

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Er₂O₃ ve CeO₂ KATKILI BOROSİLİKAT CAMLARIN ÜRETİLMESİ ve
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet ALBAŞKARA

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2017

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Er₂O₃ ve CeO₂ KATKILI BOROSİLİKAT CAMLARIN ÜRETİLMESİ VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet ALBAŞKARA

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2017

Doç. Dr. Bülent AKTAŞ'ın danışmanlığında, Mehmet ALBAŞKARA'nın hazırladığı “**Er₂O₃ ve CeO₂ Katkılı Borosilikat Camların Üretilmesi ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi**” konulu bu çalışma 14/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. Bülent AKTAŞ

Üye :

Üye :

Bu Tezin Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Halil Murat ALGIN

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: 15186

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. Camlar.....	8
2.2. Camların Yapısı.....	9
2.3. Camın Ergitilmesi.....	12
2.3.1. Ergitmeyi hızlandırma yöntemleri.....	15
2.3.2. Ergiğin homojenleştirilmesi.....	16
2.4. Camı Oluşturan Oksitler ve Cam Bileşimine Etkileri.....	17
2.4.1. Cam ağ yapısını oluşturan oksitler.....	18
2.4.2. Cam oluşumunu kolaylaştıran oksitler (tadil edici oksitler).....	18
2.4.3. Aracılar.....	19
2.5. Camı Oluşturan Temel Oksitler.....	19
2.5.1. Silisyum dioksit (SiO_2).....	19
2.5.2. Alüminyum oksit (Al_2O_3).....	20
2.5.3. Sodyum oksit (Na_2O).....	21
2.5.4. Kalsiyum oksit (CaO).....	22
2.5.5. Potasyum oksit (K_2O).....	23
2.5.6. Kurşun oksit (PbO).....	23
2.5.7. Bor oksit (B_2O_3).....	24
2.5.8. Magnezyum oksit (MgO).....	24
2.5.9. Baryum oksit (BaO).....	25
2.5.10. Demir oksit (Fe_2O_3).....	25
2.5.11. Diğer yardımcı hammaddeler ve görevleri.....	26
2.6. Cam Türleri ve Kullanım Alanları.....	26
2.6.1. Sodakalsik camı ve kullanım alanları.....	26
2.6.2. Kurşun camı (Kristal cam) ve kullanım alanları.....	27
2.6.3. Borosilikat cam ve kullanım alanları.....	27
2.6.4. Alüminosilikat camı ve kullanım alanları.....	29
2.6.5. Silis Camı (%96 SiO_2) ve kullanım alanları.....	29
2.6.6. Silis Camı (%99 SiO_2) ve kullanım alanları.....	29
2.7. Camların Mekanik Özellikleri.....	30
2.7.1. Elastiklik modülü (E).....	30
2.7.2. Sertlik.....	31
2.7.3. Gevrek kırılma teorisi (Griffith teorisi).....	32
2.7.4. Kırılma tokluğu.....	32
2.8. Borosilikat Camlar.....	33
3. MATERİYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması ve Malzeme Sentezi.....	35
3.2. Mikroyapı İncelemeleri.....	42
3.3. Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri.....	43
3.4. Numunelerin Elastik Özelliklerin Belirlenmesi.....	45
3.5. Numunelerin Sertlik, Kırılma Toklukları ve Gevreklik İndeksinin Belirlenmesi.....	46
3.6. Numunelerin XRD Analizleri.....	49
3.7. Numunelerin Köprülü Oksijen Sayılarının Hesaplanması.....	49
3.8. Numunelerin Atomik Paketlenme Yoğunluklarının Hesaplanması.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	51
4.1. XRD Analiz Sonuçları.....	51
4.1.1. CeO_2 katkılı BS camların XRD analizleri.....	51

4.1.2. Er ₂ O ₃ katkılı borosilikat camların (BS) XRD analizleri.....	53
4.2. Fiziksel ve Mekanik Özellikler.....	55
4.2.1. Yoğunluk sonuçları.....	55
4.2.1.1. CeO ₂ katkılı BS camların yoğunluk sonuçları.....	55
4.2.1.2. Er ₂ O ₃ katkılı BS camların yoğunluk sonuçları.....	57
4.2.2. Elastik özellikler.....	59
4.2.2.1. CeO ₂ katkılı BS camların elastik özellikleri.....	59
4.2.2.2. Er ₂ O ₃ katkılı BS camların elastik özellikleri.....	61
4.2.3. Kırılma tokluğu, sertlik ve gevreklik sonuçları.....	64
4.2.3.1. CeO ₂ katkılı BS camların kırılma tokluğu, sertlik ve gevreklik sonuçları.....	64
4.2.3.2. Er ₂ O ₃ katkılı BS camların kırılma tokluğu, sertlik ve gevreklik sonuçları.....	68
4.2.4. Köprülü oksijen sayıları ve atomik paketlenme yoğunluğu.....	72
4.2.4.1. CeO ₂ katkılı BS camların köprülü oksijen sayıları (N _{BO}) ve atomik paketlenme yoğunluğu (C _g).....	72
4.2.4.2. Er ₂ O ₃ katkılı BS camların köprülü oksijen sayıları (N _{BO}) ve atomik paketlenme yoğunluğu (C _g).....	74
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	79
5.1. Sonuçlar.....	79
5.2. Öneriler.....	80
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Er₂O₃ ve CeO₂ KATKILI BOROSİLİKAT CAMLARIN ÜRETİLMESİ ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet ALBAŞKARA

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bülent AKTAŞ
Yıl:2017, Sayfa:85

Bu çalışmada; borosilikat (BS) camlara nadir toprak metal oksit bileşikleri CeO₂ ve Er₂O₃ farklı oranlarda katılarak, radyasyon zırlamaya yönelik camlar üretilmiş ve bu camların mekanik özellikleri incelenmiştir. BS cam tozuna (100-x)B₂O₃-SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ ağırlık % x=0.5, 1, 3, 5, 10 ve 20 oranlarında CeO₂ ve Er₂O₃ katkı yapılarak manuel hidrolik pres yardımıyla pellet şeklinde preslenmiştir ve ardından numuneler cam kompozisyonuna bağlı olarak fırında 1400-1450° C sıcaklık aralığında 1 saat süreyle ergitilmiştir. Ardından camsı yapı oluşturmak için numuneler açık havada hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Camlaşan CeO₂ ve Er₂O₃ katkılı BS numunelerin sertlikleri, Mikro-Vickers yöntemiyle ölçülmüştür. Örneklerin kırılma toklukları ve gevreklikleri ise formüller yardımıyla hesaplanmıştır. CeO₂ ve Er₂O₃ katkılı BS numunelerin sertliklerinin %0-10 katkı aralığında arttığı ve %20 katkı miktarında ise azaldığı bulunmuştur. CeO₂ katkılı örneklerin kırılma toklukları %3 katkı oranına kadar artmış ve sonra %3'den yüksek katkı oranlarında ise biraz azalma meydana gelmiştir. Er₂O₃ katkılı örneklerin kırılma toklukları ise %5 katkı oranına kadar azaldığı ve %5'den daha yüksek katkı oranlarında ise tekrar arttığı bulunmuştur. Elastisite modülü, hacim modülü, kesme modülü ve Poisson oranı ultrasonik ölçüm yöntemiyle tahribatsız şekilde belirlenmiştir. Elastisite modülleri, hacim modülleri ve kesme modülleri bütün CeO₂ ve Er₂O₃ katkılı numunelerde katkısız BS'den daha yüksek bulunmuştur. Poisson oranı ise benzer bir şekilde net bir eğilim göstermemiştir. Numunelerin XRD analizleri yapılarak camlaşma eğilimleri belirlenmiştir. Her iki katkı grubunda da ağırlık % 0-10 aralığında herhangi bir kristal pikine rastlanılmamıştır. Fakat ağırlık %20 oranında CeO₂ ve Er₂O₃ katkılı numunelerinde ise bazı kristal fazları tespit edilmiştir. Numunelerin köprülü oksijen sayıları ve atomik paketlenme yoğunlukları hesaplanmış ve katkı miktarıyla nasıl değiştikleri belirlenmiştir. CeO₂ ve Er₂O₃ katkı miktarı arttıkça BS camların köprülü oksijen sayısının ve atomik paketlenme yoğunluğunun arttığı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar CeO₂ ve Er₂O₃ katkılı BS cam numunelerin mekanik özellikler bakımından iyi özellikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla bu camların radyasyon zırlamasında kullanılabilmesi için mekanik yönden herhangi bir engelin söz konusu olmadığı ispatlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: borosilikat cam (BS), CeO₂, Er₂O₃, elastik özellikler, kırılma tokluğu

ABSTRACT

MSc Thesis

THE INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES and MANUFACTURE OF BOROSILICATE GLASSES DOPED Er_2O_3 and CeO_2

Mehmet ALBAŞKARA

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Bülent AKTAŞ
Year:2017, Page:85

In this study; rare earth metal oxide compounds Er_2O_3 and CeO_2 were added to borosilicate (BS) glasses at different amounts to produce glass for radiation shielding and the mechanical properties of these glasses were investigated. Er_2O_3 and CeO_2 were added to the BS glass powder $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ in amount of wt.% $x = 0.5, 1, 3, 5, 10$ and 20 and then pressed in the form of pellet with a manual hydraulic press, melted at $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ for 1h . Samples were then cooled quickly in the open air to form glassy structure. The hardness of samples was measured by Mikro-Vickers method. Fracture toughness and brittleness of the samples were calculated by means of formulas. It was found that the hardness of the Er_2O_3 and CeO_2 doped BS samples increased at $0\text{--}10$ wt% amounts, and then decreased at 20 wt% amount. The fracture toughness of the CeO_2 added samples increased up to 3 wt% amount and then decreased slightly at higher than 3 wt% amount. The fracture toughness of the Er_2O_3 added samples decreased by 5% wt% amount and increased again at higher amounts than 5 wt%. Elasticity modulus, bulk modulus, shear modulus and Poisson ratio were determined non-destructively by ultrasonic measurement method. Elasticity, bulk and shear modulus were found higher than pure BS sample in all Er_2O_3 and CeO_2 doped samples. Poisson rate did not show similarly a clear trend. XRD analysis of the samples were performed to determine the tendency of vitrification. No peak was found in the range of $0\text{--}10\%$ in both Er_2O_3 and CeO_2 additive groups. However, some crystal phases were detected in the samples 20 wt% Er_2O_3 and CeO_2 doped BS samples. The bridging oxygen numbers and atomic packing densities of the samples were calculated and determined how they changed with the amount of the additives. It was observed that the bridging oxygen number and atomic packing density increased as amount of Er_2O_3 and CeO_2 increased. The obtained results show that the Er_2O_3 and CeO_2 added glass samples have good mechanical properties. So, it has proved that there is no a mechanically obstacle to use these glasses for radiation shielding material.

