

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**HAFNİYUM KATKILI DEMİR BOROFOSFAT CAMLARININ YAPISI VE
ÖZELLİKLERİ**


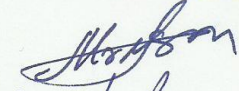
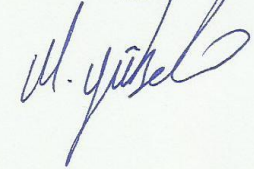
Cenk AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

NİSAN-2014
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Cenk Aydın'ın Prof. Dr. Mevlüt Karabulut'un danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Hafniyum Katkılı Demir Borofosfat Camlarının Yapısı ve Özellikleri" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

21/04/2014

	Adı ve Soyadı	İmza
Başkan :	Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT	
Üye :	Prof. Dr. Hasan MAMMADOV	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/....../2014 gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
1.GİRİŞ.....	1
2. CAMLAR	5
2.1. Camın Tanımı.....	5
2.2. Cam Dönüşümü	6
2.3. Camın Yapısı	10
2.4. Cam Bileşimi	10
3. CAMLAŞTIRMA	12
3.1 Camların Özellikleri.....	12
3.1.1 Camların fiziksel özellikleri	12
3.1.2.Camların Kimyasal Özellikleri	12
3.1.3.Camların Mekanik Özellikleri	13
3.2. Cam Türleri.....	14
3.2.1. Borosilikat Camları.....	14
3.2.2. Borat Camları	15
3.2.3. Bor Oksit camlar.....	15
3.2.4.Silikat Camları.....	15
3.3.Camlaştırmacılar.....	16
3.3.1. Silika(SiO_2)	16
3.3.2. Alümina(Al_2O_3)	16
3.3.3. Borik Oksit (B_2O_3).....	17
3.3.4. Kalsiyum Oksit, Magnezyum Oksit.....	17
3.3.5. Kurşun Oksit (PbO)	17
3.3.6. Baryum Oksit (BaO)	17
3.3.7 Alkali Oksitler($\text{Na}_2\text{O},\text{K}_2\text{O}$)	17

3.3.8 Fosfat Oksit (P_2O_5)	18
3.4. Basit Fosfat Camları	18
3.4.1. Basit Fosfat Camlarının Yapısı.....	18
3.4.2. Demir Fosfat Camlarının Yapısı.....	20
4. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	22
4.2. Yoğunluk Ölçümü	25
4.3. Kimyasal Dayanıklılık Testleri	25
4.4. Toz X- Işını Kırınımı	27
4.5. IR Ölçümleri.....	27
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	29
4.7. DTA Ölçümleri	30
5. BULGULAR	31
6. TARTIŞMA	48
7. SONUÇ ve ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR.....	54

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziği Bilim Dalı yüksek lisans programında yapılmıştır.

Bu çalışmada, demir borofosfat camlarının plütonyum içeren radyoaktif atıklar için uygun ev sahibi yapılar olup olmayacakları hafniyum bazında araştırıldı. Elde edilen örneklerin yapıları XRD, SEM-EDAX ve FTIR teknikleri kullanılarak incelenirken ısı özellikleri DTA ile araştırıldı. Camların kimyasal dayanıklılık testleri ise 90 °C deki sudaki çözünürlük oranlarından belirlendi.

Bu tez çalışmasının her aşamasında değerli bilgilerinden faydalandığım, her türlü manevi desteği benden esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresi boyunca bana yardımcı olan Arş. Gör. Hüseyin ERTAP' a teşekkür ederim.

Yaptığımız çalışma 111M768 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirildi. Sağladıkları destekten dolayı TÜBİTAK'a da teşekkürlerimi sunarım.

Kars-2014

Cenk AYDIN

ÖZET

Yüksek kimyasal dayanıklılık, düşük erime sıcaklığı ve yüksek atık içerebilme kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı demir fosfat camları bazı nükleer atıkların camlaştırılmasında yoğun olarak incelenmektedir. Bu çalışmada, demir borofosfat camlarının Pu içeren radyoaktif atıkları için uygun ev sahibi yapılar olup olmayacakları araştırıldı. Plütonyum ile doğrudan çalışmak zor olduğundan ona iyonik yarıçap ve valans değeri bakımından benzerlik gösteren Hf elementi kullanılarak araştırmalar gerçekleştirildi. İki seri halinde bileşimler hazırlanarak HfO₂ eklenmesinin demir borofosfat camlarının yapısı ve özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Birinci seride Hf ve B sadece demirin yerine eklenirken $[x\text{HfO}_2-y\text{B}_2\text{O}_3-((40-(x+y))\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5, x=0,2,4,6,8; y=0,2,4,6,8]$ ikinci seride ise hem demir hem de fosforun yerine eklendi $[x\text{HfO}_2-y\text{B}_2\text{O}_3-(100-(x+y))[40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5] x=2,4,6; y=2,4,6]$. Camlar alümina krözelerde, hava ortamında 1200-1300 °C sıcaklık aralığında eritilerek çelik kaplara dökülerek hazırlandı. Elde edilen örneklerin yapıları X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Infrared Spektroskopisi (IR) ölçümleri ile incelendi. Bileşimdeki HfO₂ miktarı %2 mol un üzerinde olduğunda her iki seride de HfP₂O₇ kristal fazının olduğu ve bu fazın gözlenmesinin örneklerin eritme sıcaklığından bağımsız olduğu XRD spektrumlarının analizlerinden görüldü. SEM görüntülerinin ve EDAX spektrumlarının analizleri XRD sonuçları ile uyumlu olarak bu fazın varlığını teyit etti. DTA spektrumları endotermik cam geçiş sıcaklığının yanında kristal fazlara karşılık gelen ekzotermik piklerden oluştu. Cam geçiş sıcaklıklarının 505-522 °C aralığında oldukları belirlendi. Örneklerin kimyasal dayanıklılık testleri 90 °C de distile sudaki çözünürlük oranlarına bakılarak gerçekleştirildi ve borofosfat camlarına HfO₂ eklenmesinin kimyasal dayanıklılığı olumsuz etkilemediği ve ayrıca HfP₂O₇ fazı içeren ve içermeyen örneklerin çözünürlük oranlarının birbirlerine yakın oldukları (10⁻⁹-10⁻¹⁰ g/cm².dak) bulundu. HfO₂ nin camın yapısına eklenmesi sonucu yapıda bir takım değişikliklerin olduğu IR spektrumlarının analizlerinden görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Radyoaktif atık, demir fosfat camları, camlaştırma Hf, Pu, XRD, IR, DTA.

ABSTRACT

Iron phosphate glasses have been intensively studied as potential host matrix for the vitrification of certain nuclear wastes due to their properties such as high chemical durability, low melting temperature and high waste loading capacity. In this thesis, we have investigated the suitability of iron borophosphate glasses for the vitrification of Pu containing wastes. Since it is difficult to work directly with plutonium, we have used Hf as a surrogate for Pu⁴⁺ because of their similarities in valence and ionic radii. The effect of HfO₂ addition on the structure and properties of iron borophosphate glasses have been studied by preparing two series of glasses. In the first series, Hf and B is added for only iron in the composition [xHfO₂-yB₂O₃-((40-(x+y))Fe₂O₃-60P₂O₅, x=0,2,4,6,8; y=0,2,4,6,8] while in the second series they are added for both iron and phosphor [xHfO₂-yB₂O₃-(100-(x+y))[40Fe₂O₃-60P₂O₅] x=2,4,6; y=2,4,6]. Glasses were prepared by melting homogeneous mixtures of reagent grade chemicals in alumina crucibles at 1200-1300 °C in air and casting them into stainless steel bars. The structures of samples obtained were studied by XRD, SEM, DTA and IR. From the analysis of XRD spectra, it was found that when the HfO₂ content was above 2 mol%, the HfP₂O₇ crystalline phase was formed in the glass matrix in both series. The existence of this crystalline phase was independent of the melting temperature. The SEM and EDAX data were consistent with the XRD data and confirmed the existence of this crystalline phase. DTA spectra consisted of an endothermic peak corresponding to glass transition and an exothermic peak corresponding to crystallization. The glass transition temperatures were determined to be in the 505-522 °C range. The chemical durabilities of the samples were determined from the dissolution rates in distilled water at 90 °C and it was found that the addition of HfO₂ in to iron borophosphate glasses did not degrade the chemical durability and chemical durability was independent of the existence of HfP₂O₇ phase as the dissolution rates of samples with and without this phase were very similar (10⁻⁹-10⁻¹⁰ g/cm².min). It is seen from the analysis of IR spectra that addition of HfO₂ into iron borophosphate glasses causes some structural modifications.

Key words: Radioactive waste, iron phosphate glasses, vitrification, Hf, Pu, XRD, IR, DTA.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Pu	: Plütonyum
Hf	: Hafniyum
T _g	: Cam geçiş sıcaklığı
IR	: Infrared
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-ışını Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SE	: Secondary electrons
EDAX	: Energy Dispersive Analysis of X-rays
A.S.T.M.	: The American Society for Testing Materials
BSE	: Back Scattered Electrons

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	: Aynı maddeden oluşan kristalin (sol) ve camın (sağ) yapısı	6
Şekil 2.2.	: Cam oluşturan eriyiğin hacmi üzerinde sıcaklığın etkisi	8
Şekil 3.4.1.	: Fosfat camlarında var olan fosfat dört yüzlü çeşitleri	20
Şekil 5.1.	: A serisindeki örneklerin toz X-ışını spektrumları	34
Şekil 5.2.	: B serisindeki örneklerin XRD spektrumları	34
Şekil 5.3.	: 1200 °C ve 1350° C de eritilen bileşimleri XRD spektrumları	35
Şekil 5.4.	: A-3 (üst) ve A-2 (alt) numunelerinden alınan SEM örnekleri	37
Şekil 5.5.	: B-2 (üst) ve B-3 (alt) numunelerinden alınan SEM örnekleri	38
Şekil 5.6.	: (A-3) örneğine ait renkli element haritaları	39
Şekil 5.7.	: A-3 örneğinin yüzeyinin farklı noktalardan alınan EDAX spektrumları	40
Şekil 5.8.	: A serisindeki farklı HfO ₂ içeriğine sahip örneklerin BSE görüntüleri	41
Şekil 5.9.	: B serisindeki farklı HfO ₂ içeriğine sahip örneklerin BSE görüntüleri	42
Şekil 5.10.	: A ve B serilerindeki örneklerin 90 °C deki saf suda yedişer günlük periyotlar sonundaki çözünürlük oranları	43
Şekil.5.11	: A ve B serisindeki örneklerin DTA spektrumları	45
Şekil 5.12.	: A ve B serisindeki camların IR Spektrumları	46
Şekil 5.13.	: Bileşiminde sadece HfO ₂ ve sadece B ₂ O ₃ içeren örneklerin IR spektrumlar	47

RESİMLER DİZİNİ

Resim4.1.1	: Camların sentezinde kullanılan agata, elek, cam dökme kalıbı ve tutucu gibi aletler (Kafkas Üniversitesi Malzeme Hazırlama Laboratuvarı)	23
Resim4.1.2.	: Yoğunluk ve kimyasal dayanıklılık testlerinde kullanılan hassas terazi	23
Resim4.1.3.	: Camları eritmek ve tavlama için kullanılan fırınlar (Kafkas Üniversitesi Malzeme Hazırlama Laboratuvarı).	24
Resim4.1.4.	: Hf içeren demir borofosfat örnekleri	24
Resim4.3.1.	: Cam kesme-parlatma sistemi ve kimyasal dayanıklılık için hazırlanan numuneler	26
Resim 5.1.	: Çelik kalıplara dökülerek elde edilen bir cam numunesi	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge I. A ve B serisindeki camların bileşimleri, yoğunlukları, cam geçiş T_g ve kristalleşme sıcaklıkları.....	31
--	----

1.GİRİŞ

Günlük yaşamda birçok alanda kullanılmakta olan camlar tarihten günümüze kadar birçok aşamadan geçerek yaygın bir hal almıştır. Camın tesadüfen bulunduğu ilk kez Yunan tarihçi Piny tarafından söylenmiştir. Piny'e göre kıyılarda kamp kuran tüccarlar yaktıkları ateşlerin külleri arasında cam parçacıkları olduğunu görmüşlerdir. Bunun sebebinin ateş yaktıkları yerde cam oksitlerinin olduğu ve bunların yüksek sıcaklığa ulaşır soğuması sonucu camların oluştuğu düşünülmüştür. Ayrıca, ilk kez Mısırlıların mezarlarında cam kolye ve nazarlıklara rastlanmıştır[1].

M.Ö. birinci yy. de cam üflemenin keşfedilmesi ile cam alanında önemli ilerlemeler gerçekleştirilmiştir. Camların daha düzgün ve işlevsel yapılması camın birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Günümüzde cam teknolojisi geliştirilerek inşaattan sağlığa, savunma sanayisinden teknolojinin birçok alanına kadar değişik alanlarda kullanılmaya devam etmektedir.

Teknolojinin gelişmesi, Dünya nüfusunun artması ve hayat standardının bütün dünyada görece olarak artmasına paralel olarak enerji tüketimi artmakta ve özellikle fosil yakıtların tüketimi hızlanmaktadır. Buna paralel olarak ta Güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi gibi çevre dostu yenilenebilir yeni enerji kaynaklarının daha verimli bir şekilde hayata geçirilmesine yönelik araştırmalar da artarak devam etmektedir. Bunun yanında, son zamanlarda ülkemizde de üzerinde yoğun olarak tartışılmakta olan bir konu olmasına rağmen nükleer enerji kaynaklarının enerjideki rolü bütün dünyada bir süre daha önemli olmaya devam edeceği gözükmektedir.

Nükleer santrallerde enerji fisyon (parçalanma) olayı sonucu elde edilirken bu süreçte tüm canlı organizmalar için tehlike yaratan radyoaktif atıklar ortaya çıkabilmektedir. Nükleer santraller kurulurken bu risklerden korunma yolları geliştirilmelidir[1]. Ülkemizde yakın gelecekte nükleer santral yapımına başlanacak olması bu sorunların ortadan kaldırılmasına yönelik araştırmaları daha da önemli kılmaktadır.

Radyoaktif atıkların uzun vadede saklanması ve çevreye zarar verici bir unsur olmaması için gerekli çözüm yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine yoğun olarak

çalışılmaktadır. Risk oluşturan bu radyoaktif atıkların başında nükleer santrallerde kullanılmış yakıt, denizaltı reaktörleri, hastane reaktörleri, uranyum madenciliği gibi atıklar sayılabilir. Radyoaktif atık tanım olarak içerisinde alfa, beta ve gama ışınları yapan kararsız element içeren istenmeyen madde olarak tanımlanır[2,3,4]. Radyoaktif atıklar birçok kimyasal ayrıştırma sürecinden geçtiği için aynı tankta bile atıklar değişik kimyasal ve fiziksel yapıya sahip olabilirler. Bu atıklar genellikle geçici olarak çelik tanklarda yeraltında tutulmaktadır. Özellikle kullanılmış yakıtların tekrardan işlenmesi sonucu ortaya çıkan yüksek seviyeli sıvı atıklar yüksek derecede radyoaktif olup yarı ömrü uzun (^{239}Pu un yarı ömrü 2.41×10^4 yıl) izotoplar içermektedir. Dolayısıyla bu atıkların zamanla içinde buldukları tanklardan toprağa sızma ve oradan da yer altı sularına karışma riskleri bulunmaktadır. Bu nedenle bu riski ortadan kaldırmak için radyoaktif atıkları daha kararlı yapılar içerisinde barındırmak gerekmektedir[5].

Radyoaktif atıkların çevreyle temasını kesmek için üzerinde çalışılan yöntemlerden biri atıkları kararlı katı bir yapıya dönüştürmektir. Atık bileşenlerinin atomik yapının parçaları haline getirildiği camlaştırma (vitrification) bu yöntemlerin başında gelmektedir. Bu amaçla kullanılacak cam yapılarının kimyasal olarak dayanıklı, atık içerme kapasitelerinin yüksek, erime sıcaklığının düşük olması gibi bir takım kritik özelliğe sahip olmaları gerekmektedir. Bu bağlamda ilk akla gelen cam yapısı hem bilinen en eski camlar olmaları ve bu nedenle yapı ve özelliklerinin iyi bilinmesi, bu camların üretimi ile ilgili gerekli teknolojinin geliştirilmiş olması ve hem de yukarıda sayılan özelliklere sahip olmaları nedeniyle silikat camlarıdır. Borosilikat camları nükleer atıkların camlaştırılması için üzerinde çalışılan ve başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere bu amaçla kullanılmaya başlanılan cam yapılarıdır. Ancak, yukarıda da belirtildiği gibi radyoaktif atıklar kimyasal olarak çok karmaşık olup bazı atıkların borosilikat camlarında camlaştırılmalarında sorunlar ortaya çıkmaktadır. Özellikle ağır metal, sülfat ve fosfat içeren atıkların bu cam yapılarında faz ayrışması ve buna paralel olarak kimyasal dayanıklılığı azalttığı bilinmektedir. Demir fosfat camları özellikle borosilikat camlarında sorun yaratan bu tür atıkları camlaştırmak üzere potansiyel bir yapı olarak çalışılan cam yapılarıdır[6,7].

Geleneksel fosfat camlarının kimyasal dayanıklılığının düşük olması onların kullanım alanını önemli oranda daraltmaktaydı. Fakat farklı oksitlerin fosfat camlarına

eklenmesi ile bu camların kimyasal dayanıklılıkları artırılabilir. Nükleer atıkların camlaştırılması için kullanılmak üzere fosfat tabanlı camlardan önce kurşun fosfat camları üzerinde çalışılmıştır. Daha sonra çalışmalar fosfat camlarına farklı miktarlarda demir oksit eklenmesiyle demir fosfat üzerinde yoğunlaştı. Bu çalışmalarda hava ortamında 1200 °C de eritilmiş, yaklaşık bileşimi 40Fe₂O₃ – 60P₂O₅ (mol%) olan demir fosfat camlarının ikili demir fosfat camları içerisinde, 90 °C deki damıtılmış suda kimyasal dayanıklılığı en yüksek olan cam yapıları bulunmuştur ve bu camlar nükleer atıkların camlaştırılması için çalışılmaktadır[7,8].

Demirin fosfat camlarına eklenmesi sonucu camın kimyasal dayanıklılığında çok önemli artışlar olduğu bilinmektedir. Fosfat camlarının düşük kimyasal dayanıklılıklarının genelde kolayca çözünen ve köprü görevi yapan -P-O-P- bağlarının bu camların yapısındaki çokluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Demirin eklenmesi sonucu kimyasal dayanıklılıkta meydana gelen bu keskin artışın sebebi çok net olarak bilinmese de bu değişimin camın yapısında baskın olan -P-O-P- bağlarının yerini demir oksitlerin eklenmesi sonucu -Fe-O-P- bağlarının almasından kaynaklandığı düşünülmektedir[9].

Bileşimi 40Fe₂O₃–60P₂O₅ (mol%) olan camların radyoaktif atıkların camlaştırılması için taşınmaları gereken birçok özelliğe sahip olduklarının bulunmasından sonra bu bileşim ana cam yapısı olarak kullanılarak farklı atıkların bu yapılarda camlaştırılmaları üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Radyoaktif atıklar demir fosfat camlarında camlaştırılması sonucu elde edilecek atık yapısının uzun süreli depolama süresince içerisinde bulunan aktif çekirdeklerden dolayı uzun süre radyoaktif kalacağı bilinmektedir. Dolayısıyla bu yapıların nötron soğurma tesir kesiti yüksek bir takım bileşenler içermesi önemlidir. Daha önce bu amaçla nötron soğurma tesir kesiti yüksek olan bor eklenmesinin demir fosfat camlarının yapı ve özelliklerini nasıl etkilediği çalışılmıştır[10]. Bazı yüksek seviyeli radyoaktif atıkların ²³⁹Pu ile plütonyumun ayrışması ve fabrikasyonundan kaynaklanan Pu içeren fisyon materyalleri içerdikleri bilinmektedir[2,3,10,11].

