

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

**BOR KATKILI DEMİR FOSFAT CAMLARININ SENTEZİ VE**  
**ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BURCU YÜCE**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. MEVLÜT KARABULUT**

**HAZİRAN-2009**

**KARS**

Bu tez çalışması 107M370 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

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

**BOR KATKILI DEMİR FOSFAT CAMLARININ SENTEZİ VE**  
**ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BURCU YÜCE**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. MEVLÜT KARABULUT**

**HAZİRAN-2009**  
**KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ..... Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Burcu YÜCE'nin Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT'un danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Bor Katkılı Demir Fosfat Camlarının Sentezi ve Özellikleri" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ..... ile kabul edilmiştir.

..../..../200.

	Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT	
Üye	: Prof. Dr. Hasan MAMMADOV	
Üye	: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ..../..../200. gün ve ..../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdullah DOĞAN  
Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

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

Bu tez çalışması süresince değerli bilgileriyle sürekli yanımda olan, her türlü manevi desteği benden esirgemeyen, bana büyük bir çalışma azmi veren danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Mevlüt Karabulut'a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Yine çalışma süresince bana yardımcı olan Arş. Gör. Hüseyin Ertap'a ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaptığımız çalışma 107M370 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirildi. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a da teşekkürlerimi sunarım.

Kars, Haziran 2009

Burcu YÜCE

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
RESİMLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. CAMLAR	4
2.1. Camın Tanımı	4
2.2. Cam Dönüşümü	5
2.3. Camların Yapısı	10
2.4. Camın Bileşimi	14
2.4.1. Camlaştırıcılar	15
2.4.2. Eriticiler	16
2.4.3. Sabitleştirici Maddeler (Stabilizatörler)	17
2.4.4. Ara Maddeler	18
3. BASİT FOSFAT CAMLARI	19
3.1. Basit Fosfat Camlarının Yapısı	19
3.2. Demir Fosfat Camları	21
3.3. Bor Katkılı Demir Fosfat Camları Konusunda Yapılan Çalışmalar	23
4. MATERYAL VE METOT	25
4.1. Camların Sentezi	25
4.2. Elementel Analiz Ölçümleri	25
4.3. Yoğunluk Ölçümleri	26
4.4. Kimyasal Dayanıklılık	26
4.5. Toz x-Işını Spektrumu Ölçümleri	27
4.6. DTA Ölçümleri	27
4.7. IR ölçümleri	27
4.8. Mössbauer Ölçümleri	27
5. BULGULAR	28
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	48
7. KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	53

## ÖZET

Geleneksel fosfat camlarının aksine demir fosfat camları yüksek kimyasal dayanıklılığa, yüksek atık içerebilme kapasitesine ve görel olarak daha düşük erime sıcaklığına sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu camlar yüksek seviyeli bazı atıkların camlaştırılması için potansiyel yapılar olarak düşünülmektedir. Bu çalışmada, bor katkısının demir fosfat camları üzerindeki etkileri araştırıldı. Bunun için  $B_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5$  sisteminin cam oluşturma karakteristikleri, elde edilen camların yapı ve özellikleri çalışıldı. Başlangıç bileşimleri  $x B_2O_3 - (40 - x) Fe_2O_3 - 60 P_2O_5$  ve  $x B_2O_3 - (100 - x) [Fe_2O_3 - 60 P_2O_5]$  (  $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$  ) olan numuneler saf kimyasallar ve alumina krözeler kullanılarak eritildi. Özellikle yüksek oranda bor içeren numunelerin yüzeylerinde düşük oranda yüzey kristallenmesi olsa da bütün bileşimlerin cam oluşturduğu görüldü. Elde edilen numunelerin amorf yapıları XRD ölçümleriyle kontrol edildi. Seçilen numunelerin kimyasal bileşimleri ICP yöntemiyle belirlendi ve camların bileşimlerinin başlangıç bileşimlerine yakın olduğu görüldü. Cam geçiş sıcaklıkları,  $T_G$ , DTA ölçümlerinden belirlendi. Endotermik piklerin yanında hemen bütün DTA spektrumları kristal fazlara karşılık gelen iki ekzotermik pik gözlendi. İlk serideki camlarda  $T_G$  cam geçiş sıcaklığının camdaki  $B_2O_3$  miktarıyla arttığı görüldü. Bu sonuç camlara  $B_2O_3$  eklenmesiyle camın termal kararlılığının arttığını göstermektedir. Bulk numunelerin kimyasal dayanıklılıkları  $90^\circ C$  'deki distile suda 15 günde meydana gelen kütle kayıplarından belirlendi. Çözünme oranlarının  $10^{-9} g/cm^2.dak$  mertebesinde olduğu bulundu.  $B_2O_3$  eklenmesinin cam yapısında değişiklikler oluşturduğu IR spektrumundan gözlendi. Mössbauer spektrumlarından demirin camın yapısında hem Fe [II] hem de Fe [III] iyonları olarak bulunduğu gözlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Amorf yapı, XRD, DTA, ICP, IR, demir fosfat camı.

## ABSTRACT

Unlike the conventional phosphate glasses, iron phosphate glasses have unusually high chemical durability, high nuclear waste loading capability, and relatively low melting temperature. Because of these properties these glasses are considered as a potential host matrix for the vitrification of certain high-level nuclear wastes. In this study, the effect of boron doping on the properties of iron phosphate glasses has been investigated. To achieve this, glass forming characteristics, properties and structure of glasses in  $B_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5$  system have been studied. Glasses with nominal compositions of  $x B_2O_3 - (40 - x) Fe_2O_3 - 60 P_2O_5$  and  $x B_2O_3 - (100 - x) [Fe_2O_3 - 60 P_2O_5]$  ( $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ ) have been prepared by melting reagent grade chemicals in high purity alumina crucibles. Although there was some surface crystallization on especially some of the high boron containing glasses, all of the compositions formed glass. The amorphous states of the resulting samples were verified by XRD. Compositions of some of the selected samples were checked by ICP and the compositions of the glasses were found to be close to the nominal batch compositions. The glass transition temperatures,  $T_G$ , were determined from DTA measurements. Besides the endothermic peaks, almost all of the DTA spectra contained two exothermic peaks corresponding crystalline phases. Powder of each sample was heat treated at the respective crystallization temperatures determined from the DTA spectra and the crystalline phases were identified.  $T_G$  increased with increasing  $B_2O_3$  content for the glasses in the first series which indicate that the addition of  $B_2O_3$  increases the thermal stability of glasses. The chemical durability of bulk glasses was evaluated from the weight loss of samples immersed in distilled water at  $90^\circ C$  for 15 days. The dissolution rates normalized to the glass surface area and corrosion times was calculated from the weight loss and were found to be around  $10^{-9} \text{ gr/cm}^2 \cdot \text{min}$ . The IR spectra showed that the  $B_2O_3$  addition caused some changes in glass structure. Mössbauer spectra show that iron exists as Fe [II] and Fe [III] ions in glass.

**Key Words:** Amorphous states, XRD, DTA, ICP, IR, iron phosphate glasses.

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Singeler

$T_e$  : Erime noktası

$T_g$  : Cam geçiş sıcaklığı

### 2. Kısaltmalar

DTA : Diferansiyel termal analiz

DR : Camlar için çözünme oranı



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No:
<b>Şekil 2.1</b> Aynı maddeden oluşan (formülü $Al_2B_3$ olan) <b>a)</b> kristalin <b>b)</b> camın yapısı [6]	5
<b>Şekil 2.2</b> Sıvı-katıhal arasındaki ilişki ve cam dönüşümünün gösterimi.	6
<b>Şekil 2.3</b> Camın tavlanma planının gösterimi.	10
<b>Şekil 2.4 a)</b> Silisyum-oksijen dörtyüzlüsünün <b>b)</b> ideal kristal yapıları silikanın (kristobalit) uzun mesafe dizilimli dörtyüzlüleri <b>c)</b> uzun-mesafe dizilimli dörtyüzlü yapısında olmayan basit bir silika camının çizgi resmi [4].	13
<b>Şekil 2.5 a)</b> Ağ değiştirilmiş cam (soda-kireç camı) <b>b)</b> Ara-oksit camı (alümina-silika camı).	13
<b>Şekil 3.1</b> Fosfat camlarında var olan fosfat dörtyüzlü çeşitleri.	21
<b>Şekil 5. 1 a)</b> A serisindeki numunelerin toz x-ışını spektrumları <b>b)</b> B serisindeki numunelerin toz x-ışını spektrumları.	30
<b>Şekil 5.2</b> B-6 numunesinden yüzeyi temizlenmeden ve yüzeyi temizlendikten sonra alınan toz numunelerin x-ışını spektrumları.	32
<b>Şekil 5.3</b> A serisinde camların yoğunluklarının $B_2O_3$ oranıyla değişimi.	33
<b>Şekil 5.4</b> B serisinde camların yoğunluklarının $B_2O_3$ oranıyla değişimi.	34
<b>Şekil 5.5</b> A serisindeki camların $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki saf suda 5'er günlük periyotlar sonundaki (toplam 15 gün) çözünürlük oranları (Dissolution Rates-DR).	35
<b>Şekil 5.6</b> B serisindeki camların $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki saf suda 5'er günlük periyotlar sonundaki (toplam 15 gün) çözünürlük oranları (Dissolution Rates-DR).	36
<b>Şekil 5.7 a)</b> A serisindeki camların DTA spektrumları <b>b)</b> B serisindeki camların DTA spektrumları.	38
<b>Şekil 5.8 a)</b> A serisindeki camların cam geçiş sıcaklıklarının $B_2O_3$ oranıyla değişimi <b>b)</b> B serisindeki camların cam geçiş sıcaklıklarının $B_2O_3$ oranıyla değişimi.	39
<b>Şekil 5.9</b> A serisinde DTA spektrumlarından belirlenen $T_{x1}$ ve $T_{x2}$ sıcaklıklarında ısıtma işlemi uygulanarak kristalleştirilen numunelerin XRD spektrumları.	41
<b>Şekil 5.10</b> B serisinde DTA spektrumlarından belirlenen $T_{x1}$ ve $T_{x2}$ sıcaklıklarında ısıtma işlemi uygulanarak kristalleştirilen numunelerin XRD spektrumları.	43
<b>Şekil 5.11</b> A serisindeki camların IR spektrumları.	44
<b>Şekil 5.12</b> B serisindeki camların IR spektrumları.	45
<b>Şekil 5.13</b> Bor içermeyen ana camın (A-1) Mössbauer spektrumu.	46
<b>Şekil 5.14</b> 2 mol% $B_2O_3$ içeren (B-1) camının Mössbauer spektrumu.	47

## RESİMLER DİZİNİ

**Sayfa No:**

**Resim 5.1** Çelik kalıplara dökülerek elde edilen bir cam numunesi.

28

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No:

**Çizelge 2.1** Çeşitli sıvıların erime noktalarındaki viskoziteleri.

7

**Çizelge 5.1** A ve B serisindeki camların ICP, DTA ve yoğunluk ölçüm sonuçları. **Hata!**  
**Yer işareti tanımlanmamış.**

## 1. GİRİŞ

Cam, keşfedildiğinden günümüze kadar çok çeşitli kullanım alanları bulmuş stratejik önemi olan bir maddedir. Bulunuşundan günümüze kadar bir yandan çeşitleri artarken, bir yandan da kullanım alanı artan cam, vazgeçilmez bir tüketim maddesidir[1].

Cam, sözlüklerde“amorf bir nesne” olarak tanımlansa da, elmas kadar parlak, gökkuşağı kadar renkli, örümcek ağı kadar hafif ya da 20 ton ağırlığında bir ayna kadar büyük, yumurta kabuğu kadar kırılğan veya çelik kadar sert olabilmektedir. Yani cam “alışılmadık” bir malzemedir. Bilimdeki gelişmelere paralel olarak cam teknolojisi de gelişmiş ve cam, bilim yolculuğunun her adımında ona eşlik etmiştir[2].

Cam, genel olarak; kristalleşmeden katı hale soğutulmuş bir inorganik ergime ürünüdür. Dünün, bugünün ve yarının ürünü olma özelliği taşıyan cam, günlük yaşamımızda olduğu kadar yüksek teknoloji alanlarında da vazgeçilmez bir materyaldir[2].

İnsanlar camı deniz kenarında yakılan ateşlerde, kumsalda bulunan ham maddelerin erimesi sonucu ortaya çıktığını görmüşler ve camın farkına vararak ilk ticari camların oluşumuna olanak tanıyacak materyallerin bileşimini keşfetmişlerdir.

Cam üflemenin bulunuşuyla da cam uygulama alanında büyük gelişmeler olmuştur. Cam kavanozlar, içme tasları ve cam tabaklar elde edilmiştir. Daha sonra da pencerelere takılmasıyla inşaat sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Cam yapımında camlara renk verici maddeler ilave edilerek vitray sanatı geliştirilmiştir[3]. Elektrik endüstrisinde, yalıtım özelliklerinden yararlanmak ve hava sızdırmaz koruma sağlamak için çeşitli lambalarda cam gereklidir. Elektronik endüstrisinde elektron tüplerinde hava sızdırmaz koruma sağlamak ve elektrik bağlantılarında yalıtım için de cam gereklidir. Camın yüksek kimyasal dayanıklılığı, onun laboratuvar kaplarında ve kimya endüstrisinde, borularda ve tepkime kaplarında yenime dirençli astar olarak kullanılmasını sağlamıştır[4].

Bizim kullandığımız camlar, yapay camlardır, bununla birlikte, cam doğada doğal olarak ta bulunmaktadır. Doğal cam, obsidiyen olarak bilinmektedir[1].

Cam, doğal cam ve yapay cam olarak ikiye ayrılabilirse de yapay camın bulunması ve kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte doğal cam önemini yitirdiğinden cam denildiğinde akla sadece yapay cam gelmektedir[1].

Geçen yıllara göre su, petrol ve kömürün azaldığını hepimiz bilmekteyiz ve gün geçtikçe de bunların ihtiyaç haline geleceği tahmin edilmektedir. Bu yüzden gelecekte

fosil yakıtlardan farklı enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulacağı açıktır. Nükleer enerji birçok ülkede uzun yıllardır kullanılmaktadır ve diğer temiz enerji kaynakları ile beraber nükleer enerji de ülkemizin gündeminde bulunmaktadır. Nükleer enerji kaynaklarından biri olan fisyon; parçalanma reaksiyonu olduğu için, enerji elde edilmesi sürecinde radyoaktif atıklar açığa çıkmaktadır. Bu atıkların miktarı büyük olup çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Bu tür problemlerin ülkemizde de nükleer santraller kurulursa karşımıza çıkacağını söyleyebiliriz[5].

Radyoaktif atık; içerisinde alfa, beta, gama ışınları yayan kararsız elementler içeren, zararlı maddelerdir[5,6,7]. Atıkların büyük kısmı sıvı haldedir ve bunlar çelik tanklarda yeraltında tutulmaktadır. Bu atıklar yüksek derecede radyoaktif olduğundan zamanla yeraltındaki tanklardan toprağa sızma ihtimali olup çevre için çok ciddi tehlikeler oluştururlar. Bunun için sıvı atıkların her türlü etkiye dayanıklı katı bir yapıya dönüştürülmesi gerekmektedir[5,6].

Vitrifikasyon (camlaştırma) bu konuda en çok üzerinde durulan yöntemlerden biridir. Nükleer atıkların camlaştırılmasındaki neden; bu atıkların yeraltında sıvı bir biçimde değil de kararlı katı bir yapı olarak saklanmak istenmesidir. Vitrifikasyon, radyoaktif atık ve cam tozlarının karıştırılarak eritilmesiyle gerçekleştirilir. Günümüzde bu alanda borosilikat camları kullanılmaktadır, ancak radyoaktif atıklar kimyasal olarak çok karışık yapıya sahip olduklarından bazı atıklar borosilikat camlarında faz ayrışmasına neden olmakta ve problem yaratmaktadır[8]. Demir fosfat camlarının, borosilikat camlarında sorun yaratan bu tür atıkların camlaştırılmasında kullanılabileceği gösterilmiştir[9].

Fosfat camlarının zayıf kimyasal dayanıklılığa sahip olmaları, onların uygulama alanlarını kısıtlar. Farklı çalışmalar  $Al_2O_3$  gibi çeşitli oksitlerin ve özellikle demir oksitlerin, fosfat camlarına eklenmesi sonucu, camların kimyasal dayanıklılığının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Bu nedenle, demir fosfat camları farklı teknolojik uygulamalar için merak uyandırmaktadır[10]. Hava ortamında  $1200^{\circ}C$ 'de 2 saatte eritilmiş, bileşimi  $40Fe_2O_3 - 60P_2O_5$  (mol%) olan camlar, ikili demir fosfat camları içerisinde,  $90^{\circ}C$ 'deki saf suda kimyasal dayanıklılığı en yüksek olan camlardır ve bu camlar yüksek seviyeli nükleer atıkları camlaştırmak için düşünülmektedir[9].

Fosfat camlarına demir oksit eklenmesi sonucu camların kimyasal dayanıklılıklarının artması cam yapısında bulunan -P-O-P- bağlarının yerini demir oksitlerin eklenmesiyle -Fe-O-P- bağlarının almasına bağlanmıştır[9].

Bu tez çalışmasında bor katkılı demir fosfat camlarının sentezi ve özellikleri incelendi. İlk bölümde camlar hakkında; camın tanımı, cam dönüşümü, camların yapısı, camın bileşimi, basit fosfat camlarının yapısı gibi temel bilgiler verildikten sonra, daha sonraki bölümde sırasıyla demir fosfat camları ve bor katkılı demir fosfat camları üzerinde yapılan çalışmalar özetlendi. Bor katkılı demir fosfat camlarının sentezi, fiziksel ve yapısal özellikleri, kullanılan materyaller, metotlar ve bulgular daha sonraki bölümde ele alındı.

## 2. CAMLAR

### 2.1. Camın Tanımı

Camlar için bir çok tanım vardır. Bunlardan biri; inorganik maddelerden yüksek sıcaklıklarda elde edilen bir seramik malzemedir. Bununla birlikte, bileşenlerinin yüksek sıcaklıklara eriyinceye kadar ısıtılması ve kristalleşmeksizin katı bir hale soğutulmasıyla diğer seramiklerden ayrılır. Böylece cam, soğutulduğunda kristalleşmeksizin katı bir duruma geçen inorganik erime ürünüdür diye tanımlanabilir. Camın en önemli özelliği kristalli olmayan düzensiz yapısıdır. Camdaki atomlar, kristal yapılı bir katıdaki gibi tekrar eden uzun-mesafe düzeni şeklinde değildir. Camdaki atomlar katı madde içerisinde yönelimlerini rastgele değiştirir[4].