KEY WORDS: borosilicate glass, Er_2O_3 , CeO_2 , elastic properties, fracture toughness

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan tez danışmanım sayın Doç. Dr. Bülent AKTAŞ'a, çalışmamı yürütebilmem için hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Vehbi BALAK'a başta Yunus DEMİRTAŞ ve Yusuf IŞIKER olmak üzere bölümümüzün bütün araştırma görevlilerine teşekkür ederim. Emekleriyle beni bugünlere getiren anneme, babama ve bütün aileme teşekkür ederim. Ayrıca eşime ve oğlum Muhammed Yasir'e her zaman yanımda oldukları için teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. (a) kristal yapılı SiO_2 ve (b) amorf yapılı SiO_2	9
Şekil 2.2. SiO_4 düzgün dörtyüzlüleri (a), köşelerinden birbirine bağlanarak (b) camın ağ yapısını oluştururlar	10
Şekil 2.3. Silika camlarının viskozite-sıcaklık grafiği	13
Şekil 2.4. Camın katı-sıvı hal değişimi	14
Şekil 2.5. Camlarda oluşan hava kabarcıkları (a) Borosilikat camı, (b) soda-kireç-silikat camı	15
Şekil 2.6. Camın ağ yapısına katılan alüminyum oksitin şematik gösterimi	21
Şekil 2.7. Camın ağ yapısına katılan sodyum oksitin cam ağına bağlanması	22
Şekil 2.8. Camın ağ yapısına katılan kalsiyum oksitin cam ağına bağlanması	23
Şekil 3.1. (a) Agat havan ve (b) Öğütülmüş borosilikat cam tozu	35
Şekil 3.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan; (a) Atritör ve (b) Kovan	37
Şekil 3.3. Manuel hidrolik pres.....	38
Şekil 3.4. 32 mm çaplı silindirik pellet kalıbı.....	38
Şekil 3.5. Pellet numune.....	38
Şekil 3.6. Yüksek sıcaklık kül fırını	39
Şekil 3.7. Pellet cam numune ve grafit kalıp	39
Şekil 3.8. Fırından çıkarılarak hava ortamında soğumaya bırakılan cam örnekler	40
Şekil 3.9. Şekillendirme presi ve kalıbı	40
Şekil 3.10. Şekillendirme sonrası kare şekil alan cam örnekler	41
Şekil 3.11. Ters metal mikroskobu.....	42
Şekil 3.12. Zımparalama ve parlatma ünitesi	43
Şekil 3.13. Hassas terazi ve yoğunluk kiti	44
Şekil 3.14. Mikro Vickers sertlik cihazı.....	48
Şekil 4.1. CeO_2 katkılı BS cam numunelerin XRD sonuçları	52
Şekil 4.2. %20 CeO_2 katkılı BS cam numunede oluşan kristal fazı pikleri	53
Şekil 4.3. Er_2O_3 katkılı BS cam numunelerin XRD sonuçları.....	54
Şekil 4.4. %20 Er_2O_3 katkılı BS cam numunede oluşan kristal fazı pikleri	55
Şekil 4.5. CeO_2 katkılı borosilikat camların yoğunluk ve molar hacimlerindeki değişim	57
Şekil 4.6. Er_2O_3 katkılı borosilikat camların yoğunluk ve molar hacimlerindeki değişim	59
Şekil 4.7. BS camların elastisite modülünün CeO_2 katkı miktarı ile değişimi	61
Şekil 4.8. BS camların elastisite modülünün Er_2O_3 katkı miktarı ile değişimi	63
Şekil 4.9. CeO_2 katkılı numunelerin sertlik ve kırılma toklukları grafiği	65
Şekil 4.10. Cam numunelerin 5 N yük altındaki Vickers çentik izleri ve çatlaklar; (a)katkısız BS, (b)% 0.5 CeO_2 , (c) % 1 CeO_2 , (d) % 3 CeO_2 , (e) % 5 CeO_2 , (f) % 10 CeO_2 , (g) %20 CeO_2	67
Şekil 4.11. Er_2O_3 katkılı numunelerin sertlik ve kırılma toklukları grafiği	69
Şekil 4.12. Cam numunelerin 5 N yük altındaki Vickers çentik izleri ve çatlaklar; (a)katkısız BS, (b)% 0.5 Er_2O_3 , (c) % 1 Er_2O_3 , (d) % 3 Er_2O_3 , (e) % 5 Er_2O_3 , (f) % 10 Er_2O_3 , (g) %20 Er_2O_3	71
Şekil 4.13. Silisyum tetrahedral yapı (Wikipedia)	72
Şekil 4.14. CeO_2 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile atomik paketleme yoğunluğundaki değişim.....	74
Şekil 4.15. Er_2O_3 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile atomik paketleme yoğunluğundaki değişim.....	76
Şekil 4.16. CeO_2 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile hacim modülündeki değişim.....	77
Şekil 4.17. Er_2O_3 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile hacim modülündeki değişim	77
Şekil 4.18. CeO_2 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile yoğunluk ve atomik paketleme yoğunluğu arasındaki ilişki	78
Şekil 4.19. Er_2O_3 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile yoğunluk ve atomik paketleme yoğunluğu arasındaki ilişki	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Bazı cam kompozisyonları.....	12
Çizelge 2.2. Çeşitli borosilikat cam kompozisyonları.....	28
Çizelge 3.1. Er_2O_3 ile katkılanmış borosilikat cam örnekler için kompozisyon.....	36
Çizelge 3.2. CeO_2 ile katkılanmış borosilikat cam örnekler için kompozisyon.....	36
Çizelge 4.1. CeO_2 katkılı camların yoğunlukları ve molar hacimleri (V_M).....	56
Çizelge 4.2. Er_2O_3 katkılı camların yoğunlukları ve molar hacimleri.....	58
Çizelge 4.3. CeO_2 katkılı cam numunelerin elastik özellikleri.....	60
Çizelge 4.4. Er_2O_3 katkılı cam numunelerin elastik özellikleri.....	62
Çizelge 4.5. CeO_2 katkılı cam numunelerin mekanik özellikleri.....	65
Çizelge 4.6. Er_2O_3 katkılı cam numunelerin mekanik özellikleri.....	69
Çizelge 4.7. Katkı oranına göre köprülü oksijen sayıları.....	73
Çizelge 4.8. Katkı oranı ve atomik paketlenme yoğunluğu.....	73
Çizelge 4.9. Katkı oranına göre köprülü oksijen sayıları.....	74
Çizelge 4.10. Katkı oranı ve atomik paketlenme yoğunluğu.....	75

SİMGELER DİZİNİ

XRD	X Ray Diffraction
MeV	Megaelectron Volts
FTIR	Fourier Transform Infrared
γ	Gama Işını
UV	Ultra Violet
ν	Poisson Oranı
Å	Angstrom
GPa	Giga Pascal
H _v	Vickers Sertlik
rpm	rounds per minute
MPa	Mega Pascal
ρ	Yoğunluk
V _m	Molar Hacim
E	Elastisite Modülü
ε	Birim Şekil Değişimi
σ	Gerilme
N _{BO}	Köprülü Oksijen Sayısı
C _g	Atomik Paketlenme Yoğunluğu
K _{ic}	Kırılma Tokluğu
B	Gevreklik
N	Avogadro Sayısı
M _a	Atom ağırlığı
V _E	Enine ultrasonik ses dalga hızı
V _B	Boyuna ultrasonik ses dalga hızı

Kısaltmalar

BS	Borosilikat Cam
----	-----------------

1. GİRİŞ

Radyasyon veya ışıınım, elektromanyetik dalgalar veya parçacıklar biçimindeki enerji yayımı ya da aktarımıdır. Bir maddenin atom çekirdeğindeki nötronların sayısı, proton sayısına göre oldukça fazla ise; bu tür maddeler kararsız bir yapı göstermekte ve çekirdeğindeki nötronlar alfa, beta, gama gibi çeşitli ışıınlar yaymak suretiyle paralanmaktadırlar. evresine bu şekilde ışıın saçarak parçalanan maddelere radyoaktif madde denir. İşte bu radyoaktif maddeler çok az maruz kalındığında bile insan sağlığına zarar verir. Ancak bu zararlarına karşın insan hayatına faydaları da oldukça fazladır. Hastanelerde, nükleer tıp merkezlerinde, nükleer santrallerde, radyasyon; insanların yararı için kullanılmaktadır. Kısacası radyasyon yararları ve zararları olan ve bu nedenle dikkatli bir şekilde işletilmesi gereken bir alandır. Çünkü faydaları için kullanılan radyasyon yayan maddeler, dikkat edilmediğinde çok büyük sorunlar ortaya çıkarabilmektedir. Hastanelerde, nükleer tıp merkezlerinde bireysel olarak zararı dokunurken, bir nükleer tesiste oluşabilecek bir hata nedeniyle milyonlarca insanın hayatını tehdit edebilir.

Bu nedenle radyasyondan korunmak son derece önemli bir konu haline gelmiştir. Radyasyon yayan cihazların artmasıyla günümüzde neredeyse her insan radyasyona maruz kalmaktadır. Hastanelerde, nükleer tesislerde ve diğer radyasyon yayan cihazların kullanıldığı her yerde cam bölmeler bir gereksinimdir. Bu camların da diğer malzemeler gibi radyasyonu kalkanlayıcı malzemelerden imal edilmesi gerekmektedir.

Günümüzde radyasyon absorblama, kurşunlu camlar aracılığıyla yapılmaktadır. Ancak kurşunlu camlar toksik malzemelerdir ve transparanlıkları istenilen düzeyde değildir. Kurşunlu camların yerini alabilecek, çevreye ve insanlara zararı olmayan, kurşunlu camdan daha transparan olan camların geliştirilmesi gerekmektedir. Günümüzde radyasyon absorblayıcı cam malzemesi olarak yüksek atom numarasına sahip ağır metal oksit katkılı borosilikat camların kurşunlu camlara iyi bir alternatif olabileceği düşünölmektedir. Aşağıda soda-kireç ve borosilikat camların mekanik

özellikleri ve radyasyon absorblama özellikleri ile ilgili literatürde yapılmış bazı çalışmaların özetleri verilmiştir.

Bootjomchai ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada soda-kireç camlarına seryum oksit katkılayarak gamma radyasyonu etkisi altında elastiklik özelliklerini incelemişlerdir. Camların yoğunlukları seryum oksit oranı arttıkça artmıştır. Radyasyona maruz bırakıldıktan sonra yoğunluklarda az da olsa bir azalma görülmüştür ancak CeO_2 oranına göre yoğunluk yine artış göstermeye devam etmiştir. Ultrasonik ve kesme hızları seryum oksit oranı arttıkça azalmaktadır. Radyasyona maruz bırakıldıktan sonra cam numunelerin ultrasonik ve kesme hızları bir miktar azalmıştır. Ancak CeO_2 oranına göre artışları devam etmiştir. Boyuna hız modülü, kesme hız modülü, elastiklik modülü ve sertlik değerleri radyasyona maruz kalmadan önce %1 CeO_2 oranına kadar azalış gösterirken %1 CeO_2 değerinde bir miktar azalma göstermiştir. Radyasyona maruz kalındıktan sonra ise boyuna hız modülü hariç diğer değerlerde CeO_2 oranı arttıkça azalış görülmüştür. Radyasyona maruz kalındıktan sonra köprüsüz oksijen sayısı kırılan bağlardan dolayı artmıştır.

Bahra ve ark. (2015) borat-silika camına %0.5 mol'den %5 mole kadar farklı oranlarda Er_2O_3 katkısı yaparak cama etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada transparan pembe numuneler elde etmişlerdir. Er_2O_3 oranı arttıkça camın yoğunluğunun arttığını, özgül hacminin azaldığını göstermişlerdir. XRD sonuçları bütün numunelerin amorf yapılı olduğunu göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları ise Er_2O_3 oranı arttıkça azalmaktadır.

Nengli Dai ve ark. (2015) bizmut silikat camlarına niyobyum oksit ve CeO_2 katkılayarak soğurma ve emisyon özelliklerini incelemişlerdir. CeO_2 cama bir oksitleyici malzeme olarak eklenmiştir. CeO_2 oranı arttıkça absorpsiyon piklerinin gittikçe zayıfladığını ve böylece camların renginin kırmızı kahveden parlak renge döndüğünü gözlemlemişlerdir. CeO_2 ve niyobyum oksit oranı arttıkça emisyon şiddetinin gittikçe arttığını gözlemlemişlerdir.

Barlet ve ark. (2015) yaptıkları çalışmalarda sodyum borosilikat camlarını incelemişlerdir ve yaptıkları çalışmada sodyum oranı arttıkça camın sertliğinin düştüğünü incelemişlerdir. Çatlak direncinin de yine sodyum oranı azaldıkça arttığını gözlemlemişlerdir. Kırılma tokluğuyla sodyum oranı arasında ise net bir orantı gözlemlenememiştir.