Bu tez çalışmasında demir borofosfat camlarının plütonyum içeren yüksek seviyede radyoaktif atıkların camlaştırılmalarında uygun yapılar olup olmadıkları araştırıldı. Pu ile direkt olarak çalışmak tehlikeli olduğundan genelde yapılan Pu'a

büyüklik ve değerlik olarak benzer olan elementler seçerek (surrogate) araştırmalar yapmaktır. Hafniyum valans değeri ve iyonik yarıçap bakımından Pu'a benzerliğinden dolayı borosilikat camlarında Pu için surrogate olarak kullanılmıştır. Biz de demir borofosfat camlarına HfO₂ ekleyerek Hf bazında demir borofosfat camlarının Pu için uygun ev sahibi yapılar olup olmadıklarını araştırdık.

İlk bölümde camların tanımı, cam dönüşüm sıcaklığı, camların bileşimi, basit fosfat camları ve camın yapısı gibi temel bilgiler verildi. Daha sonraki bölümlerde ise hafniyum katkılı demir borofosfat camlarının hazırlanışı ve özelliklerinin araştırılmasında kullanılan yöntemler ve teknikler verildikten sonra elde edilen bulgular sunulmaktadır. Yapılan bu tez çalışması TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu tarafından desteklenen 111M768 numaralı proje kapsamında gerçekleştirildi.

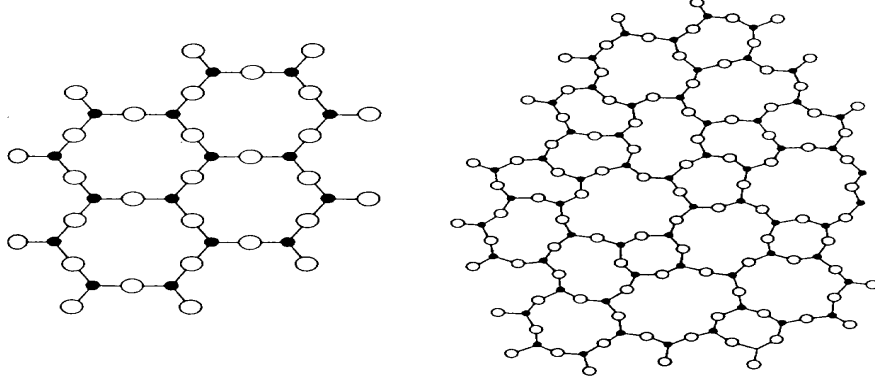
2. CAMLAR

2.1. Camın Tanımı

Uzun zamandan beri insan hayatının bir parçası olan camlar için birçok tanım verilmiştir. Geleneksel camlar silisyum tabanlı yani anorganik temelli olduklarından cam için verilen tanımlardan biri; cam inorganik maddelerin yüksek sıcaklıklarda eritilerek oda sıcaklığına soğutulmasıyla elde edilen katı bir madde şeklindedir. Ancak bu tanım camın tanımı için yeterli değildir. Çünkü zaman içerisinde silisyumun cam için olmazsa olmaz bir bileşen olmadığı görülmüştür. Geleneksel camlar anorganik malzemeler olsalar da birçok farklı maddeden cam elde edilebilmektedir. Ayrıca, eriyiğin soğutulması cam elde etmenin tek yolu olmayıp çözeltilerin sol-gel metoduyla ve kristallerin nötron ışınlarıyla bombardımanı ile cam elde edilebilmektedir. Dolayısıyla materyallerin kimyasal doğaları kullanılarak yapılan tanım eksik kalmaktadır. A.S.T.M. (The American Society for Testing Materials) tarafından camın tanımı kristalleşmeden rijit koşullara soğutulan birleşimin ürünü olarak verilmektedir[12]. Bu tanım da yeterli değildir çünkü kristal yapıda olmayan her madde yani her amorf madde cam değildir.

Cam için daha geniş ve kabul edilebilir bir tanım verebilmek için camların bir takım özelliklerini bilmek gerekmektedir. Bütün camların ortak iki karakteri, bu malzemelerin uzun erimde periyodik bir atomik dizilişe sahip olmamaları ve bütün camların zamana bağlı olan bir cam dönüşüm davranışı göstermeleridir. Dolayısıyla düzensiz yapıya sahip bir katı tanımı da tek başına cam için yeterli olmamaktadır. Daha geniş olarak “cam dönüşüm davranışı gösteren ve periyodik olmayan bir katı” tanımı daha uygun bir tanım olmaktadır. Yani anorganik, organik veya metalik, hangi teknikle hazırlırsa hazırlansın cam dönüşüm davranışı gösteren bütün maddeler camdır [1,13,14]. Eriyik halinden cam elde edilme sürecinde eriyiği oluşturan iyon veya moleküller yapı içerisinde yeniden düzenlenirler. Bu düzenlemenin ne şekilde olacağı sıvının viskozitesine ve soğutma hızına bağlı olacaktır. Eriyikten herhangi bir kristalleşme gözlenmeden “aşırı soğutulmuş bir sıvı” olarak adlandırılan amorf bir madde elde edilebileceği gibi soğutma hızı yavaşsa bir miktar kristalleşme de gözlenebilmektedir. Yani, kristal yapı maddelerden yapılsalar bile sonuçta uygun şartlar oluştuğunda bu maddelerden periyodik bir düzeni olmayan, görünüşü ve özellikleri yönünden elastik bir katı olan camlar elde edilir. Bu durum şematik olarak Şekil 2.1 de verilmektedir. Cam

için verilen “aşırı soğutulmuş sıvı” tanımlaması da üzerinde fikir birliğine varılmış bir kavram değildir, çünkü soğuk cam tamamen rijit bir katıdır[12].

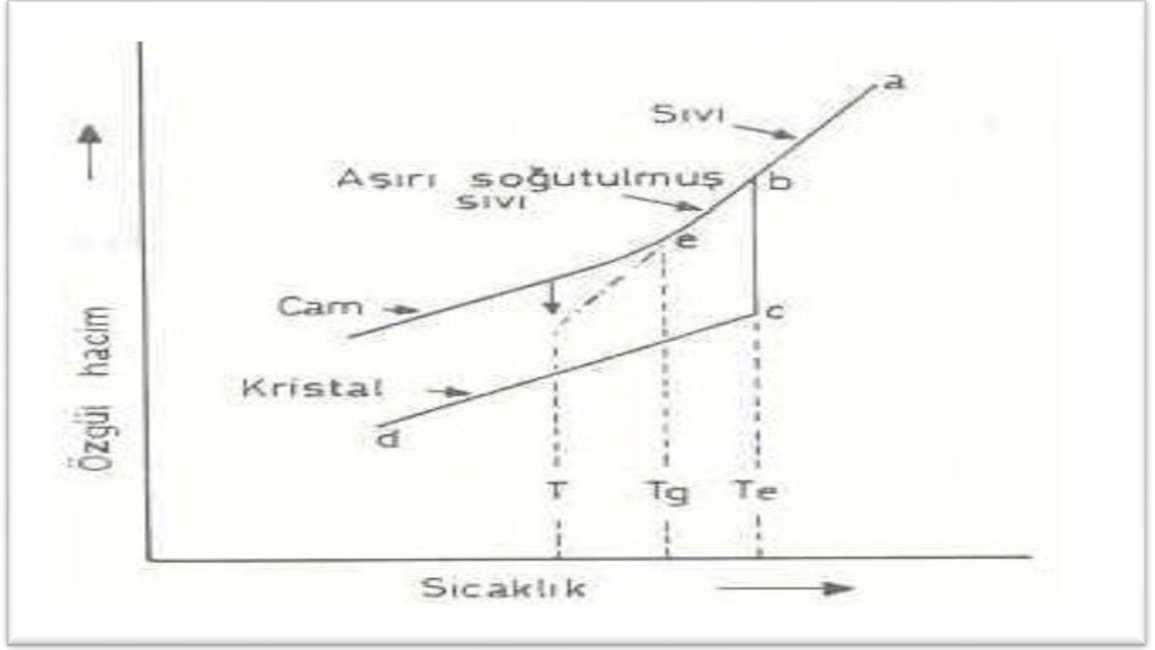


Şekil 2.1. Aynı maddeden oluşan kristalin (sol) ve camın (sağ) yapısı.

2.2. Cam Dönüşümü

Camlar için en kabul edilebilir tanımın “cam dönüşüm davranışı gösteren ve periyodik olmayan bir katı” olduğunu bir önceki kısımda belirttik. Dolayısıyla camları çalışırken cam geçiş sıcaklığının bilinmesi çok önemlidir. Eriyikten soğutulmuş cam elde edilmesi sürecinde gözlenen davranış Şekil 2.2 incelenerek anlaşılabilir. Bu şekilde soğuma esnasında hacmin sıcaklıkla değişimi verilmektedir[15]. Hacim ve entalpi benzer davranış gösterdiklerinden y eksenini bazen entalpi artışı olarak da verilmektedir[1]. Normalde erime sıcaklığının altında herhangi bir sıcaklığa soğutulduğunda madde uzun erimli bir düzenin olduğu kristal duruma dönüşebilir. Eğer bu gerçekleşirse şekilde görüldüğü gibi (T_c) erime noktasında özgül hacimde veya entalpide önemli bir düşüş ve buna bağlı olarak da yoğunluk artışı görülür. Bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklara soğutmaya devam edilirse kristalin ısı

kapasitesinden dolayı entalpi daha da azalır. Eğer eriyik kristalleşmeden soğumaya devam ederse hacimde böyle ani bir değişme görülmez ve hacim “b-e” çizgisi boyunca azalır. Maddenin “b” ve “e” noktaları arasındaki hali aşırı soğutulmuş (supercooled) olarak nitelenir. Bu durumda soğutma ile hacimdeki küçülme kısmen atomların termal titreşim seviyelerindeki azalmadan, kısmen de yapısal değişimlerden kaynaklanır. Sıvının kristalleşmesi durumunda T_c sıcaklığındaki yapısal değişme çok hızlı gerçekleşecektir. Normal olarak erime sıcaklığında cam oldukça viskoz bir sıvıdır. Viskozitenin yüksek olması cam oluşumu için önemli bir kriterdir. Çünkü viskozitenin yüksek olması soğuma esnasında yapısal düzenlenmenin gerçekleşmesini zorlaştırmaktadır. Sıcaklık düştükçe atomların düzenlenmesi daha zor hale gelir ve sıcaklığın azalması devam ettikçe viskozite artık daha çok yapısal değişimin olmayacağı kadar yüksek olur ve “e” noktasında görüldüğü gibi hacim-sıcaklık eğrisinin eğimi azalarak, erime noktasında kristalleşen maddenin hacim eğrisine, “c-d”, paralel hale gelir ve hacimdeki azalma tamamıyla atomların termal titreşim seviyesindeki azalmadan kaynaklanır[1,15].



Şekil 2.2. Cam oluşturan eriyiğin hacmi üzerinde sıcaklığın etkisi[16].

Şekil 2.2 de eğimin değiştiği T_g sıcaklığı, camın dönüşüm sıcaklığı veya cam geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır. Sadece T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda malzemeyi cam olarak tanımlamak uygundur. Bu sıcaklıkta gerçekleştiği kabul edilen cam dönüşümü, biranda oluşan bir olay olmadığı gibi, herhangi bir cam için T_g sıcaklığı iyi belirlenmiş bir değere sahip değildir. Bundan dolayı dönüşüm sıcaklığı yerine dönüşüm bölgesi ifadesi kullanılabilir. Ayrıca T_g sıcaklığı soğutma hızına bağlıdır. Soğutma hızı azaldıkça T_g sıcaklığı da azalacaktır.

Dönüşüm bölgesinin altındaki sıcaklıklarda hacmin sıcaklığa bağlı değişim hızı, yani ısıl genleşmesi cam ve kristal malzemeler için benzerlik gösterir. Fakat camın özgül hacminin değeri çok daha fazladır ve camı oluşturan sıvının soğutma hızı ile orantılı olarak artar. Cam için, kristal katıdaki gibi kesin ve tanımlanabilir bir erime noktası yerine, üstünde hiçbir katı malzemenin kalmadığı bir sıvılaşma sıcaklığından söz edilebilir. Benzer şekilde, altında hiçbir sıvının bulunmadığı bir katı hal sıcaklığından da söz edilebilir.

Değişim bölgesi civarında ısıl işleme tabi tutulan bir camın iç düzenlenişini ve fiziksel özelliklerini irdelerken “Suni Katı Hâl Sıcaklığı” kullanılabilir. Bu kavram

camın yapısal düzenlenişinin belli bir T sıcaklığındaki ilk yapısal düzenlenmesinden ne derecede uzaklaştığının bir ölçümünü sağlar. Eğer bir cam numunesinin T_g sıcaklığının üstündeki bir T_1 sıcaklığında denge durumuna getirildiğini ve çok hızlı bir şekilde T_g sıcaklığının oldukça altındaki bir T_2 sıcaklığına soğutulduğunu kabul edersek, sıcaklığın değişimi sırasında camın iç düzenlenmesinin değişmesi için yeterli zaman olmayacak ve T_2 sıcaklığındaki cam T_1 sıcaklığındaki denge düzenlenmesi ile aynı iç düzenlenmeye sahip olacaktır. T_1 sıcaklığı, T_2 sıcaklığındaki camın suni katı hâl sıcaklığı olarak adlandırılır. Eğer cam T_1 den yavaş yavaş soğutulursa T_2 ye gelindiğinde camın suni katı hâl sıcaklığı T_1 den daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşecektir. Suni katı hâl sıcaklığı arttıkça, cam numunesi ile malzemenin kristal biçimi arasındaki yapı farkı artar. Değişim bölgesi ile ilgili konuların sunumunda, her ne kadar hacim- sıcaklık eğrileri yaygın olarak kullanılıyorsa da, ısı içeriğinin sıcaklıkla değişimi gibi diğer özelliklerin sıcaklıkla değişimi de aynı amaçla kullanılabilir[1,15]. Görüldüğü gibi camın oda sıcaklığında ölçülen özellikleri cam dönüşüm bölgesinden geçerken uygulanan soğutma hızına bağlıdır. İstenilen özelliklerde cam elde edilmesinde cama uygulanacak ısı işlemlerin iyi anlaşılması gerekmektedir. Eriyikten cam elde edilirken göz önünde tutulması gereken en önemli parametrelerden ikisi viskozite ve tavlama işlemleridir[1,15].

Viskozite herhangi bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Camın viskozitesinin sıcaklıkla ilgili bilgiler, şekillendirme sonrası cama uygulanacak tavlama işlemi için de önemlidir. Dönüşüm bölgesinin üstündeki bir sıcaklıktan soğutulan bir camda gerilim oluşur. Eğer bu durum önlenmezse cam malzemenin kırılıp parçalanmasına sebep olabilir. Bu yüzden cama kontrollü soğutma yapılmalıdır. Yani cam tavlmalıdır. Genel olarak bir cam blok içinde arta kalan gerilim, viskoz akma ile rahatlayan bu tersinir gerilime eşit fakat zıt işaretlidir. Kalıcı gerilim; (a) soğumanın hızıyla doğru orantılıdır, (b) aynı soğutma hızı için, başlangıç sıcaklığı ile referans sıcaklığı arasındaki fark arttıkça artar, (c) aynı soğutma hızı için, kalınlığın artması ile kalınlığın karesini aşan bir oranda artar[15].

Camın tavlama şu şekilde gerçekleşir; cam önce bünyesindeki gerilimlerin çok kısa bir sürede giderilebileceği bir sıcaklığa ısıtılır ve eşit sıcaklığa ulaşana kadar bu sıcaklıkta tutulur. Bu sıcaklığın, camın kendi ağırlığı altında şeklini koruyabileceği bir

seviyede olması gerekir. Daha sonra cam, kontrollü olarak soğutulur. Soğumaya bağlı olarak viskozite artar ve cam donma noktasının altında rijit, elastik bir katı haline gelir. Donma noktası gerilim noktasının 5 °C nin üstünde olarak tarif edilir. Bu noktanın altında soğuma her tarafa aynı hızda olduğu sürece daha fazla gerilim oluşmaz[1,15].

2.3. Camın Yapısı

Camın yapısını ifade etmek için birçok teori ortaya atılmıştır. Bu teorilerin hepsinde yapısal düzenliliğinin küçük bir aralıktan oluştuğu hakkında ortak bir kararda kalınmıştır[1,15].

Camın yapısı ile ilgili en yaygın bilinen tanım düzensiz ağ yapıdan oluştuğudur. Bahsedilen bu teorilerin en basiti olan Goldschmidt teorine göre genel formülü R_nO_m olan bir bileşimde katyonun (R) iyonik yarıçapının oksijenin yarıçapına oranı 0,2 – 0,4 aralığında olduğunda bu maddeden kolayca cam elde edilebilir. Bu aralıktaki yarıçap oranları tetrahedra şeklinde dört oksijenle komşu katyonlar meydana getirdiğinden Goldschmidt' te göre sadece bu tip tetrahedralar içeren eriyikler soğuma sırasında cam oluşturuyorlardı[1].

Başka bir teoride Zachariasen, Goldschmidt'in fikirlerini bir ileri aşamaya taşıyarak bir çalışma yapmış ve cam oluşumunda kesin koordinasyon sayılarının neden olması gerektiği konusunda açıklamalar yapmıştır. Bu yaptığı teoride geliştirilen tüm cam türleri için temel oluşturulmuştur. Zachariasen, soğuma esnasında kolayca camlaşan silika kristallerinin bir ağ yapıda olduğunu farketti bu ağlar kristalde olduğu gibi dört köşesinden bağlı tetrahedralar içerir fakat ağlar kristaldeki gibi düzenli bir şekilde birbirini tekrar etmemektedir. Bahsettiği bu ağlar üç boyutlu olarak genişler, ortalama davranışları bütün doğrultularda benzerdir ve bundan dolayı camların özellikleri izotropiktir. Böylece Zachariasen, bu tip ağların oluşmasının cam oluşumu için gerekli olduğu sonucuna varmıştır[1,15].

2.4. Cam Bileşimi

Birçok cam formülü elde edilmiş olmasına rağmen, dünyada üretilmiş olan camın % 90 dan fazlasını kireç, soda ve kum oluşturmaktadır. Camı oluşturan ana ham maddeler kum, kireç ve soda olup bunların dışında ki diğer ham maddeler etkileri

önemli olsa dahi ikinci öneme sahip maddeler olarak kabul edilir. Camın yapısında erimiş oksitlerin viskozitesi ve bu viskoziteyle bileşim arasındaki bağıntıdır[14].

Cam genellikle silisyum oksidi; alkali veya toprak alkali oksitler ve az miktarda da renk verici oksitlerin bileşimden oluşur. Cam kumu karbonat veya soda, kireç ve renk verici maddelerden oluşan karışımın gerekli şartlar altında eritilmesiyle elde edilir.

Kimyasal analizler sonucu camın yapısında oksitlerin bir karışımı olduğu anlaşılmıştır. Camı oluşturan ana maddelere baktığımızda adi camın bileşimine giren üç temel madde akla gelir. Bunlar; cam oluşturabilen oksitler, eriticiler ve stabilizatörlerdir. Adi camın bileşimine giren bu maddeler kum, soda, kireç üçlüsü olarak da bilinir[14].

