2001), "Near-field performance assessment for a low-activity waste glass disposal system: laboratory testing to modeling results", *J. Nucl. Mater.* 298: 95-100.

McGrail, B.P., Bacon, D.H., Icenhover, J.P., Mann, F.M., Puigh R.J., Schaef, H.T. ve McMillan, P.W., (1979), *Glass-Ceramics*, Second Edition, Academic Press, London.

Mesko, M.G., Day, D.E. ve Bunker, B.C., (2000), "Immobilization of CsCl and SrF₂ in iron phosphate glass", *Waste Manage.* 20: 271-278.

Nagra, (1985), "Feasibility and Safety Studies for Final Disposal of Radioactive Wastes in Switzerland", *National Cooperative for the Storage of Radioactive Waste (NAGRA)*, Project Gewähr, NGB 85-03, Berne, Switzerland.

Nishidam, T. J., vd, (1995), "Phase nad density dependence of the delayed annihilation of metastable antiprotonic helium atoms in gas, liquid and solid helium", *Phys. Sci.*, A51 :2870-2880.

Norris, D.K., (1958), "Structural conditions in Canadian coal mines". *Bull. Geol. Surv. Can.*, 44, 1-53., Canada.

OECD, (1984), "Geological Disposal of Radioactive Waste, An Overview of the current status of understanding and development", *Commission of The European Communities And OECD Nuclear Energy Agency*, OECD, Paris, France.

OECD/NEA, (1984), *An overview of the current status of understanding and development. OECD/NEA and Commission of the european communities*, Paris, France.

OECD/NEA, (1984), *Organization For Economic Co-operation and Development (OECD) Radioactive Waste Management Committee. An Inventory of Activities Demonstrating High-level Waste Management*, Paris, France.

OECD/NEA, (1986), *Nuclear Spent Fuel Management: Experience and Options. A report by an expert group. OECD Nuclear Energy Agency*, Paris, France.

Ohnishi, Y., Shibata, H. ve Kobayishi, A., (1987), *Development of Finite Code for the*

Analysis of Coupled Thermo-Hydro-Mechanical Behaviours of a Saturated-Unsaturated Medium, Coupled Processes Associated with Nuclear Waste Repositories, Tsang, C.F., 679-697, Japan.

Ojovan, M.I. , Dimitriev, S.A. , Livanov, F.A. , Kobelev, A.P. ve Stefanovsky S.V., (2005),'' Vitrification processes for low, intermediate radioactive and mixed wastes'', Glass Technol, 46 (1) :28.

Ojovan, M.I. ve Lee, W.E. ,(2003),''Self sustaining vitrification for immobilisation of radioactive and toxic waste'', Glass Technology,44 (6): 218-224.

Ojovan, M.I. ve Lee, W.E. ,(2005),An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, Elsevier, Amsterdam.

Omar, A. A. EL-Shennawi, A.W.A. and El-Ghannam, A.R.,(1991),'' Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics'', Journal of Mat. Sci. 26:6049-60-56.

Osmanlioğlu, A.E.,(1994),''Stability of Rock Pillars In Underground Waste Repositories'', Spectrum'94, Nuclear and Hazardous Waste Management International Topical Meeting, IAEA publ. Atlanta, Georgia, USA.

Osmanlioğlu, A.E.,(1995),''Radionuclide (Cs-137) Transport in Granite Samples. Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ''(ICEM),IAEA, Berlin, Germany.

Osmanlioğlu,A.E.,(1994),''Rock Characterization In Site Selection, Seminar on Radioactive Waste Management Practices and Issues in Developing Countries'', IAEA publ., Beijing, China.

Osmanlioğlu,A.E.,(1995),''Isolation Performance of North-East Granites in Turkey''. WM95, HLW, LLW, Mixed Wastes and Environmental Restoration- Working Towards A Cleaner Environment, IAEA Proceeding CD, Tucson, Arizona, USA.