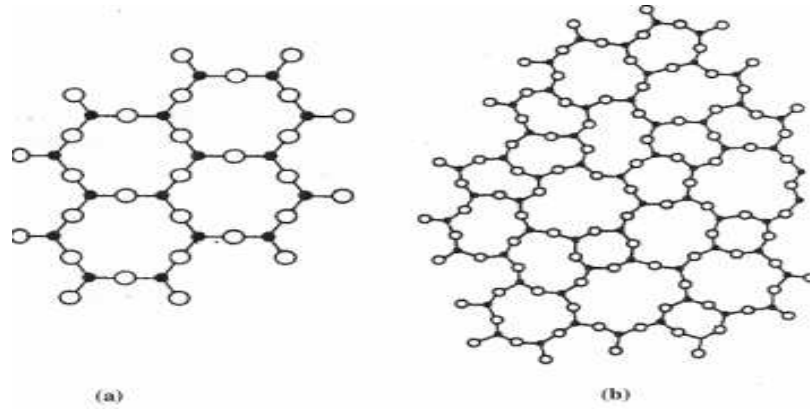
Cam, saydamlığı, kimyasal etkilere karşı büyük direnci, elektrik yalıtımında etkin oluşu ve vakum saklamadaki etkinliği nedeniyle, pek çok kullanım alanına sahiptir. Cam, gevrek bir maddedir ve gerilme direncine oranla, çok daha fazla sağlamlık gösterir. Büyük çoğunluğunda, yüzey sıkışması sağlamak üzere, sağlamlaştırma teknikleri, bir öncekinden daha güç şartlar altında kullanılabilen cam tipleri geliştirmektedir. Yaklaşık 800 değişik cam bileşimi hazırlanmış olup, bunlardan bir kısmı sadece bir özelliği esas alırken, diğer bir kısmı ise özellikler arasında denge kurmaya önem vermiştir[11].

Camın genellikle ışığı geçirmesi, zayıf asitlerin etkisine dayanması, atmosferik etkiye dayanması, tekrar şekillendirilmesi gibi özelliklerinden dolayı diğer tahta ve metal gibi maddelerden ayrılarak birçok uygulama alanında kullanılma olanağı bulunmaktadır[12]. Buhar kaplaması, çözeltilerin sol-gel metoduyla ve kristallerin nötron ışınlamalarıyla cam elde edilebilir. Bilinen camlar inorganik camlardır. Metalik camlar her geçen yıl daha fazla yaygınlaşmaktadır. Fakat materyallerin kimyasal doğası camı tanımlamak için yeterli olmamaktadır.

Camlar uzun bir periyodik, atomik yerleşime sahip değildir ve bütün camlar zamana bağlı olan ‘cam dönüşüm’ davranışını gösterir. Bu davranış cam dönüşüm bölgesi olarak adlandırılan bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bundan yola çıkarak cam inorganik, organik, metalik, hangi teknikle hazırlanırsa hazırlansın “Cam dönüşüm davranışı gösteren ve periyodik olmayan bir katı” olarak da tanımlanabilir[3,8].

Eriyik soğutulurken kristalleşme aşamasında eriyiği oluşturan iyon veya moleküller yapı içinde yeniden düzenlenirler. Viskozitenin yüksek, kristalleşme hızının düşük

olması o maddeyi oluşturan iyon veya moleküllerin hareketine karşı direncin yüksek olduğunu gösterir. Eğer soğutma hızı yavaşsa, soğutulduğunda kristalleşme görülebilir fakat soğutma hızı yeterince yüksekse kristalleşme olmadan sıcaklık istenilen seviyeye düşürülebilir. Sıcaklık düştükçe sıvının viskozitesi artar ve sonunda mekanik özellikleri yönünden elastik bir katı haline gelir, elde edilen bu yapı camdır[13]. Kristaller periyodik bir yapı gösterir, kristalden yapılmış cam ise düzensiz bir yapıdadır. Şekil 2.1.(a) ve (b) aynı maddeden yapılan (formülü  $Al_2B_3$  olan), fakat farklı şekilde katılaştıran iki yapıyı göstermektedir. Şekil 2.1.(a)'da ki kristal yapı katı, Şekil 2.1.(b)'de ki ise camın yapısını göstermektedir[6].

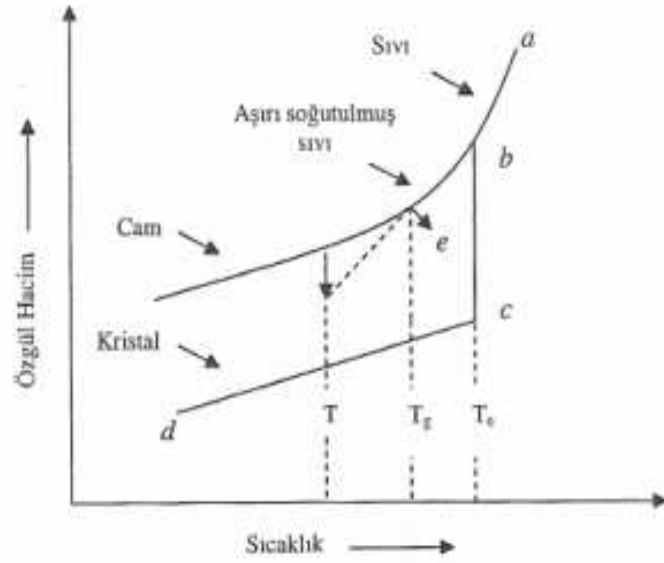


**Şekil 2.1** Aynı maddeden oluşan (formülü  $Al_2B_3$  olan) **a**) kristalin **b**) camın yapısı [6].

## 2.2. Cam Dönüşümü

Eritildikten sonra soğutulduğunda cam oluşturan bir maddenin davranışını Şekil 2.2.'de hacim-sıcaklık eğrisi ile açıklayabiliriz[3,13]. Eğer "a" noktasındaki bir eriyik soğutma sırasında kristalleşirse, ( $T_e$ ) erime noktasında özgül hacimde önemli bir düşüş ve buna bağlı olarak da yoğunlukta artış görülür. Eğer eriyik kristalleşmeden soğumaya devam ederse hacimde böyle ani bir değişim 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  $T_e$  sıcaklığındaki yapısal değişim çok hızlı gerçekleşir[3,13].





**Şekil 2.2** Sıvı-katıhal arasındaki ilişki ve cam dönüşümünün gösterimi.

Normal olarak erime sıcaklığında cam oldukça viskoz bir sıvıdır (viskozitesi yaklaşık  $10^2$  poise). Genel bir ifade ile, sadece erime noktasındaki viskozitesi yüksek olan sıvıların, soğutuldukları zaman cam oluşturacağını söyleyebiliriz. Viskozitenin yüksek olması, yapısal düzenlemeyi güçleştirir. Sıcaklığın düşmesi ile bu, daha da güç hale gelir ve öyle bir noktaya gelinir ki, viskozite artık daha fazla yapısal değişimin olamayacağı kadar yüksektir ve "e" noktasında görüldüğü gibi hacim - sıcaklık eğrisinin eğimi azalarak, erime noktasında kristalleşen maddenin hacim eğrisine, "c-d" eğrisi üzerindeki T noktasından sonra, paralel hale gelir ve hacimdeki azalma, tamamıyla atomların termal titreşim seviyelerindeki azalmadan kaynaklanır[3,13]. Çizelge 2.1'de çeşitli sıvıların erime noktalarındaki viskoziteleri görülmektedir.

**Çizelge 2.1** Çeşitli sıvıların erime noktalarındaki viskoziteleri.

MADDE	ERİME NOKTASI (°C )	VİSKOZİTE (POİSE )
<i>Su</i>	0	0,02
<i>LiCl</i>	613	0,02
<i>CdBr<sub>2</sub></i>	567	0,03
<i>Na</i>	98	0,01
<i>Zn</i>	420	0,03
<i>Fe</i>	1535	0,07
<i>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	309	10 <sup>6</sup>
<i>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	450	10 <sup>5</sup>
<i>GeO<sub>2</sub></i>	1115	10 <sup>7</sup>
<i>SiO<sub>2</sub></i>	1710	10 <sup>7</sup>
<i>BeF<sub>2</sub></i>	540	10 <sup>6</sup>

Şekil 2.2' de eğrinin değiştiği  $T_G$  sıcaklığı, cam dönüşüm sıcaklığı (transformation temperature) veya cam geçiş sıcaklığı (glass transition) olarak adlandırılır. Sadece  $T_G$  'nin altındaki sıcaklıklarda malzemeyi cam olarak betimlemek uygundur. Bu sıcaklıkta gerçekleştiği kabul edilen cam dönüşümü, bir anda gerçekleşen bir olay olmadığı gibi, herhangi bir cam için  $T_G$  sıcaklığı da çok iyi belirlenmiş bir değer değildir. Bu nedenle, "dönüşüm sıcaklığı" yerine, "dönüşüm bölgesi (transition range)" ifadesi de kullanılabilir. Ayrıca  $T_G$  sıcaklığı soğutma hızına da bağlıdır. Soğutma hızı azaldıkça  $T_G$  sıcaklığı azalır.

Dönüşüm bölgesinin altındaki sıcaklıklarda hacmin sıcaklıkla değişim hızı, yani ısı genleşmesi cam ve kristal malzemeler için benzerdir, fakat camın özgül hacminin değeri çok daha fazladır ve camı oluşturan sıvının soğutulma hızı ile artar.

Cam için, kristal katılardaki gibi kesin ve tanımlanabilir bir erime noktası yerine, üstünde hiçbir katı malzemenin kalmadığı bir sıvılaştırma sıcaklığından bahsedebiliriz. Benzer şekilde, altında hiçbir sıvının bulunmadığı bir katı hal sıcaklığından da söz edilebilir.

Değişim bölgesi civarında ısı işleme tabi tutulan bir camın iç düzenlenişini ve fiziksel özelliklerini tartışırken, "suni katı hal sıcaklığı (fictive temperature)" kavramından yararlanabiliriz. Bu kavram camın yapısal düzenlenişinin belli bir T sıcaklığındaki ilk yapısal düzenlenmesinden ne derecede uzaklaştığının nümerik olarak 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 varsayarsak, sıcaklığın değişimi sırasında camın iç düzenlemesinin 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 katıhal sıcaklığı olarak adlandırılır. Eğer cam  $T_1$ ' den yavaş yavaş soğutulursa,  $T_2$ 'ye gelindiğinde camın suni katıhal sıcaklığı  $T_1$ ' den daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşecektir. Suni katıhal 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[3,13].

Yukarıdaki açıklamalardan görülebileceği gibi, camın oda sıcaklığında ölçülen özellikleri, çok büyük oranda değişim bölgesindeki soğutma hızına bağlıdır. Camın özelliklerinin kontrol edilmesi gerektiği zaman, bu ısıl işlemlerin etkilerinin anlaşılması çok önemlidir.

Camın oluşturulması sırasında göz önünde bulundurulması gereken birkaç aşama vardır. Ancak bunların en önemlileri viskozite ve camın tavlama aşamalarıdır.

Viskozite, camın en önemli teknolojik özelliğidir. Camın eritilme koşulları, işlenmesi, tavlama sıcaklığı ve kristalleşme hızı büyük oranda viskozite tarafından belirlenir. Erimiş camın viskozitesinin sıcaklıkla değişimi, camın ürüne dönüştürülmesi için seçilecek teknolojinin belirlenmesi ve kontrolü açısından çok önemlidir. Bu nedenle camla ilgili bir değerlendirme, genellikle camın viskozitesi ve bunun sıcaklıkla değişimi ile başlar[3,13].

Viskozite, herhangi bir sıvının akmaya karşı iç direnci olarak tanımlanır. Viskozitenin birimi poise = (paskal x saniye) dir. Cam fırınında eriyiğin viskozitesi, 100 - 1000 P arasında iken, şekillendirme işlemlerinin büyük çoğunluğu için başlangıç viskozitesi  $10^4$  P civarındadır. Camın viskozitesinin sıcaklıkla değişimi ile ilgili bilgiler şekillendirme sonrası cama uygulanacak tavlama işlemi için de önemlidir.

Tavlama ise, iç yapısı bozulmuş malzemelerin iç yapısını, kararlı ve denge durumuna getirmek için yapılan ısıl işleme denir. Camlarda tavlama noktası yaklaşık  $10^{13}$  P,

gerilim noktası yaklaşık  $10^{14}$  P dir[13].

Viskozite değerleri üç kısma ayrılabilirler;

(a) düşük viskozite bölgesi ( $10 - 10^3$ P),

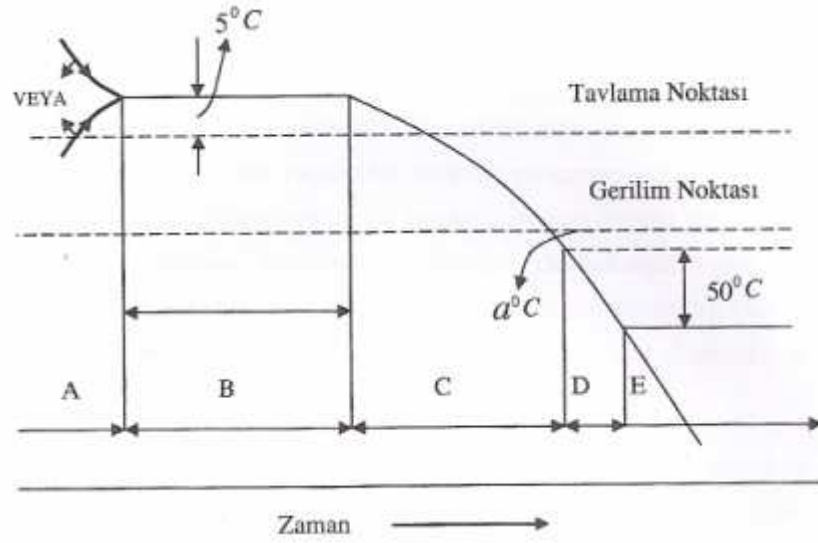
(b) orta viskozite bölgesi ( $10^4 - 10^7$  P),

(c) yüksek viskozite bölgesi ( $10^8-10^{15}$ P).

Dönüşüm bölgesinin üstündeki bir sıcaklıktan soğutulan bir camda gerilim oluşur. Eğer kontrol edilmezse bu gerilim cam eşyanın çatlayıp parçalanmasına neden olabilir. Onun için soğutmanın kontrollü yapılması ve camın tavlama (annealing) işleminde geçirilmesi önemlidir. Sıcaklıktaki değişmeye bağlı olarak camda iki tip gerilim oluşur. Gerilmeye neden olan sıcaklık farklılığı sürdüğü müddetçe devam eden ve bu fark ortadan kalktığı zaman kaybolan gerilim geçici gerilim olarak adlandırılır. Sıcaklık farkı olmamasına rağmen varlığını sürdüren gerilim ise, kalıcı gerilim olarak ifade edilir. Kalıcı gerilim, genellikle dış yüzeyde baskı içte ise çekme şeklinde ortaya çıkar ve henüz viskoz akmanın olduğu, geçici nitelikte olup, tersinir olarak adlandırılır.

Genel olarak bir cam blok içinde arta kalan gerilim, viskoz akma ile rahatlayan bu tersinir gerilime eşit fakat ters işaretlidir. Kalıcı gerilim; (a) soğutmanın hızı ile 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[3,13].

Tavlama işleminde, cam tavlama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra, Şekil 2.3'tekine benzer bir sıcaklık - zaman planına uygun olarak soğutulur[13]. Tavlama bölgesinde sabit sıcaklıkta camın viskozitesi zamanla yükselir ve gerilimin gevşeme hızı yaklaşık olarak stresin karesi ile artar[3,13].



**Şekil 2.3** Camın tavlama planının gösterimi.

Camın tavlama süreci 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 (setting point) altında rijid elastik bir katı halini alır. Donma noktası, sayısal olarak gerilim noktasının  $5^{\circ}\text{C}$  üstü olarak tarif edilir. Bu noktanın altında, soğuma her tarafta aynı hızda olduğu sürece daha fazla gerilim oluşmaz. Oluşacak streslerin büyük bir kısmı, cam oda sıcaklığına soğuyup, eşit sıcaklığa geldiği zaman ortaya çıkar. Yüzeyde soğuma hızı merkeze göre daha çok olduğu için, yüzeyde baskı, merkezde ise çekme gerilimi oluşur[13].

### 2.3. Camların Yapısı

Camın yapısı ile ilgili olarak çeşitli teoriler geliştirilmişse de, bütün teoriler yapısal düzenliliğinin küçük bir aralıktan (short - range) oluştuğu konusunda uzlaşmaktadırlar[3,13]. Farklılık daha ziyade genel yapının yorumundan ve cam içinde mevcut olan, nispeten çok dar boyutlardaki daha düzgün yapısal birimlerin varlığı ve bunların çevresi ile ilişkilerinin yorumundan kaynaklanmaktadır. Camın yapısı ile ilgili en yaygın olarak kullanılan betimleme "düzensiz ağ yapısında" olduğu şeklindedir.

Bu teorilerin en basiti olan Goldschmidt teorisine göre genel formülü  $R_nO_m$  olan bir bileşimde katyonun (R) iyonik yarıçapının oksijenin yarıçapına oranı 0,2 - 0,4

olduğunda bu maddeden kolayca cam elde edilebilir. Bu aralıktaki yarıçap oranları tetrahedra şeklinde dört oksijenle komşu katyonlar meydana getirdiğinden Goldschmidt'e göre sadece bu tip tetrahedralar içeren eriyikler soğuma sırasında cam oluşturuyorlardı[3]. Goldschmidt'in bu sonucu tamamen deneyseldi ve tetrahedral koordinasyonunun cam oluşturmak için neden en uygun yapı olduğu konusunu açıklama girişiminde bulunmamıştı.

Zachariasen, Goldschmidt'in fikirlerini geliştirerek cam oluşumunda kesin koordinasyon sayılarının neden gerekli olduğunu açıklama girişiminde bulundu. Sadece cam oluşumu için bir açıklama amacı kazanmasına rağmen, bu yayın cam yapıları için geliştirilen diğer modeller için de temel oluşturdu. Zachariasen soğuma esnasında kolayca camlaşan silika kristallerinin sıkı paket bir yapıda değil, bir ağ (network) yapısında olduğunu farketti. Bu ağlar kristalde olduğu gibi dört köşesinden bağlı tetrahedralar içerir fakat ağlar kristaldeki gibi peroyodik ve simetrik değildirler. Bu ağlar üç boyutlu olarak genişlerler, ortalama davranış bütün doğrultularda aynıdır ve bundan dolayı camların özellikleri izotropiktir.

Böylece bu tip ağların oluşmasının cam oluşumu için gerekli olduğu sonucuna vardı. Zachariasen çalışmaları sonucu, cam elde etmek üzere seçilecek olan oksitler için dört kural çıkarmıştır[3,13] :

- 1) Bir oksijen atomu ikiden fazla katyonla bağlanmamalıdır.
- 2) Bir katyonu çevreleyen oksijen atomlarının sayısı düşük, örneğin koordinasyon sayısı 3 veya 4 olmalıdır.
- 3) Oksijen çokyüzlüleri, birbirlerine kenarlarından veya yüzeylerinden değil köşelerinden bağlanmalıdır.
- 4) Çokyüzlü köşelerinden en azından üçü, diğer polihedronlarla bağlanmalıdır.