3. CAMLAŖTIRMA

Çok eski zamanlardan beri insanların kullandığı maddelerden biri olan cam süs eşyası yapımında merceklerde birçok laboratuvar camlarında ve çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Camların yüksek kimyasal dayanıklılık, kimyasal bileşik olarak esnek olabilme ve kolay işlenme gibi özelliklerinden dolayı bazı zararlı atıklar camlaştırılmaktadır. Camlaştırma olayı atık maddelerin camı oluşturan bileşenleri ile birlikte eritilmesi sonucu camın yapısı içerisine hapsedilir. Bu atıklardan biri olan radyoaktif atıkların camlaştırılmasında alkali silikat camları kullanılmaktadır. Alkali silikat camlarında gözlenen faz ayrışımı gibi problemlerden dolayı alternatif cam yapılar geliştirilmelidir. Teknoloji ilerledikçe bu konu üzerinde detaylı çalışmalar yapılmaktadır[3,17].

3.1 Camların Özellikleri

3.1.1 Camların fiziksel özellikleri

Camların yoğunlukları bileşimlerine giren ana bileşenlerin oranına ve cinsine göre değişik değerler alır. Çeşitli cam türlerinin yoğunlukları 2.2 g/cm^3 ile 3 g/cm^3 arasında değerler almaktadır. Bazı özel cam türlerinde yoğunluk 8 g/cm^3 gibi değerlere varabilmektedir. Binalarda kullanılan camların yoğunlukları 2.5 g/cm^3 'tür.

Mohs sertliğine göre camın sertliği 6 ile 7 arasındadır. Bu düzeydeki sertlik cama iyi bir aşınma direnci kazandırır. Böylece parlak yüzeyle cam ürünler saydamlıklarını hemen hemen sınırsız bir ölçüde koruyabilmektedir. Normal pencere camlarında mohs sertlik değeri biraz daha düşük olup 5.5 değerindedir. Saydamlık geçen ışığın gelen ışığa oranı olup camlarda $K = \% 80 - \% 98$ 'dir. Bu nedenle cam, en saydam plastikten daha yüksek bir saydamlığa sahiptir. Kırma indisi, doğrudan camın yoğunluğu ile ilgilidir. Normal camda 1.52 olan kırma indisi kristal camda 1.60'dır. Yumuşama sıcaklığı 500-600 °C arasında bulunmaktadır[19,20]

3.1.2.Camların Kimyasal Özellikleri

Cam kimyasal olarak birçok maddeye göre dayanıklıdır. Yalnızca hidroflorik asit ve bazı alkalik çözeltiler (eriyikler) camı etkilemektedir. Hidroflorik asit özellikle cam yüzeylerin işlenmesinde yüzeylerin matlaştırılması için kullanılır. Su ise yalnızca

uzun sürelerde camı etkiler. İçine kalsiyum karbonat katılmamış camlar su karşısında kararlı değildirlerdir. Bu tür camlara su camı da denir. Normal pencere camları ve su ile teması olabilecek her türlü camın su karşısında kararlı olabilmesi için bileşimine kireç katıldığı bilinmektedir[19,20].

3.1.3.Camların Mekanik Özellikleri

Cam malzemelere ilişkin olarak basınç dayanımı, çekme dayanımı, elastisite modülü ve Poisson oranı gibi özellikler önemlidir. Cam kırılğan gevrek türde bir malzeme olup darbeye ve şekil değişimlerine dayanıklı değildir. Buna karşılık basınç dayanımı oldukça yüksektir. Cam gibi kırılğan maddelerin basınç ve çekme dayanımları arasında büyük fark vardır. Bu fark cam malzemedeki yaklaşık 20 katına ulaşır. Cam cisimlerin dayanıklılığı çekme dayanımı ile belirlenmektedir. Camın çekme dayanımı 20-90 MPa, basınç dayanımı ise 500-900 MPa arasında değişmektedir. Cam aşınmaya dayanıklı bir malzemedir. Camın elastisite modülü 45000-100000 MPa'dır. Poisson oranı ise 0.22'dir[18,19,20].

Çevreye bırakılan zararlı atıkların camlaştırılmasında kullanılacak camların bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Öncelikle kolay cam olma eğilimine sahip olmalıdır. Cam olma yüksek sıcaklıkta erimiş cam bileşiminin soğutulurken kristalleşmeye uğramadan katı madde oluşturmasıdır. Dolayısıyla soğutma hızının kristalleşme olmasına izin vermeyecek derecede yüksek ve soğutma aşamasındaki ortamın sıcaklığı cam geçiş sıcaklığının T_g altında olması durumunda birçok bileşim cam forma sahip olabilir[12].

Camların termal kararlılığı da camlaştırma için camın sahip olması gereken önemli bir özelliğidir. Camın yüksek sıcaklıklarda uzun süre ısı ile maruz bırakılması tüm camlarda kristalleşmeye neden olacaktır. Kristalleşme cam yüzeylerinde çatlakların oluşmasına sebep olabilir. Oluşan bu çatlaklar camların zararlı atıklarını çevreyle temasını kolaylaştırabilir. Radyoaktif atıkların karmaşık yapısından dolayı camlaştırma için kullanılacak farklı bileşimleri ve farklı atık bileşimlerini bünyesinde tutabilecek kimyasal esnekliğe sahip olmalıdır. Bunun yanı sıra radyoaktif atıkları çevreden uzak tutabilmek için kimyasal dayanıklılığı da yeterince iyi olmalıdır.

Birçok fiziksel etkenden zarar görüp yeraltında saklanması düşünülen camların suyla kontağı önlenmelidir.

Radyoaktif atıklara ev sahipliği yapacak camların atık içerebilme seviyeleri yüksek olmalıdır. Çünkü yapılacak camlaştırma işleminde en düşük atık hacmini oluşturacak cam yapısı geliştirilmelidir. Camlaştırılan maddenin son hacminin küçük olması oldukça önemlidir. Camlaştırma için kullanılacak camın atık içerebilme kapasitesi, yani özellikleri bazından içerebileceği hacim miktarı büyük olmalıdır ki sonuçtaki hacim küçük olsun[18].

Radyoaktif atıkların işlenmesi kolay olmalıdır. Yapılacak camlaştırma işlemi için sıcaklığın oldukça düşük, eritme işleminin hava ortamında yapılabilmesi ve mevcut teknolojilerin yeni üretilecek camlara da uygulanabilirliği dikkate değer bir durum olacaktır.

3.2. Cam Türleri

Birçok cam türü olmasına rağmen radyoaktif atıkları içinde barındırabilecek özelliklere sahip olan iki tür camdan bahsedebiliriz. Bunlar borosilikat ve fosfat camlarıdır.

3.2.1. Borosilikat Camları

Yüksek atık içerebilme kapasitesi, yüksek kimyasal dayanıklılık, kimyasal bileşimde esneklik gibi özelliklerinin yeterli olduğu düşüncesi silikat camlarının radyoaktif atıkları camlaştırılması üzerinde çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Silika tabanlı camların nükleer atıkları saklamada ön planda tutulması bu cam teknolojisinin tamamlanmış olduğunu gösterilebilir. Kimyasal bakımdan en sağlam atık formu amorf silikalar gösterilebilir, fakat bu maddeyi eritmek çok yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden dolayı maliyeti yükseltmektedir. Eritme sıcaklığını düşürmek için çeşitli yöntemler denenmektedir. Bor oksit silika camının yapımında kullanılan en yaygın bileşimdir. Radyoaktif atıkları camlaştırmada ilk kullanılan cam örneği borosilikat camlardır[3,16].

Borosilikat camları yukarıda bahsettiğimiz özelliklere sahip oldukları halde farklı seviyelerdeki atıkların camlaştırılmasında kullanılacak tek cam yapısı olarak düşünülmemektedir. Çünkü radyoaktif atıklar kimyasal olarak çok karmaşık yapıya

sahiptirler ve bazı atık bileşenleri borosilikat camlarında faz ayrışımı gibi problemlere neden olabilmektedir. Bu problemi giderebilmek için alternatif cam yapılar üzerinde de çalışılmaktadır.

3.2.2. Borat Camları

Metal oksitler veya meta karbonatlar bor oksit ile reaksiyona girerek polimer camları oluştururlar. Bu tip camlar oluşturmak için bütün alkali ve toprak alkali metal oksitleri kullanılabilir. Metal oksitlere bor oksit eklendiğinde dört bağlı negatif bor atomları oluşur. Bor oksit de üç bağlı bir örgü polimeri olduğundan polimer borat camları üç ve dört bağlı karışık ağ yapısına sahip polimerler olur. Borat camları düşük yumuşama özelliğine sahiptirler ayrıca diğer camlara yapıştırıcı bir özellik kazandırır. Bu nedenle geniş bir kullanım alanına sahiptirler[19,20].

3.2.3. Bor Oksit camlar

Metal oksitlerin borik asit veya bor oksit bileşimleriyle eritilmeleri sonucunda oluşurlar. Borik asidin dehidratasyonu ile oluşurlar. Bu reaksiyonun oluşumuyla çapraz bağ yoğunluğu artar. Hem çapraz bağları yoğunluğunun artması hem de dehidratasyonla suyun azalmasından dolayı viskozite artar[19].

3.2.4.Silikat Camları

Amorf Silisyum oksidin yapısını tanımlamak için birçok teori vardır fakat bunların içinde en çok kabul edileni Zachariasen' in önerdiği sürekli rastgele ağ modeli (RNM)'dir. Camlaşmış SiO_2 içindeki silika atomlarına koordinat sisteminde dört oksijen bağlanır. SiO_4 tetrahedral yapıdadır bu yapıdaki bir oksijeni ortak kullanarak diğer dört SiO_4 ile bağlanarak bir ağ oluştururlar. Oksijen atomlarının ikisi ile oluşturulan bağa oksijen köprüsü denir[21].

3.2.5. Fosfat Camları

Fosfat camlarının atomik yapıları silika camlarından ziyade organik polimerlere daha yakın olması bu iki cam arasında farklar oluşmasına sebep olmaktadır[15]. Genel olarak fosfat camlarının termal dengesi silika camlarından daha düşüktür. Fosfat camları daha az dayanıklıdır, daha düşük erime sıcaklığı ve erime viskozitesi gösterirler. Bu camlarda düşük oluşum sıcaklığı ve yüksek çözünürlük sülfat faz ayrışımına sebep olur.

Silikat camlarında çözünebilir fazın oluşması dayanıklılığı düşürür. Fosfatlar silikalara göre daha fazla korozyona uğrar bu da fosfat camlarının silika camlarına göre kimyasal dayanıklılıklarının daha düşük olduğunu gösterir[6,7].

Son dönemlerde fosfat camları bazı özel uygulamalar için geliştirilmektedirler. Alkali alümino camları düşük cam dönüşüm sıcaklığı ve termal genleşme katsayılarından dolayı hava geçirmez contalar üretmek için kullanılmaktadırlar.

Ayrıca, geleneksel fosfat camlarının aksine demir fosfat camlarının kimyasal dayanıklılıkları son derece yüksektir ve radyoaktif atıkların camlaştırılması için potansiyel yapılara olarak görülmektedirler. Fe_2O_3 ilave edildiğinde oluşan camın kimyasal dayanımının artmasının nedeni P-O-P köprü bağlarındaki P yerine Fe bağlanarak daha kararlı P-O-Fe bağlarının oluşmasına bağlanmaktadır. Bu camların sudaki çözünürlüğü 10^{-9} - 10^{-10} gr/cm².dak oranında olmaktadır. Yani bu camların kimyasal dayanıklılıkları silika camlarıyla karşılaştırılabilir bir değere sahiptir. Fe_2O_3 ilavesi arttığında camın kristalleşme eğilimi de artmaktadır. Bu artış istenmeyen bir durum meydana getirmektedir. Bu nedenle camın bileşimindeki Fe_2O_3 miktarını optimum bir seviyede tutmak gerekmektedir. Bu değer molce %40 Fe_2O_3 , %60 P_2O_5 'tir. Biz de bu çalışmamızda ana cam yapısı olarak bu oranları kullandık[9,12, 21,23].

3.3.Camlaştırıcılar

3.3.1. Silika(SiO_2)

Silika silikat camlarının esas cam yapıcı bileşenidir. Silika düşük genleşme katsayısı yüksek kimyasal ve termal şok dayanımı yönünden önemlidir. Silika ham maddesi kuars, kuarsit ve silis kumudur. Camın kalitesi için en az kimyasal bileşimi kadar kumun bileşiminin de istikrarlı olması önemlidir[19,20].

3.3.2. Alümina(Al_2O_3)

Alümina endüstriyel ve özel camlar için önemli bir bileşendir çünkü camın özelliklerini büyük oranda değiştirir. Camın kimyasal dengesini ve mekanik dayanımını artırmak için uygun oranda alümina katmak gerekir. İlâveten faz ayrışımı ve camın

kristalleşme eğilimini azaltır. Genel olarak % 0,5-2 oranında alümina ilavesi yukarıda bahsettiğimiz özelliklerin oluşmasını sağlar[19,20].

3.3.3. Borik Oksit (B_2O_3)

Borik oksit en önemli cam yapıcı oksitlerden biridir. Buna rağmen saf borik oksit camının dengesiz olmasından dolayı ticari değeri yoktur. Bundan dolayı silikayla birlikte borosilikat camları oluşturulur. Borosilikat camlarının kimyasal dayanımı ve termal dayanımı çok yüksektir. Bahsettiğimiz özelliklerinden dolayı laboratuvar kapları ve ateşe dayanıklı kap imalatında kullanılırlar[19,20].

3.3.4. Kalsiyum Oksit, Magnezyum Oksit

İkili alkali camlarının suya karşı dayanımı çok düşüktür. Bu tip camlara CaO ilavesi cam içindeki alkali iyonlarının hareketini kısıtlayarak camın kimyasal dayanımını artırır. MgO genellikle CaO ile birlikte kullanılır[19,20].

3.3.5. Kurşun Oksit (PbO)

Kristal camların en önemli bileşenidir. Bunun dışında sır ve emaye camlarının üretiminde de kullanılmaktadır. Katıldığı camın yoğunluğunu artırır, ergime sıcaklığını düşürür, çalışma aralığını genişleterek daha kolay işlenebilmesini sağlar. PbO içeren camlar yüksek elektrik direncine sahiptirler. Elektrik ampülü ve elektrik-elektronik parçaların yapımında kullanılır[19,20].

3.3.6. Baryum Oksit (BaO)

Cam içinde kurşun okside benzer etki gösterir. Kurşunlu camlara göre baryumlu camların sertliği daha yüksektir. Camın kırılma indeksini ve yoğunluğunu artırır. Bu nedenle kristal taklidi camlarda, züccaciye üretiminde, pres üretiminde ve aydınlatma amaçlı camlarda kullanılabilir[19,20].

3.3.7 Alkali Oksitler(Na_2O, K_2O)

Alkali oksitlerin en önemli işlevi silikanın ergime sıcaklığını 1700°C den 1450-1500°C aralığına düşürmesidir. Na_2O ilavesi camın termal genleşme katsayısını artırır fakat kimyasal ve termal dayanımını azaltır[19,20].

3.3.8 Fosfat Oksit (P₂O₅)

Camsı fosforik oksidin yapısı dörtyüzlü bir yapıya sahiptir. P/O, 5 değerlik iyon olduğunda dört oksijen fosforla birleşerek dörtyüzlü yapıyı meydana getirip pozitif yüke sahip olur. Dört yüzlü dengelenmiş yük oluşturabilir, bununla birlikte bir oksijen formuyla çift bağlı P⁵⁺ iyonu ve diğer üç oksijenlerle köklü yapısını oluşturur. Bor oksit camı üç köşeli ve dört yüzlü iki boyutlu yapıyla bağlıdır. Pürüzsüz yapı dört yüzlü köşeye sıkıştırılmıştır. Bu ağ düşük sıcaklıklarda kolayca bozular. Camsı fosforik oksit düşük cam sıcaklığına sahip olur. Camsı fosforik oksit yapısının eritilmesinde asıl ayrıntı P₂O₅ tir. Kristal fosforik oksidin çok biçimli formları vardır. Bunlar altıgen biçiminde, kristal biçiminde ve dört açılıdır. Cam üretilirken farklı başlama materyalleri kullanılır. Kristal formların birkaç yapı ayrıntıları düşük erime sıcaklıkları için korunur ki geniş zamanda yüksek sıcaklıktan sonra aşamalı kümelenmelere karşı denge durumunu korur[1].

3.4. Basit Fosfat Camları

3.4.1. Basit Fosfat Camlarının Yapısı

Camsı fosforik oksidin yapısı tetrahedral yapı taşları üzerine kurulur fosfor beş değerlikli bir iyon olduğundan, dört oksijen iyonu fosfor iyonu ile köprü bağları yaparak tetrahedra bağları oluşturduğunda oluşan birimin net yükü “+1” olur. Yük dengesi sağlanmış bir tetrahedron ancak oksijenlerden birinin p⁵⁺ iyonu ile çift bağ oluşturduğunda elde edilir. Bu durumda diğer üç oksijen komşu dörtyüzlülerle köprü bağları kurar. Temel yapı taşları dört yüzlüler olmasına rağmen, bu dört yüzlülerin üç köşelerinden birbirlerine bağlanmalarıyla oluşan iki boyutlu camsı borik oksitteki bağlanırlığa sahiptir[1,12,15].

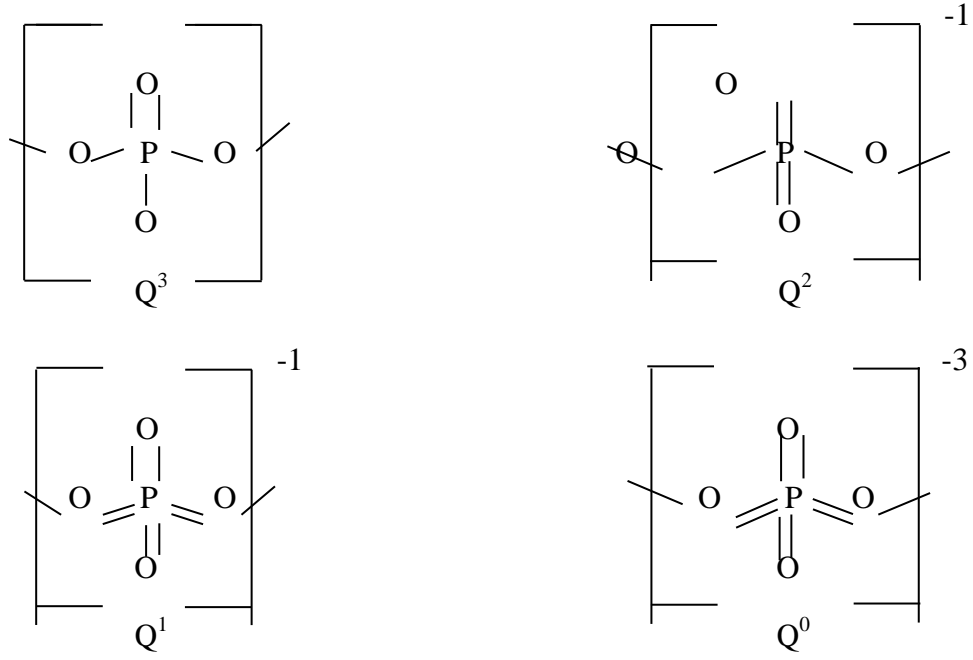
Camsı fosforik oksidin yapısının özellikleri cam elde etmek için kullanılan P₂O₅ kaynağına dayanır[1,15,22]. Kristal yapıdaki fosforik oksit üç polyformik yapıda oluşur: hexagonal, ortorombik ve tetragonal. Bu kristallerin hepsi P/O oksijen tetrahedraları kapsar, farklı yapılarıdaki halkalar farklı sayıda dörtyüzlü içerir.