Osmanlioglu, A.E., (2006), ''Regulatory framework for the safety of radioactive waste management '' ,J. Hazard. Mater. ,137 (1): 332-336.

Pereira, C. , (1997),''Production of Sodalite Waste Forms by Addition of Glass'', Ceram. Trans. 61: 389-407.

Plecas, I. , Pavlovic , R. ve Pavlovic, S. , (2004),''Leaching behavior of ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs from spent ion Exchange resins in cement-bentonite clay matrix'' ,J. Nucl. Mater., 327 :171-174.

PNC, (1992), Research And Development on Geological Disposal of Radioactive Waste, First Progress Report, PNC TN1410 93-059, 450, Tokyo, Japan.

Price,N.J. ve Cosgrove,J.W.,(1990),Analysis of Geological Structures,Cambridge University Press, 55-59, Great Britain.

Price,N.J.,(1966),Fault and joint development in brittle and semi-brittle rocks ,Oxford, Pergamon, Great Britain.

Pusch, R. ve Børgesson,L.,(1985), Final report of the buffer mass test , Test Results, SKB TR 11:85-12, Sweden.

Radhakrishna, H.S.ve Lau, K.C.,(1989),'' Modelling the in-situ performance of bentonite-sandbuffer'', Proc. of MRS Scientific Basis for Nuclear Waste Management, XIII Symposium, Japan.

Rao, Q. Piepel, G.F. Hrma, P. ve Crum, J.V., (1997) ,'' Liquidus Temperature and Primary

- Crystallization Phases in High-Zirconia High-Level Waste Borosilicate Glasses'', J. Non-Cryst. ,220:17-23.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Levins, D.M.,Ramm, E.J., (1988), Synroc. In: Ewing, R.C., Lutze, W. (Eds.),Radioactive Waste Forms for the Future, Elsevier, North-Holland.
- Roedder, E, Belkin, H.E.,(1980),''Thermal Gradient Migration of Fluid Inclusions in Single Crystals of salt from the waste isolation plant site (WIPP)''. In Northrup ,USA, 2:453-464.
- Roth, I.ve Metzger, T.,(1995),''Environmental Issues and waste management technologies'', Ceram. Trans.,61:365-370.
- Sahimi, M. ,(1994),Application of Percolation Theory, Taylor & Francis Publisher, London
- Scholze, H. ,(1990),Glass Nature Structure and Properties,Springer, New York, 135-137.
- SKB,(1983),'' Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. Final storage of spent nuclear fuel'', KBS-3, Sweden.
- Sootome,A.,Fujita,T,Hara,K. ve Noda,M.,(1992),''A Study on the Tunnel Stability of Geological Disposal Facility'', PNC TN141092-0.55, Tokyo,Japan.
- Sowers,G.M.,(1973), ''Theory of spacing of extension fractures'', Engl. Geol. Case Histories, England. 9:27-53.
- Speyer, R.F. ,(1994),Thermal analysis of materials,Marcel Dekker,Inc.,New York,
- Tang, Y.S. ve Saling, J.H.,(1990), Radioactive Waste Management, Hemisphere Publishing Cooperation, 460,USA.
- Temur,S., Temur,Y. ve Kansun, G.,(2007),''Erkilet Bazaltı'nın Jeolojik, Petrografik veTeknolojik İncelemesi'', Kayseri, OrtaAnadolu Jeoloji Mühendisliği Dergisi ,31 (1) :13-15
- Terai, R. , Kinoshita, M.ve Eguchi, K.,(1978),'' Leaching behavior of crystalline phosphate waste forms '',Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho ,Bull. Govt. Ind. Res. Inst., 29:36-41.
- The Hanford Site Tank Waste Remediation System: AnUpdate, (1996), A.M # WHC-SA-2124.
- Tsang,C.F.,(1990),Coupled behaviour of rock joints,Balkema, Rotterdam ,Netherlands.
- Woigner,T.,Reynes,J.Phalippou,J. Dussossoy , J.L. ve Jacquet-Francillon, N. J.,(1998),'' Sintered silica aerogel: a host matrix for long life nuclear wastes '',Non-Cryst. Solids, 225:353-357.
- Wright, J. ve Conca, J.L.,(1994),''Direct Measurements of Transport Properties are Essential For Site Characterization'', Spectrum'94, Nuclear and Hazardous Waste Management International Topical Meeting, Atlanta,USA.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 01.04.1966