Bourhis ve ark. (2015) erbiyum katkılı farklı oranlarda fosfat oksit ve alüminyum oksit içeren borosilikat camına silisyum oksit oranının yapısal, termal, fiziksel ve optik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Silisyum oksit oranı %50'den %60'a artınca camın refraktif indeksinin azaldığı sonucuna varmışlardır. Bunun nedeninin yapıdaki köprüsüz oksijen atomlarının olduğunu belirtmişlerdir. Silisyum oksit oranı %50'den %60'a artınca camsı geçiş sıcaklığının arttığını gözlemlemişlerdir. Camın içerisindeki silikat (SiO_2) oranı %60 ve Al_2O_3 oranı yaklaşık %3 civarında iken emisyon yoğunluğunun en yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun sonucunda elde ettikleri cam numunelerin yükseltici ve katı durum lazerleri için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

%15'ten %35'e kadar gadolinyum katkılı borosilikat camların radyasyon absorblama özelliklerini inceleyen Kaewjang ve ark. (2014) Gd_2O_3 'ün artmasıyla camın yoğunluğunun arttığını tespit etmişlerdir. Camdaki Gd_2O_3 oranı arttıkça cam numunelerinin kütle sönümleme katsayıları da artmıştır. Gd_2O_3 katkılı camlardaki Gd_2O_3 miktarı arttıkça cam numunelerinin absorblama miktarı da artar. Bu çalışmada Gd_2O_3 katkılı camların radyasyon absorblama özelliğinin X-Ray camlarından ve ticari camlardan da iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ve bu çalışmada Gd_2O_3 katkılı camların transparanlığının kalkanlama camları için iyi bir avantaj olduğu gözlemlenmiştir.

Yasaka ve ark. (2014) çinko bizmut borat camların optik özelliklerini ve gama radyasyonu zırlamasını incelemişlerdir. Bu çalışmaya göre çinko bizmut borat camlar tüm numunelerinde betondan daha iyi bir absorblama göstermiştir. Çünkü çinko bizmut borat cam numunelerinin ortalama serbest yol değerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ortalama serbest yol azaldıkça absorblama artar. %25 mol

ve daha fazla oranlarda bizmut oksit (Bi_2O_3) eklendiğinde standart zırhlama elemanlarına göre daha iyi absorblama yaptıkları gözlemlenmiştir.

Singh ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada silikat camların ve borat ağır metal oksit camlarının gamma radyasyonu absorblama özelliklerini incelemişlerdir. Bu camların radyasyon absorblama özelliklerini lineer sönümlene katsayısı, efektif atom numarası ve maruz kalınan düzeltme faktörünü kullanarak hesaplamışlardır. 0,015 MeV'den 15 MeV'e kadar olan foton enerji aralığında Bi_2O_3 katkılı silikat camın diğer numunelere göre en yüksek lineer sönümlene katsayısına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Massera ve ark. (2014) yaptıkları çalışmalarda borosilikat camına Er^{3+} katkılayarak optik, termal ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Cama CeO_2 , CaO , SrO , La_2O_3 gibi bileşikler ekleyerek camın kristallenme özelliklerini incelemişlerdir. En düşük yoğunluklu numune Er referans numunesi iken, en yüksek yoğunluklu numune ise Er-Sr cam numunesidir. En yüksek camsı geçiş sıcaklığına da Er-Sr cam numunesi sahiptir. Erbiyum katkılı silikat camlarına CeO_2 , CaO , SrO , La_2O_3 eklemenin camın kristallenme eğilimini arttırdığını gözlemlemişlerdir. XRD sonuçları göstermiştir ki Erbiyum referans numunesinde keskin pikler görülmezken Er-Ce, Er-Ca ve Er-Sr numunelerinde çok sayıda pik görülmüştür.

Singh ve ark. (2013) silisyum oksit ve alüminyum oksit camına %50'den %80'e kadar Bi_2O_3 ve PbO ilave ederek gamma radyasyonu kalkanlama özelliklerini karşılaştırmışlardır. XRD sonuçları göstermiştir ki iki katkıda da camlaşma sağlanmıştır. İki katkıda da katkı miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı düşmektedir ve katkı oranı arttıkça boyuna ultrasonik hız da azalmaktadır. İki katkıda da radyasyon zırhlama özellikleri barit betondan ve ferrit betondan daha iyi çıkmıştır. Bi_2O_3 katkılı camların daha yüksek sönümlene katsayısına sahip olduğunu göstermişlerdir. Bi_2O_3 katkılı camların yarı değer tabakalarının PbO içeren camlara göre daha düşük olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda Bi_2O_3 katkılı camların PbO içeren camlara göre daha düşük ortalama serbest mesafeye sahip olduklarını

gözlemlemişlerdir. Böylece Bi_2O_3 katkılı camların PbO katkılı camlara göre daha iyi bir kalkan malzemesi olduğunu göstermişlerdir.

Bootjomchai ve ark. (2012) yaptıkları çalışmalarda %50 mol Baryum oksit (BaO) ve %x mol Bi_2O_3 ve %(50-x) mol borosilikat camla çalışmalar yapmışlardır. Bi_2O_3 oranı arttıkça kütle sönümleme katsayısının özellikle düşük gama enerjilerinde belirgin olarak arttığını yüksek gama enerjilerinde ise az da olsa arttığını gözlemlemişlerdir. Kütle sönümleme katsayısı arttıkça malzemelerin radyasyon absorblaması da artacağından Bi_2O_3 oranı arttıkça malzemelerin radyasyon absorblama özelliği de artar. Bi_2O_3 miktarı arttıkça her enerji değerinde ortalama serbest yolun azaldığını gözlemlemişlerdir ve bu değerleri ilmenite betonla kıyaslamışlardır. Her değerde camların ortalama serbest yol (mfp) değerinin betondan daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ortalama serbest yol azaldıkça radyasyon absorblaması artar. Ancak yapılan çalışmada görülmüştür ki Bi_2O_3 oranı arttıkça elastisite modülü azalmıştır. Bu nedenle Bi_2O_3 'in artan oranlarında camın rijitliğinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak 50BaO-20 Bi_2O_3 -30BS cam kompozisyonunun absorblama için en uygun numune olduğu gözlemlenmiştir ancak azalan rijitlikten dolayı absorblama ile mekanik özellikler arasında uygun bir kompozisyonun seçilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Tuscharoen ve ark. (2012) pirinç kabuğundan elde edilen cama %45'ten %70'e kadar farklı oranlarda kütlece BaO katkı yapmışlardır. BaO yüksek molekül ağırlığına sahip olduğundan BaO oranı arttıkça cam numunelerin yoğunluklarının arttığını gözlemlemişlerdir. BaO içeren camların sıradan betona ve ticari camlara göre daha iyi absorblama yaptığını gözlemlemişlerdir. Kalkanlama için önemli olan yarı değer tabakasının ise BaO arttıkça arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca pirinç kabuğundan elde edilen camın silikat camlara göre daha saydam olduğunu gözlemlemişlerdir.

Kirdsiri ve ark. (2011) %(100-x) SiO_2 ve %x(Bi_2O_3 , PbO , BaO) numuneleri ile yaptıkları deneylerde en yüksek yoğunluğa sahip olan camın Bi_2O_3 katkılı cam olduğunu bulmuşlardır. Eklenen Bi_2O_3 miktarı arttıkça camın yoğunluğu da

artmaktadır. Bi_2O_3 ve PbO katkılı camların lineer sönümleme katsayısının birbirine yakın değerlerde olduğunu ve BaO katkılı camlardan çok yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Böylece Bi_2O_3 ve PbO camlarının radyasyon absorblama özellikleri de BaO camlardan daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Ve camdaki sarılığın katkı miktarı arttıkça arttığını gözlemlemişlerdir. Yarı değer tabakası en düşük ve optik absorblaması en yüksek olan camın Bi_2O_3 katkılı cam olduğunu gözlemlemişlerdir.

Shyu ve ark. (2010) kalay ve fosfat oksit camlarına %0–8 Er_2O_3 katarak yapısal, termal ve kristallenme davranışlarını incelemişlerdir. Er_2O_3 oranı arttıkça camın şeffaflığının kaybolduğunu ve opaklaştığını bildirmişlerdir. Er_2O_3 oranı %2 mol'den az olduğunda numunelerin amorf yapılı olduğunu, daha yüksek oranlarda ise kristal fazın görüldüğünü bildirmişlerdir. Er_2O_3 katkı oranı arttıkça camların yoğunlukları artmıştır. Er_2O_3 oranı %0.5'e kadar olan numunelerde cam yüzeyinde kristallenme görülmüştür bu da ciddi çatlaklara neden olmuştur ancak daha yüksek Er_2O_3 oranlarında ise yüzey kristalizasyonu önlenir ve cam şekillendirmeye yardımcı olur.

Gaafar ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada bizmut oksit camlara erbiyum oksit ve kurşun oksit katarak ultrasonik ve FTIR özelliklerini incelemişlerdir. $90 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - (10-x) \text{Er}_2\text{O}_3 - x \text{PbO}$ oranlarında camlar hazırlamışlar ve erbiyum ile kurşun oksit oranlarındaki değişimin ultrasonik özelliklerde yaptığı değişiklikleri incelemişlerdir. PbO oranı arttıkça cam numunelerin yoğunluğunun arttığını, özgül hacimlerinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda PbO oranı arttıkça boyuna ve enine ultrasonik hızlarının da arttığını göstermişlerdir. Bunun sonucunda da PbO oranı arttıkça cam numunelerin elastisite modüllerinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Zhang ve ark. (2007) antimon borosilikat camlarına Er^{3+} katkılararak optik amplifikatör tasarımı için termal kararlılıklarını ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. Cam kompozisyonu $5\text{Na}_2\text{O} - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - (55-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 39\text{SiO}_2 - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=10, 20, 25, 30, 35$) şeklinde oluşturulmuştur. Antimon oksit oranı arttıkça camın geçiş sıcaklığının düştüğünü DSC analiziyle gözlemlemişlerdir. Termal genleşme

katsayısı ve yoğunluk ise antimon oksit oranı arttıkça gittikçe artmaktadır. Absorbsiyon oranı da yine antimon oksit oranı arttıkça artmaktadır.

Gaafar ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada sodyum borosilikat camına Er_2O_3 katkılayarak mekanik ve yapısal özelliklerini FTIR spektroskopisi ve ultrasonik hız yöntemiyle incelemişlerdir. Er_2O_3 oranı arttıkça camların yoğunluklarının arttığını ve molar hacimlerinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Cam numunelere düşük oranlarda Er_2O_3 katkılanınca camların boyuna ve enine dalga hızlarının ve bunun sonucunda da elastisite modüllerinin katkısız numuneye göre düşme eğilimi gösterdiğini, Er_2O_3 oranı biraz daha artınca boyuna ve enine dalga hızlarının ve elastisite modülünün yavaşça arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca cam numunelerinin ortalama ultrasonik hızlarının ve camsı geçiş sıcaklıklarının da Er_2O_3 katkı oranı arttıkça düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Literatürden elde edilen bilgilere göre radyasyon absorblayıcı malzemenin atom numarası ve yoğunluğu arttıkça malzeme daha iyi bir radyasyon kalkanlama özelliği göstermektedir. Bu nedenle bu çalışmada, borosilikat (BS) camlar için, yoğunlukları ve atom numaraları yüksek olan Er_2O_3 ve CeO_2 toprak alkali metal oksitleri katkı maddesi olarak seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı; Er_2O_3 ve CeO_2 toprak alkali metal oksitleri ağırlıkça %0.5–20 oranlarında BS camlara katkı yapılarak fiziksel özellikleri yüksek, şeffaf ve yüksek kütle soğurma katsayısına sahip radyasyon kalkanlayıcı camlar üretmektir. Ancak üretilen camların radyasyon absorblama özelliğinin yanında, camların mekanik özelliklerinin de bilinmesi gerekmektedir. Çünkü üretilen cam çok iyi bir radyasyon kalkanlayıcı olsa bile mekanik özellikleri istenilen seviyede olmadıkça kullanılması beklenemez. Bundan dolayı, bu çalışmada radyasyon kalkanlama malzemesi olarak kullanılmak üzere Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı BS camlar üretilmiş ve bu camların mekanik özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Camlar

Cam, doğrudan tanımının yapılması çok zor olan bir malzemedir ve camın tanımı gelişen teknolojiyle birlikte geçmişten günümüze sürekli değişmiştir. G.O. Jones'a göre cam, sıvı halden soğutularak şekil verilen ve herhangi bir sıcaklıkta kesintili değişim göstermeyen fakat viskozitesinin artmasıyla rijitliği de artan bir malzemedir (Methuen, 1956).