Daha karmaşık camlar için ise kurallar aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

- 1) Üç veya dört oksijenle koordine olmuş katyonların sayısı çok fazla olmamalıdır.
- 2) Belli bir oksijen atomu bu gibi katyonlardan sadece ikisine bağlanmalıdır, diğerlerine bağlanması mümkün değildir.
- 3) Çokyüzlüler veya üçgenler birbirlerine sadece köşelerinden bağlanmalıdır.

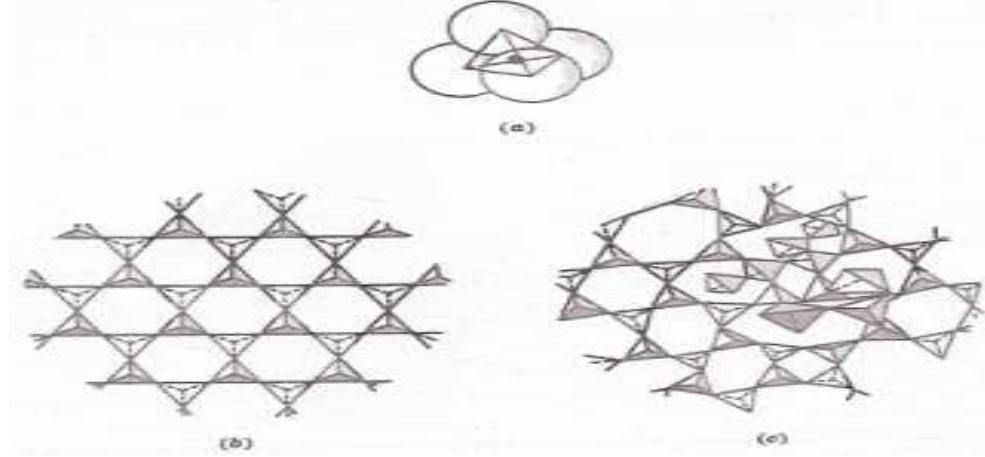
Zachariasen tarafından yapılan yayınların bir kısmı "Rastgele Ağ Teorisi (Random Network Theory)" denen cam yapısı modelleri için temel oluşturdu. Ayrıca, Zachariasen özel olarak camsı ağın, çekirdekleri arasındaki mesafelerin bir minimum

değeri olması sınırlamasından dolayı, tamamen düzensiz olmadığını ifade etmiştir[3-13]. Sonuç olarak bütün çekirdekler arası mesafelerin olasılığı eşit değildir ve camların gözlenen x-ışını örnekleri camsı ağın (vitreous network) doğal bir sonucudur.

Zachariasen'in teorisi, gerek camın dengeliliğinin kristale göre iç enerjisindeki fazlalık tarafından belirlendiği düşüncesinin tam olarak doğru olmadığını anlaşılması, gerekse oksit camlarının yapısının üç boyutlu sonsuz bir ağ yapısında olmasının şart olmadığı, örneğin  $SiO_4^{-4}$  tetrahedron zincir ve tabakaları içerebileceğinin anlaşılması nedeni ile yetersiz bulunmuştur.

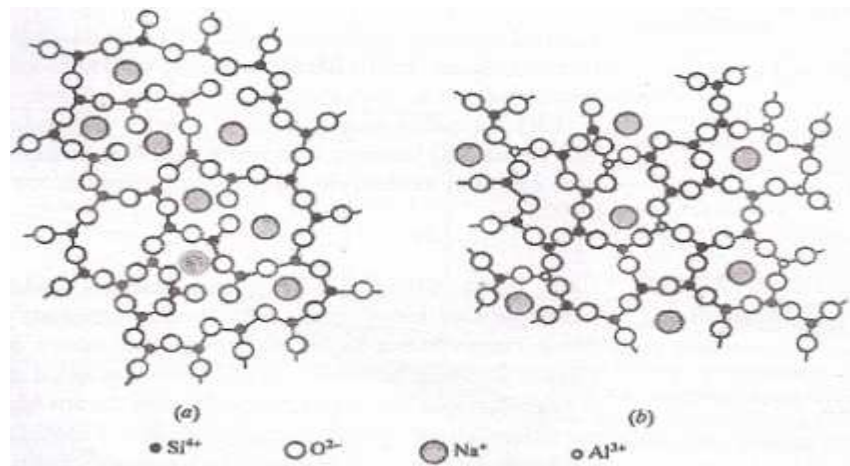
Diğer bazı cam oluşum teorileri maddelerin yapılarındaki bağların doğası üzerine kurulmuştur[3]. Örneğin, Smekal, ancak kovalent ve iyonik bağlar içeren eriyiklerin cam oluşturacaklarını ileri sürmüştür. Saf iyonik bağlar doğrultuya bağlılık göstermediğinden yüksek derecede iyonik maddeler ağ yapıları oluşturmazlar. Öte yandan kovalent bağlar kesin olarak belirlenmiş bağ açıları oluşturma eğilimi gösterirler ve düzensiz ağ oluşumunu engellerler. Böylece cam oluşturan maddeler ya kısmen iyonik, kısmen kovalent bağlar içeren inorganik materyaller kategorisine ya da zincir yapıları oluşturan organik materyaller kategorisine girer. Bu zincirler içlerinde kovalent bağlar içerirler ve birbirlerine Van der Waals bağları ile bağlıdırlar.

Stanworth, Pauli'nin kısmi iyonik karakter modelini kullanarak bu karışık bağ kavramını nicelleştirme girişiminde bulundu. Katyonun elektronegatifliğine bağlı olarak oksitleri üç grupta sınıflandırdı. Anyon her durumda oksijen olduğundan dolayı bu yaklaşım katyon - anyon bağının kesirsel iyonik karakterine göre gruplamaya özdeştir. I. grup, oksijenle %50 oranında iyonik karakterli bağlar yapan katyonları içerir. Bu katyonlar "ağ oluşturanlar (network formers)" veya cam yapıcı oksitler olarak adlandırılırlar. İnorganik camların çoğu, cam-yapıcı oksit olan silika,  $SiO_2$  asıllıdır. Silika asıllı camların çoğunda temel alt birim  $SiO_4^{-4}$  dörtyüzlüsü olup, Şekil 2.4 (a)'da gösterildiği gibi, silisyum ( $Si^{4+}$ ) atomu (iyonu) dörtyüzlüde dört oksijen atomuna (iyonuna) ortaklaşım ve iyonik bağla bağlanmıştır. Kristal yapı silikada, örneğin kristobalit, Si-O dörtyüzlü düzenli bir yapıda köşeden köşeye birleşerek Şekil 2.4 (b)'deki uzun-mesafe düzenini oluşturur. Basit bir silika camında dörtyüzlüler köşeden köşeye birleşerek uzun çizgi mesafe düzeninde olmayan gevşek ağ meydana getirir, Şekil 2.4 (c).



**Şekil 2.4 a)** Silisyum-oksijen dörtyüzlüsünün **b)** ideal kristal yapılı silikanın (kristobalit) uzun mesafe dizilimli dörtyüzlüleri **c)** uzun-mesafe dizilimli dörtyüzlü yapısında olmayan basit bir silika camının çizgi resmi[4].

Bor oksit ( $B_2O_3$ )de cam yapıcı oksittir ve bor atomunun, oksijen atomlarının oluşturduğu üçgen düzleminden biraz dışarıda olduğu bir alt birim oluşturur[4]. II. Grup, elektronegatifliği daha az olan ve oksijenle biraz daha fazla iyonik bağ yapan, ancak kendi başlarına cam oluşturmayıp kısmen I. gruptaki katyonların yerini alan katyonları içerir[3]. Bunlar aradakiler (intermediates) veya ara oksitler olarak adlandırılırlar ve bu oksitler kendileri cam ağı oluşturamaz fakat varolan bir ağa girebilirler. Ara oksitler silika camına bazı özellikler elde etmek için katılır.



**Şekil 2.5 a)** Ağ değiştirilmiş cam (soda-kireç camı) **b)** Ara-oksit camı (alümina-silika camı).



Örneğin, alüminosilikat camları bilinen camlardan daha yüksek sıcaklıklara dayanır. Kurşun oksit, silika camına katılan bir diğer ara oksittir. Camın bileşimine bağlı olarak bazen ağ değiştirici olarak, bazen de cam ağında yerleşerek görev yapar[4]. III. Grup ise elektronegatifliği çok düşük olan ve dolayısıyla oksijenle yüksek iyonik karakterli bağlar yapan katyonları içerir ve bunlar ağı değiştirenler (network modifiers) veya cam değiştirici oksitler olarak adlandırılırlar. Cam ağını kıran oksitler ağ değiştiriciler diye bilinir.  $Na_2O$ ,  $K_2O$  gibi alkali oksitler, CaO, MgO gibi toprak alkali oksitler, silika camına katılarak, ağdalığı düşürülür ve kolayca işlenebilmesi ve şekillenebilmesi sağlanır. Bu oksitlerdeki oksijen atomları dörtyüzlülerin birleştiği noktalardan yapıya girerek ağı kırar ve ortak kullanılmayan elektrona sahip oksijen atomları oluştururlar Şekil 2.5 (a). Alüminyum oksit,  $Al_2O_3$ , silika ağına  $AlO_4^{4-}$  dörtyüzlüsü olarak bazı  $SiO_4^{4-}$  gruplarıyla yer değiştirerek girer Şekil 2.5 (b).  $Na_2O$  ve  $K_2O$ 'daki  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonları ağa girmez, fakat ağın arayerlerinde iyonik bağlı metal iyonları olarak kalırlar. Bu iyonlar arayerlerin bir kısmını doldurarak camın kristallenmesini başlatır[4]. Bağ kuvveti de kolay cam oluşumunun tahmini için bir ölçüt olarak kullanılmıştır. Sun, kuvvetli bağların soğutma sürecinde eriyik yapısının kristal yapıya dönüşümünü engelleyeceklerini ve dolayısıyla cam oluşumunu kolaylaştıracaklarını ileri sürdü. Bu özel durumda, bağ kuvveti, gaz fazında bir oksidi, bileşenleri olan atomlarına ayırmak için gereken enerji olarak tanımlanmıştı[3].

#### 2.4. Camın Bileşimi

Son yıllarda çok sayıda yeni cam formülü bulunmuş olmasına rağmen, dünyada üretilen camın %90'dan fazlasını, 2000 yıl önce olduğu gibi kireç, soda ve kum oluşturmaktadır. Bu zaman içerisinde cam bileşiminde önemli bir değişme olup olmadığı sorulmamalıdır. Aksine, ana maddelerde ufak değişiklikler, ikinci derece öneme sahip maddelerde ise büyük değişiklikler olmuştur. Camı oluşturan ana hammaddeler kum, kireç ve soda olup, bunların dışındaki diğer hammaddeler, etkileri önemli bile olsa ikinci derece öneme sahip madde olarak kabul edilirler. Cam yapımında en önemli faktör, erimiş oksitlerin viskozitesi ve bu viskoziteyle bileşim arasındaki bağıntıdır[14].

Cam genelde silisyum oksidi; alkali veya toprak alkali oksitler ve az bir oranda da renk verici oksitlerin karışımından meydana gelir. Cam kumu, soda veya karbonat, kireç ve

renk verici veya ağartıcı maddelerden oluşan karışımın uygun koşullarda eritilmesiyle elde edilir[15].

Kimyasal analizler sonucu, camın oksitler karışımı olduğu görülmüştür. Bu oksitler, silisyum dioksit ( $SiO_2$ ), alüminyum III-oksit ( $Al_2O_3$ ), kalsiyum oksit (CaO), bor III-oksit ( $B_2O_3$ ), sodyum oksit ( $Na_2O$ ), magnezyum oksit (MgO) ve kurşun oksit (PbO) gibi oksit bileşimleridir[15].

Camı oluşturan ana maddelere baktığımızda adi camın bileşimine giren üç grup madde akla gelir. Bunlar cam haline gelebilen oksitler, eriticiler ve stabilizatörlerdir. Adi camın bileşimine giren bu maddeler bir başka şekilde kum-soda-kireç üçlüsü olarak da söylenebilir. Adi camın bileşimine giren maddelerin dışında cama önemli özellikler kazandıran ve üretimde bazı yararlar sağlayan yardımcı bileşenler de bir grup olarak ele alınmaktadır[16]. Bu bileşenler aşağıda farklı başlıklar altında ele alınmıştır.

#### **2.4.1. Camlaştırıcılar**

Camlaşma özelliği olan bu ana maddeler genelde ağ (iskelet) oluşturan bazı oksitlerdir. Doğal cam olarak nitelenebilecek olan kuvars kumu ağ oluşturan oksitlerin başında gelmektedir. Ağ oluşturan oksitler içinde en önemlileri  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  ve  $P_2O_5$  'dir[16].

##### **Silisyum Dioksit ( $SiO_2$ )**

Silisyum oksiti doğada kuvars kumu olarak bulunmaktadır. Erime noktası yaklaşık  $1800^\circ C$  düzeyindedir. Piyasa camlarının esas unsurunu teşkil eder. Ergimiş camın viskozitesini artırır, soğumuş cama camsı özelliğini verir, camın ısı şoklarına karşı dayanıklılığını ve asitlere karşı dayanıklılığını artırır[15].

##### **Bor Oksit ( $B_2O_3$ )**

Borosilikat camların yapımında kullanılan bor oksidin kaynağı borik asittir. Cam laboratuvar eşyası veya ısıya dayanıklı ev eşyası yapımında kullanılan borosilikat camlar için, bor oksit ve sodyum oksidi doğru oranlarda elde etmek üzere borik asit ve boraks karışımı kullanılır.

Bor oksit ( $B_2O_3$ ) nadiren tek başına da kullanılabilir. Silisyum oksitle birlikte kullanılırsa, camın ışığı kırma özelliğini ve genleşmeyi azaltır, kimyasal etkenlere karşı olan direncini artırır[15,16]. Camlaştırıcı etkisi yüksektir, soda yerine kullanıldığında

camın ergime derecesini düşürür, düşük oranlardaki  $B_2O_3$  camın mekanik özelliklerini iyileştirerek işlenmeyi kolaylaştırır.

### **Fosfat Oksit ( $P_2O_5$ )**

Camsı fosforik oksit yapısı dörtyüzlü bir yapıdır. Fosfor/oksijen, beş değerlikli iyon olduğunda, dört oksijen fosforla birleşerek dörtyüzlü yapıyı oluşturup pozitif yüke sahip olur. Dört yüzlü dengelenmiş yük oluşturabilir, bununla birlikte bir oksijen formuyla çift bağlı  $P^{5+}$  iyonu ve diğer üç oksijenlerle köprü formunu oluşturur. Bor oksit camı üç köşeli ve dört yüzlü iki boyutlu yapıyla bağlıdır. Pürüzsüz yapı dörtyüzlü köşeye sıkıştırılmıştır. Bu ağ kolayca bozulur, camsı fosforik oksit düşük cam sıcaklığına dönüştürülerek sonuçlandırılır.

Camsı fosforik oksit yapısının erimeye hazırlanmasındaki esas ayrıntı,  $P_2O_5$ 'in kullanılmasıdır. Kristal fosforik oksidin üç, çok biçimli formu vardır, bunlar: altıgen biçimde, kristal biçiminde ve dört açılıdır. Bu fosfor/oksijen dörtyüzlü kristallerinin her içeriğini kapsar fakat dörtyüzlü halka başının farklı sayılarıyla birlikte farklı nötr halkaları içerir. 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 durumu değerleri korunur.

Fosforik okside, oksit ilavesiyle halkalarda kırılmalara neden olur. İki değerlikli ve tek değerlikli iyon çapraz bağlı dörtyüzlü fosfor/oksijen'in karışık lineer zinciri ağ sistemlerine dönüştürülür[3].

### **2.4.2. Eriticiler**

Ağ oluşturan ve cam haline gelebilen oksitlerin erimelerini kolaylaştırmak için cam bileşimine katılan maddelere eriticiler adı verilir. Eriticiler denilen bu gruptaki maddeler camlaştırıcıların erime sıcaklık derecesini düşürüp onların erimelerini kolaylaştırırlar. Özellikle  $1713^{\circ}C$  'de eriyen silisin erime derecesi  $1500^{\circ}C$  dolayına indirilebilir.

Eriticiler ağ içine girerek onu değiştirdiği için eriticilere modifikatör de denmektedir.

Eritici olarak adlandırılan bu maddelerin başlıcaları  $Na_2O$ ,  $K_2O$  ve  $Li_2O$  'dur[16].

$Na_2O$  , ergimiş camın akıcılığını, camın ısıl genişmesini artırır, ergime sıcaklığını düşürür, suya karşı dayanıklılığını ve camın elektriksel dayanıklılığını azaltır.  $K_2O$  ve  $Li_2O$  'nun etkileri de sodyum okside benzer.

### **2.4.3. Sabitleştirici Maddeler (Stabilizatörler)**

Bu maddeler, genellikle alkali-toprak metallerin veya diğer bazı metallerin oksitleridir. Eriticiler gibi stabilizatörler de camın kimyasal dayanımı, kırma indisi, dielektrik özellikleri üzerinde etki yapan maddelerdir. Formülüne stabilizatör ilave edilmiş bir cam su karşısında stabil değildir[15,16].

#### **Kalsiyum Oksit (CaO) ve Magnezyum Oksit (MgO)**

Kalsiyum Oksit, (CaO) bu iş için en çok kullanılan maddedir. Ekonomiktir, yüksek sıcaklıklarda camı akışkan hale getirir, düşük sıcaklıklarda ise çabuk katılaşmasına yardım eder[15]. Camın suya karşı dayanıklılığını artırır, yüksek oranlarda kristalizasyona neden olur, camın mekanik özelliklerini iyileştirir.

Magnezyum Oksit, (MgO) az miktarda da olsa, kalsiyumlu camların mekanik, fiziksel ve kimyasal karakterlerini değiştirir. Genleşme ve bozulma eğilimini azaltır, camın şekillendirilmesinde mekanik işlemleri kolaylaştırır. Fazla MgO ergimeyi güçleştirdiğinden kullanılan miktar sınırlıdır[15].

#### **Kurşun Oksit (PbO)**

Kurşun Oksit (PbO-  $Pb_3O_4$ ) kristal veya billur denilen çeşidi meydana getirir. Billurun ağırlığı, özel görünüş ve berraklığı bu maddenin bileşimine girişinden ileri gelir[15]. Daha düşük sıcaklıkta eriyebilen, daha akıcı, işlenmesi ve şekillendirilmesi kolay camların eldesinde kullanılır, camın kırma indisini ve ışın dağılımını (dispersiyon) artırır.

#### **Çinko Oksit (ZnO)**

Çinko Oksit, cam yapımında camın kimyasal dayanıklılık açısından kayba uğramadan viskozitesini düşürmek için kullanılır, özellikle borosilikat camların artırılması sırasında kabarcıksız cam elde etmek için kullanılır, camın suya karşı dayanıklılığını artırır.