Doğum yeri Malatya

Lise 1980-1983 Malatya Gazi Lisesi

Lisans 1984-1989 İstanbul Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 1999-2002 İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Doktora 2003-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Çalıştığı kurum

2007-Devam ediyor IGA öğretmenlik

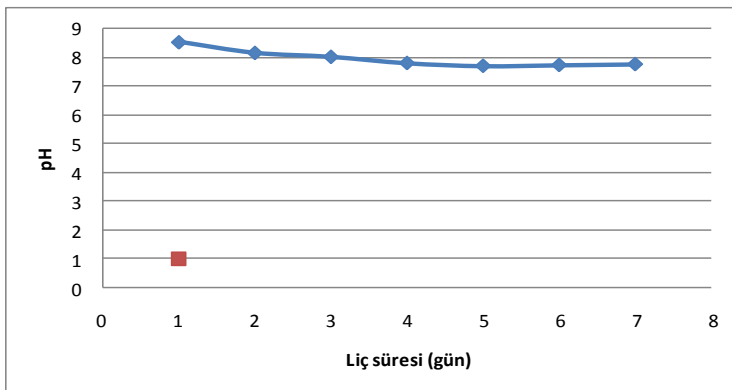
EKLER

Ek 1 G1,G2,G3,G4,G5,G6 numunelerinin resimeri

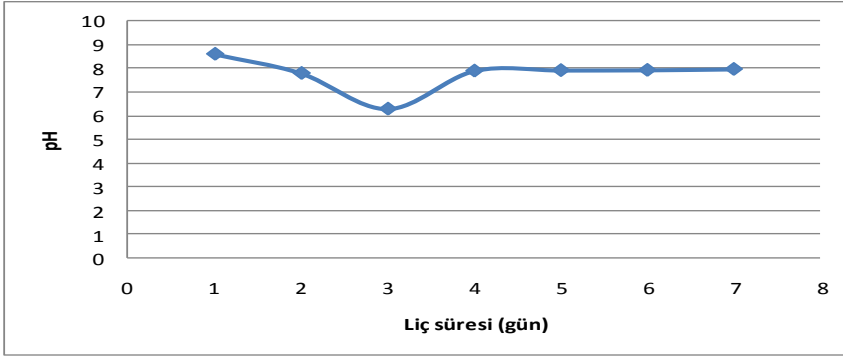


Ek 2 G1,G2,G3 numunelerinin görüntüsü

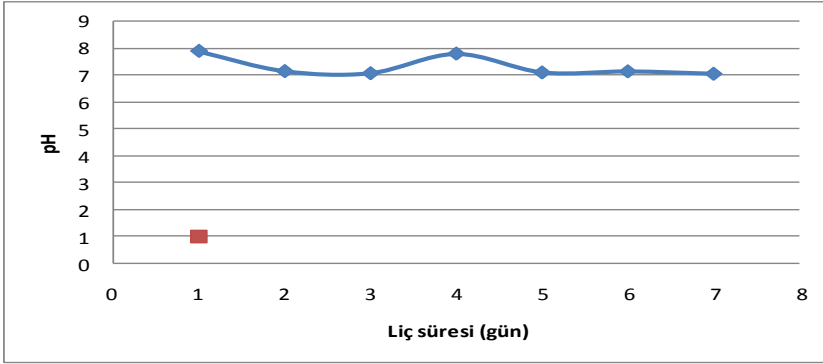


Ek 3 Bazalt cam D1,D2,D3 numunelerinin görüntüsü**Ek 4 G1,G2,G3,G4,G5,G6, D1,D2,D3 numunelerinin pH değerleri**