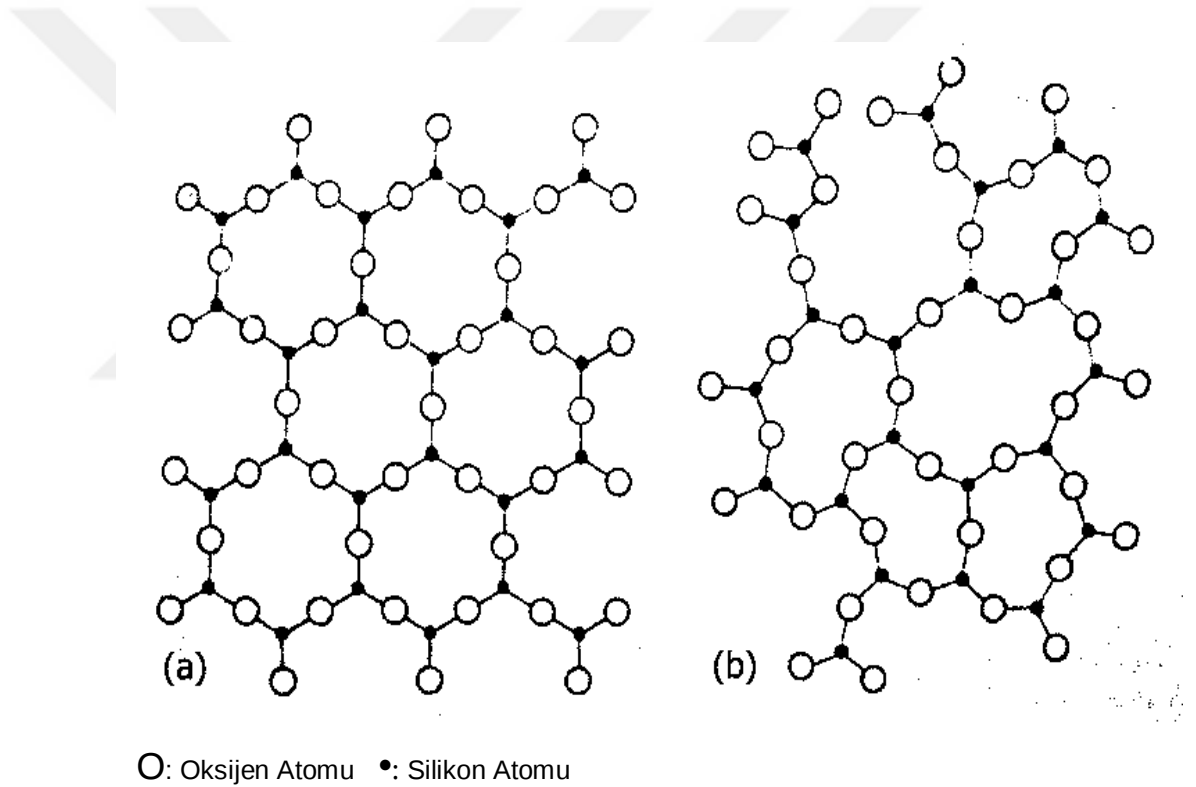
ASTM standartlarına göre ise cam, kristalleşmeye uğramadan rijit şartlara soğutulan inorganik eriyik ürünüdür. Camlar için en genel tanım amorf yapılı malzemelerdir (Doremus, 1994).

Cam ya da sırça, saydam veya yarısaydam, genellikle sert, kırılğan olan ve sıvıların muhafazasına imkân veren, inorganik amorf yapıda katı bir malzemedir. Antik çağlardan beri gerek inşaat malzemesi, gerekse süs eşyası olarak camdan faydalanılmaktadır. Günümüzde halen basit araç gereçlerden iletişime ve uzay teknolojilerine kadar çok yaygın bir kullanım alanı vardır.

Cam ani soğutulmuş alkali ve toprak alkali metal oksitleriyle, diğer kimi metal oksitlerin çözülmesinden oluşan akışkan bir malzeme olup, ana maddesi silisyum oksittir (SiO_2). Cam amorf yapısını koruyarak katılaşır. Üretim sırasında hızlı soğuma nedeniyle kristal yapı yerine amorf yapı oluşur. Bu yapı cama sağlamlık ve saydamlık özelliğini kazandırır. Katılarda görülen kristallenme özelliklerini göstermediği için kimileyin sıvı olarak adlandırılır. Bu adlandırma esasen amorf yapısından dolayıdır. Amorf yapı belli bir alanda moleküler düzenin olmaması durumudur. Örneğin silikada bulunan silikon atomlarının birbirilerine ortalama uzaklıkları yaklaşık 3.6 Å'dur ve silikat yapı içerisinde 10 Å'dan daha fazla mesafede bir moleküler düzene rastlanmamıştır (Doremus,1994).

Yukarıda bahsedilen cam tanımlarının zorluğu gelişen teknolojiyle birlikte camların sadece sıvı eriyiğin soğutulması ile değil, çok çeşitli yöntemlerle üretilmesidir. Örneğin buhar ya da sıvı solüsyon çöktürerek cam kaplama veya kimyasal yöntemlerle cam üretimi yapılabilmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi malzemelerin moleküler yapısı aynıysa nasıl üretildiklerinin bir önemi yoktur.

Bu nedenle camlar için en genel tanım şöyle yapılabilir. Bütün camların 2 temel özelliği amorf yapılı olmaları ve camsı dönüşüm göstermeleridir. Hangi malzeme olursa olsun camsı dönüşüm gösteren malzemeler camdır (Shelby, 2005). Şekil 2.1.'de kristal yapılı ve amorf yapılı SiO_2 'in yapısı gösterilmektedir.



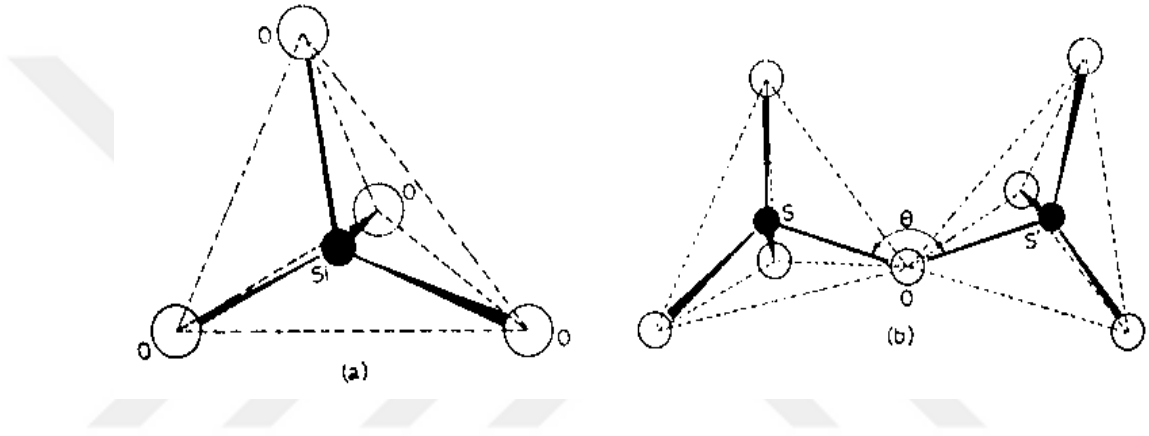
Şekil 2.1. (a) kristal yapılı SiO_2 ve (b) amorf yapılı SiO_2

2.2. Camların Yapısı

İlk insanların kullandığı camlar doğada bulunan camlardır. Doğal cam olan obsidyenin keskin kenarları bıçak, ok başları ve diğer kesici aletler için uygundur. Doğal yollarla oluşan bu camların ortak özelliği silikat içermeleridir. 1900'lerin

başından itibaren ise birçok silikat içermeyen cam üretilmiştir. Günümüzde metaller ve polimerler de camlaşma özelliği göstermektedir.

Camlar için en basit ve öncül teori Goldschmidt tarafından öne sürülmüştür. Buna göre genel formülü R_nO_m olan ve katyonun iyonik yarıçapının oksijen iyonunun yarıçapına oranı 0.2 - 0.4 olan bileşikler cam oluşturabilir. Goldschmidt'e göre silikatın yapısındaki silikon iyonlarının çevresindeki oksijen iyonlarının tetrahedral düzeni camın oluşmasındaki etkindir (Şekil 2.2.) (Shelby, 2005).



Şekil 2.2. SiO_4 düzgün dörtyüzlüleri (a), köşelerinden birbirine bağlanarak (b) camın ağ yapısını oluştururlar

Zachariasen, Goldschmidt'in bu teorisini daha da geliştirerek camların sıkı paket kristal yapılı değil, tekrarsız bir ağı yapıda yani amorf olduklarını gösterdi. Bu ağların üç boyutlu olduklarını ve düzgün dört yüzlülerin köşelerinden birleşerek bu yapıyı oluşturduğunu farketti. Bu nedenle camlar izotropik özellik gösterirler (Doremus, 1994).

Zachariasen, üç boyutlu tekrarsız ağ oluşturabilen ve kristal ağla karşılaştırıldığında enerjiye sahip olan bir maddenin cam oluşturacağı sonucuna vardı. Böylece dört kural belirledi (Doremus, 1994):

1. Bir oksijen atomu ikiden fazla cam yapıcı (katyon) atomla bağlanmamalıdır.
2. Katyon atomlarının koordinasyon sayısı düşük olmalıdır.

3. Oksijen çok yüzlüleri yüzeylerini değil, köşelerini paylaşmalıdır.
4. Çok yüzlüler üç boyutlu ağa bağlanmalıdır.

Oksitlerde görülen daha karmaşık problemler ve oksitlerin camlaşma eğilimlerinin diğer ilişkileri için ise üç kural daha Stanworth tarafından ilave edildi (Doremus, 1994):

1. Katyon valans değerlikleri üç veya daha büyük olmalıdır.
2. Katyonun büyüklüğü azaldıkça cam oluşturma eğilimi artar.
3. Elektronegatiflikleri 1.5 ile 2.1 arasında olmalıdır.

Camlardaki bağ dayanımı cam oluşturma kriterlerini kolaylaştırır. Sun'a göre camların güçlü bağ yapıları, cam eriyik soğurken kristal yapıya dönüşmesini önler ve böylece cam yapı oluşur. Bağ gücü, bir oksiti gaz durumundaki bileşik atomlarının koparmak için gereken enerji demektir.

Rawson'a göre bağ yıkımı için düşük ergime sıcaklıkları çok az enerji gerektirken, yüksek ergime sıcaklıkları hayli yüksek enerji gerektirir. Ve bunun sonucunda aynı bağ yapısına sahip malzemelerden düşük ergime sıcaklığına sahip malzemenin daha iyi bir camlaştırıcı olabileceğini öngörmüştür (Shelby, 2005).

Sun, yaptığı araştırmalarda bir oksidin camlaşma eğiliminin direkt olarak oksidin oksijen atomlarıyla metal atomları arasındaki bağ kuvvetleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir. Camlaştırıcılar yaklaşık olarak 80 kcal/mol bağ dayanımına sahiptir ve oksit ağının bir parçası olmayan iyonlar bu değerin altında oksijen-metal bağına sahiptir. Bu nedenle camlar için gerekli olan füzyon ısısı benzer kimyasal yapıya sahip malzemelerden daha düşüktür (Doremus, 1994).