Fosforik okside alkali ve toprak alkali oksitlerin eklenmesi, halkaların kırılmasına ve ağın tek değerlikli veya iki değerlikli iyonlarla çapraz bağlı P/O tetrahedralarının oluşturduğu bir lineer zincir sistemine dönüşmesine neden olur. Bu

zincirler fiber oluştururken yönlendirilebilirler. Böylelikle doğrultusal özelliklere sahip olan cam örnekleri elde edilir. Bu tip camların yapısı organik polimer camlara benzer ve organikle inorganik camların yapıları arasında bir bağ oluşturur. Yapılan en son çalışmalar ilginç optik özelliklere sahip materyaller üretmek için fosfat camları içine organik moleküller eklenebileceğini göstermektedir. Alkali fosfat eriyikleri ya başlangıçta nitritler kullanılarak veya erime sırasında amonyak eklenerek nitritli camlar elde edilebilir. Eriyiklerin nispeten kararlı N₂ moleküllerine maruz bırakılması sonucu çok az reaksiyon meydana gelir. Azot aşağıdaki oksijenin yerini alarak üç dörtyüzlünün bir köşe paylaşımına izin verir. Oksijen iyonları ağ birimlerinin sadece iki köşelerini paylaşmalarına izin verdiği için oksijenin azotla yer değiştirmesi yapının bağlanırlılığını kuvvetlendirir ve böylece cam dönüşüm sıcaklığının ve kimyasal dayanıklılığının artmasına neden olur[1]. Fosfat camları birtakım uygulamalar için geliştirilmiştir. Alkali aminofosfat bileşenleri 400 °C nin altında cam dönüşüm sıcaklığına sahiptirler ve termal genişleme katsayıları $150 \times 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ den büyüktür. Dolayısıyla hava geçirmez contalar için kullanılmaktadırlar. Çinko fosfat bileşimleri kimyasal olarak dayanıklıdır, 400 °C nin altındaki sıcaklıklarda işlenebilme özelliğine sahiptirler. Çinko fosfat bileşenleri yüksek sıcaklıkta polimerlerle organik/ inorganik bileşikler oluşturulmak üzere bir araya gelebilirler. Kimyasal dayanıklılıkları fazla olduğundan ve düşük erime sıcaklığında işlenebilir olması, demir fosfat camlarını nükleer atıkları camlaştırmak için kullanılmasına olanak tanıyor[22].

Amorf ve kristal yapıdaki fosfatların temel yapı taşları fosforun dış elektronların ($3s^2 3p^3$) sp³ hibrit orbitalleri oluşturması sonucu ortaya çıkan fosfor dörtyüzlülerdir. Fosforun beşinci elektronu 3d orbitaline geçerek oksijenin 2p elektronları ile güçlü pi bağlı moleküller orbitaller oluşturur. Bu tetrahedralar köprü yapan oksijenlerle kovalent olarak bağlanarak çeşitli fosfat anyonları oluştururlar. Tetrahedralar “Qⁱ” terminolojisi kullanılarak sınıflandırılırlar, burada “i” tetrahedron başına köprü görevi yapan

oksijenlerin sayısını göstermektedir. Şekil 3.4.1.1. de şematik olarak gösteriliyor[22]. Fosfat camları O ve P oranlarıyla sınıflandırılabilirler. Bu oran komşu P dörtyüzlüleri arasındaki tetrahedral bağ sayılarını belirler. O/P oranı 2,5 – 3,0 aralığında olanlara ultra fosfatlar 3 olanlara meta fosfatlar, 3-,3,5 aralığında olanlara polyfosfatlar, 3,5 olanlara pyrofosfatlar ve O/P oranı 3,5 dan büyük olanlara ise ortofosfatlar denir[22].



Şekil 3.4.1.1 Fosfat camlarında var olan fosfat dört yüzlü çeşitleri[22].

3.4.2. Demir Fosfat Camlarının Yapısı

Demir fosfat camları Fe_2O_3 ve P_2O_5 bileşiklerinin uygun şartlarda eritilip daha sonra soğutulması sonucunda elde edilirler. Bu bileşikler havada yaklaşık $1100 - 1200$ °C aralığında bir saatliğine alümina kaplarda eritilirler. Daha sonra bu eriyikler çelik barlar içine dökülüp oda sıcaklığında soğutulurlar. Soğutulan bu camlar tavlanma fırınında 475 °C de tavlanırlar. Oluşan demir fosfat camları siyah renklere sahip olmaktadır. Normalde fosforik oksit tek başına cam oluşturabilir fakat fosforik oksit havayla temas ettiğinde reaksiyona girer bu yüzden kimyasal dayanıklılığı güçlü değildir[1,9]. Bu camların yapısı -P-O-P- şeklindeki bağ yapısına sahiptir. Bu fosfor camlarına demir eklendiğinde camların birçok özelliği değişmektedir. Demir içeren fosfat camlarının kimyasal dayanıklılığı oldukça artmaktadır. Bu camların sudaki çözünürlüğü 10^{-10} gr/cm².dak olup bilinen silika camlarından daha dayanıklıdır. Bu değişimin sebebi camın yapısında ki -P-O-P- bağlarının bir kısmının yerine -Fe-O-P- bağlarının olması sebep olarak gösterilir. Demir fosfat camlarının bu özellikleri bu camların nükleer atıkların camlaştırması için kullanılmakta olan silika camlarının yanında geliştirilebilecek bir cam örneği olarak düşünülebilir. Çünkü radyoaktif atıklar çok fazla

bileşik içerdiklerinden dolayı silikat camlarında faz ayrışımına neden olmaktadır. Bu yüzden demir fosfat camları bunlara alternatif olarak düşünülebilir[9,21,24].

Fosfat camlarına demir eklenmesi sonucu camın yapısındaki bazı özelliklerin değiştiği çok nettir. Her ne kadar camların yapısı periyodik bir dizilime sahip olmasa da camların yapılarının incelenmesi için aynı kimyasal bileşene sahip kristalleşen fazlar çalışılarak camların yapısı hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Camların yapısı kristaller gibi periyodik olmamasından dolayı birçok teknik kullanılarak yapısal özellikleri incelenmektedir.

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Hafniyum Katkılı Demir Fosfat Camlarının Sentezi

Bu çalışmada Pu gibi yüksek seviyeli atıkları içinde barındırmak için yapılan demir borofosfat camları oluşturulurken Pu'a iyonik yarıçap ve valans değeri bakımından yakın olan Hf elementi kullanıldı. Oluşturulan bu camlar iki seri halinde hazırlandı. Hazırlanan bu camlara Hf eklenmesinin camın yapısını ve özelliklerini nasıl etkilediği araştırıldı. İlk seride Hf ve B ana camın yapısında sadece demirin yerine eklenirken $[x\text{HfO}_2-y\text{B}_2\text{O}_3-((40-(x+y))\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5, x= 0,2,4,6,8; y=0, 2,4,6,8]$; ikinci seride ise hem demirin hem de fosforun yerine eklendi $[x\text{HfO}_2-y\text{B}_2\text{O}_3-(100-(x+y))[40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5] x= 2,4,6; y=2,4,6]$. İlk seri A ve ikinci seri ise B olarak isimlendirildi. A serisinde başlangıç bileşimindeki Fe/P oranı sabit tutuldu (0.67). Camların sentezi için laboratuvar saflığında toz halindeki Fe_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 ve HfO_2 (Sigma-Aldrich) bileşimleri kullanıldı. Sentezlemede kullanılan kimyasallar ve diğer malzemeler Resim 4.1.1. de gösterilmektedir. Kullanılan kimyasallar Resim 4.1.2 deki hassas terazide tartılarak homojen olarak karıştırılıp alümina krözelerle dolduruldu. Alümine krözeler ise 200 °C de bekletilen Resim 4.1.3. deki fırına yerleştirildi. Daha sonra fırının sıcaklığı 1 saatte 600 °C ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 30 dakikada bekletildikten sonra 1200-1250 °C çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 2 saat bekletilen eriyikler oda sıcaklığında bulunan çelik kalıplara döküldü. Oluşan bu numuneler 475 °C beklemekte olan tavlama fırınına bırakıldı. Tavlama fırınına bırakılan numuneler 2 saat süreyle bekletildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Elde edilen numunelerin bir kısmına ait resim Resim 4.1.4. de gösterilmektedir. Hafniyum miktarı arttıkça (>6 mol%) eritme sıcaklığı 1275-1300 °C ye çıkarıldı. Fırının sıcaklığı arttıkça yaklaşık 400 °C de gaz çıkışının başladığı ve bu gaz çıkışının yaklaşık 800 °C ye kadar devam ettiği gözlemlendi. Hafniyum miktarı arttıkça yaklaşık 700 °C de krözelerdeki karışımın gaz çıkışından dolayı şiştiği, 900 °C civarında ise bu şişmenin kaybolduğu gözlemlendi.

İkinci serideki camlara da eritilme işlemi ilk seride kullanılan tüm aşamalar birebir uygulandı.



Resim 4.1.1. Camların sentezinde kullanılan agata, elek, cam dökme kalıbı ve tutucu gibi aletler (Kafkas Üniversitesi Malzeme Hazırlama Laboratuvarı).



Resim 4.1.2. Yoğunluk ve kimyasal dayanıklılık testlerinde kullanılan hassas terazi.



Resim 4.1.3. Camları eritmek ve tavlamak için kullanılan fırınlar (Kafkas Üniversitesi Malzeme Hazırlama Laboratuvarı).



Resim 4.1.4. Hf içeren demir borofosfat örnekleri.

4.2. Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk ölçümü Archimedes metodu ile piknometre kullanılarak ölçüldü. Cam örnekleri 0,01 mg hassasiyetle tartılarak kütleleri belirlendi piknometreler saf su ile doldurularak hassas terazide kütlesi ölçüldü. Tartılan cam numune piknometre içerisine atılıp hassas terazide tekrar tartıldı. Bu ölçümler yardımı ile aşağıdaki eşitlikler kullanılarak numunelerin yoğunluğu hesaplandı. Kütleleri ölçmek için kullanılan terazi Resim 4.1.2. de verilmektedir.

$$M=(M_{p+s}-M_c)-M_{p+s+c}$$

$$M=V_c,$$

$$d=M_c/V_c$$

Yoğunlukların belirlenmesinde her bir numune için üç ölçüm gerçekleştirildi ve bu ölçümlerin ortalamaları verildi.

4.3. Kimyasal Dayanıklılık Testleri

Radyoaktif atıkların camlaştırılmalarında kullanılacak cam yapının sahip olması gereken en önemli özelliklerden biri, kimyasal dayanıklılığının çok yüksek olmasıdır. Camların kimyasal dayanıklılıklarının belirlenmesi için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Seçilecek yöntemin nükleer atıkların depolandıkları ortamdaki koşullara uygun olması son derece önemlidir. Bu metotların standartlaştırılması için Uluslararası Standartlar Örgütü'nün Materyal Karakterizasyon Merkezi'nde (International Standarts Organizations's Materials Characterization Centre-MCC) bir takım testler öne sürülmüştür. Bu testler statik (MCC-1), yüksek sıcaklık (MCC-2), çözünürlük sınırlı (MCC-3), düşük akış hızı (MCC-4) ve Soxhlet (yüksek akış hızı, MCC-5) gibi şartları temsil etmek üzere öne sürülmüşlerdi[3, 4].

Bunun için cam numuneler 1cm x 1cm x 1cm boyutlarında kesilerek farklı ölçülerdeki zımparalar kullanılarak parlatıldı. Parlatılan bu numuneler elle temas ettirilmeden aseton ve saf suyla iyice temizlendi. Temizlenen cam numuneler kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak ilk kütleleri belirlendi. Kimyasal

dayanıklılık testleri plastik ip kullanılarak 100 ml'lik saf su içerisinde polietilen kaplarda 90° C de gerçekleştirildi. Kaplara bırakılan camlar 7' şer günlük periyotlarla üç kez ölçüm yapıldı. Yapılan her ölçüm sonrası cam numuneler saf suyla yıkandıktan sonra kurutulup tartıldı. Bu tartma işleminden sonraki kütle kayıplarına bakıldı. Yüzey alanları hesaplandıktan sonra çözünürlük oranları hesaplandı. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan cam kesme ve parlatma sistemi ile kimyasal dayanıklılık testleri için hazırlanan numuneler Resim 4.3.1. de verilmektedir

Camlar için çözünürlük oranı;

$$DR = \frac{(m_i - m_s)}{YA * t}$$

eşitliği ile hesaplandı.



Resim 4.3.1. Cam kesme-parlatma sistemi ve kimyasal dayanıklılık için hazırlanan numuneler.

4.4. Toz X- Işını Kırınımı

X-ışınları 1895 yılında Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedildikten sonra birçok alanda kullanılmaya başlandı. 1912 yılında kristal yapılı malzemelerin X-ışınlarını kırınıma uğrattığı bulunduğundan sonra, maddelerin içyapılarının çalışılmasında yeni bir bakış açısı ortaya çıkmıştır. X-ışınları kısa dalga boylu ($\sim 1 \text{ \AA}$), yüksek enerjili fotonların oluşturduğu elektromanyetik radyasyondur. X-ışınları genellikle bir metalin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu elde edilir.

Bu proje kapsamında elde edilen numunelerin amorf yapıları ve daha sonra DTA spektrumlarından belirlenen kristalleşme sıcaklıklarında ısıtılma tutulan numunelerin X-ışını kırınım spektrumları toz X-ışını kırınım metoduyla Shimadzu XRD-6000 cihazı ile bakır X-ışını tüpü ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak TÜBİTAK MAM'da elde edildi. Bu teknikte monokromatik bir ışın ve toz malzeme kullanılmaktadır. Malzeme toz haline getirildiği zaman, bazı kristaller (hkl) düzlem takımları için Bragg şartını sağlayacak şekilde yönelecektir. Toz numunelerin X-ışını kırınımı ölçümlerinden elde edilen 2 θ değerleri, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartlarındaki çeşitli kristal fazlara ait 2 θ değerleri ile karşılaştırarak fazlar belirlenir.

4.5. IR Ölçümleri

IR spektroskopisi, moleküllerin IR ışınını soğurmasıyla titreşim ve dönme seviyelerine uyarılması temeline dayanır. IR ışınını soğurabilmesi için, titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Böylece, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişime neden olur.

Yakın (0.78 μm -2.5 μm), orta (2.5 μm —25 μm) ve uzak infrared (25 μm —1000 μm) olmak üzere üç bölgeye ayrılan infrared spektrumunda genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır.

Dalga sayısı dalga boyunun tersi olup ($1/\lambda$), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, IR spektroskopisinde genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçülenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.

Bir moleküldeki atomların birbirine göre konumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu sürekli olarak değişir. Çok sayıda atomdan meydana gelen moleküllere göre basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle soğurulan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak görece olarak kolaydır. Titreşimler gerilme, (stretching) ve eğilme (bending) denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenine boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir[25].

Bir molekülün IR soğurma spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Sadece bir molekülün optik izomerlerinin IR spektrumları birbirinin aynısıdır. Moleküllerin IR spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması, bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin IR spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır.

Katı örneklerin IR ölçümleri, ince toz haline getirilmiş numunenin KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş tabletleri ile yapılır. Birkaç mg ağırlığındaki katı örnek, birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırıldıktan sonra bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak ince bir tablet haline getirilir. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle TlBr-TII karma kristali veya ZnSe kristali kullanılır.

Bu çalışmada, cam numunelerin IR spektrumları Perkin Elmer marka FT-IR spektrometre kullanılarak elde edildi. Numuneler direk olarak elmas üzerine konularak spektrumlar elde edildi. Ölçümler $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerçekleştirildi. Her iki seride de cam numunelerin IR spektrumları Perkin Elmer marka FT-IR spektrometre kullanılarak belirlendi. Numuneler doğrudan elmas üzerine bırakılarak spektrumlar elde edildi.

4.6.Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu ile ilgili yıllar içinde ortaya çıkan gelişmeler bu tekniği malzemelerin yüzey morfolojilerinin çalışılmasında kullanılan en yaygın yöntemlerden biri haline getirmiştir. SEM genel olarak, vakum ortamında oluşturularak yine vakum ortamında elektromanyetik lenslerle yönlendirilen elektron demetleriyle malzemelerin yüzeyinden yüksek çözünürlüklü resimler elde etme ve bunları analiz etme olanağı sağlar. SEM cihazlarında elektronlar genellikle tungsten filamanlardan akım geçirilmesiyle elde edilirler ve bu elektronlar yüksek voltaj altında hızlandırılırlar. Daha sonra elektron demeti lensler yardımıyla odaklanarak inceltir ve örnek üzerine düşürülür. Elektron demetinin numune yüzeyine düşmesi sonucu yüzeyden geri saçılan elektronlar (Back Scattered Electrons, BSE), yüzey atomlarından koparılan ikincil elektronlar (Secondary Electrons, SE) ve X-ışınları oluşur. İkincil elektronlar düşük enerjili olduklarından dedektörde kolayca toplanabilir ve yüzeyin bir görüntüsü oluşturulmak üzere kullanılabilirler. Atom numarası arttıkça geri saçılan elektron sayısı arttığından, yani atom numarası büyük olan atomlar daha iyi saçıcı olduklarından geri saçılan elektron (BSE) profili de numunenin bileşimindeki farklı atomların bir kontrastını elde etmek için kullanılır. SEM tekniğinden bu tür bilgiler elde edilirken, cihaza uygun bir X-ışını dedektörü monte edilmesiyle yüzeyin kimyasal bileşimi de çalışılabilir. Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronların çarpması ile yüzey atomlarının iç kabuklarından elektron koparılması sonucu kararsız hale gelen atom daha sonra dış yörüngesindeki elektronların iç kabuktaki boşlukları doldurmasıyla tekrar kararlı hale gelir. Bu esnada ortaya çıkan karakteristik X-ışınları kullanılarak örneğin yüzeyinin element analizi yapılabilir. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi/dalga boyu sadece atoma değil atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile de ilgilidir. Elde edilen X-ışınları enerji ayırmalı (Energy Dispersive Spectrometry, EDS) veya dalga boyu ayırmalı (Wavelength Dispersive Spectrometry, WDS) olarak incelenebilir. Pratikte daha çok X-ışınlarının enerji ayırmalı analizi yapılır. EDS analizleri bazen EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays) olarak da isimlendirilir. Bu veriler kullanılarak incelenen örneğin yüzeyindeki elementlerin bir haritası da (elemental map) çıkarılabilmektedir.

Bu çalışmada cam numuneler küçük parçalar haline getirilip farklı boyuttaki zımparalar ile yüzeyi parlatıldıktan sonra yüzey morfolojisini incelemek için SEM

ölçümü yapıldı. Bu cam örnekleri SEM SE, SEM BSE ve EDAX analizleri Cameca CAMEBAX marka SEM cihazı ile İnönü Üniversitesinde gerçekleştirildi.

4.7. DTA Ölçümleri

Camların sentezi sırasında meydana gelebilecek çekirdeklenme ve kristalleşme parametrelerinin araştırılması önemlidir. Amorf yapıların ısıl kararlılıkları kristalleşmeye karşı gösterdikleri dirence bağlı olarak değişim göstermekte olup bu özelliklerin araştırılmasında termal analiz yöntemleri geniş olarak kullanılmaktadır. Proje kapsamında sentezlenen camların ısıl özellikleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemiyle çalışıldı. DTA metodu, analizi yapılacak olan malzeme ile referans arasındaki sıcaklık farkının zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenmesi temeline dayanmakta olup ölçümler sonucunda meydana gelen reaksiyonların sıcaklık değişimi, termodinamiği ve kinetiği hakkında bilgiler elde edilir. Örnekteki sıcaklık değişimleri; faz değişimleri, kristal yapı değişimleri, erime, kaynama, buharlaşma, kristal örgü yapısının değişimi ve kimyasal tepkimelerden kaynaklanır. Genel olarak bir numune faz dönüşümüne maruz kaldığında ısıyı soğuracak veya yayacaktır. DTA spektrumunda ısının soğurulduğu durum endotermik, yayıldığı durum ise egzotermik pik olarak gözlenecektir. Endotermik pikler, ölçülen numunenin sıcaklığı referans numunesinden daha düşük olduğunda gözlenirken egzotermik pikler ise tersi durumda gözlenir. DTA eğrilerinden hem nitel hem de nicel analizler yapılabilir. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlendiği ve şekli malzeme bileşiminin tayininde kullanılabilirken pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, malzemenin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir[25].