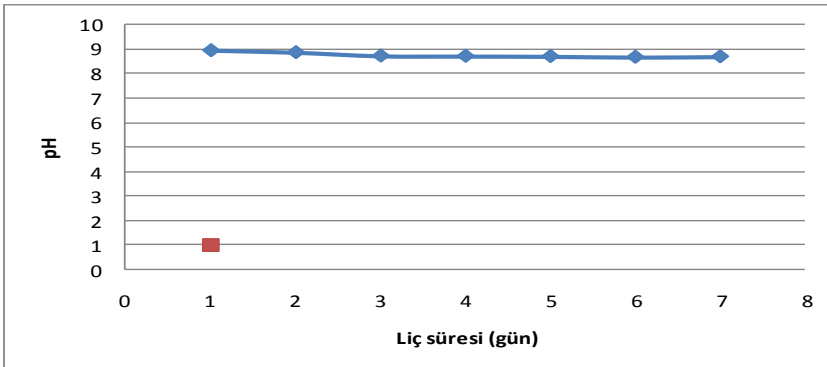
Şekil Ek 4.1 D1'nolu numune Liç pH değerleri



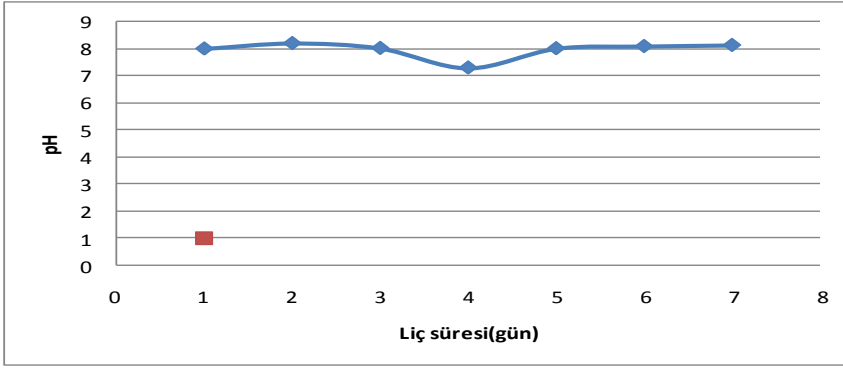
Şekil Ek 4.2 D2'nolu numune Liç pH değerleri



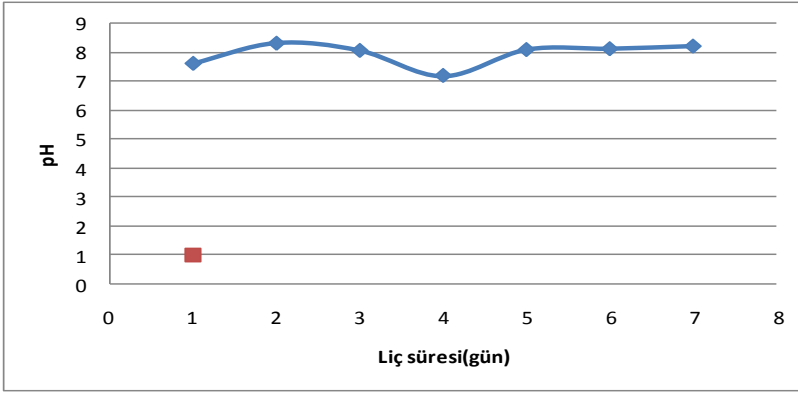
Şekil Ek 4.3 D3'nolu numune Liç pH değerleri