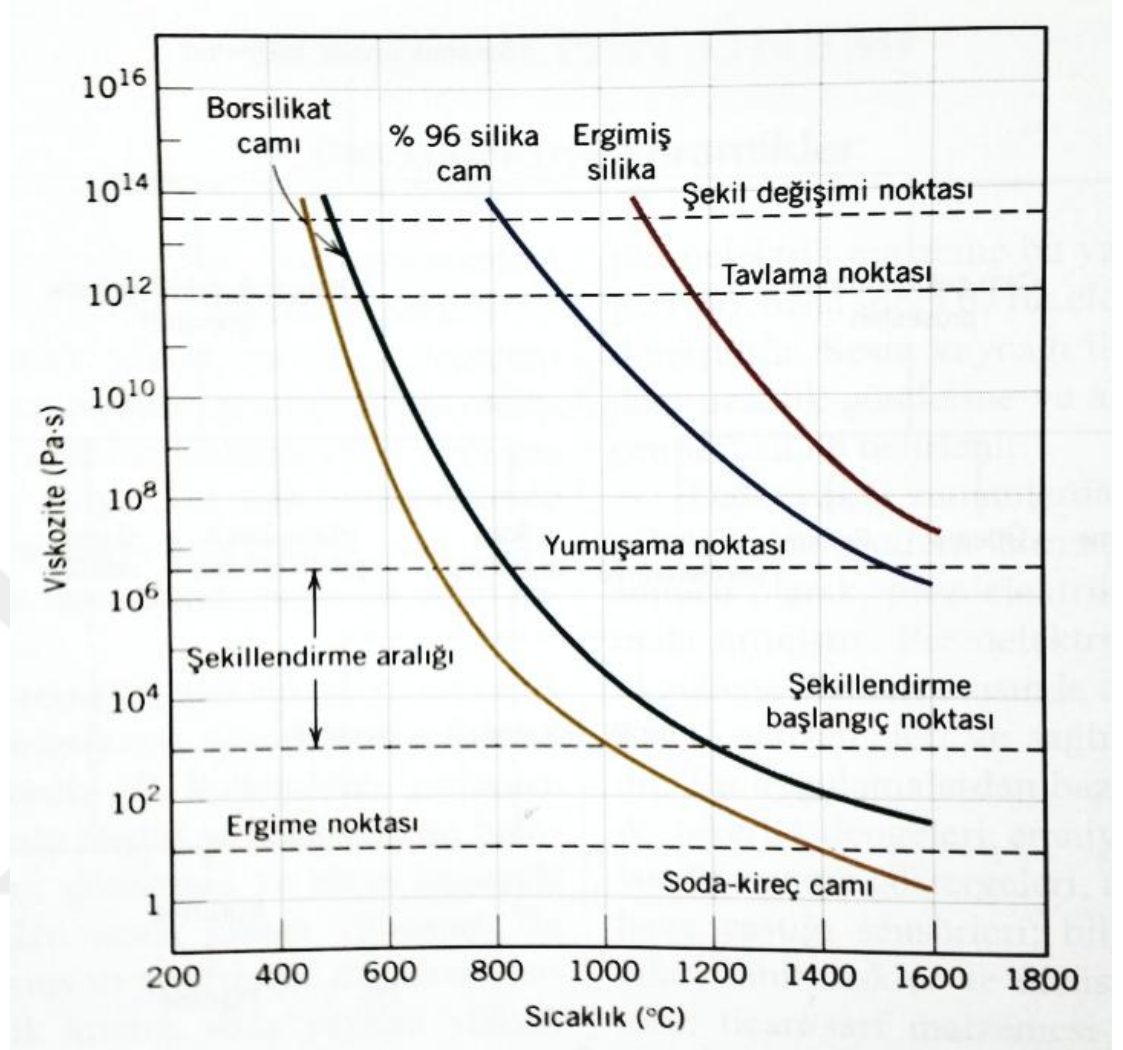
Aşağıda Çizelge 2.1.'de bazı cam türlerinin kimyasal kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı cam kompozisyonları

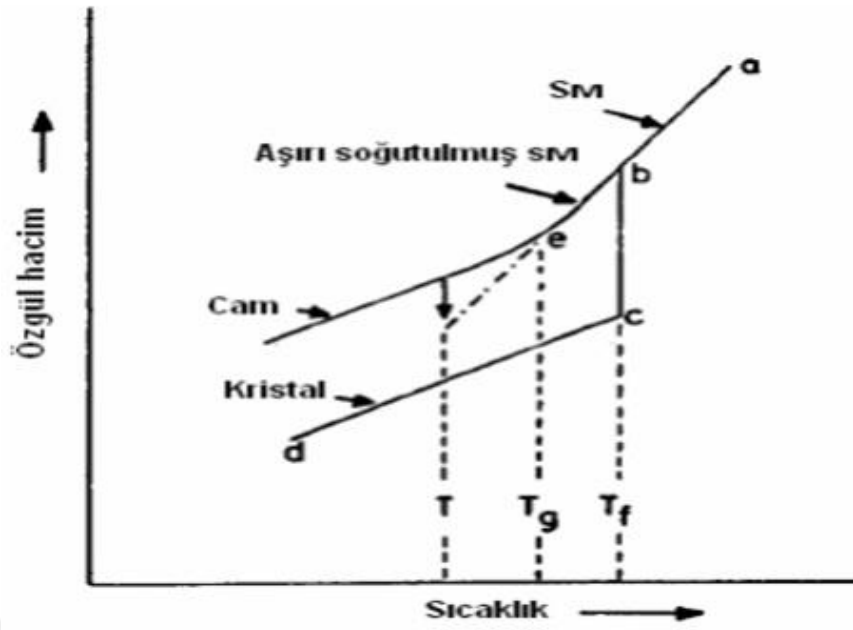
CAM	BİLEŞİM % AĞIRLIK										
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	SO ₃	Diğerleri
Düz Cam	72.2		1.0	0.1	3.6	7.1	14.8	0.2		0.5	
Renksiz Şişe Camı	72.4		1.7	0.05	1.7	9.6	13.8	0.6		0.13	0.2 NaO
Yeşil Şişe Camı	72.0		1.9	0.15	1.4	9.2	14.4	0.6		0.2	0.2 BaO -0.1 Cr ₂ O ₃
Borosilikat Cam	80.8	12.0	2.2		0.3	0.3	4.2	0.6			
Yüksek Silika Camı	94	5					0.5				
Termometre Camı	67.5	2.0	2.5			7.0	14.0				7.0 ZnO
Ampül Camı	72.4		0.8		3.7	5.3	17.4				
Bağlantı Camı	67.7	18.9	3.6				0.4	8.4			0.9 Li ₂ O
Yüksek Alüminalı Cam	53.0	10.0	21.0		10.0	5.0					
Kurşun Kristal Camı	59.0						2.0	12.0	25.0		1.5 ZnO
Opal Cam	66.9		6.9	0.08	0.4	4.8	13.3	2.2			1.6BaO - 5.9 F
Nötr Cam	70.2	7.0	7.5			1.8	9.5	1.0			3.0 BaO
Optik Billur Camı	45.1						3.2	6.0	45.2		

2.3. Camın Ergitilmesi

Camlar, çok farklı üretim yöntemleriyle üretilebilmesine rağmen ergitme yöntemi çok yüksek oranlarda hala kullanılmaktadır. Ergitme işleminde camın viskozitesi çok düşük değerlere ulaşır (Şekil 2.3). Bu da camın akışkan bir hale dönüşmesine neden olur. Ergitme işlemi sırasında ham maddeler çok sayıda fiziksel ve kimyasal değişim geçirirler. Ergidikten sonra soğuyarak camı oluşturan maddelerin cam dönüşümü Şekil 2.4.'de gösterilmiştir. Eriyiği gözeneklerden, ergimeyen ham maddelerden, boşluklardan kurtarmak ve homojen bir yapıya dönüştürmek için ek ısı işlemler gerekebilir.



Şekil 2.3. Silika camlarının viskozite-sıcaklık grafiği (W.D.Callister, 2011, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Wiley, 514.s.)



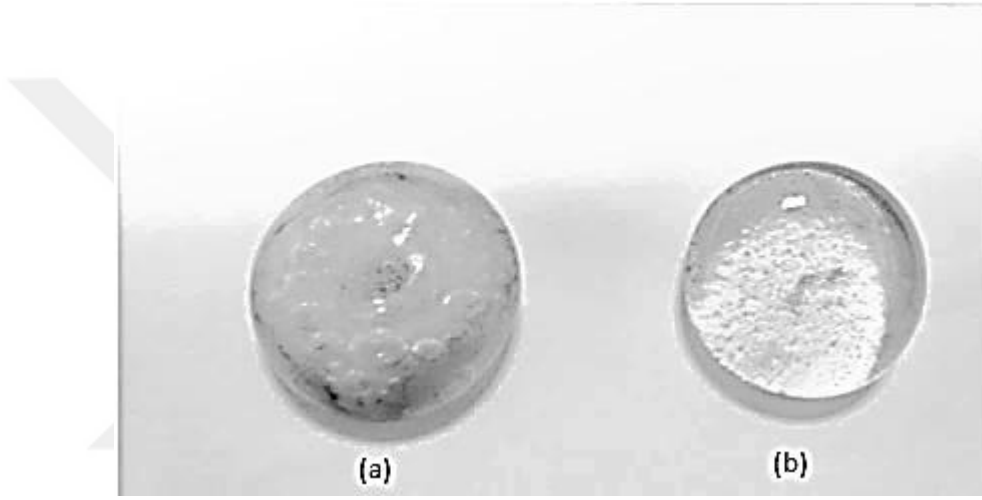
Şekil 2.4. Camın katı-sıvı hal değişimi

Cam, camı oluşturan ham maddeler ve yardımcı malzemelerle oluşan bir malzeme bileşenidir. Camlaştırıcılar, eriticiler, özellik geliştiriciler, renklendiriciler ve iyileştiricilerden en az birkaç tanesi cam yapımı için şarttır. Ergitilecek her cam bileşeninin esas malzemesi camlaştırıcılardır. Ticari camların çoğunluğunda camlaştırıcı madde silika (SiO_2) dır. Silika (SiO_2) tek başına bir camlaştırıcı olmasına rağmen yüksek ergime noktası nedeniyle ($> 1700^\circ\text{C}$) tadil edici oksitler (eriticiler) eklenerek ergime noktası 1600°C 'nin altına indirilir ve böylece üretilebilir hale gelir. Ancak tadil edici oksitler özellikle de Na_2O_3 (soda) camın kimyasal ve fiziksel özelliklerini olumsuz etkiler. Bu nedenle alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi özellik geliştiriciler (aracılar) eklenerek bu olumsuz etkiler giderilmeye çalışılır.

Renklendiriciler, camın son rengini kontrol etmeye yarar. Renklendiriciler cam renklendirilmek istendiğinde az miktarda kullanılır.

İyileştiriciler, cam ergimesi sırasında eriyikte meydana gelebilecek hava kabarcıklarının ergiyikten uzaklaştırılmasını sağlar. Arsenik ve antimon oksit gibi bileşikler kimyasal olarak camdaki oksijenle tepkimeye girerek hava kabarcıkları oluşmasını engellerler. Ayrıca sodyum sülfat, nitrat ve bazı oksitler de iyileştirici

olarak kullanılırlar. Genellikle çok küçük oranlarda ($< \text{ağ.}\%1$) kullanılırlar. Camın özelliklerinde çok küçük etkiler gösterse de çoğu ticari camın kabarcık olmadan üretilmesi için iyileştiriciler şarttır. Özellikle borosilikat camda çok yüksek oranlarda hava kabarcığı oluşur ve camın saydamlığını kaybetmesine neden olur. Ancak bu hava kabarcıkları sayesinde borosilikat cam homojen bir yapıya kavuşur. Soda-kireç camında ise hava kabarcıkları çok küçük ve az olduğundan dolayı homojenleşme yeterince sağlanamaz ve ek işlemler gerektirir (Şekil 2.5) (Shelby, 2005).



Şekil 2.5. Camlarda oluşan hava kabarcıkları (a) Borosilikat camı, (b) soda-kireç-silikat camı

Camların ergitilmek için yüksek sıcaklıklara hızlı bir şekilde çıkarılması başlangıçta toz parçacıkları arasında sıkışan hava kabarcıklarının camdan çıkmasını engeller. Bu nedenle, hızlı ısıtma bu kabarcıkların büyümesine ve camda gözenek oluşmasına neden olur. Bunun önüne geçmek için numunelerin ergime sıcaklığına çıkarılması yavaş bir hızda yapılmalıdır (Shelby, 2005).