Hazırlanan cam örnekleri DTA ölçümleri Schimadzu DTG 60 model cihazda α - Al_2O_3 referans alınarak platin krozeler içerisinde $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$ artış hızıyla $25\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında azot gazı atmosferinde 40 mg toz numuneler kullanılarak yapıldı. Bu ölçümlerdeki hata $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ dir.

5.BULGULAR

Bu çalışmada hazırlanan A ve B serisi camların başlangıç bileşimleri, yoğunlukları, T_g ve T_x değerleri Çizelge 1 de verilmektedir. Tabloda görüldüğü gibi hazırlanan numunelerin çoğu cam görünümündedir. Fakat bazı numunelerde Hf ve B'nin artması yüzey kristalleşmelerine sebep olmuştur. Yüzey kristalleşmelerinin daha çok B serisinde olduğu görülmektedir. Camların yoğunlukları 2.96 g/cm^3 ile 3.21 g/cm^3 aralığında değişmektedir. B ile birlikte Hf eklenen camların yoğunluklarında az miktarda artış olduğu görülmektedir. Hf eklenen bileşiklerin yoğunlukları Hf miktarı artıkça artması olası bir durumdur.

Çizelge 1. A ve B serisindeki camların bileşimleri, yoğunlukları, cam geçiş T_G ve kristalleşme sıcaklıkları.

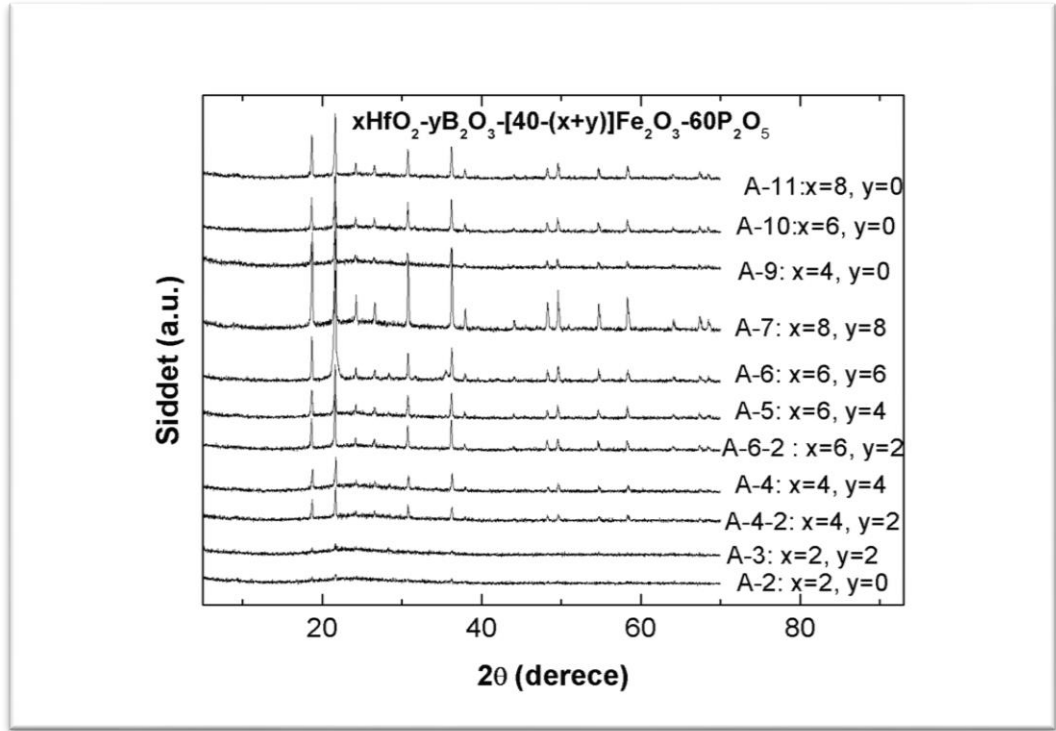
Numune	Başlangıç Bileşimi	Yoğunluk(g/cm^3)	T_g (°C)	T_{x1} (°C)
A-1	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}38\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$	2.96	509	695
A-2	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}38\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{HfO}_2$	3.05	508	626
A-3	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}36\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{HfO}_2$	3.04	510	602
A-3-1350 C	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}36\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{HfO}_2$		512	600
A-4	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}32\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{HfO}_2$	3.06	508	632
A-4-1350C	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}32\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{HfO}_2$		511	626
A-4-2	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}34\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{HfO}_2$	3.15	511	616
A-5	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{HfO}_2$	3.06	515	710 (775)
A-6	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}28\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}6\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{HfO}_2$	nm	nm	nm
A-6-2	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}32\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{HfO}_2$	3.05	518	598
A-7	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}24\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{HfO}_2$	nm	522	670
A-8	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}28\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{HfO}_2$	nm	nm	nm
A-9	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}36\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{HfO}_2$	3.16	510	598
A-10	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}34\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{HfO}_2$	3.18	510	598
A-11	$60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}32\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{HfO}_2$	3.21	510	602
B-1	$57.6\text{P}_2\text{O}_5\text{-}38.4\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{HfO}_2$	3.09	507	618
B-2	$55.2\text{P}_2\text{O}_5\text{-}36.8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{HfO}_2$	3.10	505	625
B-3	$52.8\text{P}_2\text{O}_5\text{-}35.2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}6\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{HfO}_2$	3.10	510	597
B-4	$50.4\text{P}_2\text{O}_5\text{-}33.6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{HfO}_2$	nm	nm	nm
B-5	$52.8\text{P}_2\text{O}_5\text{-}35.2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{HfO}_2$	3.14	509	595

nm = ölçülmedi

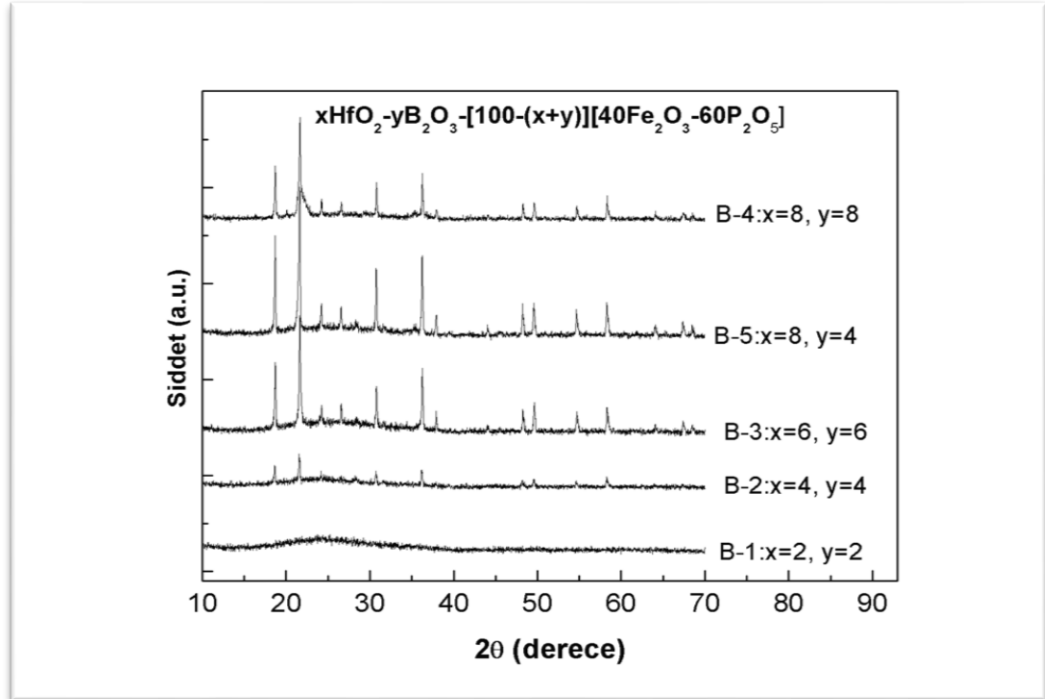
Bu çalışmada örnekler eriyiklerin çelik bloklara dökülerek oda sıcaklığına soğutulmasıyla elde edildi. Bazı örneklerin yüzeylerinde hafif kristalleşme olmasına rağmen örneklerin çoğunun genel olarak camsı görünüşe sahip oldukları bulundu. Elde edilen örneklerin bir örneği Resim 5.1. de görülmektedir. Örneklerin camsı durumu ve varsa kristalleşmenin derecesini ve kristal fazlarını belirlemek için numunelerin toz X-ışını spektrumları alındı. A ve B serisindeki örneklere ait toz X-ışını spektrumları Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 de verilmektedir. Bu spektrumlardan A ve B serisindeki örneklerde bileşimdeki HfO_2 oranı arttıkça amorf fazın yanı sıra bir kristal fazının da oluştuğu görülmektedir. Bu kristal faz her iki seride de hafniyum miktarı %2 mol ün üzerinde olduğunda belirgin bir şekilde görülmektedir. Spektrumların analizinden gözlenen kristal fazının HfP_2O_7 (PDF NO: 37-1494) olduğu bulundu. Yine spektrumların analizinden, bileşimdeki HfO_2 miktarı arttıkça benzer piklerin, yani HfP_2O_7 fazının gözlemlendiği ancak kristalleşmenin miktarının arttığı anlaşılmaktadır. Buradan, bileşimdeki Hf miktarı %2 mol un üzerinde olmak üzere her iki seride de oluşan bu fazın HfO_2 miktarından bağımsız olduğu anlaşılmıştır. HfO_2 miktarının fazla olduğu numunelerde bu fazın görülmesinde bileşiklerin eritme sıcaklığının herhangi bir etkisinin olup olmadığının anlaşılması için $1200^\circ C$ de eritilen bazı bileşimler tekrardan $1350^\circ C$ de eritildi. Elde edilen bu XRD spektrumları Şekil 5.3. te verilmektedir. İkinci kez eritilen bu numunelerin toz X-ışını spektrumları analizi yapıldı. Şekil 5.3. te görüldüğü gibi eritme sıcaklığının değişmesi XRD spektrumlarında bariz bir değişiklik oluşturmamıştır. Yani, bileşikler yüksek sıcaklıkta eritilseler de cam matris içerisinde HfP_2O_7 fazı gözlenmektedir.



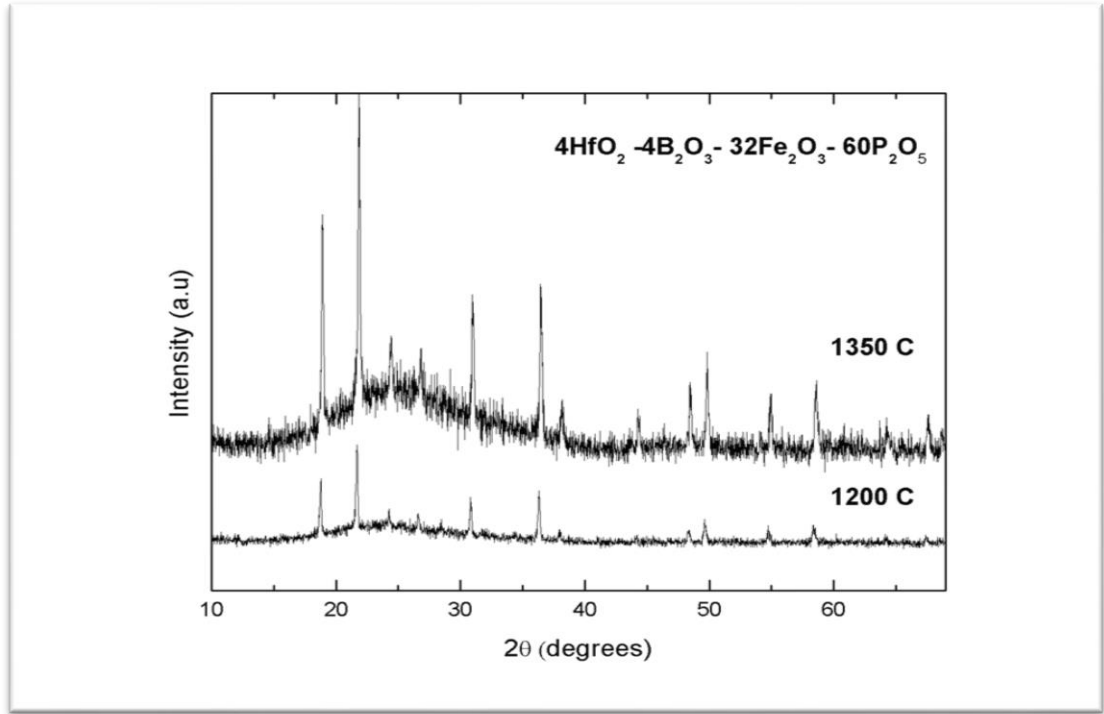
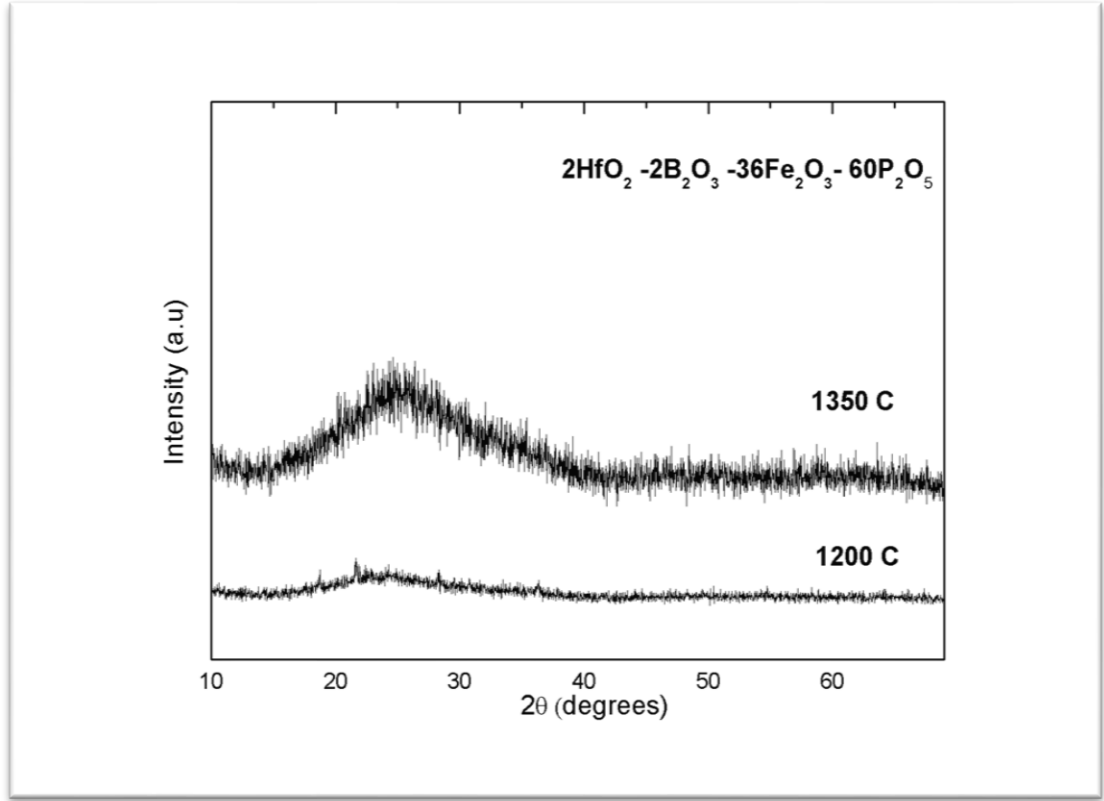
Resim5.1. Çelik kalıplara dökülerek elde edilen bir cam numunesi.



Şekil 5.1. A serisindeki örneklerin toz X-ışını spektrumları.

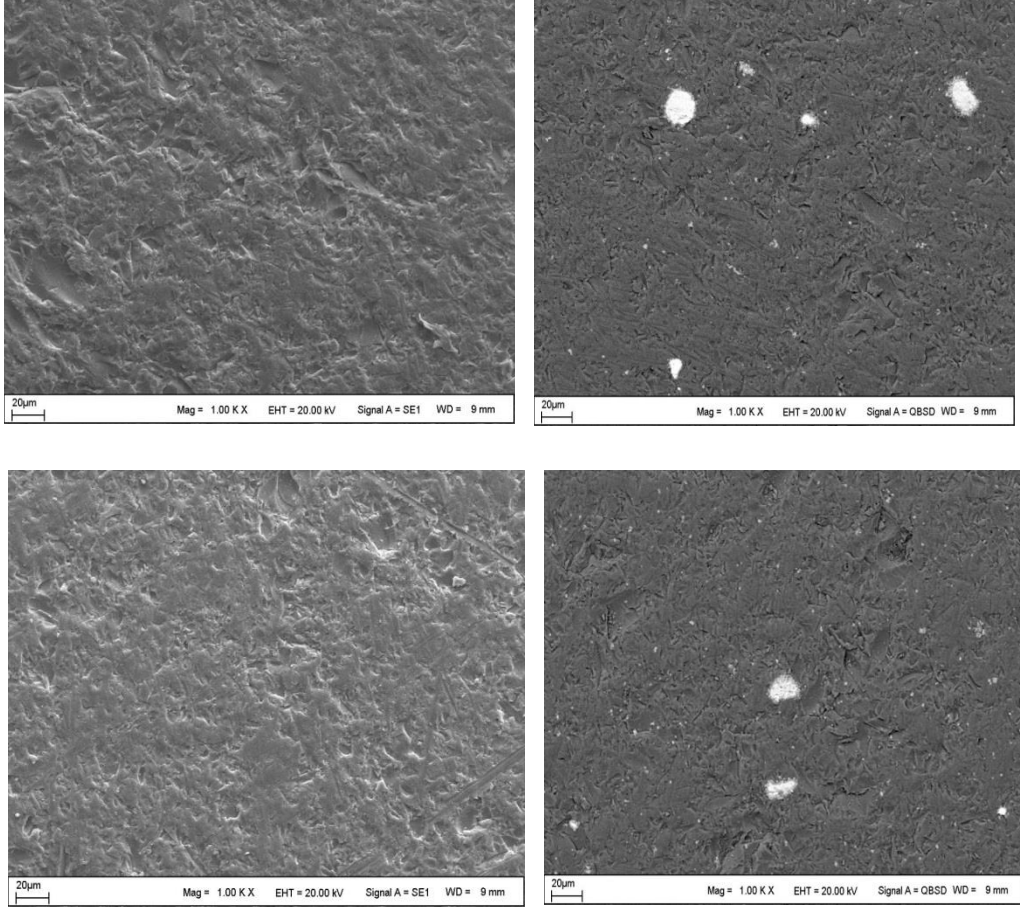


Şekil 5.2. B serisindeki örneklerin XRD spektrumları.