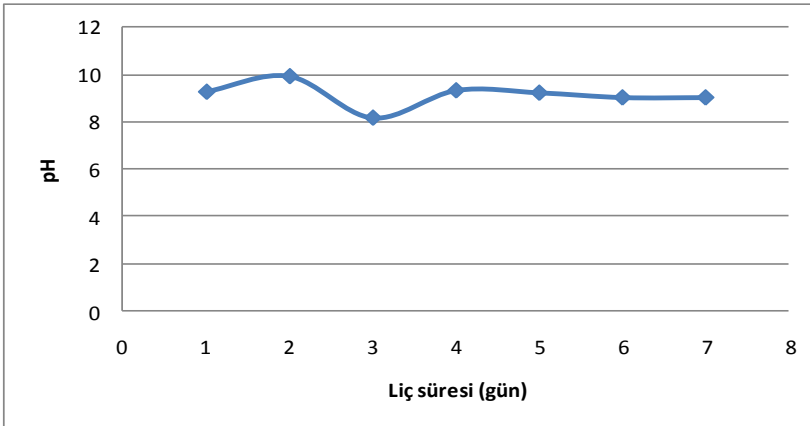
Şekil Ek 4.4 G1'nolu numune Liç pH değerleri



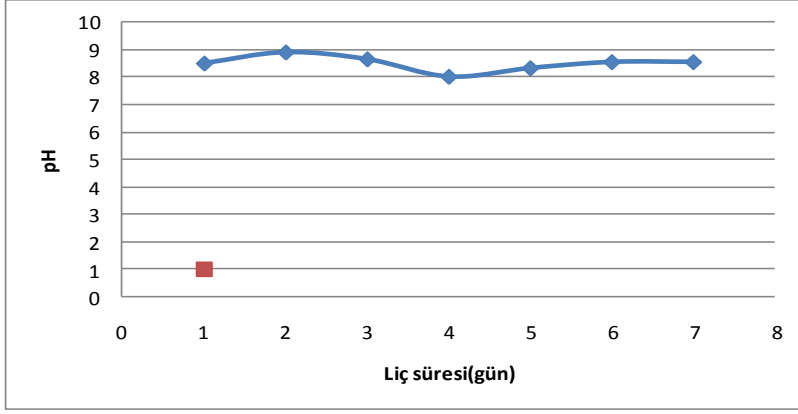
Şekil Ek 4.5 G2'nolu numune Liç pH değerleri



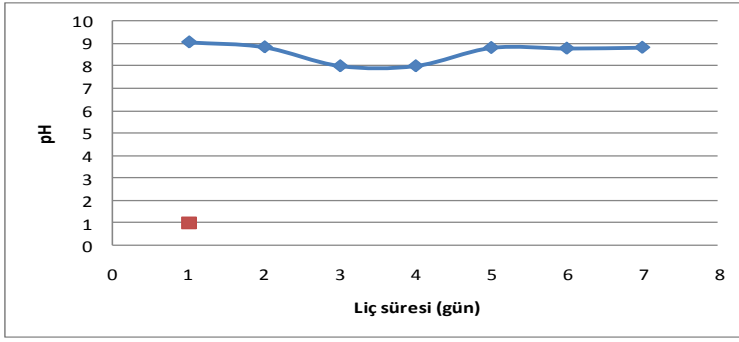
Şekil Ek 4.6 G3'nolu numune Liç pH değerleri



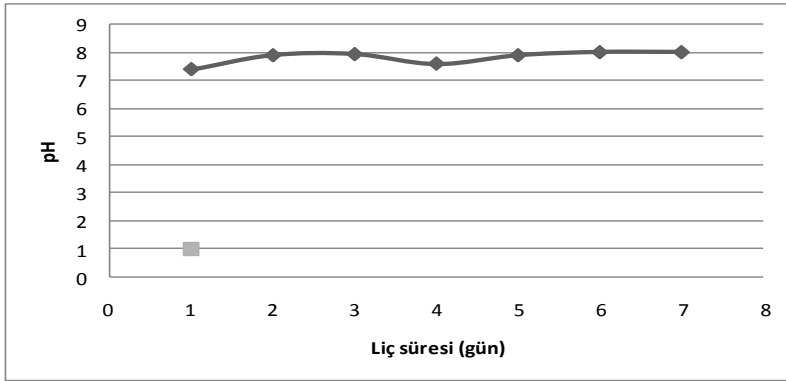
Şekil Ek 4.7 G4'nolu numune Liç pH değerleri