2.3.1. Ergitmeyi hızlandırma yöntemleri

Ergitme süresini azaltmak için birçok yöntem vardır. En yaygın olan yöntem ham maddeler yardımıyla ergime süresini azaltmaktır. Silikat oranı arttığı zaman sülfat silikatça zengin bölgeden ayrılır. Sıcaklık artınca bu sülfat ayrışır ve silikat partikülleriyle tepkimeye girerek sodyum metasilikat oluşturur. Böylece eriyik

kolayca sıvı hale geçer. Sülfatın ayrışması kuvvetli bir karıştırma sağlar ve böylece homojenleşmeye yardımcı olur. Diğer ergitme hızlandırıcıları sodyum karbonat, sodyum hidroksit, sodyum klorür gibi bileşikler de ergitmeyi hızlandırıcı etki yapar. Ergitme işlemi oksijen atmosferinde yapılırsa, oksijenler hallidler ile yer değişecektir. Böylece istenilen oksit kompozisyonu sağlanacaktır ve viskozite düşecektir. Su içeren bileşikler de viskoziteyi düşürdüklerinden dolayı ergitme sıcaklığını düşürücü etki yaparlar. Camı oluşturan toz partiküllerin temasını arttıran mekanik yöntemler de cam ergimesini kolaylaştırır. Pellet, kuru ve nemli tuğla veya granüller camların ergimesini hızlandırır (Shelby, 2005).

2.3.2. Ergiyiğin homojenleştirilmesi

Cam yığını başlangıçta akışkan hale geçerken fazlasıyla heterojendir. Bu heterojenlik durumu camdaki kabarcıkların dışarı çıkarken oluşturduğu karıştırma hareketinden dolayı yavaşça azalır. Kabul edilebilir bir homojen cam üretebilmek için gereken difüzyon işlemleri ek süreler gerektirebilir. Homojenlik camın kullanım alanına göre değişkenlik gösterebilir. Örneğin bir pencere camıyla optik lensin homojenlik ölçüsü aynı olmayabilir. Gaz kabarcıkları, taneler ve çözülmemiş malzemelerin partikülleri cam içerisinde genellikle görülebilir ve bu nedenle birçok ticari cam reddedilir. *Striae* ve *cord* camın ana kompozisyonundan farklı iki yapıdır. *Striae* iki boyutlu ince tabakalardır. *Cord* ise tek boyutlu ince çizgilerdir. Bu farklı kompozisyonlar farklı refraktif indekslerinden dolayı bir dalga şeklinde görülürler ve çıplak gözle görülebilirler. Renkli camlarda ise renk yoğunluğundan fark edilebilir. Zayıf homojenlik genellikle cam yığınının kötü karışımdan kaynaklanır. Karıştırma işlemi genellikle laboratuvar ergiyikleri için daha önemlidir. Çünkü bu karışımlar genellikle karıştırılmaz ve ergime sıcaklığında ticari karışımlardan daha az sürede bekler. Tane boyutunun küçülmesi homojenliği artırır. Mekanik karıştırıcılarla karıştırmak, ergiyikte konveksiyon akımı oluşturulması ve gaz kabarcıklarının ergiyikten ayrılması homojenliği artırır (Shelby, 2005).

2.4. Camı Oluşturan Oksitler ve Cam Bileşimine Etkileri

Cam, tamamı ile camlaşmış bir saydam ürün olabildiği gibi, birçok hâllerde, oldukça az miktarda camlaşmayan maddenin çok miktardaki camlaşmış ürün ile olan süspansiyonu hâlinde de olabilir. Camın yapısı üzerinde yapılmış araştırmalar, gelişigüzel sıralanmış SiO_4 tetrahedralarından (düzgün dört yüzlü) ibaret bir şebekeye sahip olduğunu göstermiştir ve aynı zamanda bu şebeke ortamın nötrallliğini sağlayan alkali iyonları da içermektedir. Toprak alkali iyonlarını da içeren camlar yeterli miktarda silikalı oldukları zaman suda çözünmez fakat sadece alkali metallerle yapılan camlar su etkisiyle normal sıcaklıklarda bile hidrolize uğrar ve bu nedenle cam olarak bu pratikte işe yaramaz. ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ den $\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2$ ' ye kadar değişen geniş bir kompozisyon aralığında olmak üzere sadece iki bileşenli olan ve "su camı" olarak da isimlendirilen "alkali silikatlar" kum ve susuz sodanın basitçe bir arada eritilmesinden elde edilen sodyum silikatlarıdır). Buna göre kullanılabilecek cam yapımı için, soğutulduklarında suda hidrolize uğramayan karışımlar hazırlanır ki bu hususta özellikle adi cama ait olan $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ üçlü sistemini söylemek gerekir. Metal cinslerini veya oranların değiştirmek suretiyle Bohemya, billur, Jena vb. gibi çeşitli cam ürünler elde edilebilirse de bütün bu camlar ve özellikle %60'dan az silika içerenler, kaynar suda yavaş yavaş hidrolize uğrar ve su da sonuçta alkali bir reaksiyon gösterir. Camların adi sıcaklıktaki viskoziteleri o kadar yüksektir ki, kristallerin oluşması için gerekli atom hareketleri imkânsızlaşır. Fakat uygun bir sıcaklığa kadar ısıtılmakla kristalleşebilir (yani cam hâlinde çıkabilir). Daha önce de değinildiği gibi, camlar, termodinamik olarak, stabil şekil olan kristal hâline gelmeye çalışmakla beraber viskoziteleri yüzünden buna imkan bulamayan, stabil olmayan maddeler olarak düşünülebilir. Camlar, ayrıca, nispeten sınırlı sıcaklık aralıklarında yani bir değişim bölgesinde, gerek viskozite, gerek spesifik ısı veya genleşme bakımından önemli değişikliklere uğrar. Bu hususta özellikle viskozite değişikliği önem taşır; camın viskozitesi katı hâlde iken 10^{13} poise olup hamurlaşmamış hâlde 10^7 poise'a düşer. Cam yapısında yer alan oksitleri üç grupta sıralayabiliriz.

2.4.1. Cam ağı yapısını oluşturan oksitler

Herhangi bir camın temel yapısını oluşturan maddelere cam yapıcılar denir. Çoğunlukla bilinen cam yapıcı, silisyum dioksit (SiO_2) ya da silistir. SiO_2 formülü bize her bir silisyum atomu için iki tane oksijen atomu olduğunu söyler. Silisin, birbirinden ayrı SiO_2 moleküllerinden ibaret olduğunu düşünebilirsiniz. Gerçekte SiO_2 taneleri, bir kristal ağı oluşturmak üzere birbirlerine bağlıdır. Silis soğutulduğunda diğer cam yapıcı maddeler gibi düzensiz bir atomik ağı yapısı oluşturur. Ergiyiğin soğumasıyla birlikte, cam rijid hâle gelir ve katı madde görünümü kazanır. Fakat cam gerçekte aşırı soğutulmuş bir sıvıdır. Bu yapıya cam gibi silis anlamına gelen camsı silis denir. Diğer bilinen bir cam yapıcı madde de boroksittir. Boroksit (B_2O_3), nadiren tek başına kullanılır. Silisyum oksitle birlikte kullanılırsa, camın ışığı kırma özelliğini ve genleşmeyi azaltır, kimyasal etkenlere karşı olan direncini artırır. Fosfor oksitleri, arsenik ve germanyum oksitleri de cam yapıcı madde sınıfına girerler. Fakat bunlar, büyük hacimlerde üretilen ticari camların yapımında yaygın olarak kullanılmazlar. Bir camın temel bileşeni cam yapıcı maddedir. Cam yapıcı maddeler soğuma esnasında düzensiz atomik ağı yapısı oluşturma kabiliyetine sahiptirler.

2.4.2. Cam oluşumunu kolaylaştıran oksitler (tadil edici oksitler)

Silisyum oksite, sodanın (sodyum oksit- Na_2O) ilavesi iki madde arasında kimyasal bir reaksiyona neden olur. Soda ve silis karışımı, silisin ergime noktasından çok daha düşük bir sıcaklıkta reaksiyon verir. Gerçekte, soda-silis karışımının sıvı faza geçtiği sıcaklık soda miktarının artırılması ile $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altına düşürülebilir. Soğutulduğunda, soda-silis karışımı da silis gibi bir cam oluşturur. Sodanın başlıca özelliği bir ergitici olmasıdır ve ergime sıcaklığını düşürücü rol oynar. Diğer taraftan soda; daha kolay ergiyen bir ürün oluşturmak suretiyle, silisin daha düşük bir sıcaklıkta akıcı hâle gelmesini sağlar. Kristal yapısındaki bazı boşluklar daha büyük, bazıları daha küçüktür. Diğer bileşenler aşırı soğutulmuş sıvı (camsı) yapısının içindeki boşluklara uyum sağlayabilirler. Soda-silis camındaki soda miktarı artırıldığında; camın, su tarafından kimyasal olarak etkilenmesi de artar. Bu nedenle, kolay ergitilebilen ve kolaylıkla şekillendirilebilen kullanışlı bir cam üretmek için,

cam kompozisyonunda bazı ilaveler ile düzeltmeler yapmak gerekir. Yaygın kullanılan, bilinen bir başka tadil edici madde kireçtir (CaO). Kireç ilavesi camın kimyasal etkilere dayanıklılığını artırır. Bu suretle kireç cama bozulmazlık kazandıran tadil edici bir madde özelliğindedir. MgO de camın dayanıklılığını artırır. Fakat kireç kadar etkili değildir. Diğer tadil ediciler, K_2O , Li_2O ve ZnO 'dir. Bunlardan K_2O ve Li_2O , Na_2O 'e benzer bir yolla ergitici özelliğe sahip olan ve Na_2O yerine ilave edilebilen oksitlerdir. ZnO ; CaO ve MgO 'e benzer şekilde hareket ederek cama kararlılık kazandıran maddedir.

2.4.3. Aracılar

Bu maddeler kısmen bir cam yapıcı ve kısmen de bir tadil edici gibi hareket ederler. Alümina (Alüminyum oksit – Al_2O_3) aracı maddeye bir örnektir. Aracı maddenin rolü; camın devitrifikasyon (kristallenme) eğilimini azaltmak ve sağlamlığını artırmaktır. Camın atomik ağ yapısına bir cam yapıcı gibi katılırlar. Kurşun oksit, aracı gibi hareket eden diğer bir maddedir. Böylece camın daha kolay işlenebilir hâle getirilmesi ve cama belirli uygulama alanları için gerekli görülen niteliklerin kazandırılması için cam yapıcılara başka maddeler ilave edilir. Bu maddeler tadil ediciler ya da aracılar olarak isimlendirilirler. Aracılar, cam yapıcı ve tadil edici maddelerin rolünü birlikte oynayarak, cam özelliklerini etkiledikleri gibi aynı zamanda atomik ağ yapısını zenginleştirirler.

2.5. Camı Oluşturan Temel Oksitler

2.5.1. Silisyum dioksit (SiO_2)

Silika en yaygın olarak kullanılan cam yapıcı oksittir. Cama mukavemet ve kimyasal dayanıklılık kazandırır. $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ergir. Bu ergime derecesinin düşürmek üzere diğer oksitlerin ilavesi camın mukavemet ve kimyasal dayanıklılığının azalmasına neden olur. Silika yer kabuğunda en çok bulunan maddelerden biridir. Kum ve kumtaşı, cam yapımında en yaygın kullanılan silika kaynağıdır ve en önemli cam yapıcı oksittir. Diğer bazı ham maddelerde örneğin

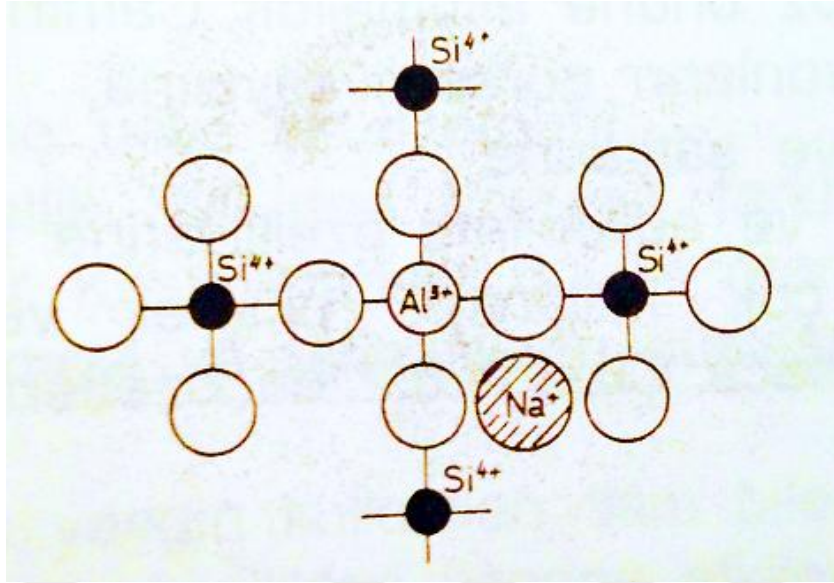
feldspat, yüksek fırın cürufu gibi cama silika verebilirler. Bununla birlikte bu ham maddeler alümina gibi daha küçük miktarda ihtiyaç duyulan maddeleri temin etmek üzere kullanılırlar, bu nedenle cama silika katkısında bulunmaları sadece ikincil bir kullanım nedenidir. Cama silisyum dioksit (SiO_2) veren üç ham madde kaynağı silis kumu, feldspat ve yüksek fırın cürufudur. Burada sözü edilen son iki madde ayrıca alüminyum oksitinin de (Al_2O_3) ana kaynağıdır ve bunlar ergitme ve/veya afinyasyonu kolaylaştırıcı ham maddelerdir.