#### **Baryum Oksit (BaO)**

Baryum Oksit, (BaO) camın yoğunluğunu ve ışığı kırma kabiliyetini artırır ve dolayısıyla cama güzel bir görünüş verir. Bu nedenle yarı kristallerin bileşimine girer[15]. Daha çok parfümeri ve optik camların eldesinde kullanılır, ekranın parlaklığını artırdığından ve röntgen ışınlarına karşı bir engel oluşturduğundan dolayı siyah-beyaz ve renkli TV tüpü üretiminde özellikle kullanılmaktadır.

### **Aliminyum Oksit ( $Al_2O_3$ )**

Aliminyum Oksit, ( $Al_2O_3$ ) sabitleştirme yönünden öncelikli bir rol oynar. Az miktarda da olsa ergimeyi güçleştirdiğinden yüksek sıcaklıklara maruz kalacak camlara katılır. Fakat aynı zamanda camın arınması da güçleşir, basınca karşı olan direnci çoğalır, genleşme katsayısı azalır[15]. Kristalleşmeyi önleyici etkiye sahiptir, suyun etkilerine karşı cama dayanıklılık verir.

### **2.4.4. Ara Maddeler**

Yukarıda bahsedilen bileşenler camı elde etmek için yeterlidir. Ancak arıtmayı kolaylaştırmak, cama renk vermek, yarı saydam hale dönüştürmek amacıyla çeşitli maddeler katılır[15].

Arıtma maddeleri: Erimiş cam hamuruna girebilen hava ve gaz gibi kabarcıkları gidermek için  $NaNO_3$  ve  $Na_2SO_4$ , bazen de  $(NH_4)_2SO_4$  kullanılır[15].

Renk verici maddeler: Bazı metal ve ametallerin oksit ve sülfürleri cama renk vermek amacıyla katılır[15]. Bu bileşimler:  $Cr_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$  yeşil renk için,  $Fe_2O_3$  yeşilimtrak sarı renk için,  $CuO$  yeşilimtrak mavi renk için,  $CoO$  mavi, erguvan renk için,  $Mn_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  mor renk için,  $Cu$  ve  $Au$  pembe renk için,  $Se$  yakut kırmızısı renk için,  $Ag$ ,  $Co_2O_3$  sarı renk için,  $UO_3$  sarı-yeşil arası renkler için,  $FeS$  sarı-esmer arası renkler için kullanılır.

Saydamlığı gideren maddeler: Bu maddeler cama beyaz bir renk vermek amacıyla ışığı difüzyona uğratmaya ve camın donuk hale gelmesine yararlar[15].

### 3. BASİT FOSFAT CAMLARI

#### 3.1. Basit Fosfat Camlarının Yapısı

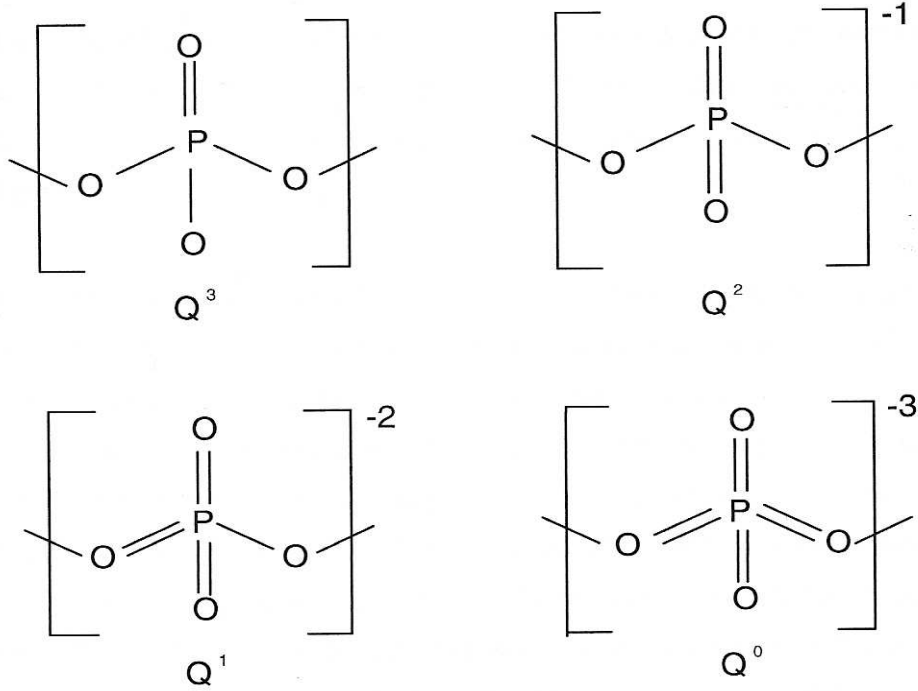
Bu çalışmada bor katkılı demir fosfat camları inceleneceğinden, fosfat camlarının yapısı burada biraz daha geniş olarak verilecektir.

Camsı fosforik oksidin yapısı tetrahedral (dört yüzlü) yapı taşları üzerine kurulur. Fosfor beş değerlikli bir atom olduğundan, dört oksijen atomu fosfor atomuyla köprü bağları yaparak tetrahedra oluşturduğunda oluşan birimin net yükü "+1" olur. Yük dengesi sağlanmış bir tetrahedron ancak oksijenlerden birinin fosfor atomuyla çift bağ oluşturmasıyla elde edilir. Bu durumda diğer üç oksijen atomu komşu dört yüzlülerle köprü bağları kurar. Temel yapı taşları dört yüzlüler olmasına rağmen, bu dört yüzlülerin üç köşelerinden birbirlerine bağlanmalarıyla oluşan 2-boyutlu ağ camsı borik oksitteki bağlanırlılığa (connectivity) sahiptir[3,13,17].

Camsı fosforik oksidin yapısının detayları cam elde etmek için kullanılan  $P_2O_5$  kaynağına dayanır[3,13,18]. Kristal yapıdaki fosforik oksit üç polimorfik yapıda oluşur: Hexagonal, ortorombik ve tetragonal. Bu kristallerin hepsi fosfor /oksijen tetrahedraları kapsar, fakat yapılarındaki halkalar farklı sayıda dört yüzlü içerir. Fosforik okside alkali ve toprak alkali oksitlerin eklenmesi, halkaların kırılmasına ve ağın, tek değerlikli veya iki değerlikli atomlarla çapraz bağlı fosfor/oksijen tetrahedralarının oluşturduğu bir lineer zincir sistemine dönüşmesine neden olur. Bu zincirler fiber oluştururken yönlendirilebilirler ve böylece doğrultusal özellikleri olan camlar elde edilebilir. Bu tip camların yapıları böylece organik polimerik camlara benzer ve organik ile inorganik camların yapıları arasında bir köprü sağlar. Son çalışmalar, gerçekten ilginç optik özelliklere sahip olan materyaller üretmek için fosfat camları içine organik moleküller dahil edilebileceğini göstermektedir[18]. Alkali fosfat eriyikleri, ya başlangıçta nitritler kullanılarak veya erime esnasında amonyak katılarak (amonyak erime sırasında ayrışarak azot verir) nitritli camlar elde edilebilir. Eriyiklerin nispeten kararlı  $N_2$  moleküllerine maruz bırakılması sonucu çok az reaksiyon meydana gelir. Azot, ağdaki oksijenin yerini alarak üç dört yüzlünün bir köşe paylaşmasına izin verir. Oksijen, atomları ağ birimlerinin sadece iki köşelerini paylaşmalarına izin verdiği için, oksijenin azotla yer değiştirmesi yapının bağlanırlılığını artırır ve böylece cam dönüşüm sıcaklığının ve kimyasal dayanıklılığın artmasına neden olur[3].

Son zamanlarda fosfat camları bazı özel uygulamalar için geliştirilmektedirler. Alkali alimino fosfat bileşenleri  $400^{\circ}\text{C}$ 'nin altında cam dönüşüm sıcaklığına sahiptirler ve termal genleşme katsayıları  $150 \times 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ 'den büyüktür, dolayısıyla hava geçirmez contalar üretmek için (hermetik) kullanılmaktadırlar[18]. Çinko fosfat cam bileşenleri kimyasal olarak dayanıklıdırlar,  $400^{\circ}\text{C}$ 'nin altında işleme sıcaklığına sahiptirler ve yüksek sıcaklıkta polimerlerle sıradışı organik/inorganik bileşikler üretmek için bir araya gelebilirler[18]. Kimyasal dayanıklılıkları ve düşük işleme sıcaklıkları, demir fosfat camlarının nükleer atıkları camlaştırmak için kullanılmalarına olanak tanımaktadır[3,10,18]. Biyouyumlu fosfat camları ve cam seramikler bazı tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır[18]. Camsı lityum fosfat ile fosfor oksinitrat camlarının hızlı iyon iletkenliğine sahip olmaları bunları katihal elektrolitleri olarak kullanışlı kılmaktadır[17].

Amorf ve kristal yapıdaki fosfatların temel yapı taşları, fosforun dış elektronlarının hibrid orbitalleri oluşturması sonucu ortaya çıkan fosfor dörtyüzlüleridir. Fosforun beşinci elektronu 3d orbitaline geçerek oksijenin 2p elektronlarıyla güçlü p-bağlı moleküler orbitaller oluşturur. Bu tetrahedraller (dörtyüzlü) köprü yapan (bridging) oksijenlerle kovalent olarak bağlanarak çeşitli fosfat anyonları oluştururlar. Tetrahedraller " $Q^i$ " terminolojisi kullanılarak sınıflandırılırlar, burada "i" tetrahedron başına köprü görevi yapan oksijenlerin sayısını göstermektedir. Fosfat camları oksijen/fosfor oranlarıyla sınıflandırılabilirler. Bu oran komşu P-dörtyüzlüleri arasındaki tetrahedral bağ sayılarını belirler. [O] / [P] oranı 2,5 - 3,0 aralığında olanlara ultrafosfatlar, [O] / [P] oranı 3,0 olanlara metafosfatlar, [O] / [P] oranı 3,0 ile 3,5 arasında olanlara polyfosfatlar, [O] / [P] oranı 3,5 olanlara pyrofosfatlar ve [O]/ [P] > 3,5 olanlara ortofosfatlar denilir[11]. Bu yapılar şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Daha önce fosfat camlarının bu üyelerinin yapıları ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır[19,20].



Şekil 3.1 Fosfat camlarında var olan fosfat dörtyüzlü çeşitleri.

### 3.2. Demir Fosfat Camları

Herhangi bir cam yapısının, nükleer atıkların camlaştırılmasında kullanılabilmesi için bir takım özelliklere sahip olması gerekir. Bu özelliklerin en önemlileri: kimyasal dayanıklılık, atık içerebilme kapasitesi ve düşük erime sıcaklığıdır. Bunlar aşağıda verilmiştir.

#### Kimyasal Dayanıklılık

Sıvı halden camlaştırılarak katı hale getirilen nükleer atıkların çevreye zarar vermemeleri için dayanıklı yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Nükleer atıkların sağlam bir katı yapıya dönüştürülmesinin nedeni depolandığı yerlerde uzun zaman içinde suyla kontak haline gelmesi durumunda suya karışarak bulunduğu yerden başka yerlere taşınmasını önlemektir. Dolayısıyla bu amaç için kullanılacak camların kimyasal dayanıklılığı çok yüksek olmalıdır[7].



### **Atık İerebilme Kapasitesi**

Camlaştırılan maddenin son hacminin küçük olması son derece önemlidir. Bunun için; vitrifikasyon için kullanılacak camın atık içerebilme kapasitesi, yani özellikleri bazından içerebileceği atık miktarı büyük olmalıdır ki sonuçtaki hacim küçük olsun[7].

### **Düşük Erime Sıcaklığı**

Camın erime sıcaklığının düşük olması, son derece önemli olup, erime sıcaklığının düşük olması toplam maliyeti önemli oranda düşürecektir.

Demir fosfat camları sahip oldukları bir takım özelliklerinden dolayı, nükleer atıkların camlaştırılmasında potansiyel bir yapı olarak düşünülmektedir. Demir fosfat camları  $Fe_2O_3$  ve  $P_2O_5$  bileşiklerinin uygun şartlarda eritilip daha sonra soğutulması sonucunda elde edilirler. Bu bileşikler ( $Fe_2O_3$  ve  $P_2O_5$ ) havada yaklaşık 1100 - 1200 °C aralığında 1-2 saatliğine alümina krozelerde eritilirler. Daha sonra bu eriyikler elik barlar içine dökülüp soğutulur. Bu camlar yaklaşık 475 °C 'de tavlanırlar[10,19,21,22,23]. Oluşan demir fosfat camları siyahımsı renklere sahiptirler. Normalde fosforik oksit ( $P_2O_5$ ) tek başına cam oluşturabilir ancak havaya maruz bırakıldıklarında reaksiyona girerler ve bu özelliklerinden dolayı kimyasal dayanıklı maddeler olarak nitelendirilemezler[3,23]. Bu camların yapısı -P-O-P- şeklindeki bağlardan oluşur. Fosfat camlarına demir eklendiğinde camların özellikleri büyük oranda değişmektedir[9,23,24]. Demir içeren fosfat camlarının kimyasal dayanıklılığında çok büyük bir gelişme olmaktadır. Bu camların sudaki znrlğ  $10^{-10}$  gr/cm<sup>2</sup>.dak. oranında olup silikat camlarından daha iyidir. Bu değişimin nedeninin camın yapısındaki -P-O-P- bağlarının bir kısmının yerini -Fe-O-P- bağlarının alması olduğuna inanılmaktadır[23]. Demir fosfat camlarının bu özellikleri, onların nükleer atıkların camlaştırılması için kullanılmakta olan silikat camlarına bir alternatif olarak göz önüne alınmalarına neden olmuştur[9,23,25]. Nükleer atıklar kimyasal olarak çok fazla bileşik içermekte ve bu nedenle bazı atıkların silikat camlarında sorun yarattıkları bilinmektedir[9].

Demirin fosfat camlarına eklenmesi sonucu camın yapısının değiştiği açıktır[3,9,10,19,25]. Her ne kadar camlar periyodik bir yapıya sahip olmasalar bile camların yapılarının incelenmesi için aynı kimyasal bileşimden kristalleşen fazlar çalışılarak camların kısa erimli yapısı hakkında bilgi edinmek alışılagelmiş yöntemlerden biridir. Demirin camın yapısındaki rolünü anlamak için camın yapısını

analiz etmek gerekir. Ancak camlar kristal yapıdaki maddeler gibi periyodik bir yapıya sahip olmadıklarından dolayı tek bir teknik kullanarak sonuç almak mümkün değildir. O nedenle camların yapısı her biri farklı özelliklere sahip çeşitli teknikler kullanılarak incelenmektedir. Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisi, x-ışını spektroskopisi, ICP-OES, XRD, DTA, Mössbauer spektroskopisi, bu tekniklerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

### 3.3. Bor Katkılı Demir Fosfat Camları Konusunda Yapılan Çalışmalar

Literatürde demir fosfat camları üzerinde bir çok çalışma bulunurken, bor katkılı demir fosfat camları üzerinde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu konuda P. A. Bingham ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada  $60P_2O_5 - 40Fe_2O_3$  (% mol) camına %5-10 mol  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  veya  $B_2O_3$  eklemesinin camın termal kararlılığı, camdaki demir iyonlarının koordinasyon çevresi ve redox üzerine etkileri incelenmiştir[26]. %5 katkı yapıldığında camın termal kararlılığının  $Al_2O_3 \rangle SiO_2 \rangle B_2O_3$  olmak üzere önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Cam  $1150^\circ C$ 'de eritildiğinde;  $SiO_2$ 'nin çözünürlüğü %5-10,  $Al_2O_3$ 'ün çözünürlüğü %5'ten az,  $B_2O_3$ 'ün çözünürlüğü ise %10'dan büyük bulunmuştur.  $Fe_2O_3$  yerine %5  $Al_2O_3$  eklendiğinde çözünürlüğün çok az olduğu görülmüştür. Bu katkıların genellikle dilatometrik ölçümler ve demir iyonlarının çevresi üzerindeki etkilerinin küçük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte  $Fe^{+2} / \sum Fe$  redox oranı artmıştır. Bu davranışın büyük ölçüde cam yapısıyla uyum içerisinde olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu camların termal kararlılığının artmasının, onların atık vitrifikasyonu veya contalama uygulamalarında kullanılabilirliklerini artıracığı sonucuna varmışlardır[26].

Hiromichi Takebe ve arkadaşları baryum fosfat camlarına  $B_2O_3$  ilave ederek bir dizi  $x B_2O_3 - (100 - x) Ba(PO_3)_2$  camı oluşturmuş ve bu camlarda kristalleşmenin olup olmadığını, geçiş sıcaklığındaki değişimleri, kristalleşmeye başladıktan sonraki termal genişleme katsayısını, yoğunluğunu incelemişlerdir[27].  $Ba(PO_3)_2$  camına % 7,5 mol  $B_2O_3$  ekleyerek toz haline getirilmiş cam örneklerinin, DTA analizini yaparak izotermal davranışların ve yüzey kristalleşmesinin durduğunu gözlemlemişlerdir.

I. W. Donald ve arkadaşları nükleer atıkların camlaştırılmasında potansiyel bir yapı olarak bilinen sodyum alüminyum fosfat camlarına  $Fe_2O_3$  ve  $B_2O_3$  bileşimlerinin eklenmesinin camın yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır[28]. Düşük oranda  $B_2O_3$  eklenmesinin termal kararlılığı geliştirerek çok etkin olduğunu ve kristalleşmeyi engellediğini ve kimyasal dayanıklılığı olumsuz etkilemediğini göstermişlerdir.

P. A. Bingham ve arkadaşları bir başka çalışmada  $40 Fe_2O_3-60 P_2O_5$  cama çeşitli oranlarda  $B_2O_3$  ekleyerek camın yapısı ve özellikleri üzerindeki etkilerini IR, Mössbauer ve XRD yöntemiyle incelemişlerdir[29]. %10'un altında  $B_2O_3$  eklenmesi durumunda kimyasal dayanıklılığın olumsuz etkilenmediğini ve termal kararlılığın arttığını göstermişlerdir.