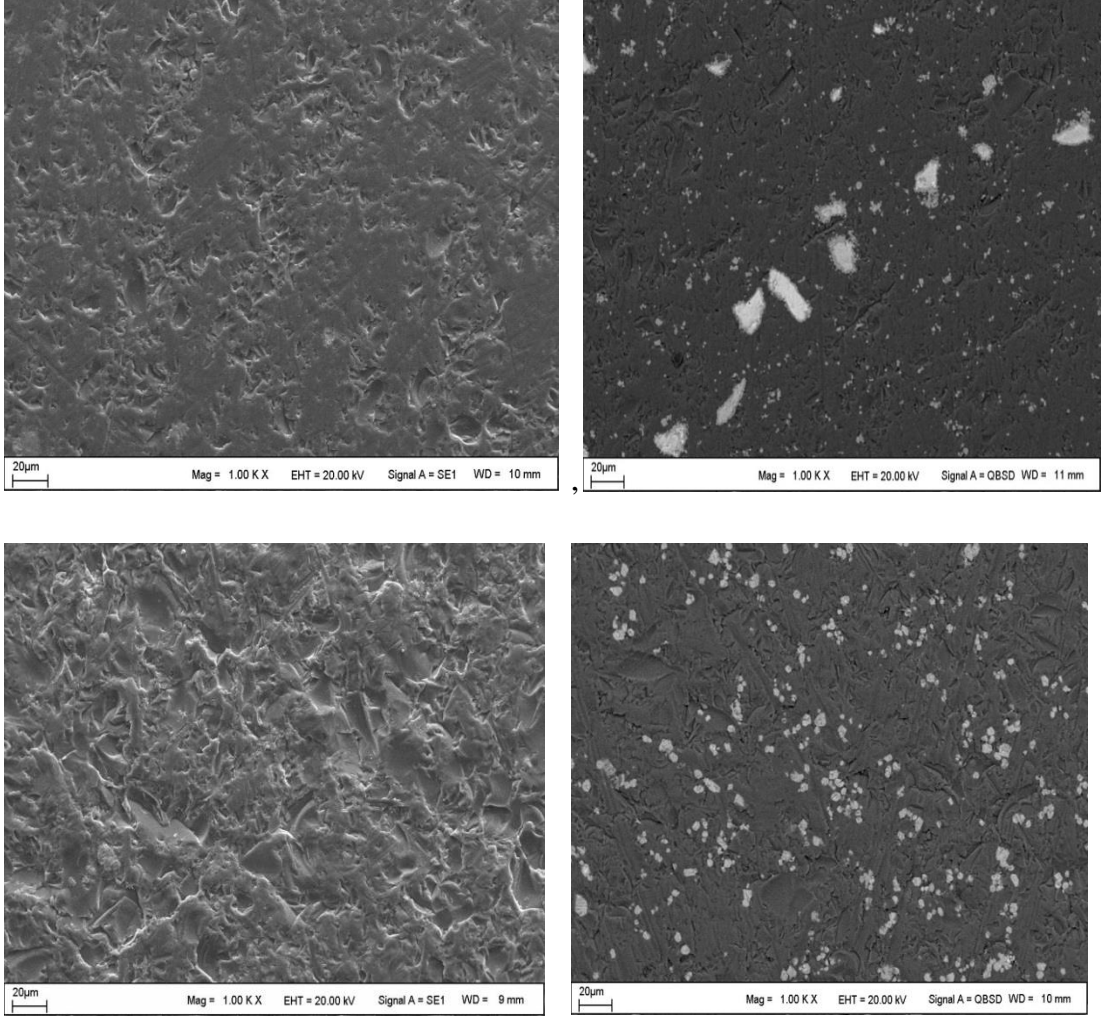


Şekil 5.3.1200 °C ve 1350 °C de eritilen örneklerin XRD spektrumları.

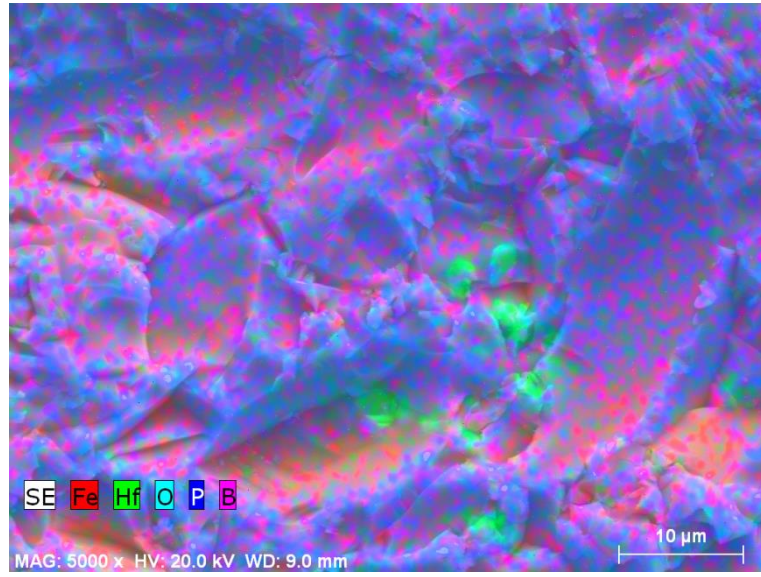
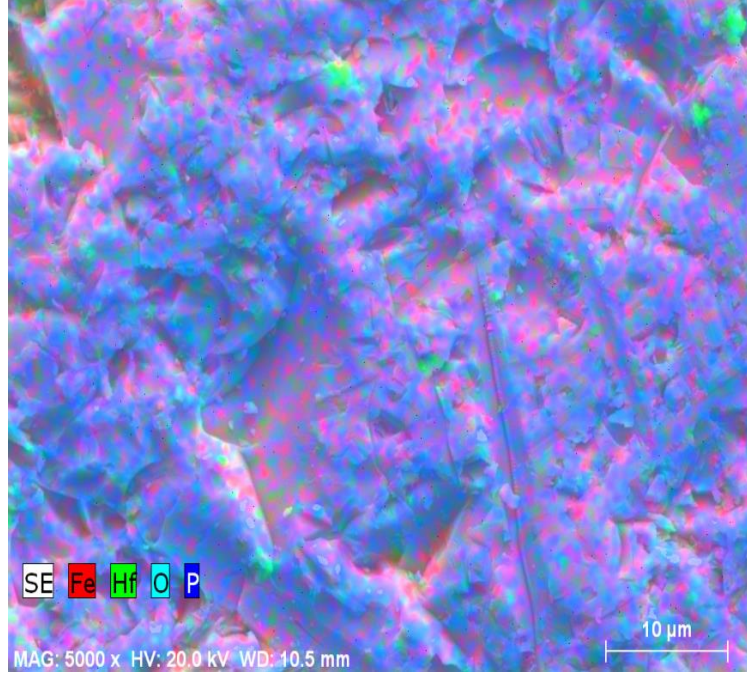
Her iki seride elde edilen örneklerin yüzey morfolojileri ve bileşimleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayrımlı X-ışını Analizi (EDAX) yöntemleriyle incelendi. Yukarıda verilen XRD spektrumlarından örneklerin birçoğunun HfP_2O_7 fazı içerdikleri görüldüğünden bu fazların daha iyi tespit edilebilmesi için BSE (Back Scattered Electron) görüntüleri de elde edildi. Atom numarası büyük olan elementlerin geri saçma gücü küçük olanlara oranla daha büyük olduğundan, BSE görüntülerinde güçlü saçıcıların olduğu bölgeler farklı kontrastta ortaya çıkmaktadır. Şekil 5. 4 te A-2 ve A-3 örneklerine ait SEM görüntüleri verilirken Şekil 5.5 te B-2 ve B-3 örneklerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. Her iki şekilde sağ tarafta verilen görüntüler BSE metodu ile elde edildi. BSE görüntülerinde koyu renkli cam yapı içerisinde farklı kontrasta sahip parlak bölgelerin olduğu görülmektedir. Bu gözlem, numune içerisinde hafniyum dağılımının homojen olmayıp bazı bölgelerin hafniyumca zengin olduğunu ima etmektedir. Bu çalışmada elde edilen örnekler için tipik renkli element haritaları A-2ve B-1 örnekleri için Şekil 5.6 da verilmektedir. Burada verilen renkli element haritalarında yeşil olan bölgeler Hf yi göstermektedir. Şekil 5.4 te BSE görüntüleri verilen örneklerin yüzeylerinin kimyasal bileşimlerinin analizleri EDAX ile yapıldı. Şekil 5.7 de %2 HfO_2 %2 B_2O_3 içeren A-3 numunesinin farklı bölgelerinden alınan EDAX spektrumları gösterilmektedir. Yüzeyde koyu olan camsı bölgelerle parlak olan bölgelerin bileşimlerine bakıldığında, parlak bölgelerin hafniyum bakımından diğer bölgelere oranla oldukça zengin olduğu görülmektedir. Koyu renkli camsı bölgelerde Hf miktarı %6 civarında iken parlak bölgelerde bu oran %55 lere çıkabilmektedir. Bu sonuç, x-ışını kırınımı ölçümlerinden alınan sonuçlarla uyumlu olmaktadır. XRD spektrumlarında gözlenen bir başka durum ise bileşimdeki HfO_2 miktarı arttıkça kristalleşme oranının arttığı, bunun yanında gözlenen fazın artan hafniyum miktarıyla değişmediği, yani HfP_2O_7 fazının gözlenmesiydi. Bu durum Şekil 5.8 ve 5.9 verilen SEM BSE görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Burada A ve B serisine ait farklı HfO_2 içeriğine sahip örneklerde parlak bölgelerin yoğunluğunun hafniyum miktarı ile arttığı görülmektedir. Parlak bölgelerin hafniyum bakımından zengin bölgeler olduğu yukarıda EDAX spektrumlarından görülmüştü. Böylece, XRD, EDAX ve SEM sonuçları bu örneklerde HfO_2 miktarı %2 nin üzerinde olduğunda camsı yapı içerisinde HfP_2O_7 fazının gözlendiğini desteklemektedir.



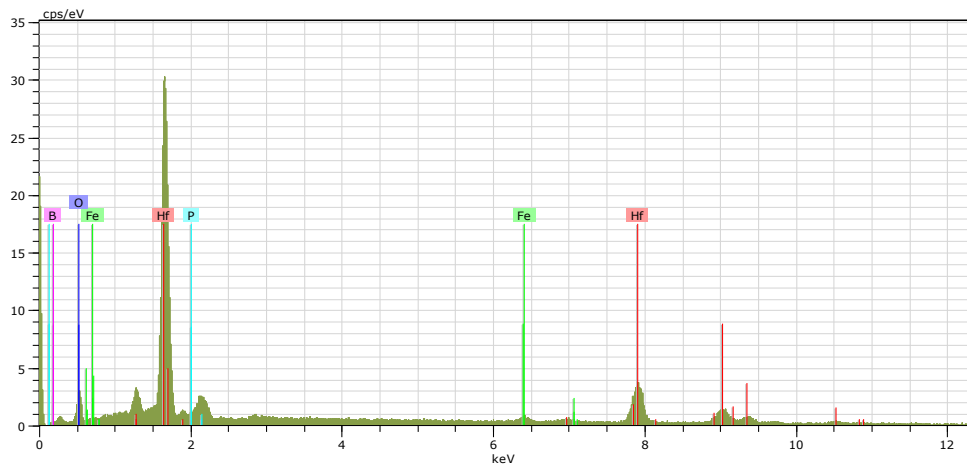
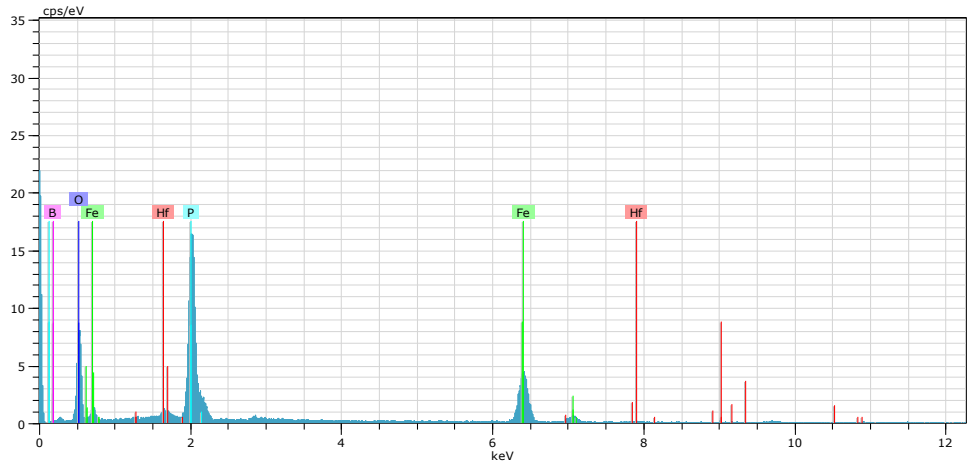
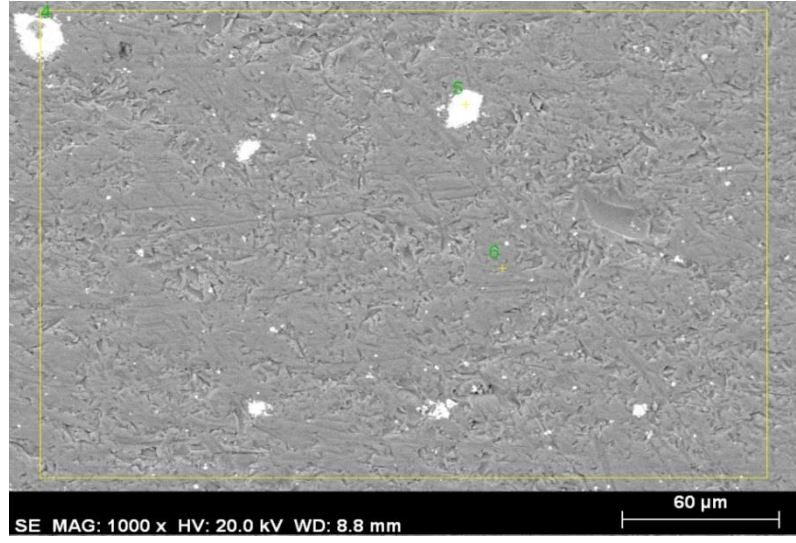
Şekil 5. 4. A-3 (üst) ve A-2 (alt) numunelerinden alınan SEM görüntüleri. Sağdaki görüntüler BSE ile elde edilmiştir.



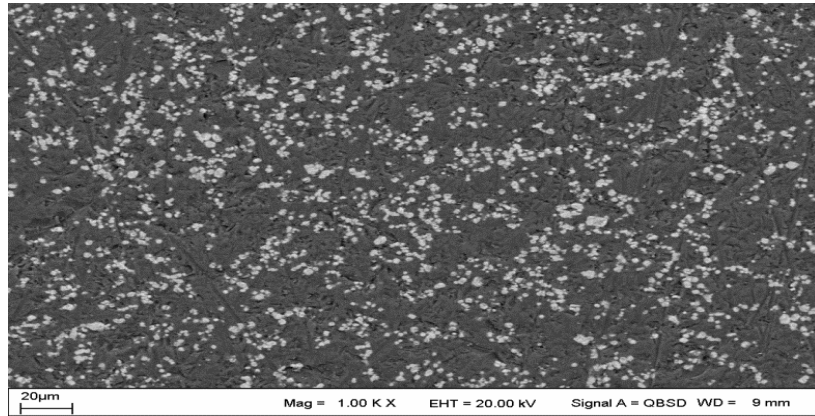
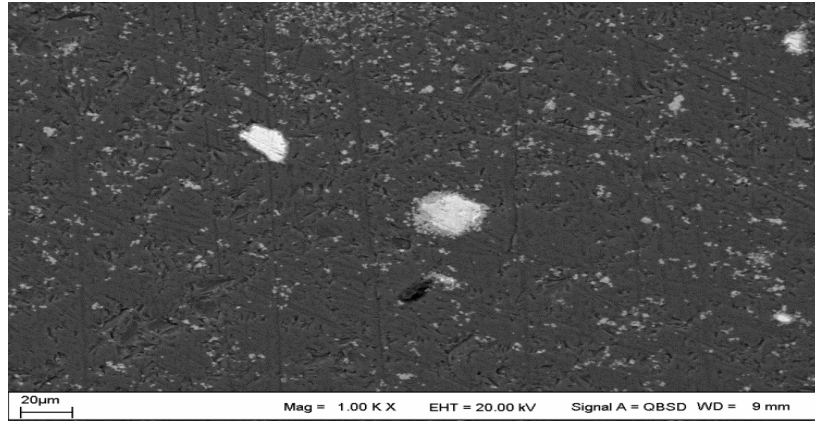
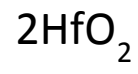
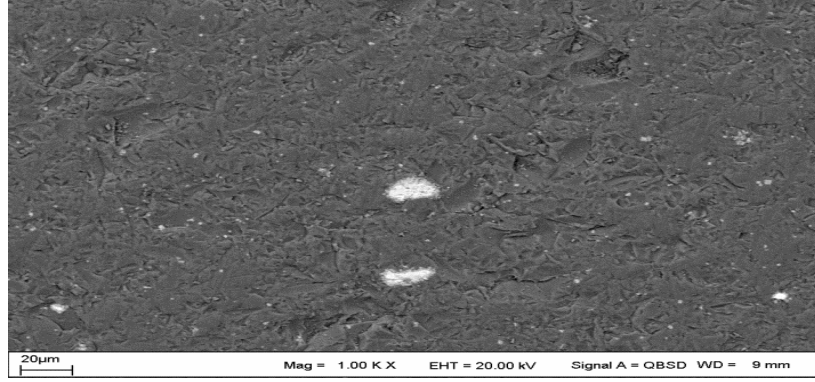
Şekil 5.5. B-2 (üst) ve B-3 (alt) numunelerinden alınan SEM görüntüleri. Sağdaki görüntüler BSE ile elde edilmiştir.



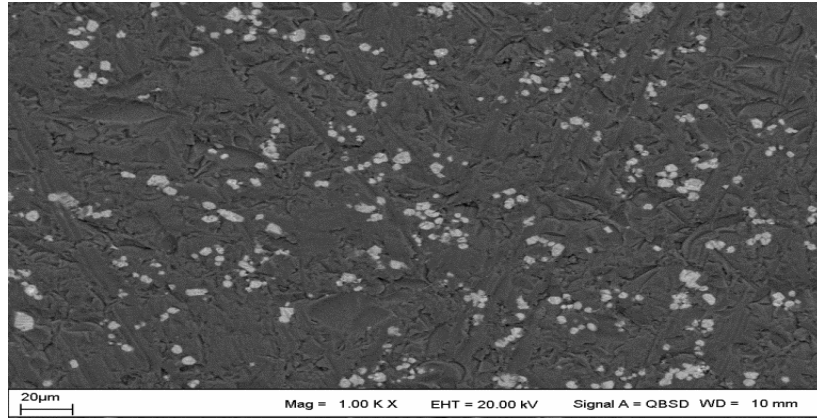
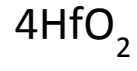
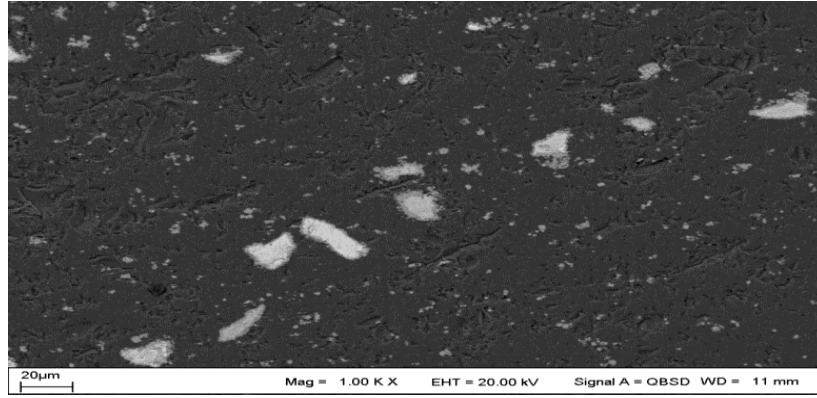
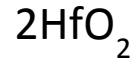
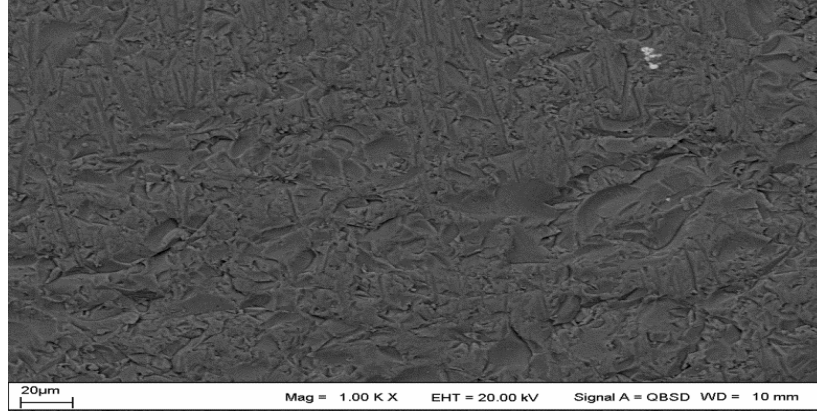
Şekil 5.6. A-2 (üst) ve B-1 (alt) örneklerine ait renkli element haritaları.