Cam yapımında silisyum dioksit (SiO_2) kullanılmasının nedenlerini özetleyecek olursak;

- Camın ana ham maddesidir.
- Ergitilmiş hâldeki camın akışkanlığını azaltır.
- Camın termik şoka, yani ani ısı farklılıklarına karşı dayanıklılığını artırır.
- Asitlerin etkisine karşı camın direncini artırır.
- Viskozitesini artırır.
- Camın sıcaktan dolayı genişmesini azaltır.
- Camın çalışma sıcaklığını artırır.
- Camın mekanik mukavemetini artırır.
- Soğumuş cama camsı özelliğini verir.

2.5.2. Alüminyum oksit (Al_2O_3)

Alümina pek çok camda küçük miktarlarda kullanılır. Ergime sıcaklığını yükseltir, camın çalışma aralığını genişletir, kimyasal dayanıklılığı artırır, devitrifikasyon olayını engeller. Aracı oksitlerden biridir. Ticari camların pek çoğunda alüminanın (Al_2O_3) yüksek oranlarda bulunması gerekmez. Cam türleri ana kompozisyonunda en yüksek alümina miktarı % 4 civarındadır. Alüminyum oksit camda genellikle küçük oranlarda bulunur. % 4'den büyük olduğu durumlar çok nadirdir. Şekil 2. 6'da alüminyum oksitin cam ağına bağlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Camın ağ yapısına katılan alüminyum oksit in şematik gösterimi (Kocabağ D., Birsen, 2002, Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması)

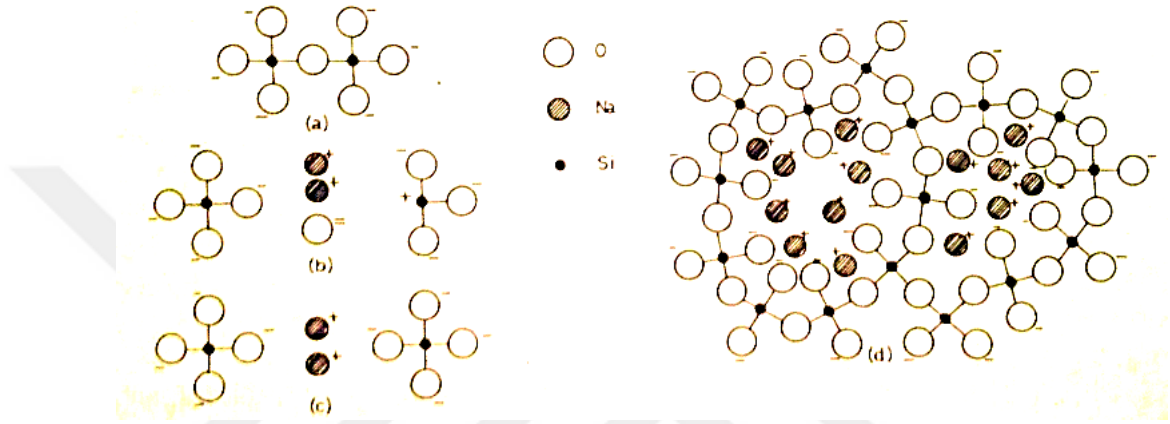
Cam yapımında alüminyum oksit kullanılmasının nedenlerini özetleyecek olursak;

- CaO veya SiO_2 yerine düşük oranlarda kullanıldığında ergimeyi kolaylaştırır.
- Karışımda doğrudan kullanıldığında viskoziteyi artırır.
- Kristallenmeyi önleyici etkiye sahiptir.
- Isı ve mekanik şokları ile suyun etkilerine karşı cama dayanıklılık verir.
- Camın kimyasal dayanımını artırır.
- Camın sağlamlığını artırır.
- Camın çalışma aralığını genişletir.
- Fırın içerisinde akışkanlığı artırdığı için afinasyona yardımcı olur.
- Camın refrakter malzemedeki (fırın içi tuğlaları) aşındırıcı etkisini azaltır.

2.5.3. Sodyum oksit (Na_2O)

Ergime derecesini düşürmek amacı ile en sık kullanılan tadil edici oksittir. Sahip olduğu akışkanlık kazandırma özelliğine özel bir terim olarak “flask oluşturuucu” (ergitici) denilir. Bu nedenle soda (Na_2O) bir “flask” maddesi olarak anılır. Ergime derecesini düşürmenin yanı sıra soda, camın kimyasal dayanıklılığını

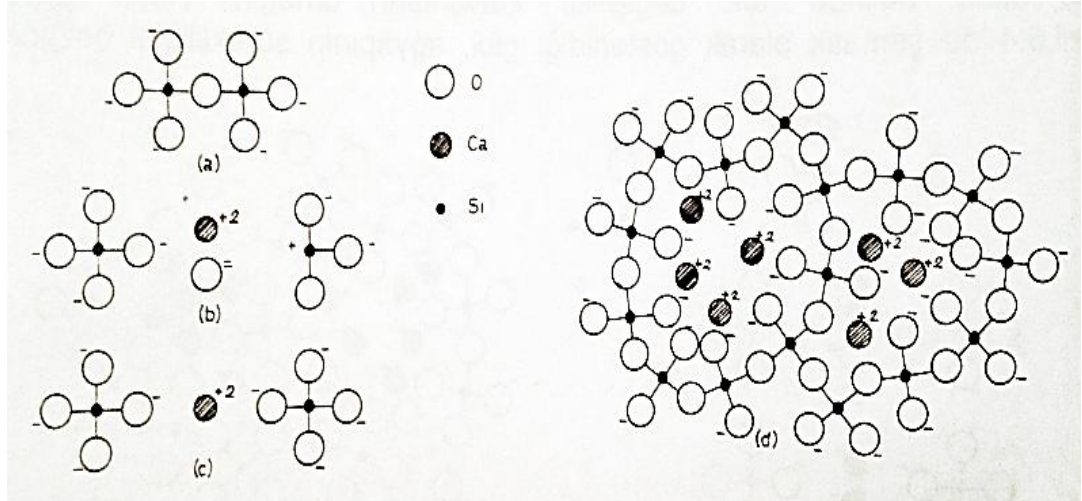
azaltır, ısı genleşme katsayısını artırır. Sodyum oksidi sağlayan temel ham madde sodyum karbonat (Na_2CO_3) veya genellikle söylendiği şekli ile sodadır. Sodyum karbonat (Na_2CO_3) genellikle soda olarak adlandırılır. Bu ham madde soda-kireç-silis camlarının ana ham maddelerinden biridir. Üretilen ton başına cam içinde en pahalı olan ham maddedir. Camın yapısına katılan sodyum oksitin camdaki yapısı Şekil 2. 7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Camın ağ yapısına katılan sodyum oksitin cam ağına bağlanması (Kocabağ D., Birsen, 2002, Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması)

2.5.4. Kalsiyum oksit (CaO)

Tadil edici bir oksittir, ergime sıcaklığını yükseltir, çalışma aralığını daraltır, kimyasal dayanıklılığı artırır, suya karşı dayanıklılığını artırır, camın mekanik dayanıklılığını artırdığı gibi makineyle şekillendirmede olumlu etki yapar. Fakat genellikle camın camlaşma eğilimini yükseltir. Cama kalsiyum oksit vermek üzere kullanılan temel ham madde kireç taşıdır (CaCO_3). Kireçtaşından kalsiyum oksit eldesi zor ve pahalı olduğu için çok tercih edilmez. Kalsiyum oksit temini için daha çok dolomit (mermer) kullanılır. Dolomit kalsiyum oksidin yanı sıra magnezyum oksit temini için de kullanılır. Camın yapısına katılan kalsiyum oksitin camdaki yapısı Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Camın ağ yapısına katılan kalsiyum oksitin cam ağına bağlanması (Kocabağ D., Birsen, 2002, Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması)

2.5.5. Potasyum oksit (K_2O)

Sodaya benzer biçimde tadil edici bir oksittir, soda kadar olmasa da flaks oluşturuşu bir oksittir, camın viskozitesini artırır ve genellikle kristal cam yapımında kullanılır. Potasyum iyonunun çapı, sodyum iyon çapına göre daha büyük olduğu için cam içindeki hareketliliğı de azaltır. Bu nedenle potasyumlu camların çalışma aralığı daha geniş, elektrik iletkenliğı düşüktür. Sodyum oksit yerine tamamen potasyum oksit kullanıldığında camın ergitilmesi güçleşir. En iyi sonuç sodyum oksit ve potasyum oksitin bir arada bulunduğu şartlarda elde edilmiştir. Bu oksit, PbO ile birlikte veya tek başına kristal camlarında kullanılır.

2.5.6. Kurşun oksit (PbO)

Kurşun oksit, optik camlarda, elektrik endüstrisi camlarında ve mutfak gereçlerinde yaygın olarak kullanılır. Kurşun oksit, camın kırılma indisini yükseltir. Bu kristal camının pırıltılı olmasının bir nedenidir. Aynı zamanda camın elle şekillendirilmesini daha kolay hâle getirir, ergime sıcaklığını düşürür, çalışma aralığını genişletir ve kesme, parlatma işlemleri için daha yumuşak bir cam oluşturur. Bunun sonucunda; kristal cam adı verilen ve ışığı çok iyi yansıtan parlak cam elde edilir. Aracı oksitlerden biridir. Kurşun oksidin cam içinde özel bir durumu vardır.

Sadece PbO ve SiO₂'den oluşan ikili sistemlerde çok yüksek oranlarda (yaklaşık % 80 mol) PbO içeren camlar kolayca oluşturulabilir. Kurşun iyonlarının silis tetrahedralarının köşe oksijenleri arasında köprü oluşturacak camın ağ yapısına katılabileceği düşünülmektedir. Bu, camın daha düşük sıcaklıklarda ergitilmesini ve rahat işlenebilmesini sağlar.

2.5.7. Bor oksit (B₂O₃)

Bor oksit, ısı genleşme katsayısının düşük olması istenen camlarda kullanılır. Bu durum fırın kaplarında ve diğer pek çok özel cam türünde istenen bir özelliktir. Bor, işlem sırasında ergimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi katılaşmış camda rengi de kararlı kılar. Parlaklığı, yansımaya ve çizilmeye karşı dayanımı artırır. Camı asitlere karşı duyarsız hâle getirir. Soda kireç camlarına az miktarda bor oksit ilavesi camın ergitilmesi ve işlenebilirliğine önemli katkıda bulunur. Cam yünü bileşimine bor oksit ilavesi; ergime sıcaklığını düşürür, kristalleşme eğilimini azaltır, daha uzun süre yün boyu eldesi sağlar ve suya dayanımı iyileştirir. B₂O₃ ikinci en önemli cam yapıcı oksittir. Borosilikat camların yapımında kullanılan bor oksitin ana kaynağı borik asittir. Yüksek miktarlarda sodyum oksitin kullanımı tolere edilebilirse bu durumda bor oksit kaynağı boraksdır. 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. Bir diğer bor oksit kaynağı ise kolemanittir.

2.5.8. Magnezyum oksit (MgO)

Magnezyum oksit (MgO) yüksek sıcaklıkta (2800 °C) ergiyen bir oksittir. Suda hafifçe, asitlerde tamamen çözünür.