## 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1. Camların Sentezi

Bu çalışmada araştırılacak olan camlar iki grup olarak belirlendi. İlk grup A serisi olarak adlandırıldı ve bu serideki camların başlangıç bileşimleri  $x\text{B}_2\text{O}_3 - (40 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - 60\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ ) şeklindedir. İkinci grup ise B serisi olarak adlandırıldı ve bileşimleri ise  $x\text{B}_2\text{O}_3 - (100 - x)[\text{Fe}_2\text{O}_3 - 60\text{P}_2\text{O}_5]$  ( $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ ) şeklinde belirlendi. Dikkat edilirse A serisindeki camlarda  $\text{B}_2\text{O}_3$  sadece  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşeninin yerine eklenirken, B serisinde ise  $\text{B}_2\text{O}_3$  hem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hem de  $\text{P}_2\text{O}_5$  in yerine cama eklendi. İlk seride başlangıç bileşimindeki Fe/P oranı değişirken B serisinde Fe/P oranı sabit tutuldu (0.67). Öncelikle ilk gruptaki numuneler hazırlandı. Karşılaştırma açısından ilk olarak  $40\text{Fe}_2\text{O}_3 - 60\text{P}_2\text{O}_5$  ana camı  $1200^\circ\text{C}$  'de eritildi. Daha sonra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yerine belirlenen oranlarda  $\text{B}_2\text{O}_3$  eklenerek serideki diğer camlar hazırlandı. Kimyasallar uygun oranlarda tartılıp homojen olacak şekilde karıştırıldıktan sonra yüksek yoğunluklu alümina krözelerle dolduruldu ve bu krözeler  $200^\circ\text{C}$  'de bekletilen fırına yerleştirilerek yaklaşık 7 saatte erime sıcaklığı olan  $1150-1175^\circ\text{C}$  'ye çıkarıldılar. Bu sıcaklıkta ortalama 2 saat bekletildikten sonra eriyikler oda sıcaklığında bekletilen  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  boyutlarında çelik kalıplara döküldü. Elde edilen numuneler hemen  $475^\circ\text{C}$  'de bekletilmekte olan tavlama fırınına konuldular ve bu sıcaklıkta yaklaşık olarak 2 saat tavlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldular. İkinci gruptaki camlar ise  $\text{B}_2\text{O}_3$ , hem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hem de  $\text{P}_2\text{O}_5$ 'in yerine eklenerek hazırlandı. Bu camların eritilmesinde de ilk gruptaki camlar için kullanılan eritme koşulları kullanıldı.

### 4.2. Elementel Analiz Ölçümleri

Elde edilen camlardan bazılarının elementel analizleri ICP (Inductively Coupled Plasma) yöntemiyle TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde gerçekleştirildi. Bazı numunelerde camdaki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  oranlarına bakılırken, bazı numunelerde ise bu bileşenlerle beraber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oranına da bakıldı.

### 4.3. Yoğunluk Ölçümleri

Camların yoğunlukları Archimed metoduyla piknometre kullanılarak belirlendi. Cam numunelerin kütleleri ( $M_c$ ) hassas terazide (Precisa 205gr-0,01mg XR205sm) tartılarak belirlendi. Yoğunluk için kullanılan numunelerin kütleleri yaklaşık 1 g civarındaydı. Piknometrenin kütlesi ( $M_p$ ) belirlendikten sonra içerisine saf su doldurularak içerisindeki suyla beraber kütlesi ölçüldü ( $M_{p+s}$ ). Daha sonra kütlesi daha önceden belirlenen cam numune su dolu piknometreye yerleştirilerek kütlesi belirlendi ( $M_{p+s+c}$ ). Daha sonra camların yoğunluğu:

$$M = (M_{p+s} + M_c) - M_{p+s+c} \quad (4.3.1)$$

$$M = V_{cam} \cdot d_{cam} = M_c / V_{cam} \quad (4.3.2)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplandı.

### 4.4. Kimyasal Dayanıklılık

Her iki gruptaki camların kimyasal dayanıklılık testleri için her bir numuneden yaklaşık 1 cm x 1 cm x 1 cm boyutlarında numuneler (kesme ve parlatma sistemi kullanılarak) kesildi ve değişik büyüklükte zımparalar kullanılarak parlatıldı. Numuneler aseton ve saf su kullanılarak temizlendikten sonra kurutuldular. Bundan sonraki işlemler numunelere el değdirilmeden gerçekleştirildi. Kimyasal dayanıklılık testleri plastik ip kullanılarak 100 ml saf su içeren polietilen kaplarda 90°C 'de gerçekleştirildi. 5'er günlük periyotlarla üç ölçüm gerçekleştirildi. Her bir periyot sonunda cam bloklar kaplardan çıkarılıp saf sudan geçirildi ve kurutulduktan sonra tartılarak kütle kayıpları belirlendi. Daha sonra kütle kayıpları ve numunelerin yüzey alanları kullanılarak çözünürlük oranları (DR-Dissolution Rate) hesaplandı.

Camlar için çözünürlük oranı; ölçülen kütle kaybı  $\Delta W$  (g), numunenin toplam yüzey alanı  $S$  ( $cm^2$ ) ve suda bekletilme süresi  $t$  (dakika) olmak üzere aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı:

$$DR = \Delta W / Sxt \left( \frac{g}{cm^2} \cdot dak \right) \quad (4.4.1)$$

#### 4.5. Toz x-Işını Spektrumu Ölçümleri

Elde edilen numunelerin toz x-ışını spektrumları Shimadzu XRD-6000 cihazı ile bakır x-ışını tüpü ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) kullanılarak TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde gerçekleştirildi. A ve B serisindeki cam bloklardan küçük parçalar kesilerek toz haline getirildiler. Ölçümler için 170 mesh elekler kullanıldı. Yüzey kristalleşmesi gözlenen numunelerin yüzeyleri toz numuneler elde edilmeden önce parlatma sistemiyle temizlendi. DTA spektrumlarından belirlenen kristalleşme sıcaklıklarında ısıl işlem uygulanarak kristalleştirilen numunelerin x-ışını spektrumları da yine aynı cihazla elde edildi.

#### 4.6. DTA Ölçümleri

Her iki serideki camların DTA ölçümleri Schimadzu DTG 60 model cihazda  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  referans alınarak platin krozeler içerisinde  $10 \text{ }^\circ\text{C/dak.}$  artış hızıyla  $25\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında azot gazı atmosferinde 40 mg toz numuneler kullanılarak Hacettepe Üniversitesi'nde gerçekleştirildi.

#### 4.7. IR ölçümleri

Her iki serideki camların IR spektrumları Varian 3100 FT-IR Excaliber Series spektrometre ile ölçüldü.

#### 4.8. Mössbauer Ölçümleri

Ana cam ve B-1 camının Mössbauer spektrumları oda sıcaklığında  $50 \text{ mC } ^{57}\text{Co}$  kaynağı kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi'nde elde edildi. Spektrometere  $\alpha\text{-demir}$  levhasına göre kalibre edildi. Mössbauer spektrumları teorik olarak uygun sayıda paramanyetik Lorentzian çiftler kullanılarak fit edildi. Fe(II) ve Fe(III) iyonları tarafından olan soğurmayı belirlemek için birden fazla Lorentzian çift kullanılmasının amacı uyumsuzluğu azaltmak olup bu çiftler farklı geometrideki özel Fe(II) veya Fe(III) yerlerine karşılık gelmemektedir. Bu metodla Mössbauer spektrumlarının fit edilmesi sonucu Mössbauer inceyapı parametreleri olan izomer kayması ve kuadrupol yarılmaları ile camdaki Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının oranları güvenilir olarak elde edilebilmektedir[9,10,23-24,30-34].

## 5. BULGULAR

Bu çalışma kapsamında sentezlenen A ve B serisi olarak adlandırılan camların başlangıç bileşimleri, seçilen numunelerin elemental analiz sonucu belirlenen bileşimleri Çizelge 5. 1’de verilmektedir. Her iki serideki bileşimlerin hemen hepsi cam oluşturdu. Ancak bazı numunelerde hafif yüzey kristalleşmeleri gözlemlendi. Yüzey kristalleşmesinin daha çok B serisindeki numunelerde ortaya çıktığı gözlemlendi (Çizelge 5. 1 ). Çelik bloklara dökülerek elde edilen cam bloklar tipik bir örnek Resim 5. 1’de verilmektedir.



**Resim 5.1** Çelik kalıplara dökülerek elde edilen bir cam numunesi.

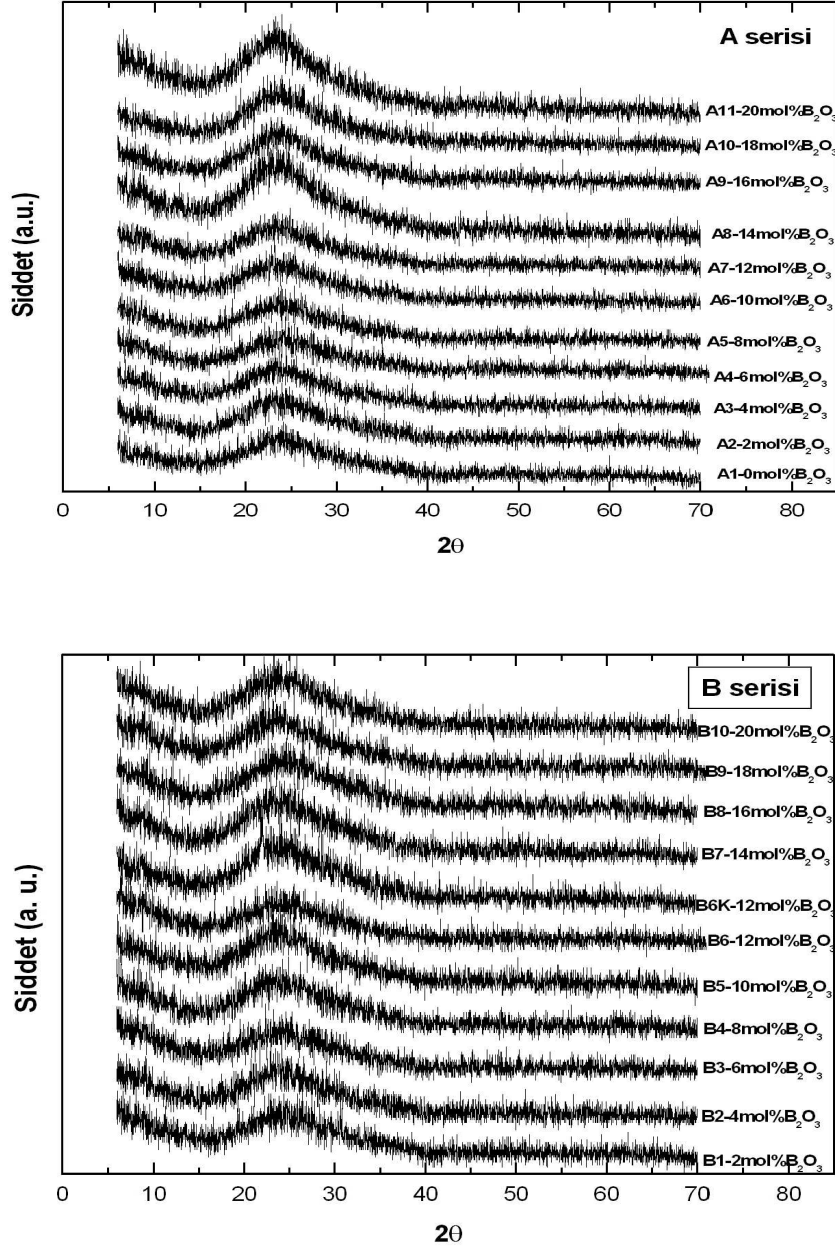
Elementel analizleri ICP yöntemiyle yapılarak bileşimleri belirlenen camların bileşimleri de Çizelge 5. 1’de verilmektedir. Bu ölçümlerden elde edilen kimyasal bileşimlerin camlar eritilmeden önceki başlangıç bileşimlerine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç eritme işlemi sırasında krozelerin üzerleri kapatılmamasına rağmen önemli ölçüde kütle kaybı olmadığını göstermektedir. Camlar alümina krozelerde eritildiklerinden olası korozyonun derecesini belirlemek üzere bazı numunelerin (A-11, B-1 ve B-8) ICP analizlerinde camdaki  $Al_2O_3$  oranına bakıldı. Çizelge 5.1’den görüldüğü üzere bu camlardaki  $Al_2O_3$  oranları 0.3-0.8 mol% arasında değişmektedir. Bu sonuç eritme sırasında krozelerden önemli oranda korozyon gerçekleşmediğine işaret etmektedir.

**Çizelge 5.1** A ve B serisindeki camların ICP, DTA ve yoğunluk ölçüm sonuçları.

Numune	Başlangıç Bileşimi	Ölçülen Bileşim	Durum	Yoğunluk	T <sub>G</sub>	T <sub>x1</sub>	T <sub>x2</sub>	T <sub>x3</sub>	T <sub>x4</sub>
A-1	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 40Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 40Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cam	2,98	505	650	874		
A-2	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 38Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 40Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cam	2,96	509	695	884		
A-3	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 36Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	Cam	3,01	511	726	858		
A-4	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 34Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 40Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5,4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cam	2,97	501	607	835		
A-5	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 32Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	cam	2,90	504	646	693	804	821
A-6	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 30Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,9P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 35,4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 9,7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hafif yüzey kristalleşmesi	2,87	503	648	801		
A-7	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 28Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 12B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	Cam	2,89	521	722	795		
A-8	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 26Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 14B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 31Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 13,4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cam	2,81	524	743	802		
A-9	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 24Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 16B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	Cam	2,81	512	645	777		
A-10	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 22Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 18B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	Cam	2,89	515	641	793		
A-11	60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 20Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,0P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 20,7Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 21,4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cam	2,78	511	634	800		
B-1	58,8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 39,2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 34,9Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cam	3,06	499	583	831		
B-2	57,6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 38,4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 39,4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hafif yüzey kristalleşmesi	2,97	505	634	856		
B-3	56,4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 37,6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	Hafif yüzey kristalleşmesi	2,94	499	578	613	818	
B-4	55,2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 36,8Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	Hafif yüzey kristalleşmesi	2,95	502	624	810		
B-5	54P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 36Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	cam	2,93	509	730	859		
B-6	52,8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 35,2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 12B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 34,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 9,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yüzey kristalleşmesi	3,01	499	583	776		
B-7	51,6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 34,4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 14B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 37,4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 12,2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yüzey kristalleşmesi	2,89	501	599	775		
B-8	50,4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 33,6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 16B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 27,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 14,8B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yüzey kristalleşmesi	2,95	498	571	610	789	
B-9	49,2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 32,8Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 18B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	Yüzey kristalleşmesi	2,91					
B-10	48P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 32Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 33,4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 16,6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yüzey kristalleşmesi	2,86	496	616	769		



Elde edilen numunelerin camsı durumları toz x-ışını spektrumları ölçülerek kontrol edildi. A ve B serisindeki camların toz x-ışını spektrumları Şekil 5.1.a-b'de verilmektedir. Ölçümler için toz numuneler elde edilirken hafif yüzey kristalleşmesi gözlenen numunelerin yüzeyleri parlatma sistemi kullanılarak temizlendi.



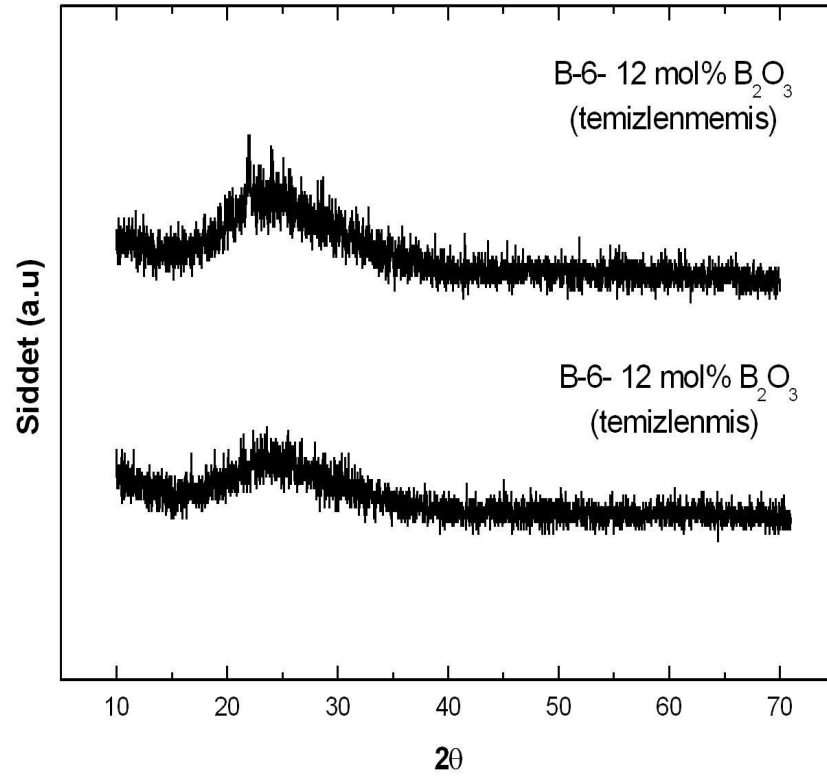
Şekil 5. 1 a) A serisindeki numunelerin toz x-ışını spektrumları b) B serisindeki numunelerin toz x-ışını spektrumları.

Görüldüğü gibi her iki seride elde edilen numunelerin x ışını spektrumları tipik amorf maddelerin x ışını spektrumlarına benzer olup bu sonuç sentezlenen numunelerin cam oluşturduklarını göstermektedir. Yüzey kristalleşmesi en fazla numune olan B-6 numunesinden yüzeyi temizlenmeden ve yüzeyi temizlendikten sonra alınan toz numunelerin x-ışını spektrumları Şekil 5.2’de verilmektedir. Görüldüğü gibi her iki spektrum da amorf yapıyı işaret etmekte olup bu sonuç yüzey kristalleşmesinin zayıf olduğunu göstermektedir.

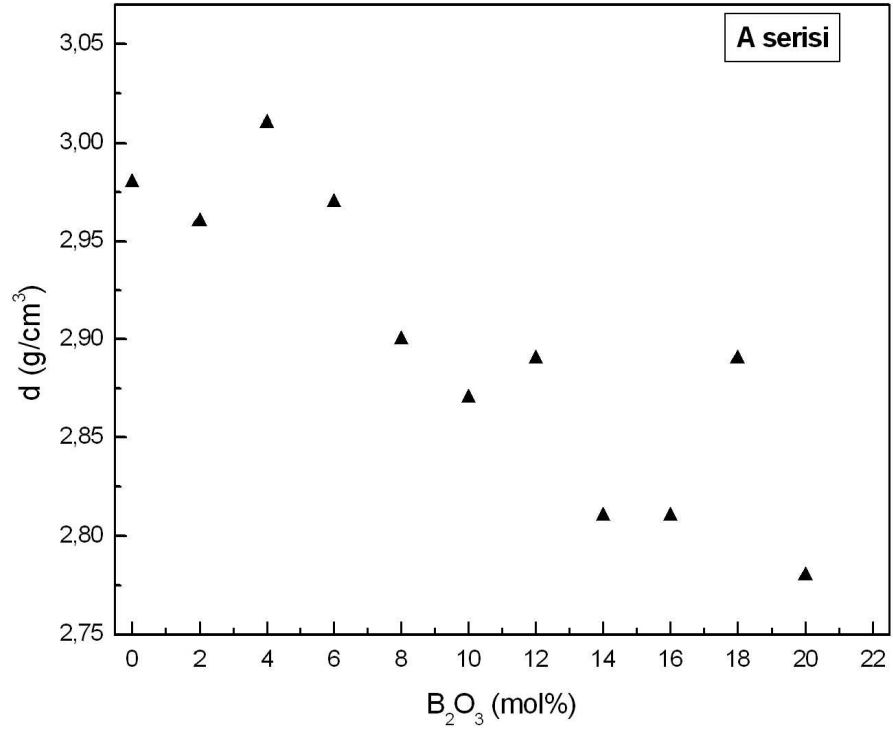
A ve B grubundaki camların yoğunlukları Çizelge 5.1’de verilmektedir. Görüldüğü gibi camların yoğunlukları  $2.81 \text{ g/cm}^3$  ile  $3.06 \text{ g/cm}^3$  aralığında değişmektedir. A serisindeki bor içeren camların yoğunluklarına bakılırsa (Şekil 5.3) bu camların yoğunluklarının A-3 camı hariç genelde, monoton olarak olmasa bile, bor içermeyen ana camın yoğunluğundan ( $2.98 \text{ g/cm}^3$ ) daha küçük olduğu görülmektedir. B serisindeki camların yoğunlukları arasında, A serisindeki kadar belirgin olmasa da,  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarı arttıkça yoğunluğun azaldığı, ancak genel olarak bu serideki camların yoğunluklarının A serisindeki camların yoğunluklarından yüksek oldukları görülmektedir (Şekil 5.4).