Şekil 5.7. A-3 örneğinin yüzeyinin farklı noktalardan alınan EDAX spektrumları.

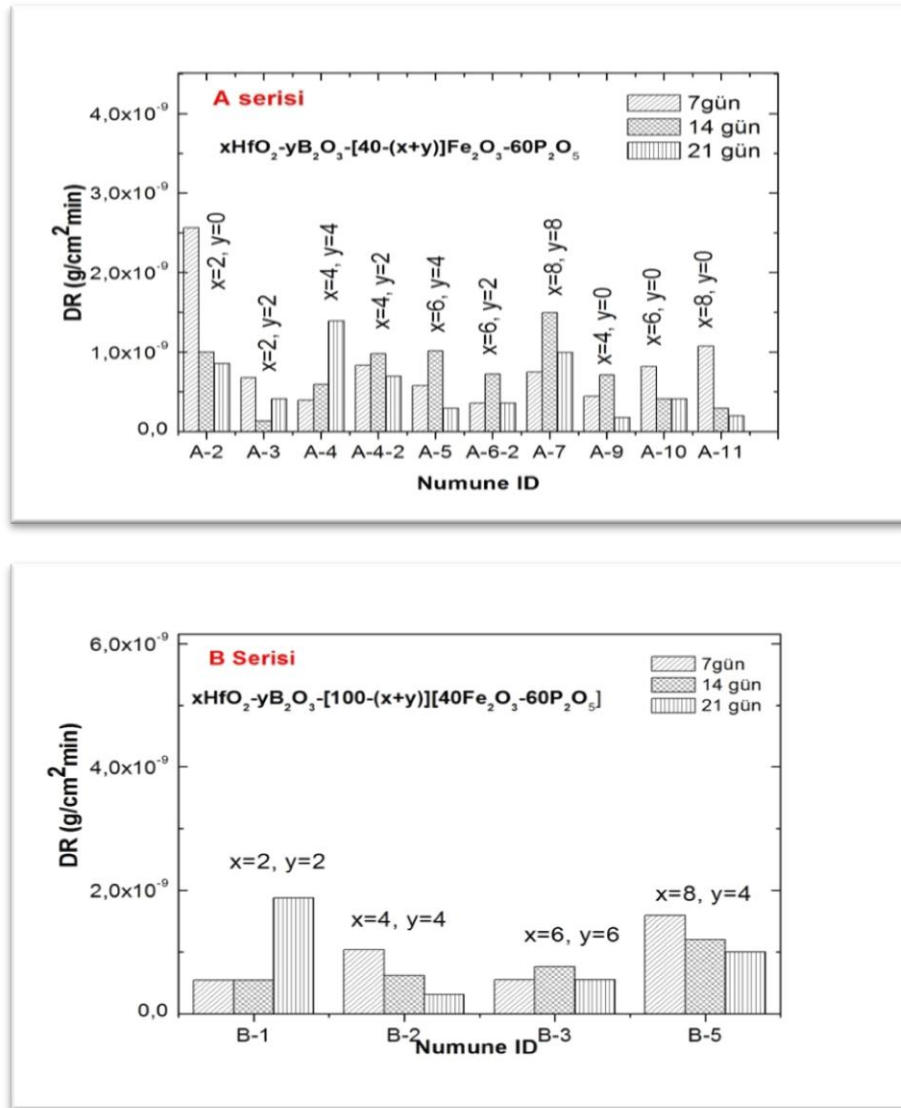


Şekil 5.8. A serisindeki farklı HfO₂ içeriğine sahip örneklerin BSE görüntüleri.



Şekil 5.9. B serisindeki farklı HfO_2 içeriğine sahip örneklerin BSE görüntüleri.

Kimyasal dayanıklılık testleri için hazırlanan örnekler yedişer günlük periyotlarla üç ölçüm yapılarak gerçekleştirildi. Her periyot sonunda cam bloklar kaplardan çıkarılarak saf sudan geçirilip kurutulmaya bırakıldı ve tartılarak kütle kayıpları tespit edildi. Daha sonra numunelerin önceden belirlenen yüzey alanları kullanılarak çözünürlük oranları hesaplandı. A ve B serisindeki örneklerin yedişer günlük üç periyot sonundaki kimyasal dayanıklılık testi sonuçları Şekil 5.10 de gösterilmektedir.

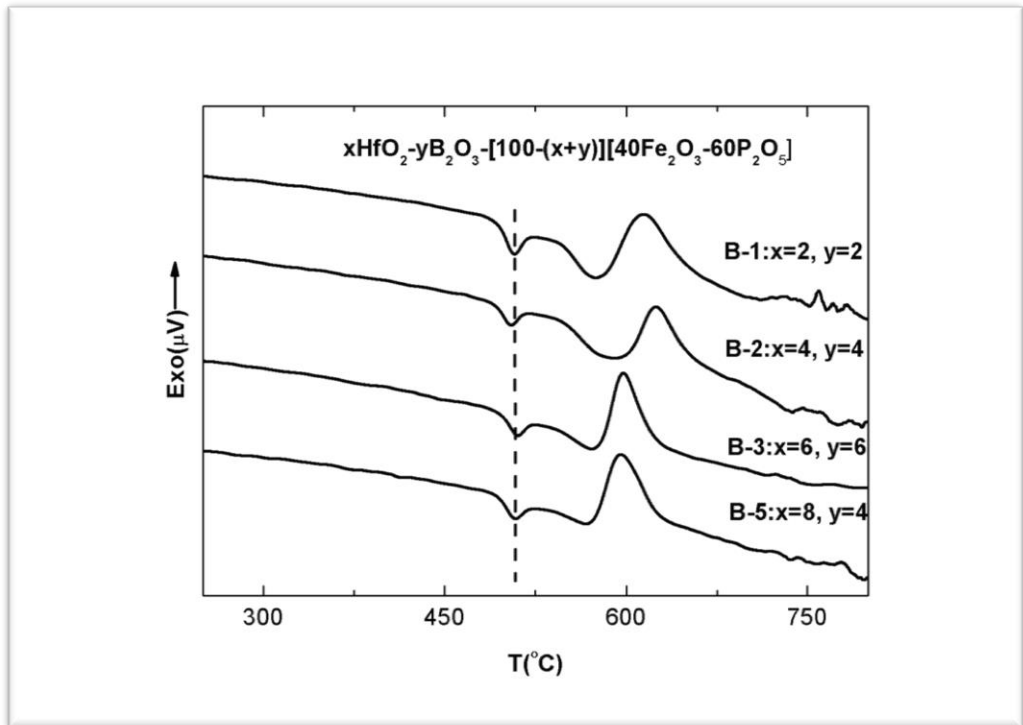
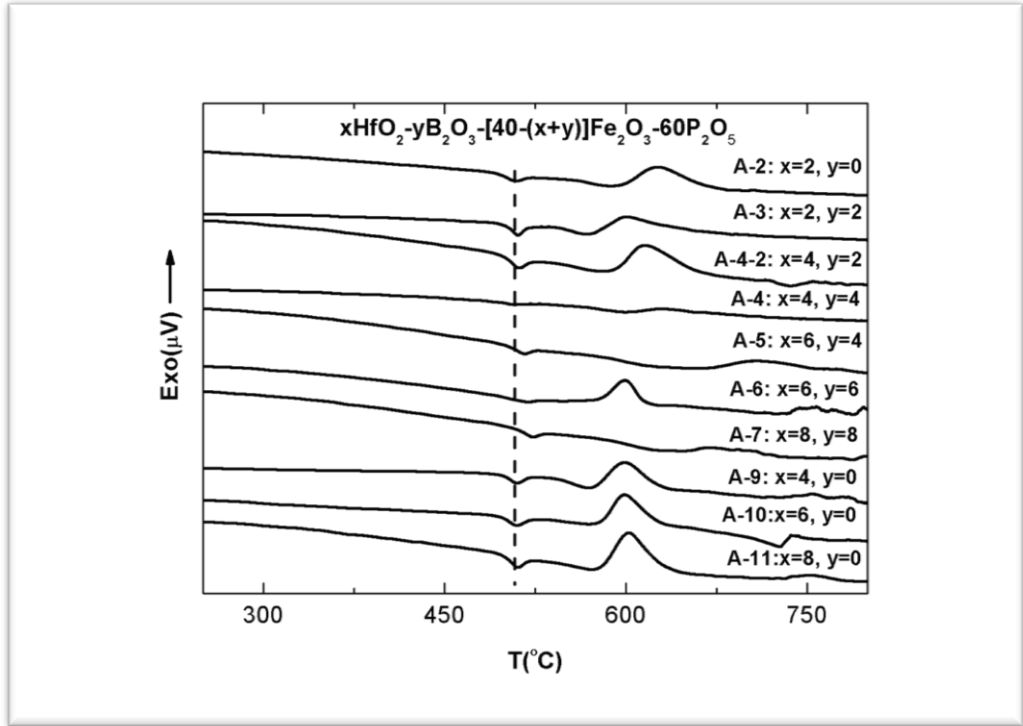


Şekil 5.10. A ve B serilerindeki örneklerin 90 °C deki saf suda yedişer günlük periyotlar sonundaki çözünürlük oranları.

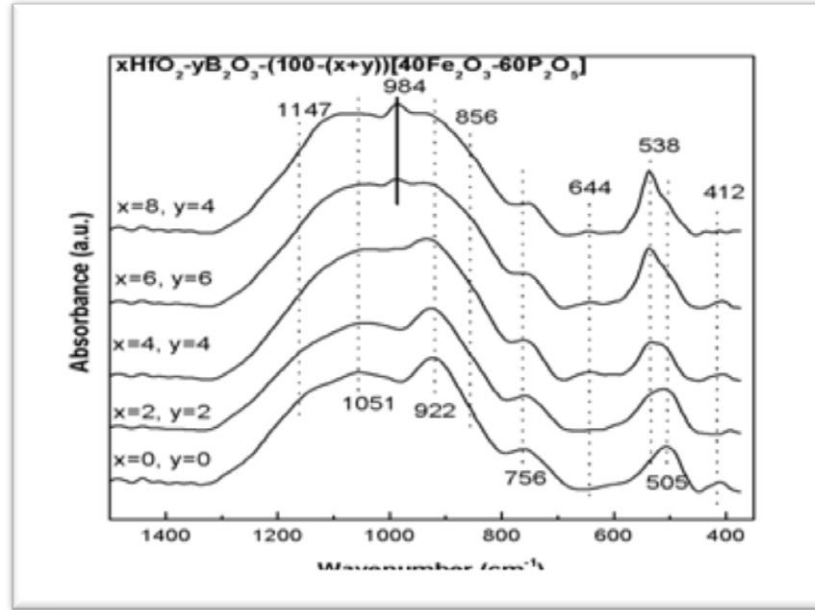
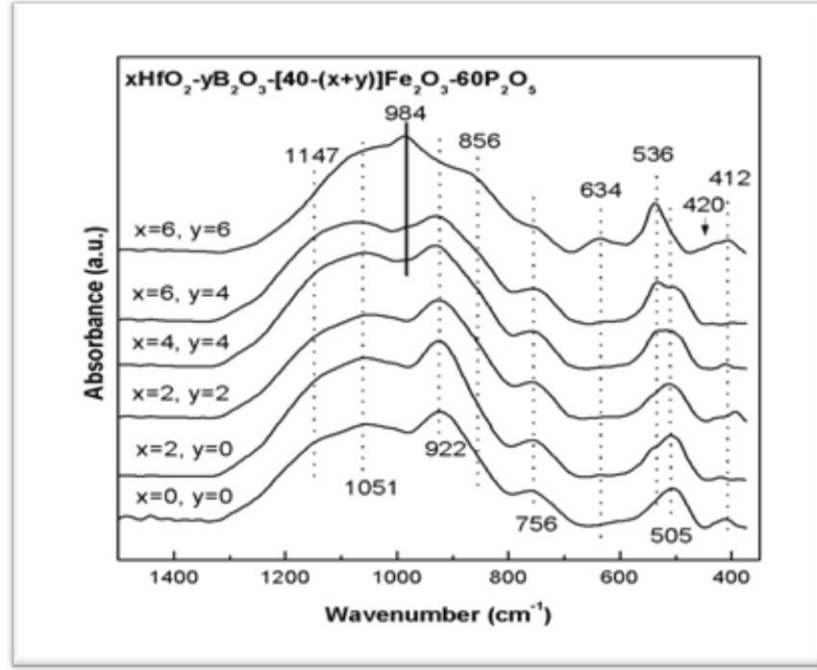
Çözünürlük oranı ile kimyasal dayanıklılık ters orantılıdır. Bu yüzden yüksek kimyasal dayanıklılık olması için düşük çözünme oranı olmalıdır. Şekilden de görüldüğü gibi hem A serisinde hem de B serisindeki örneklerinin çözünürlük oranları $10^{-9} - 10^{-10}$ g /cm².dak aralığındadır. Buradan Hf içeren demir borofosfat camlarının kimyasal olarak son derece dayanıklı oldukları anlaşılmaktadır.

A ve B serisindeki örneklerin DTA Spektrumları Şekil 5.11 de verilmektedir. Endotermik cam geçiş sıcaklıklarının yanında, her bir numunenin DTA spektrumunda kristalleşmeye karşılık gelen egzotermik bir pik gözlenmektedir. DTA spektrumlarının analizlerinden cam geçiş sıcaklıkları T_g ve kristalleşmeye karşılık gelen sıcaklıklar (T_x) belirlendi. Elde edilen değerler Çizelge 1. de sondaki iki sütunda verilmektedir. Görüldüğü gibi HfO₂ ve B₂O₃ un camın bileşiminde sadece Fe₂O₃ un yerine eklendiği numunelerde cam geçiş sıcaklıkları 508-522 °C aralığında iken hem Fe₂O₃ hem de P₂O₅ in yerine eklendiği B serisindeki örneklerde ise 505-510 °C aralığında olmaktadır.

A ve B serisindeki cam örnekleri toz numuneler haline getirilerek IR spektrumları ölçümü yapıldı. A ve B serisindeki cam numunelerin IR spektrumları Şekil 5.13 te verilmektedir. Bileşimi 40Fe₂O₃-60P₂O₅ (x=y=0) olan ana camın IR spektrumu karşılaştırma amacıyla her iki şekilde verilmektedir. Bor ve hafniyum içermeyen ana camın IR spektrumunda 750 cm⁻¹ ve 920 cm⁻¹ iki ana bant gözlenmektedir. Ana cama bor ve hafniyum eklendiğinde camların yapısında bir takım değişiklikler görülmektedir. Hafniyum ve bor içeren IR Spektrumlarında göze çarpan 505 cm⁻¹ de gözlenen bandın yüksek frekans kısmında yaklaşık olarak 536 cm⁻¹ de yeni bir pikin ortaya çıkması ve Hf ve B miktarı arttıkça bu pikin şiddetinin artmasıdır. Yine, bileşimdeki Hf ve B miktarı arttıkça 634 cm⁻¹ de yeni bir pik gözlenmektedir. Ana camda 922 cm⁻¹ de gözlenen pikin şiddeti bileşime Hf ve B ekledikçe azalmakta, x=6 HfO₂ ve y=6 B₂O₃ içeren (% mol) örnekte bu band iyice zayıflamakta ve 984 cm⁻¹ de yeni bir pik ortaya çıkmaktadır.



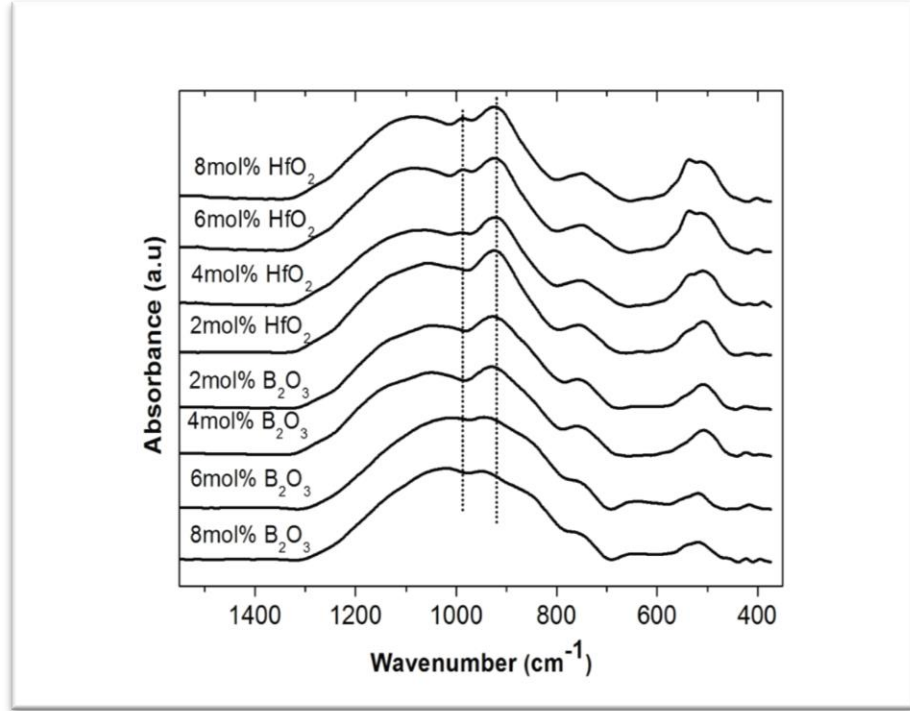
Şekil. 5.11. A ve B serisindeki örneklerin DTA spektrumları.



Şekil 5.12. A (üst) ve B (alt) serisindeki camların IR spektrumları.

Benzer değişimler Hf ve B'un bileşimdeki hem demir hem de fosforun yerine eklendiği B serisindeki numunelerin IR spektrumlarında da gözlenmektedir. Şekil 5.12. de verilen IR spektrumlarında 984 cm^{-1} gözlenen band daha önce bileşiminde sadece bor içeren demir fosfat camlarında gözlenmemiştir. Şekil 5.13 te yapısında sadece

Hafniyum ve Bor içeren örnekler için IR spektrumları verilmektedir. Görüldüğü üzere bileşimde hafniyum miktarı arttıkça 984 cm^{-1} de bant ortaya çıkmakta, bunun yanında hafniyum bulunmayan numunelerde Bor miktarı artış gösterse de bu bant gözlenmemektedir.



Şekil 5.13. Bileşiminde sadece HfO_2 ve sadece B_2O_3 içeren örneklerin IR spektrumları.