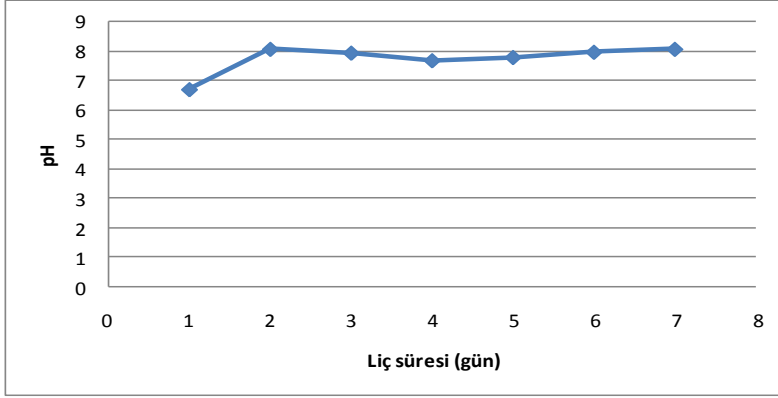
Şekil Ek 4.8 G5'nolu numune Liç pH değerleri



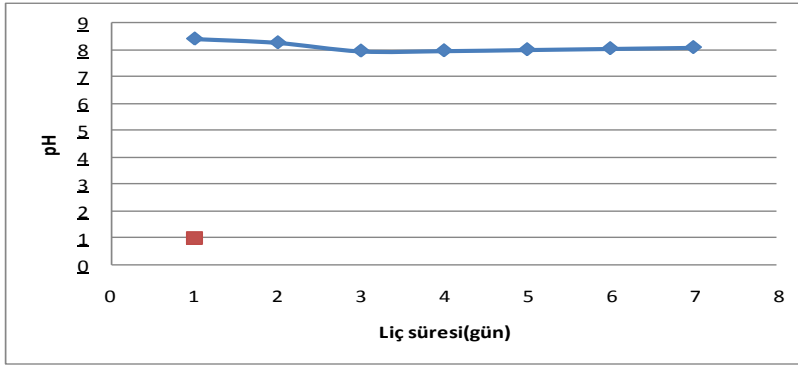
Şekil Ek 4.9 G6'nolu numune Liç pH değerleri



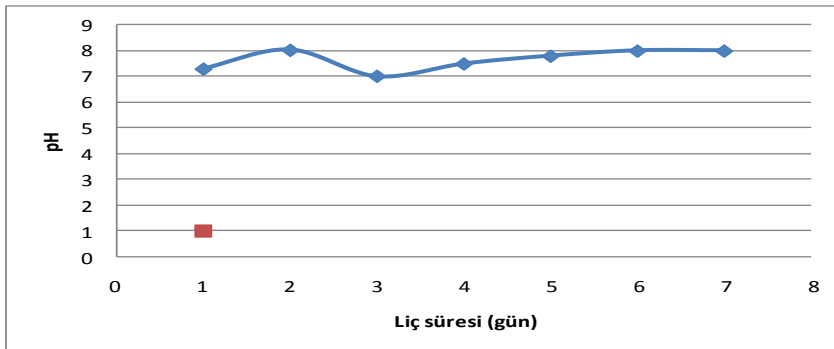
Şekil Ek 4.10 D1-1'nolu numune Liç pH değerleri



Şekil Ek 4.11D2-1'nolu numune Liç pH değerleri



Şekil Ek 4.12 D3-1'nolu numune Liç pH değerleri



Şekil Ek 4.13 Z1'nolu numune Liç pH değerleri