Elde edilen camların kimyasal dayanıklılık testleri, sudaki çözünürlük oranlarının kütle kayıpları ve yüzey alanları kullanılarak ölçülmesiyle yapıldı. A serisindeki camların  $90^\circ\text{C}$  deki saf suda 5 er günlük üç periyot sonundaki kimyasal dayanıklılık test sonuçları Şekil 5.5’de verilmektedir. Görüldüğü gibi bor içeren demir fosfat camlarının çözünürlük oranının  $10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{dak}$  mertebesinde olduğu görülmektedir. Buradan, demir fosfat camlarına bor eklenmesinin camın kimyasal dayanıklılığı üzerinde dikkate değer bir olumsuz etki yaratmadığı, hatta bor katkılı camların kimyasal dayanıklılığının ana demir fosfat camının kimyasal dayanıklılığı ile karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. B serisindeki camların kimyasal dayanıklılık test sonuçları Şekil 5. 6’da verilmektedir. Bu serideki camların çözünürlük oranları da A serisindeki camlara benzer olarak  $10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{dak}$  mertebesinde dir. Çözünürlük oranının düşük olması camın kimyasal dayanıklılığının yüksek olduğuna işaret eder. Bu oran bor içermeyen ana camın çözünürlük oranına yakın olup bu serideki camların da kimyasal dayanıklılıklarının çok iyi olduğu görülmektedir. Şekil 5.6’dan görüldüğü gibi B-2 ve B-3 camlarının ilk 5 günün sonunda çözünürlük oranları negatif olup, bu numunelerin ilgili periyotlarda kütle kazandıkları görülmektedir. B-4 camı ise ilk 10 günün sonunda

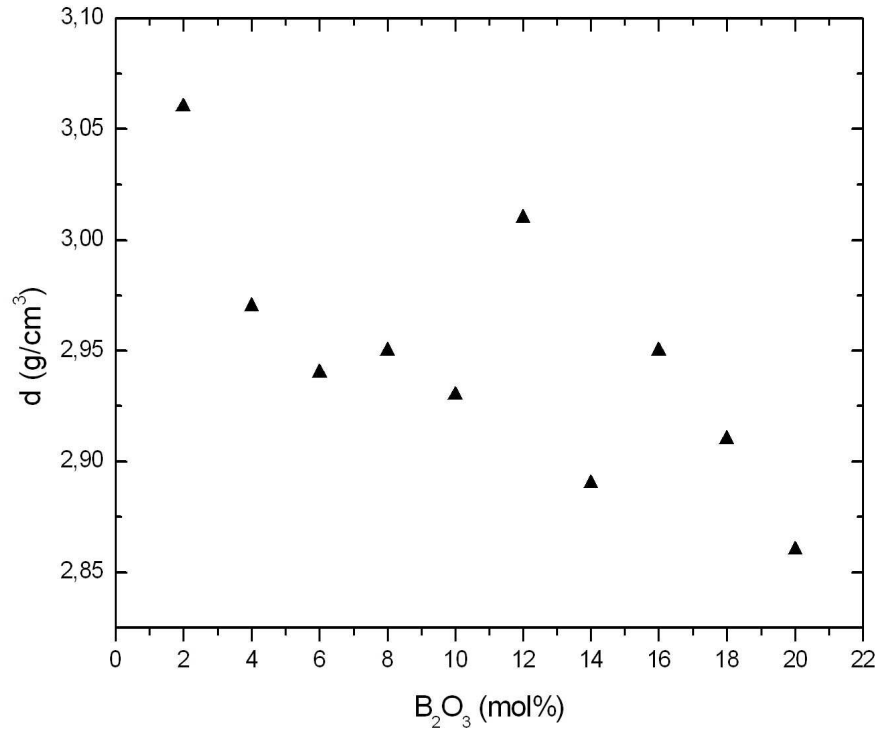
negatif çözünürlük oranına sahipken daha sonra kütle kaybederek DR si pozitif olmaktadır.



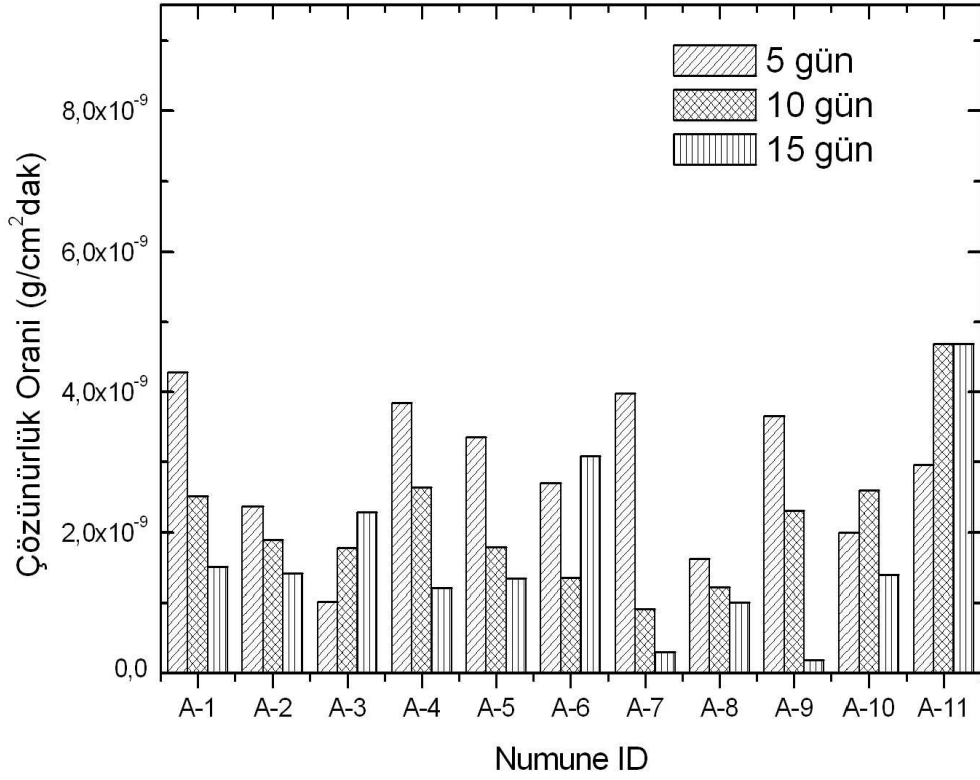
**Şekil 5.2** B-6 numunesinden yüzeyi temizlenmeden ve yüzeyi temizlendikten sonra alınan toz numunelerin x-ışını spektrumları.



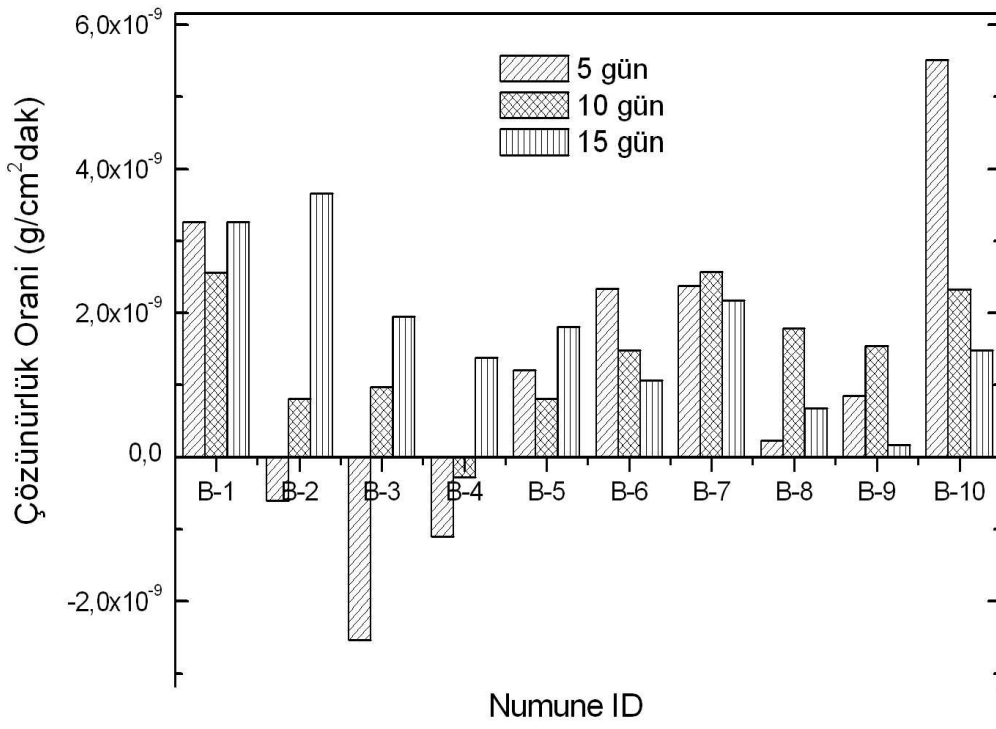
**Şekil 5.3** A serisindeki camların yoğunluklarının  $\text{B}_2\text{O}_3$  oranıyla değişimi.



Şekil 5.4 B serisindeki camların yoğunluklarının  $B_2O_3$  oranıyla değişimi.



**Şekil 5.5** A serisindeki camların 90 °C’deki saf suda 5’er günlük periyotlar sonundaki (toplam 15 gün) çözünürlük oranları (Dissolution Rates-DR).



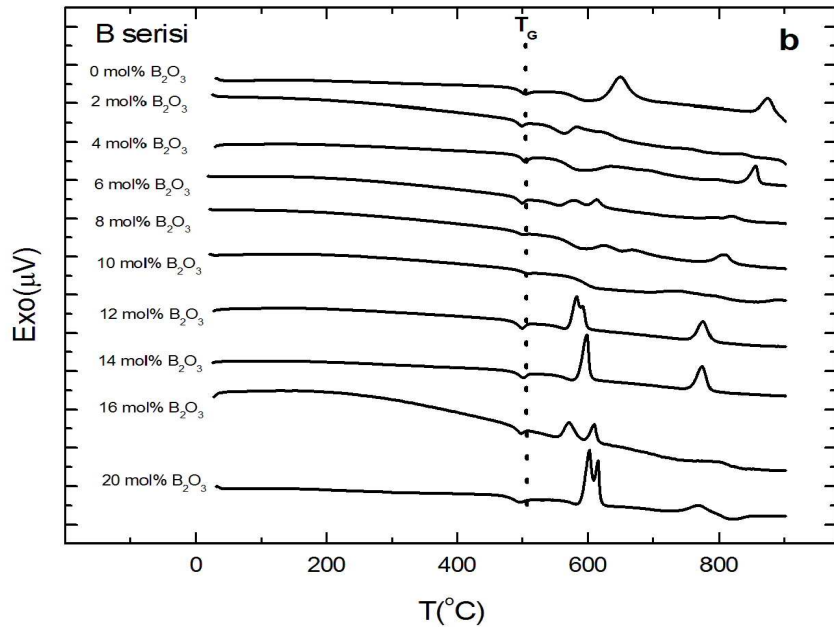
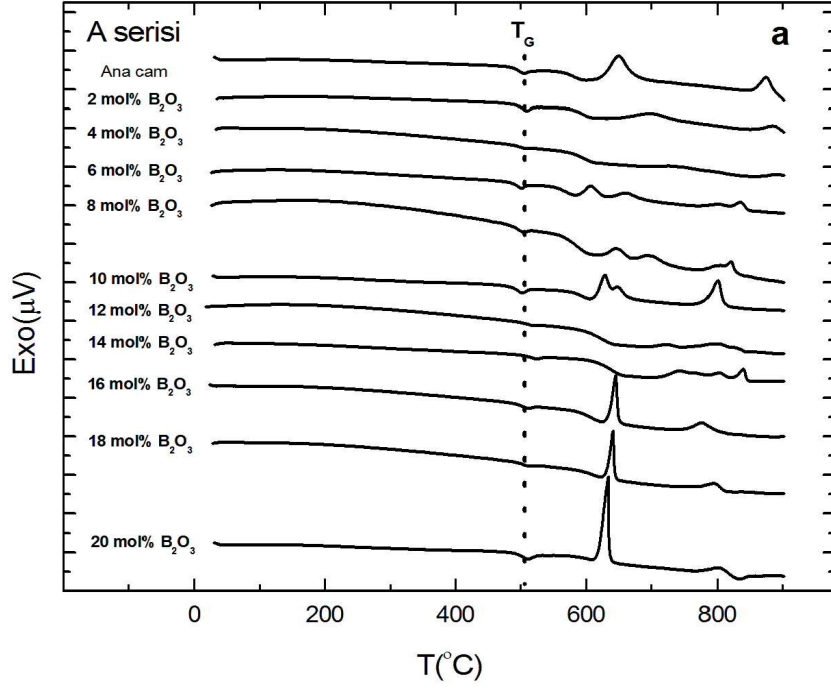
**Şekil 5.6** B serisindeki camların 90 °C’deki saf suda 5’er günlük periyotlar sonundaki (toplam 15 gün) çözünürlük oranları.

A ve B serisindeki bütün camların DTA ölçümleri Shimadzu DTG 60 model cihazda  $\alpha-Al_2O_3$  referans alınarak platin kroze içersinde  $10^\circ C/dak.$  artış hızıyla  $25-900^\circ C$  sıcaklık aralığında azot gazı atmosferinde 40 mg toz numuneler kullanılarak gerçekleştirildi. A ve B serisindeki camların DTA spektrumları Şekil 5.7a-b'de verilmektedir. Spektrumlarda endotermik cam geçiş sıcaklığının yanında hemen hemen her numunede 2 adet bazılarında ise 3 adet ekzotermik pik gözlenmekte olup bu pikler kristalleşmeye karşılık gelmektedir. DTA spektrumlarından belirlenen cam geçiş sıcaklıkları ve kristalleşmeye karşılık gelen sıcaklıklar ( $T_{x1}, T_{x2}$  ve  $T_{x3}$ ) Çizelge 5. 1'de verilmektedir.

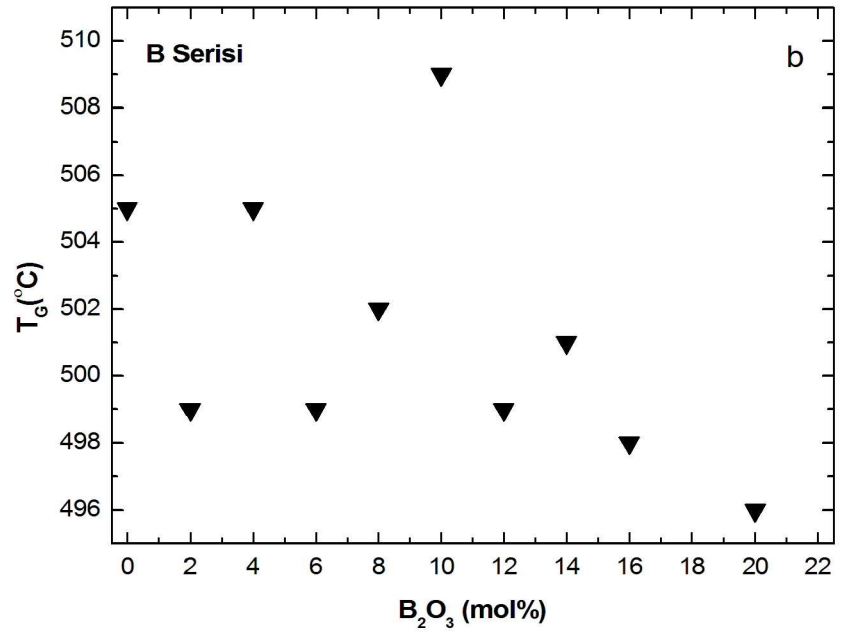
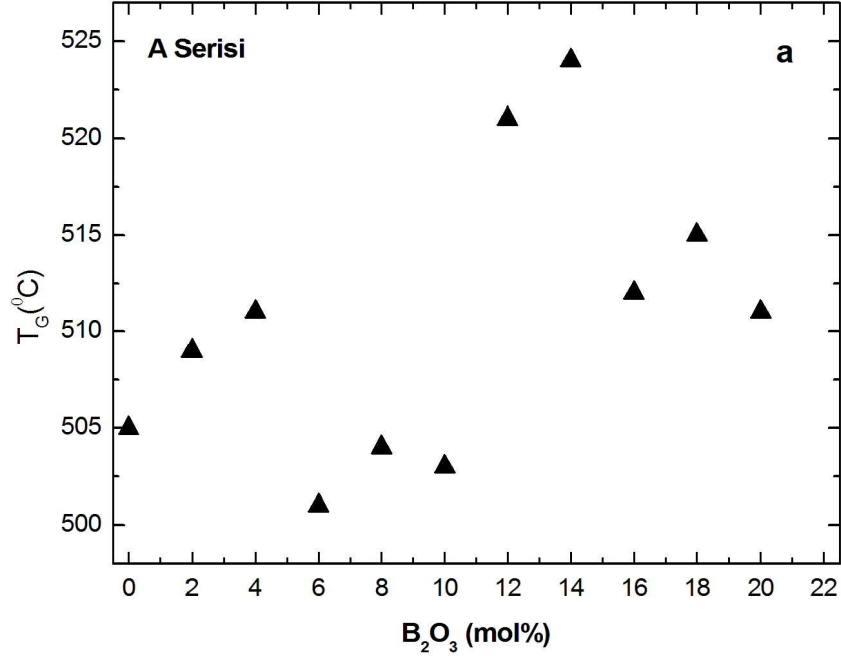
A serisindeki camların  $T_G$  cam geçiş sıcaklıklarının camdaki  $B_2O_3$  oranına göre değişimi Şekil 5. 8'de verilmektedir. Çizelge 5. 1 ve Şekil 5. 8 beraber incelendiğinde cam geçiş sıcaklığının camdaki  $B_2O_3$  miktarı arttıkça artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. B serisindeki camların  $T_G$  cam geçiş sıcaklıklarının camdaki  $B_2O_3$  oranına bağlı olarak değişimi Şekil 5. 8b'de verilmektedir. Dikkat edilirse A serisindeki camların cam geçiş sıcaklıkları genelde B serisindeki camların cam geçiş sıcaklıklarından büyüktür. Ayrıca A serisindeki camların  $[xB_2O_3 - (40 - x)Fe_2O_3 - 60P_2O_5]$  cam geçiş sıcaklıkları, camdaki  $B_2O_3$  miktarı arttıkça artma eğilimi gösterirken B serisindeki camlarda  $[xB_2O_3 - (100 - x)[Fe_2O_3 - 60P_2O_5]]$  bu davranışın tersi gözlenmektedir. Bu sonuçlar ana cama  $B_2O_3$  eklenmesinin camın termal kararlılığı üzerindeki etkilerinin A ve B serileri için farklı olduğunu göstermektedir.