6.TARTIŞMA

Pu içeren yüksek seviyeli atıkların camlaştırılması için demir borofosfat camlarının uygun olup olmadığını anlamak için hazırlanan bu tez, iyonik yarıçap (0,76 Å ve 0,86 Å) ve oksidasyon değeri bakımından Pu^{4+} için uygun bir element olan hafniyum baz alınarak iki seri halinde örnekler sentezlendi. Hazırlanan bu iki seriden ilk seri olan A serisinde HfO_2 ve B_2O_3 ana demir fosfat camının bileşimde sadece Fe_2O_3 ün yerine eklenirken, B serisinde ise hem Fe_2O_3 hem de P_2O_5 in yerine eklendi. Cam bileşim örneklerinde HfO_2 ve B_2O_3 miktarı yüksek olan örnekler soğutulurken hafif kristalleşme gözlemlendi. Karabulut M. ve arkadaşları bor içeren demir borofosfat camları üzerine yaptıkları çalışmada bileşiminde bor miktarı artıkça hafif yüzey kristalleşmesi gözlenmiş, ancak kristalleşmenin yüzeyde kaldığı görülmüştür[10]. Hafniyum içeren demir borofosfat camlarında bir başka durumda gözlemlendi bu durum bileşimdeki HfO_2 miktarı %2 molün üzerinde olduğu örneklerde görüntü itibariyle camsı gözüktü de XRD deseninde HfP_2O_7 fazı içerdiği gözlemlendi. Bileşimdeki hafniyum miktarı artıkça bu faz daha da belirgin hale geldi. HfP_2O_7 fazının gözlenmesinde camların eritme sıcaklığının bir etkisinin olmadığı anlaşıldı. %2 ve %4 oranında HfO_2 içeren örnekler yüksek sıcaklıkta eritilse bile yapılarında HfP_2O_7 fazını içinde bulundurduğu görüldü. Hafniyum sodyum alüminoborosilikat ve alüminoborosilikat camlarında ki çözünürlük oranlarının araştırıldığı çalışmalarda. HfO_2 ile beraber bir başka fazın kristalleştiği görülmüştür[27].

Nükleer atıkların camlaştırılmasında kullanılacak bir cam yapının içerisine atık bileşenleri eklendiğinde faz ayrışması veya homojensizliklerin gözlenmesi genellikle istenilen bir durum değildir. Faz ayrışmaları homojen bir eriyiğin soğuma sırasında iki veya daha fazla amorf faza ayrıştığı amorf faz ayrışması (cam içinde cam ayrışması) olabileceği gibi kristal faz ayrışması şeklinde de olabilir[1]. Faz ayrışmalarının nükleer borosilikat atık camlarının kimyasal dayanıklılığı üzerinde olumsuz etkilerinin var olduğu bilinmektedir. Hatta fosfat içeren atıkların borosilikat camlarında bu tür faz ayrışmasına neden olmaları demir fosfat camlarının alternatif olarak çalışılmasına neden olmuştur. Camlaştırılmış nükleer atıkların uzun süreli depolanmasında bu tür faz ayrışmalarının camın kimyasal dayanıklılığını olumsuz yönde etkileyebileceği anlaşılmıştır. Bir cam, optik ve elektron mikroskopuyla yapısında herhangi bir

heterojenlik görülmediğinde homojen sayılır. Bu tez çalışmasında hafniyum içeren örneklerin, HfO_2 miktarı %2 molun üzerine çıkması durumunda, HfP_2O_7 fazını içermeleri örneklerin homojen olmadıklarını göstermektedir. Ayrıca, SEM BSE görüntülerinden ve bu görüntülerdeki parlak bölgelerin EDAX analizlerinden, örneklerin yüzeylerinde Hf bakımından zengin bölgelerin olduğunun gözlenmesi, bu bölgelerin XRD sonuçları ile uyumlu olarak HfP_2O_7 fazını içeren bölgeler olduğunu göstermektedir.

Yapılan bu gözlemlerden sonra örneklerin kimyasal dayanıklılıklarının nasıl olacağı büyük önem taşımaktadır. Hazırlanan cam örneklerinin 90 °C de saf sudaki çözünürlükleri oranı her iki seride de $10^{-9} - 10^{-10}$ g/cm².dak aralığında olduğu görülmektedir. HfP_2O_7 fazı içeren örneklerin çözünürlük oranlarının bu fazı içermeyen camların çözünürlük oranları ile karşılaştırılabilir, hatta biraz daha düşük olmaları, HfP_2O_7 fazının çözünürlük oranını olumsuz yönde etkilemediğini göstermektedir. Düşük çözünürlük, bu cam/seramiklerin kimyasal olarak son derece dayanıklı yapılar olduklarını, nükleer atıkların camlaştırılmalarında kullanılmakta olan mevcut borosilikat camları ile karşılaştırılabilir ve daha üstün kimyasal dayanıklılıklara sahip olduklarını göstermektedir. Bu son derece önemli ve istenilen bir sonuçtur, çünkü yüksek kimyasal dayanıklılık bu yapıların nükleer atıkların camlaştırılmasında kullanılabilecek potansiyel bir yapı olarak dikkate alınabilmeleri için gerekli kriterlerin başında gelmektedir. Karabulut M ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda bor katkısının demir fosfat camlarının kimyasal dayanıklılığını olumsuz etkilemediğini göstermişlerdi[10]. Bingham P.A. ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise bor katkılı demir fosfat camların kimyasal dayanıklılıkları PCT (Product Consistency Test) ölçümlerinden belirlenmiş ve camdaki B_2O_3 oranı % 10 nun altında olduğunda bor katkısının camın kimyasal dayanıklılığını fazla etkilemediği, bor oranı %10 nun üzerinde olduğunda ise kimyasal dayanıklılığı olumsuz yönde etkilediği bulunmuştu[28].

Saf suda 90 °C de gerçekleştirilen testlerden sonra örneklerin yüzeylerinde herhangi bir değişim olup olmadığını belirlemek üzere iki örnekten testlerden önce ve testlerden sonra elde edilen SEM SE görüntüleri incelendiğinde testlerden sonra örneklerin yüzeyinde bir tabakanın oluştuğu görülmektedir. Fosfat camlarında bu tür

testlerde cam yüzeyi suyla temas haline geldiği ilk anlarda çözünürlüğü sınırlayan bu tür katmanların oluştuğu bilinmektedir[1,29]. Dolayısıyla Hf içeren örneklerde gözlediğimiz bu katman da suyla teması durumunda oluşan koruyucu bir tabaka olabilir. Bu iki örneğin daha uzun süreler için suyla temas durumunda nasıl davranacaklarını görebilmek için her iki örnekten kimyasal dayanıklılık testleri için yeni bloklar kesildi ve 90 °C deki saf suda 2 ay bekletildi. Daha sora bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde kütle kayıpları belirlendi ve çözünürlük oranları hesaplandı. SEM SE görüntülerinde gözlenen katmanın, yukarıda bahsedilen ve başlangıçta suyun örneğin yüzeyine saldırması sonucu oluşan koruyucu bir katman olması olasılığını artmaktadır.

Nükleer atıkların camlaştırılmalarında önemli kriterlerden bir diğeri de termal kararlılıktır. DTA spektrumlarından elde edilen cam geçiş sıcaklıkları HfO₂ ve B₂O₃ ün bileşimde sadece demirin yerine eklendiği A serisinde 508-522 °C olurken B serisindeki örnekler için 505-510 °C olmaktadır. A serisindeki camların cam geçiş sıcaklıklarının diğer camlara oranla biraz daha yüksek oluşu görülmektedir. Karabulut M. ve arkadaşlarının yapmış olduğu borofosfat camları için bulduğu sonuçlarla uyumludur[10]. Buradan anlaşılıyor ki hafniyum içeren demir borofosfat camlarının cam geçiş sıcaklığı hafniyum içermeyen demir borofosfat camlarının cam geçiş sıcaklığından biraz daha yüksek olmaktadır. Bundan dolayı demir borofosfat camlarına hafniyum eklenmesinin cam geçiş sıcaklıklarını düşürmediği sonucuna varılıyor. Demir fosfat camlarına hafniyum eklenmesi termal kararlılığı olumsuz etkilememektedir.

Her iki serideki camların IR spektrumlarından, ana cama hafniyum ve bor eklenmesi sonucu camın yapısında bir takım değişikliklerin olduğu görülmektedir. Bor içermeyen ve bileşimi 40Fe₂O₃-60P₂O₅ olan ana camın IR spektrumunda 756 cm⁻¹ ve 922 cm⁻¹ de gözlenen bantlar sırasıyla P-O-P köprü bağlarının simetrik ve asimetrik gerilmelerine karşılık gelmektedir[30,31,32]. Bor içeren demir borofosfat camlarının yapısı ve özellikleri çalışmasında demir fosfat camlarına bor eklenmesi sonucu ana camda 756 cm⁻¹ ve 922cm⁻¹ gözlenen bu bantların şiddetinin azaldığı, B₂O₃ miktarı % 14 olduğunda ise bu bantların kaybolduğu ve yaklaşık 845cm⁻¹ dalga sayısı değerinde yeni bir band gözlenmiştir[10]. Bu tez çalışmasında Hf ve B içeren örneklerin IR spektrumlarına baktığımızda, A serisinde 756 cm⁻¹ deki bandın şiddeti bileşimdeki HfO₂ oranı %6 mol ün üzerine çıktığında azalmakta B serisindeki örneklerin IR

spektrumlarında ise % 8 mol HfO₂ eklendiğinde bile bu band gözlenmektedir. Dolayısıyla bu bandın şiddetindeki değişimin daha çok bileşimdeki bor ile ilintili olduğu düşünülmektedir. Bu bandın üzerinde 856 cm⁻¹ konumunda gözlenen bandtetrahedral BO₄ gruplarına atfedilmektedir [10,28]. B₂O₃, P₂O₅ ve SiO₂ yanında bir başka cam oluşturuucu bileşik olup P₂O₅ ile beraber bir camın bileşiminde olduğunda IR spektrumunda özellikle 800-1400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çakışan bantları olacaktır [33]. Çeşitli fosfat camlarındaki fosfat ağındaki tetrahedra Qⁱ notasyonu ile verilmektedir. Burada *i* tetrahedra başına köprü görevi yapan oksijeni göstermektedir [22]. Ana camda ~500 cm⁻¹ civarında gözlenen band Fe-O polihedrasının hareketine ve Q¹ birimlerindeki (P₂O₇)⁻⁴ gruplarına atfedilmektedir [33,34]. 536-538 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde gözlenen band Q¹ birimlerindeki O-P-O bağlarına atfedilmektedir [34]. Bileşimdeki HfO₂ ve B₂O₃ oranı arttığında her iki serideki camların IR spektrumlarında ~ 634-644 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde bir band ortaya çıkmaktadır. Gd içeren demir fosfat camlarında bu band Fe(Gd)-O-P bağlarına atfedilmiştir[35]. Benzer şekilde Hf içeren demir borofosfat camlarında gözlenen bu band Fe(Hf)-O-P bağlarına atfedilmektedir.

7.SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının temel hedefi demir borofosfat camlarının plütonyum içeren yüksek seviyeli atıklara ev sahipliği yapabilecek cam yapılar olup olmadıklarının araştırılmasıydı. Bunun için Pu^{4+} ya iyonik yarıçap ve valans değeri bakımından benzer olan ve literatürde de Pu yerine çalışabilecek element olarak gösterilen Hf baz alınarak iki farklı seri halinde örnekler sentezlendi ve elde edilen örneklerin yapı ve özellikleri incelendi.

Başlangıç bileşimindeki HfO_2 miktarı %2 mol ün üzerinde olduğunda cam matrisin içerisinde HfP_2O_7 kristal fazının olduğu görüldü. Bu faz HfO_2 ve B_2O_3 ün bileşimdeki Fe_2O_3 ün yerine eklendiği A serisinde ve hem Fe_2O_3 hem de P_2O_5 in yerine eklendiği B serisinde gözlemlendi. Eritme sıcaklığının artırılması ile HfP_2O_7 kristal fazının ortadan kalkmadığı görüldü.

SEM SE ve BSE görüntülerinden ve EDAX analizlerinden XRD sonuçları ile uyumlu şekilde cam matris içerisinde Hf bakımından zengin bölgelerin olduğu ve %2 mol üzerinde HfO_2 içeren numunelerin bileşim bakımından homojen olmadıkları görüldü. Nükleer atıkların camlaştırılmasında kullanılacak bir ev sahibi yapının bu tür bir davranış sergilemesi istenen bir özellik olmamakla beraber, her iki serideki örneklerin 21 gün ve 2 aylık süreler sonundaki kimyasal dayanıklılıklarının son derece yüksek olması, (90 °C de saf sudaki çözünürlük oranları yaklaşık olarak 10^{-9} - 10^{-10} g/cm².dak mertebesinde bulundu) bu fazın test süreleri boyunca ana yapıdan ayrılarak numunenin sudaki çözünürlük oranını arttırmadığını göstermektedir. Yani, Hf eklenmesi sonucu ana demir fosfat camının kimyasal olarak dayanıklı olmasını sağlayan temel yapısında önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu son derece önemli bir sonuçtur. Çünkü kimyasal dayanıklılık bir cam/cam seramik yapının nükleer atıkların immobilizasyonunda kullanılabilmesi için sahip olması gereken başlıca kriterlerden biridir.

Hf içeren demir borofosfat camlarının cam geçiş sıcaklıklarının A ve B serisi için sırasıyla 508-522 °C ve 505-510 °C aralıklarında oldukları ve T_g nin HfO_2 ve B_2O_3 ün bileşimdeki Fe_2O_3 ün yerine eklendiği A serisinde, diğer serideki örneklere oranla biraz daha yüksek olduğu bulundu. Her iki serideki camlar için $T_g > 505$ °C olup bu

camların nükleer atıkların camlaştırılmasında kullanılabilecek potansiyel cam yapılarının sahip olması gereken özelliklerden biri olan $T_g > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ şartını sağladıkları görülmektedir.

Demir borofosfat camlarına Hf eklenmesi sonucu camın yapısında Hf'a bağlı bir takım değişiklikler olduğu IR spektrumlarından görülmüştür. 856 cm^{-1} de BO_4 tetrahedral gruplarından kaynaklanan bandın gözlenmesinin yanı sıra 984 cm^{-1} dalga sayısında Hf-O-P bağlarından kaynaklı bir band ortaya çıkmıştır. Fakat Hf içeren örneklerin kimyasal dayanıklılıklarının yüksek olması, Hf eklenmesi sonucu gözlenen bu değişimlerin ana camın temel yapısını etkileyecek kadar önemli olmadığını göstermektedir.

Özet olarak, Hf un bu çalışmada sentezlenen demir borofosfat camlarında homojen olarak çözünme limiti %2 mol ile sınırlı gözükse de, %8 mol HfO_2 içeren ve yapısında HfP_2O_7 fazını barındıran ancak kimyasal bakımdan son derece dayanıklı cam-seramik yapıları elde etmen mümkündür. Ancak, plütonyumun bu camlardaki davranışın iyi anlaşılabilmesi için Pu^{4+} için bir başka surrogate element olan seryumun bu camlardaki davranışının incelenmesi faydalı olacaktır. Ayrıca, demir, hafniyum ve seryum iyonlarının yerel koordinasyon çevrelerinin araştırılması bu iyonların yapıdaki rollerini aydınlatmak bakımından önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Shelby J.E., "Introduction to Glass Science and Tecnology", The Royal Society of. Chemistry, USA, s1-10, s100-101, s107-111, s193-194, (1997).
- [2] Ahearne, J.F., "Radioactive waste: the size of the problem", Physics Today C50, s24-s29, (1997).
- [3] Donald, I.W., Metcalfe, B.L., Taylor, R.N.J., J. of Mater. Science C32, s5851-s5887, (1997).
- [4] Lee, W.E., Ojavan, M.I., Stennett, M.C., And Hyatt, N.C., Advances in Applied Ceramics, C105, s3-s12, (2006).
- [5] McCombie C., Phys. Today, C50, s50-s56 (1997).
- [6] Sreen Vasulu M. and Rao A.S., J. Mat. Science C20, s737-s740, (2001).
- [7] Bigeralle M. Lost A., Gamez F and Vost P., J. Mat. Science, C20, s1037-s039, (2001).
- [8] Marasinghe G.K., Karabulut M., Ray C.S., Day D.E., Shuh D.K., Allen P.G., Sabanghi M.L., Grimshditch M. and Heaffner D., J. Non-Cryst Solids, C263-264, s146-s154, (2000).
- [9] Yunfei L. Yan Z., Weiwevilt. Kungan L.u. and Yagın Z., J. Non-Cryst. Soldis, C112, s136-s141, (1989).
- [10] M. Karabulut, B. Yüce, O. Bozdoğan, H. Ertap, G. Mammadov, J. Non-Cryst. Solid C357 s1455 (2011).
- [11] W. Lutze, in "Radioactive wastefoms fort the future" edited by W. Lutze, and R.C. Ewing, North-Holland, Amsterdam 1988.
- [12] Grene S., "Modern Glass Practice", Ceramic Book and Litareture Service, USA, (1975).
- [13] Smith, W., "Malzeme Bilim ve Mühendisliği", Çeviren; Nihat G. Kınıkoğlu, s601-s604, (2006).
- [14] MEGEP, "Seramik ve Cam Teknolojisi ve Camın Kimyasal Yapısı", (2008).
- [15] Kocabağ D., "Cam kimyası Özellikleri Uygulama", Birsen Yayınevi, İstanbul s16-s19, s75-s77, s177-s179, (2002).
- [16] Yüksek M., " Hafniyum Demir Fosfat Camlarının Yapısı" , Yüksek Lisan Tezi, (2009).

- [17] Donald, I.W., Metcalfe , B.L., Fong, S.K., Gerrad,L.A., J. Non-Cryst. Solids, C352, s2293-s3001, (2006).
- [18] Yüce B., “Demir Borofosfat Camlarının Yapısı ve Özellikleri” yüksek lisans tezi, (2010).
- [19] http://kisi.deu.edu.tr/kamile.tosun/13_Camlar.pdf (Erişim Tarihi: Mart 2014)
- [20] <http://web.sakarya.edu.tr/~toplun/Amorf%20malz.%203.hafta.pdf> (Erişim Tarihi: Mart 2014)
- [21] Karabulut M. “Structure and Properties of Iron Phosphate Glasses; A Novel Host Matrix for the Vitrification of High-Level Nuclear Wastes”, Ph.D. Thesis, 14,18-26,28-36 (1999).
- [22] Brow R.K., J Non-Cryst Solids C263-264, s1-s28, (2000).
- [23] Weber W.J. et al, J. Mat. Res. C12, s1947-s1951, (1997).
- [24] Marasinghe G.K., Karabulut M., Ray C.S.Day D.E. Shumsky M.G., Yelon W.B.,Booth C.H., P.G. and Shun D.K., J.Non-Cryst Soldis, C222, s144-s152, (1997).
- [25] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. “Introduction to infrared and raman spectroscopy” Academic Press, 1975
- [26] Speyer R.F., “Thermal Analysis of materials” New York 1994.
- [27] David L.L., Darab J.G. Qian M., Zhao D., Palenik C.S., Li H., Strachan D.M., Li L., J. Non-Cryst. Solids, C328, s102-s122, (2003).
- [28] Bingham, P.A., Hand, R.J., Forder S.D., Mater. Res. Bull. C41, s1622-s1630, (2006).
- [29] Bunker B.C., Arnold G.W., Wilder J.A., “Phosphate glass dissolution in aqueous solutions” J. Non-Cryst. Solids, C64, s291-s316, (1984).
- [30] Hudgens, J.J., Martin S.W, J. Am. Ceram. Soc. C76, s1691-s1696, (1993).
- [31] Efimov, A.M., J. Non-Cryst.Solids C209, s209-s226, (1997).
- [32] Reis, S.T., Karabulut, M., Day, D.E., J. Non-Cryst. Solids, C292, s150-s157, (2001).

- [33] Abdelghany A.M., ElBatal F.H., Azooz M.A., Ouis M.A., ElBatal H.A., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, C98, s148-s155, (2012).
- [34] Kim, C.W., Day, D.E., Ray, C.S., Zhu, D., Gombert, D., Aloy, A., Moguš-Milanković, A., and Karabulut, M., *J. Nuc. Mat. Res.* C322, s52-s164, (2003).
- [35] Lai Y., Liang X., Yin G., Yang S., Wang J., Zhu H., *J. Mol. Structure* C1004, s188-s192 (2011).