DTA spektrumlarından belirlenen ve Çizelge 5. 1'de  $T_{x1}$  ve  $T_{x2}$  olarak verilen kristalleşme sıcaklıklarında her iki seriden seçilen numuneler her bir sıcaklıkta ayrı ayrı 48 saat ısıtma işlemi tabii tutularak kristalleştirildiler. Daha sonra bu numunelerin toz x-ışını spektrumları Shimadzu XRD-6000 model x-ışını difraktometresi kullanılarak alındı ve kristal fazlar belirlendi. A serisinde ısıtma işlemi tabii tutulan numunelerin x-ışını spektrumları Şekil 5.9'da, B serisinde ısıtma işlemi tabii tutulan numunelerin x-ışını spektrumları ise Şekil 5.10'da gösterilmektedir.





**Şekil 5.7 a)** A serisindeki camların DTA spektrumları **b)** B serisindeki camların DTA spektrumları.



**Şekil 5.8 a)** A serisindeki camların cam geçiş sıcaklıklarının  $B_2O_3$  oranıyla değişimi **b)** B serisindeki camların cam geçiş sıcaklıklarının  $B_2O_3$  oranıyla değişimi.

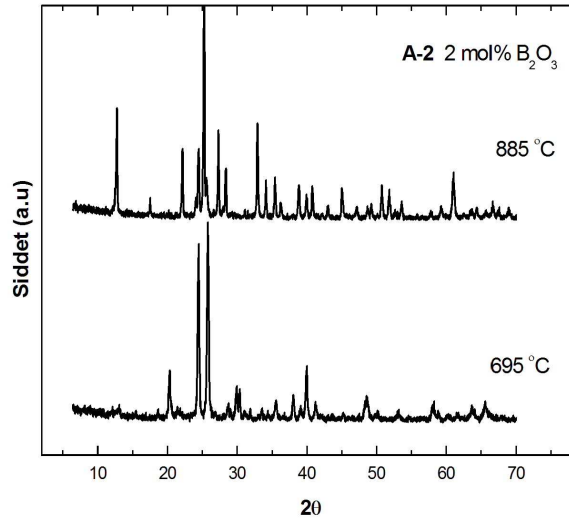
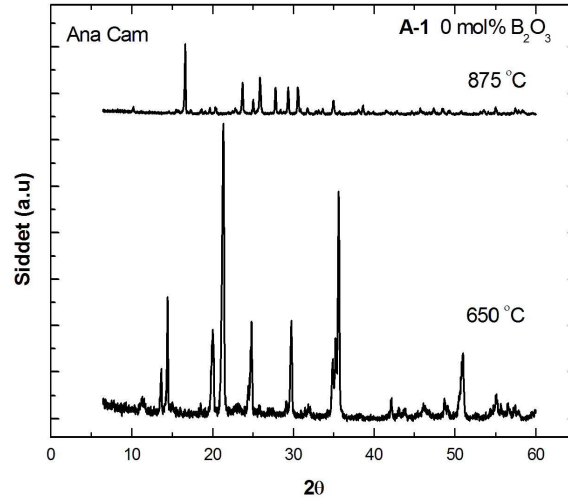
Bor içermeyen ana cam 650 °C de kristalleştirildiğinde kristalleşen faz  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (PDF No: 01-80-2325) olarak belirlenmiştir. Aynı cam 875 °C de kristalleştirildiğinde ise fazların  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (PDF No:36-318) ve  $\text{FePO}_4$  (PDF No: 31-647 ve 29-715) oldukları belirlendi.

Düşük sıcaklıkta gözlenen faz hem Fe(II) hem de Fe(III) iyonları içerirken yüksek sıcaklıklarda gözlenen faz ise sadece Fe(III) iyonları içermektedir. Bu sonuç cam yüksek sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulduğunda Fe(II) iyonlarının Fe(III) iyonlarına oksitlendiğini göstermektedir. A serisindeki diğer camlarda yüksek sıcaklıklarda  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  ve  $\text{FePO}_4$  fazlarının yanında  $\text{Fe}_2\text{PO}_5$  (PDF No: 36-84) fazının da kristalleştiği görülmektedir. B serisindeki camlarda ise düşük sıcaklıklarda  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  (PDF No: 49-1088) fazı kristalleşmektedir.

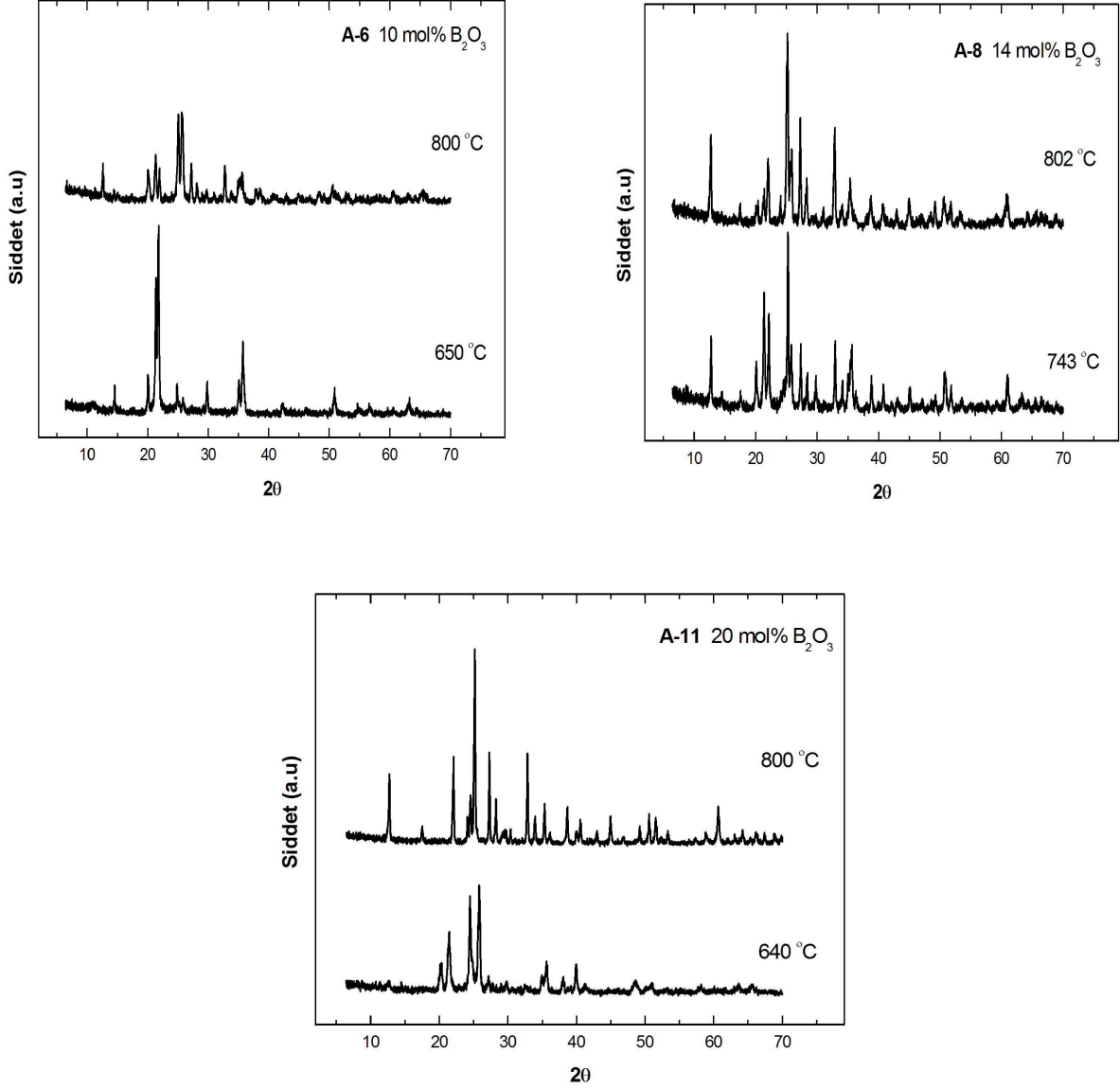
A ve B serisindeki numunelerin IR spektrumları Varian 3100 FT-IR Excaliber Series spektrometre ile ölçüldü. A serisindeki camların IR spektrumları Şekil 5.11’de, B serisindeki numunelerin spektrumları ise Şekil 5.12’de verilmektedir. Bileşimi  $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$  olan ana camın IR spektrumunda  $750\text{ cm}^{-1}$  ve  $920\text{ cm}^{-1}$  de iki ana bant gözlenmektedir. A serisindeki camların ( $x\text{B}_2\text{O}_3-(40-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ ) IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 5.11) ana camda  $750\text{ cm}^{-1}$  gözlenen bandın şiddetinin camın yapısında  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yerine  $\text{B}_2\text{O}_3$  eklenmesiyle azaldığı ve bor miktarı %14 olduğunda (mol %) bu bandın kaybolduğu görülmektedir. Yine ana camda  $920\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen ana bandın şiddeti her iki serideki camların IR spektrumunda da  $\text{B}_2\text{O}_3$  oranıyla azalmakta ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  oranı %14 olduğunda kaybolmaktadır. Bunun yanında ana camda yaklaşık  $1020\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen geniş bandın şiddeti  $920\text{ cm}^{-1}$  deki pik kaybolduktan sonra her iki seride de artmaktadır. Ayrıca, A serisindeki camların IR spektrumlarında camdaki bor miktarı %14 ve üzerinde olduğunda yaklaşık  $845\text{ cm}^{-1}$  değerinde yeni bir band gözlenmektedir.

Ana cam ve B-1 camının oda sıcaklığında ölçülen Mössbauer spektrumları Şekil 5. 13 ve Şekil 5. 14’de verilmektedir. Şekil 5.13’de gösterilen ana demir fosfat camının spektrumundan demirin, camın yapısında Fe(II) ve Fe(III) iyonları olarak bulunduğu görülmektedir. 2 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeren B-1 numunesinin Mössbauer spektrumu da ana camın spektrumuna benzemektedir. Mössbauer ince yapı parametreleri olan izomer kayması ve kuadrupol yarılmalarını elde etmek için spektrumlar Lorentzian çiftler kullanılarak teorik olarak fit edildiler. Bu teorik modelin ilk sonuçları daha önce ana

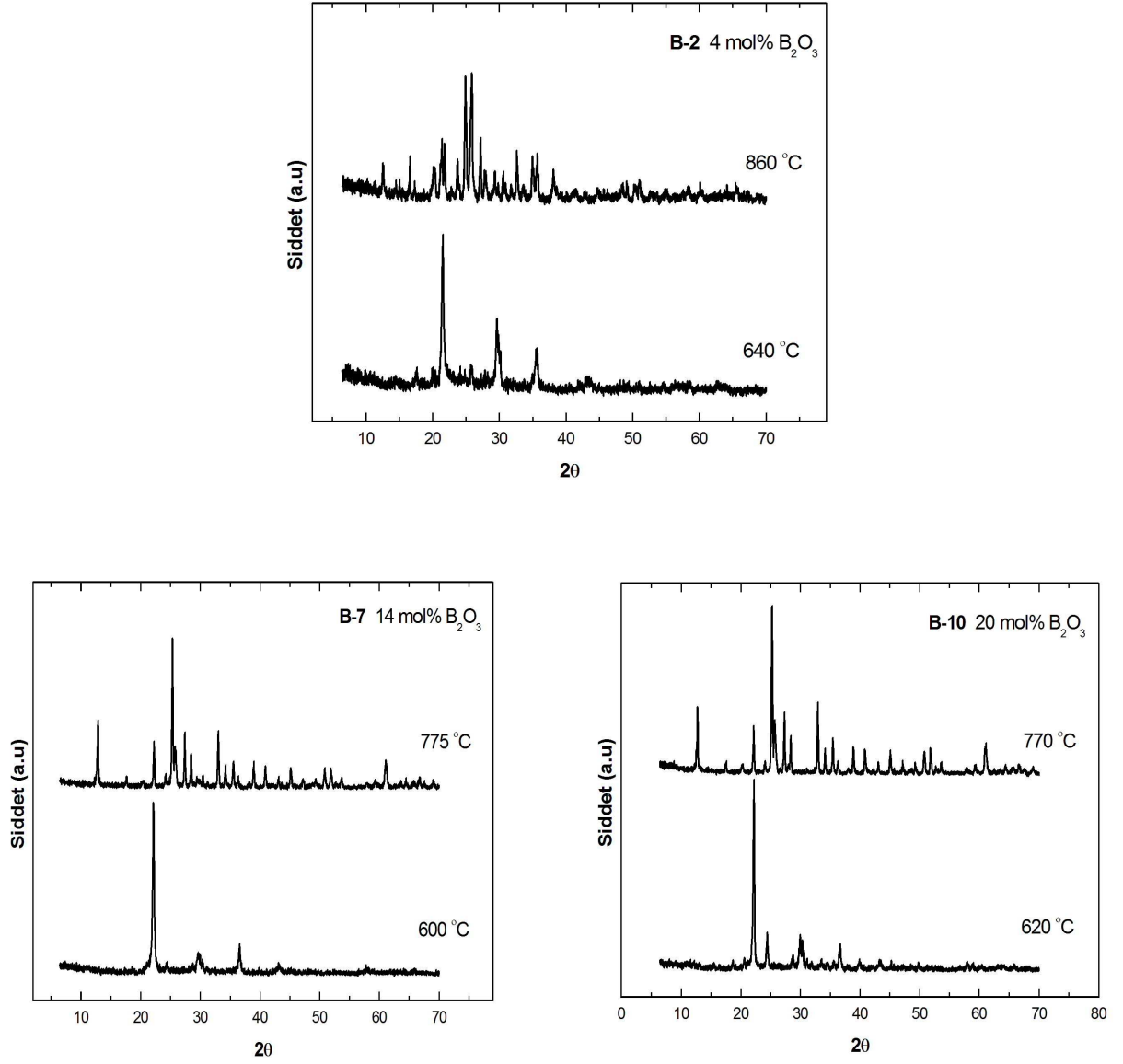
cam üzerinde yapılan çalışmalarla uyum içinde olup hem Fe(II) hem de Fe(III) iyonlarının ana camda oktahedral koordinasyon içerisinde olduklarını göstermektedir.



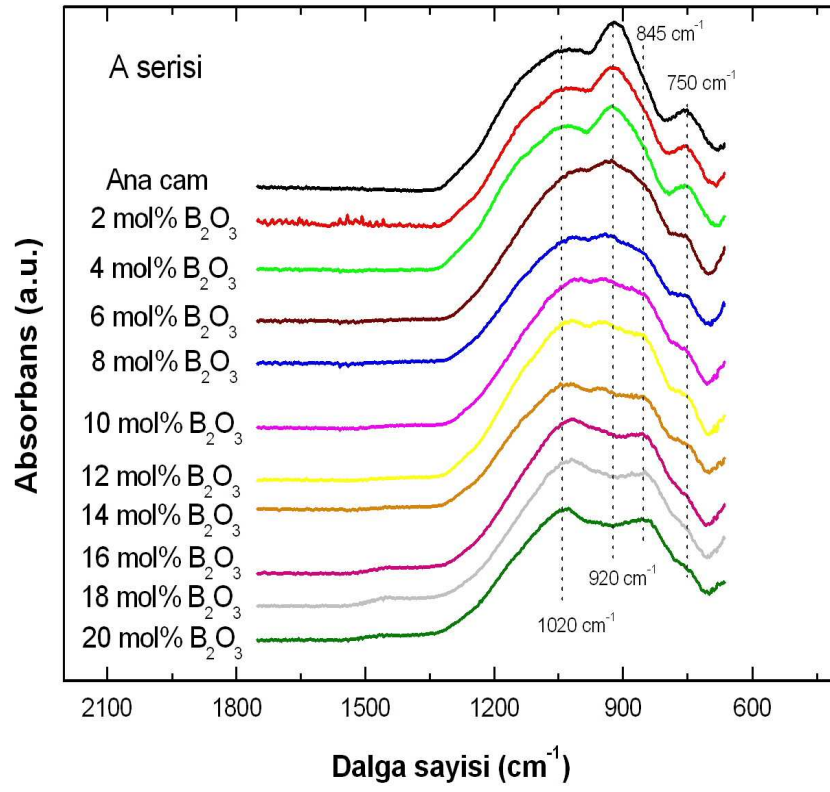
**Şekil 5.9** A serisinde DTA spektrumlarından belirlenen  $T_{x1}$  ve  $T_{x2}$  sıcaklıklarında ısıtım işlemi uygulanarak kristalleştirilen numunelerin XRD spektrumları.



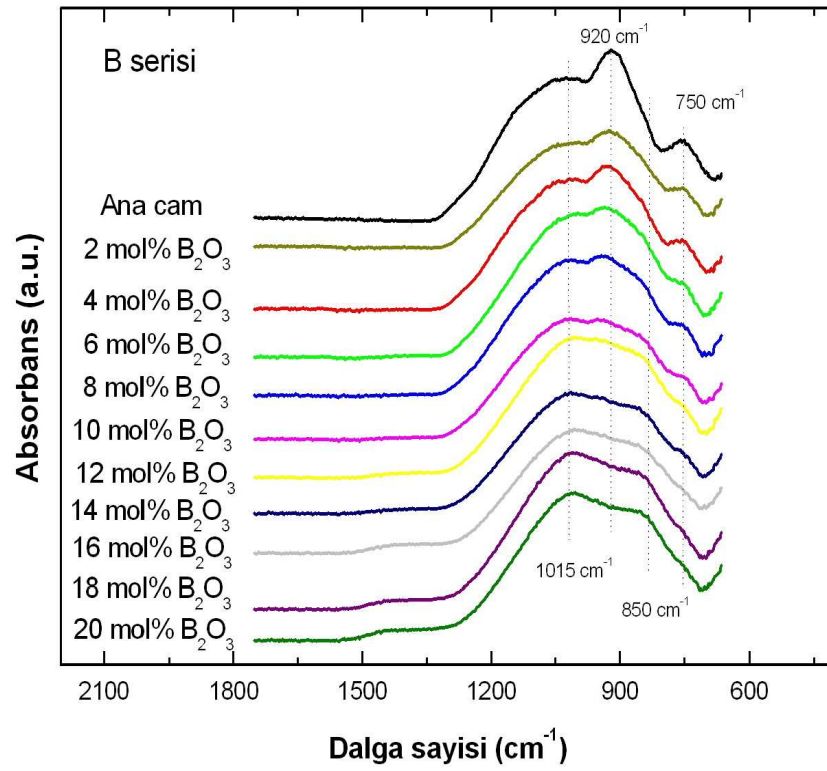
**Şekil 5.9** (Devam) A serisinde DTA spektrumlarından belirlenen  $T_{x1}$  ve  $T_{x2}$  sıcaklıklarında ısı işlem uygulanarak kristalleştirilen numunelerin XRD spektrumları.



Şekil 5.10 B serisinde DTA spektrumlarından belirlenen  $T_{x1}$  ve  $T_{x2}$  sıcaklıklarında ısıtım işlemi uygulanarak kristalleştirilen numunelerin XRD spektrumları.

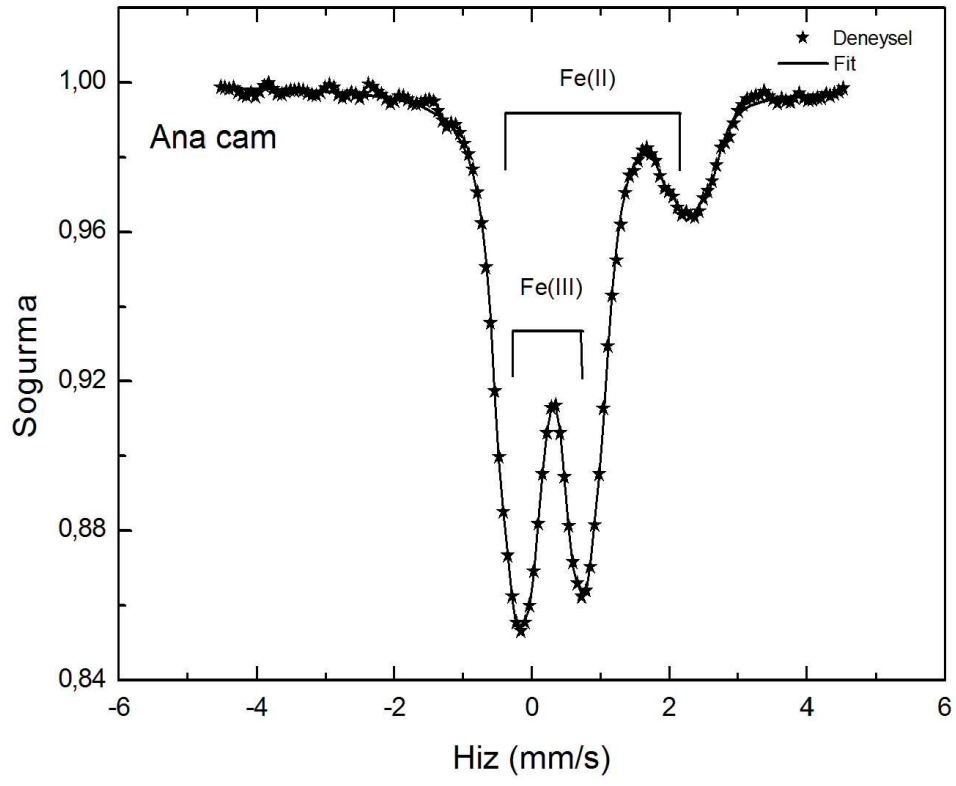


Şekil 5.11 A serisindeki camların IR spektrumları.

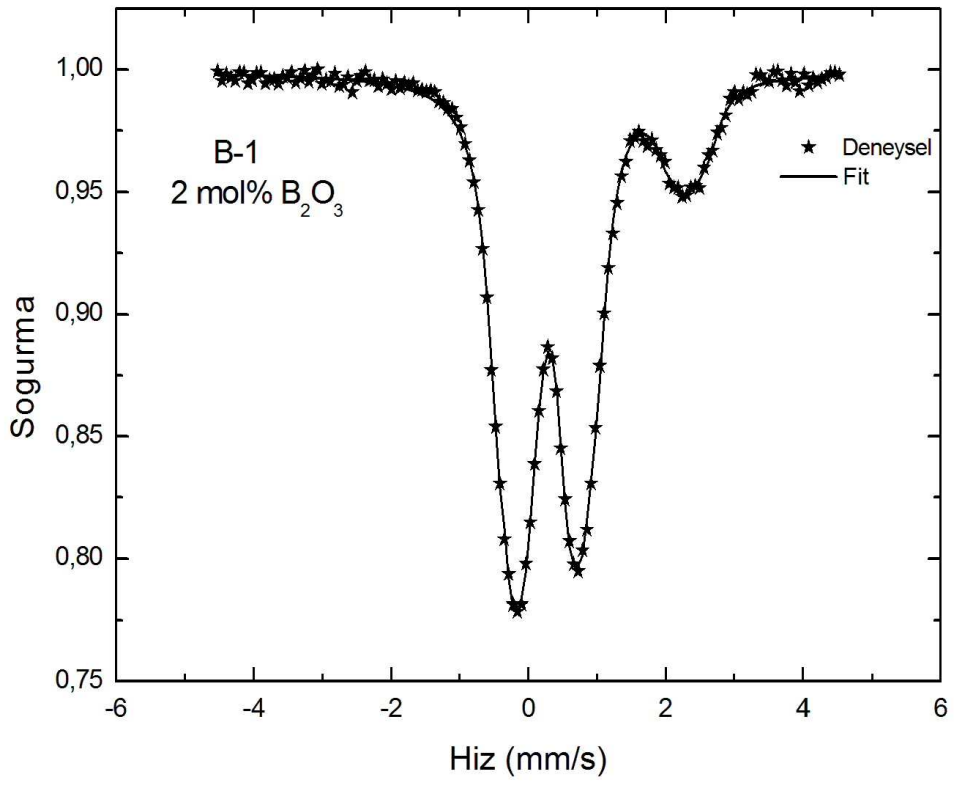


Şekil 5.12 B serisindeki camların IR spektrumları.





Şekil 5.13 Bor içermeyen ana camın (A-1) Mössbauer spektrumu.



Şekil 5.14 2 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren (B-1) camının Mössbauer spektrumu.

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada demir fosfat camlarına bor katkısının camın özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Camlar iki seri olarak sentezlendi. İlk gruptaki camların bileşimleri  $x\text{B}_2\text{O}_3 - (40 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - 60\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ ) şeklinde iken ikinci gruptaki camların bileşimleri ise  $x\text{B}_2\text{O}_3 - (100 - x)[\text{Fe}_2\text{O}_3 - 60\text{P}_2\text{O}_5]$  ( $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ ) şeklinde belirlendi. İlk grupta,  $\text{B}_2\text{O}_3$  sadece camın bileşimindeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yerine eklenirken ikinci grupta ise  $\text{B}_2\text{O}_3$ , hem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hem de  $\text{P}_2\text{O}_5$ 'in yerine eklendi. Böylece, bu iki seri arasında cam oluşum karakteristikleri bakımından ve yapısal olarak olabilecek olumlu ya da olumsuz değişikliklerin incelenmesi sağlandı. Genel olarak her iki serideki bütün bileşimlerin, bazı numunelerde yüzey kristalleşmesi gözlenmesine rağmen, cam oluşturduğu bulundu. Yüzey kristalleşmesi yüzeyin çok ince bir tabakasında ve yerel olarak gözlemlendi. En fazla yüzey kristalleşmesi gözlenen B-6 numunesinden yüzeyi temizlenerek ve temizlenmeden elde edilen toz numunelerin x-ışını spektrumlarının benzer olması ve amorf yapıyı işaret etmesi yüzey kristalleşmesinin hafif olduğunu göstermektedir.

Archimed metoduyla yapılan yoğunluk ölçümleri  $2,81-3,06 \text{ g/cm}^3$  aralığında değişmektedir. İki seride de yoğunluk genel olarak azalma eğilimi göstermektedir. Bunun nedeni cama, yoğunluğu büyük olan demir yerine yoğunluğu küçük olan borun eklenmesidir.

Bor katkılı demir fosfat camlarının kimyasal dayanıklılık test sonuçlarından her iki serideki camların çözünürlük oranlarının yaklaşık olarak  $10^{-9} \text{ g/cm}^2$ .dak mertebesinde olduğu bulunmuştur. Bu oran bor içermeyen ana camın çözünürlük oranıyla karşılaştırılabilir bir değer olup bor içeren demir fosfat camlarının çözünürlük oranlarının düşük olduğu görülmektedir. Çözünürlük oranının düşük olması camın kimyasal dayanıklılığının yüksek olduğuna işaret eder. Böylece bu camların kimyasal dayanıklılıklarının yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç demir fosfat camlarına bor eklenmesinin camın kimyasal dayanıklılığı üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığını göstermektedir. Bu son derece önemli ve istenen bir sonuçtur, çünkü yüksek kimyasal dayanıklılık bu camın nükleer atıkların camlaştırılmasında kullanılabilir potansiyel bir yapı olarak dikkate alınabilmesi için gerekli kriterlerin başında gelmektedir.

DTA spektrumlarından elde edilen cam geçiş sıcaklıklarının camdaki bor oranıyla değişimi iki seri için farklılık göstermektedir. A serisindeki camların cam geçiş sıcaklıkları genelde B serisindeki camların cam geçiş sıcaklıklarından büyüktür. Ayrıca A serisindeki camların  $[xB_2O_3-(40-x)Fe_2O_3-60P_2O_5]$  cam geçiş sıcaklıkları camdaki  $B_2O_3$  miktarı arttıkça artma eğilimi gösterirken B serisindeki camlarda  $[xB_2O_3-(100-x)[Fe_2O_3-60P_2O_5]]$  bu davranışın tersi gözlenmektedir. Bu sonuçlar, ana camda  $Fe_2O_3$  yerine  $B_2O_3$  eklenmesinin camın termal kararlılığını olumlu yönde etkilediğini,  $B_2O_3$  camın yapısına hem  $Fe_2O_3$  hem de  $P_2O_5$ 'in yerine eklendiğinde ise camın termal kararlılığını olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Çizelge 5. 1'den görüldüğü ve eritme işlemleri sırasında gözlemlendiği üzere B serisindeki camlarda yüzey kristalleşmesi eğilimi A serisindeki camlara göre daha fazla olup bu davranış yukarıdaki sonuçla uyumlu olmaktadır.

Camlar DTA spektrumlarından belirlenen kristalleşme sıcaklıklarında ısıtma işlemleri uygulanarak kristalleştirildiklerinde düşük sıcaklıklarda hem Fe(II) hem de Fe(III) iyonları içeren  $Fe_3(P_2O_7)_2$  fazı kristalleşirken, yüksek sıcaklıklarda ise sadece Fe(III) içeren  $Fe_4(P_2O_7)_3$  ve  $FePO_4$  oldukları belirlendi. Bu sonuç, ısıtma işlemi hava ortamında gerçekleştirildiğinden yüksek sıcaklıklarda Fe(II) iyonlarının Fe(III) iyonlarına oksitlendiğini göstermektedir. Bazı numunelerde yüksek sıcaklıklarda  $Fe_2PO_5$  fazının gözlenmesi oksitlenmenin tamamlanamadığını göstermektedir. Çünkü bu faz hem Fe(II) hem de Fe(III) içermektedir. Isıtma işlemi uygulanan numuneler ince dilimler şeklinde kesilmiş bulk numunelerdi. Bu numuneler ısıtma işlemi sonunda toz haline getirilerek XRD spektrumları alındı.

Her iki serideki IR spektrumlarından ana cama bor eklenmesi sonucu camın yapısında bir takım değişikliklerin olduğu görülmektedir. A serisindeki camların IR spektrumlarında camdaki bor miktarı %14 ve üzerinde olduğunda yaklaşık  $845\text{ cm}^{-1}$  değerinde yeni bir band gözlenmektedir. B serisinde de benzer bir bant yaklaşık  $850\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmekte ancak bu bantın şiddeti A serisine göre düşük olmaktadır. Bu bant camın yapısındaki  $BO_4$  tetrahedron gruplarından kaynaklanmaktadır[29].

Ana cam ve 2mol%  $B_2O_3$  içeren camın Mössbauer spektrumlarının ilk analizlerinden camdaki demir kaynağı olarak kullanılan  $Fe_2O_3$  sadece Fe(III) iyonları içerirken camın yapısında ise demir iyonlarının hem Fe(II) hem de Fe(III) iyonları olarak bulunduğları görülmektedir. Mössbauer spektrumunun teorik olarak fit edilmesi sonucu camdaki

Fe(II) iyonlarının oranının Bor içermeyen ana camda %23, 2 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren camda ise %22 olarak belirlenmiştir. Mössbauer inceyapı parametreleri olan izomer kayması değerleri hem Fe(II) hem de Fe(III) iyonlarının ana camda oktahedral bir koordinasyona sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuç daha önce demir fosfat camları üzerinde yapılan Mössbauer ölçüm sonuçlarıyla uyumlu olmaktadır[9,10,23-24,29].

Son zamanlarda ülkemizde de nükleer santral kurulması konusu gündemdedir. Eğer bu santral kurulacaksa, kurulmadan önce santralden kaynaklanacak atıklar göz önünde bulundurulmalı ve çevreye verebilecekleri zararların önüne geçebilmek için gerekli çalışmalar yapılmalıdır. Bu santralden çıkacak radyoaktif atıkların bir şekilde kontrol altına alınıp çevreye zarar vermeyecek bir yapıya dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda radyoaktif atıkları kontrol altına alma yöntemlerinden birinin vitrifikasyon olduğu bilinmektedir. Bor katkılı demir fosfat camlarının bu çalışmada incelenen özellikleri dikkate alındığında borun, özellikle düşük oranlarda demir fosfat camlarına eklenmesinin camın özelliklerini olumsuz yönde etkilemediği sonucuna varılmıştır.

## 7. KAYNAKLAR

- 1- <http://www.odevburada.com/odev-id/12198.html> (03.03.2008).
- 2- [http://www.odevarsivi.com/odev\\_ara/arsiv1/cam-12644.asp](http://www.odevarsivi.com/odev_ara/arsiv1/cam-12644.asp) (03.03.2008).
- 3- Shelby J.E., Introduction to Glass Science and Technology, The Royal Society of Chemistry, USA, 1-10, 100-101, 107-111, 193-194 (1997).
- 4- Smith, W., “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, Çeviren: Nihat G. Kınıkoğlu, 601-604 (2006).
- 5- McCombie C., Phys. Today, 50, 56 (1997).
- 6- “Radyoaktif waste forms for the future”, Edited by Lutze W. and Eving R.C., North-Holland, 193 (1998).
- 7- W. E. Lee, M. I. Ojaven, M. C. Stennett, N. C. Hyett, Advances in Appl. Ceram., 105, 3-12 (2006).
- 8- Weber W.J. et al., J. Mat. Res. 12, 1947-1951 (1997).
- 9- 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).
- 10- Marasinghe G.K., Karabulut M., Ray C.S., Day D.E., Shumsky M.G., Yelon W.B., Booth C.H., Allen P.G. and Shun D.K., J. Non-Cryst. Solids, 222, 144-152 (1997).
- 11-[http://www.odevarsivi.com/dosya.asp?islem=gor&dosya\\_no=107859](http://www.odevarsivi.com/dosya.asp?islem=gor&dosya_no=107859) (03.03.2008).
- 12-<http://www.tegim.com/egitim/dosyalar/e-j-bolumler/insaat/119-camin-yapisi.html> (03.03.2008).
- 13- Kocabağ D., “Cam Kimyası Özellikleri Uygulaması”, Birsen Yayınevi, İstanbul, 16-19, 75-77, 177-179 (2002).
- 14-<http://www.bolbilgi.com/1-giris-t101111.html?s=516c590de6680499028648a86e6bf4fa&> (03.03.2008).
- 15- <http://www.odeysel.com/genel-kultur/931/1-giris.html> (03.03.2008).
- 16- [www.odev-arsivi.com/Odevincele.Asp?ID=18401](http://www.odev-arsivi.com/Odevincele.Asp?ID=18401) (2007-2008)
- 17- Grene S., Modern Glass Practice, Ceramic Book and Literature, USA, 4 (1975).
- 18- Brow R.K., Tallant D.R., Hudgens J.J., Martin S.W. and Irwin A.D., J. Non- Cryst. Solids, 177, 221-228 (1994).
- 19- Sreenivasulu M. And Rao A.S., J. Mat. Science, 20, 737-740 (2001).

- 20-** Bigerelle M., Iost A., Gomez F. and Vost P., *J. Mat. Science*, 20, 1037-1039 (2001).
- 21-** Concas G., Congiu F., Monca E., Muntoni C. and Pirma G., *J. Non-Cryst. Solids*, 192&193, 175-178 (1995).
- 22-** Yunfei L., Yan Z., Weiwei H., Kunquan L.U. and Yagin Z., *J. Non-Cryst. Solids*, 112, 136-141 (1989).
- 23-** Karabulut M., Marasinghe G.K., Ray C.S., Day D.E., Öztürk O. and Waddill G.D., *J. Non-Cryst. Solids*, 249, 106-116 (1999).
- 24-** Marasinghe G.K., Karabulut M., Ray C.S., Day D.E., Shuh D.K., Allen P.G., Sabounghi M.L., Grimsditch M. and Haeffner D., *J. Non-Cryst. Solids*, 263&264, 146-154 (2000).
- 25-** Milankovic A.M., Rajic M., Drasner A., Trojko R. and Day D.E., *Phys. Chem. Glasses*, 39, 70-75 (1998).
- 26-** Bingham, P.A., Hand, R.J., Forder, S.D., *Materials Research Bulletin*, 41, 1622-1630 (2006).
- 27-** Takebe, H., Harada T., Kuwabara M., *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 709-713 (2006).
- 28-** Donald, I.W., Metcalfe, B.L., Fong, S.K., Gerrard, L.A., *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 2993-3001 (2006).
- 29-** Bingham P.A., Hand R.J., Forder S.D., Lavaysierre A., Deloffre F., Kilcoyne S.H., Yasin I. *Phys and Chem. Glasses : Eur. J. Glass sci. Technol.* 47, 313-317 (2006).
- 30-** Virgo D. and Mysen B.O., *Phys. Chem. Miner.*, 12, 65 (1985).
- 31-** Dyar M.D., *American Miner.*, 70, 304-316 (1985).
- 32-** Reis S.T., Milenkovic A.M., Lincia Y., Yong J.B., Karabulut M., Day D.E., Brow R.K., *J. Non-Cryst. Solids*, 353 151-158 (2007).
- 33-** Karabulut M., Metwelli E., Brow R.K., Day D.E., *J. Non-Cryst. Solids*, 328 199-206 (2003).
- 34-** Nishida T., *J. Non-Cryst. Solids* 177, 257-268 (1994).

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Burcu YÜCE

Doğum Yeri: Kars

Doğum Tarihi: 03.10.1983

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Kars Cumhuriyet Lisesi 1998-2001

Lisans: Afyon Karahisar Kocatepe Üniversitesi 2003-2007

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi 2007-2009