MgO cama kalsiyum oksit gibi etki eder, ancak kalsiyum oksitte olduğu gibi devitrifikasyon eğilimi yoktur. Fakat camın viskozitesini CaO'ye nazaran daha fazla artırır, buna bağlı olarak çabuk katılaşma özelliği kazandırır. Düz cam imalatında camın kristallenme eğilimine karşı bileşime belli oranda MgO ilave edilir. MgO

camın sıvılaşma sıcaklığını bir miktar düşürürken kristal büyüme hızını büyük oranda yavaşlatır. Aynı zamanda camın atmosferik etkilere karşı direncini artırır. Şişe üretiminde çabuk katılaşan MgO'li camlar kullanılır. MgO, harmanının ergime sıcaklığını düşürür ve ürüne parlaklık kazandırır.

2.5.9. Baryum oksit (BaO)

BaO camın yoğunluğunu, kırılma indisini artırır. Özellikleri yönünden daha çok kurşun oksite benzer. Alkaliler dışında, kurşun oksit hariç akışkanlaştırıcı özellik gösteren tek ucuz bazik asittir. Genleşme kat sayısı kurşun oksitle aynıdır, elektrik iletkenliği yakındır. BaO cama parlaklık verir. Camın kimyasal dayanımını artırmada aynı grupta bulunan CaO kadar etkili değildir. Cam bileşiminde alkalilerin yerine BaO girdiğinde camın kimyasal dayanımı yükselir. Kurşunlu camlara göre baryumlu camların sertliği daha fazladır. Her ne kadar BaO oranı % 40'ı aştığı zaman, kurşunlu camlarda olduğu gibi renkte sararma gözlenebilirse de ergitme sırasında redoks koşullarından etkilenmez. Pota ve tank fırınlarında kolayca ergitilebilen baryum oksitli camlar ateşte parlatma işlemine de tabi tutulabilir. Yalnız kristallenme eğilimi kurşunlu camlardan daha fazladır. Baryum oksit daha çok pres camların, parfümeri ve optik camların eldesinde kullanılır. Ekranın parlaklığını artırdığından ve röntgen ışınlarına karşı bir engel oluşturduğundan dolayı siyah-beyaz ve renkli TV tüpü üretiminde kullanılmaktadır.

2.5.10. Demir oksit (Fe₂O₃)

Demir oksit iki ve üç değerlikli demir iyonu içerebilen oksittir. FeO, iki değerlikli demir iyonu ile oluşan ferro oksittir. Fe₂O₃ üç değerlikli demir iyonu ile oluşan ferrikoksittir (hematit). Cam ham maddelerinde demir oksit miktarının mümkün olan en düşük seviyede bulunması istenir; çünkü demir oksit, iki veya üç değerlikli demir iyonu miktarına bağlı olarak camın sarıdan yeşile, maviye kadar farklı renklerde renklenmesine sebep olur.

2.5.11. Diğer yardımcı hammaddeler ve görevleri

Camın kimyasal bileşimine katılan yardımcı ham maddelerin en büyük görevleri afinyasyona yardımcı olmak, ergimeye yardımcı olmak, camı renklendirmek, fırın içerisinde camın ergimesi esnasında ortamın oksidasyon seviyesini ayarlamak ve kararlı hâle getirmek, ergitme esnasında ortama su molekülleri sağlamak, tozmayı engellemek vb. sayılabilir.

- Sülfatlar
- Nitratlar
- Sodyum Klorür
- Florürler
- Çinko Oksit
- Antimon ve Arsenik Oksitler

2.6. Cam Türleri ve Kullanım Alanları

2.6.1. Sodakalsik camı ve kullanım alanları

Dünyada üretilen camların %90'ı sodakalsik camıdır. Kolayca eritilebilir, ucuzdur fakat ısıl şoklara mukavemet ve kimyasal kararlılık gibi haller dışında her yerde kullanılabilir. Normal elektrik ampulü, floresan ampulleri, pencere camları v.b. malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Yapısında %5 oranında CaO vardır.

Dünyada üretilen camların %90'ı soda kalsik camıdır. Kolayca eritilebilir, ucuzdur fakat ısıl şoklara mukavemet ve kimyasal kararlılık gibi haller dışında her yerde kullanılabilir.

Normal elektrik ampulü, floresan ampulleri, pencere camları v.b. malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Yapısında %5 oranında CaO vardır.

2.6.2. Kurşun camı (Kristal cam) ve kullanım alanları

Soda kalsik camında kirecin yerini PbO aldığı kurşun camı elde edilmiş olur. Yapısında %80 oranında bazı hallerde daha fazla kurşun oksit bulundurulur. Kurşun oksit, camın erime noktasını düşürerek yumuşama noktasını CaO'li camlarınkinin de altına düşürür. Ayrıca cama kolay işlenebilme, ışığı yansıtma ve yayma özelliği kazandırır. Kurşun oksit miktarının %80'i geçtiği cam türü γ ve x ışınlarından korunmak amacıyla kullanılır. Oldukça pahalı bir cam olduğu için baryum oksitli camlar kullanılır.

2.6.3. Borosilikat cam ve kullanım alanları

Borosilikat camlarının yüksek yumuşama noktası vardır. Buna rağmen, ısıl şoklara karşı büyük bir mukavemet sağlayan büyük bir genleşme katsayısı, su ve asitlere karşı çok iyi mukavemet göstermesi ve üstün elektriksel özellikleri vardır. Bu nedenlerden dolayı laboratuvar (teknik) cam olarak kullanılmaktadır. Mutfak eşyası, büyük boyutlu astronomik aynalar yapılmaktadır.

Borosilikat camı ısı genleşme katsayısının düşük olması nedeniyle ısıya dayanıklı ve kimyasal dayanımın yüksek olması nedeniyle laboratuvar malzemeleri ve teknik ürünlerin yapımında kullanılır. Aynı zamanda ısıya dayanıklı züccaciye ve aydınlatma mamullerinin üretiminde de kullanılır.

Ticari camların birçoğu borosilikat camlardır ve bu camlar diğer alkali oksitlerin yerine soda içerir. Borosilikat camlar kullanım alanlarına göre çok farklı kompozisyonlarda üretilir. Borosilikat camlar çok geniş özelliklere sahiptir. Ancak genel olarak termal şok dirençleri, kimyasal kararlılıkları, ya da yüksek elektrik dirençlerinin soda-kireç-silikat camlara göre daha iyi olması nedeniyle tercih edilirler. Termal şok dirençleri vitroz silikatla soda-kireç-silikat camlar arasında değerlerdedir. Kimyasal kararlılıkları ve yüksek elektrik dirençleri dikkatlice planlanmış faz ayrılmış borosilikat cam morfolojilerinden veya homojen borosilikat camların mobil monovalans iyonlarının yokluğundan kaynaklanabilmektedir. En çok

bilinen borosilikat cam ismi bir marka olan Pyrex'dir. Bu cam yaklaşık %81 SiO₂, %13 B₂O₃, %4 Na₂O ve %2 oranında Al₂O₃ içerir. Ancak çok çeşitli borosilikat cam kompozisyonları mevcuttur (Çizelge 2.2). Kompozisyona Al₂O₃ eklenmesi karışmazlık sıcaklığını düşürür ve görünür ışık saçılımından kaçınmak için yeterli derecede iyi bir morfolojide bir cam üretilmesini sağlar. Saptanabilir görünür ışık saçılımı olmayan camlar temiz ve renksizdir. Borosilikat camın yoğunluk, refraktif indeksi ve termal genleşme katsayısı soda içeren diğer camların ortalama değerlerine yakındır. Borosilikat camlar soda-kireç-silikat camlardan daha yüksek ergime sıcaklığına sahiplerdir. Al₂O₃'in daha yüksek oranlarda katılmasıyla faz ayrışması baskılanır. Bu camların çoğu sodyum borosilikat yerine toprak alkali borosilikat sistemleridir. Sonuç olarak ısıya daha dayanıklı, yüksek kimyasal kararlılığa ve elektrik direncine sahiptir. Bu camlar aynı zamanda 600 °C'den daha yüksek camısı geçiş sıcaklığına ve sodyum borosilikat camlara göre yüksek yoğunluğa ve refraktif indise, mükemmel kimyasal kararlılığa ve elektrik direncine sahiptir (Shelby, 2005). Çizelge 2.2.'de çeşitli borosilikat cam kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Çeşitli borosilikat cam kompozisyonları

	Düşük Genleşmeli	Molibden Bağlantısı	Tungsten Bağlantısı	Kovar Bağlantısı	Düşük Elektrik Kayıplı
SiO ₂	80.5	72.2	75.3	65.5	70.0
Na ₂ O	3.8	3.5	4.0	4.1	
K ₂ O	0.4	3.0	1.8	4.1	0.5
Li ₂ O					1.2
CaO		3.0			
MgO					
B ₂ O ₃	12.9	15.0	16.9	24.1	28.0
Al ₂ O ₃	2.2	3.0	2.0	2.2	1.1

Borosilikat laboratuvar cam malzemeleri:

- Kantitatif ve kalitatif kimyasal analizlerinde
- Mikroanalitik ve mikrobiyolojik analizlerinde
- Sulu, asidik ve alkali ortamlarda yürütülen deneylerde emniyetli olarak kullanılabilir.

2.6.4. Alüminosilikat camı ve kullanım alanları

%20 den fazla Al_2O_3 , az miktarda B_2O_3 , bir miktar kireç ve mayezi ile çok az alkali içerirler. Ancak alkali bulunmadığı zaman camın ergitilmesi ve işlenmesi zorlaşır. Yumuşama noktasının yüksek ve dilatasyon katsayısının küçük olması termometre, yanma tüpleri, alevle doğrudan temas edecek her türlü parçanın yapımında kullanılır.

2.6.5. Silis Camı (%96 SiO_2) ve kullanım alanları

%96 oranında silis içeren bu cam, presleme ve üfleme yöntemleri ile şekillendirme işlemleri bu camlara uygulanır. Dilatasyon katsayısı küçüktür. Bu cam türü, çok saydam oluşu nedeniyle UV ışınlarını çok iyi geçirirler. Bu nedenle UV lambaları ile mikrop öldürücü özel lambaların yapımında kullanılır. Silisyum Camı (%99 SiO_2), çok saf kuvars kumunun eritici madde olmadan eritilmesiyle elde edilir. Bu camın üretimi ve şekillendirilmesi çok yüksek sıcaklıkta ($1750^{\circ}C$ 'de) olur. Bu nedenle üretilen malzemelerin şekil ve boyutları sınırlı olmak zorundadır. Genleşme katsayısının küçük, yumuşama noktasının çok yüksek olması ve UV ışınlarını çok iyi geçirmesi gibi olumlu özellikleri vardır. Dielektrik özellikleri de iyidir. Ancak maliyetin yüksek oluşu nedeniyle eletroteknikteki uygulamaları sınırlıdır. Isıl şoklara karşı mukavemeti en yüksek camdır.

2.6.6. Silis Camı (%99 SiO_2) ve kullanım alanları

Çok saf kuvars kumunun eritici madde olmadan eritilmesiyle elde edilir. Bu camın üretimi ve şekillendirilmesi çok yüksek sıcaklıkta ($1750^{\circ}C$) 'de olur. Bu nedenle üretilen malzemelerin şekil ve boyutları sınırlı olmak zorundadır. Genleşme katsayısının küçük, yumuşama noktasının çok yüksek olması ve UV ışınlarını çok iyi geçirmesi gibi olumlu özellikleri vardır. Dielektrik özellikleri de iyidir. Ancak maliyetin yüksek oluşu nedeniyle eletroteknikteki uygulamaları sınırlıdır. Isıl şoklara karşı mukavemeti en yüksek camdır.

2.7. Camların Mekanik Özellikleri

Camlar gevrek malzeme olduklarından dolayı kırılma davranışları camsı ağ oluşturan bağların doğal dayanımından değil, genellikle çevresel etkenler tarafından belirlenir. Camların kırılma dayanımları öncül yüzey işlemleri, kimyasal çevre ve dayanımı ölçmek için kullanılan metoda göre değişir. Gevrek malzemeler olan camlar termal şoktan dolayı kırılmaya elverişlidirler.

Camların diğer mekanik özellikleri malzemenin doğasından kaynaklıdır. Elastiklik modülü (E), malzemedeki bağların ve ağların yapısıyla belirlenir. Camların sertliği bağların dayanımının ve yapıdaki atomların yoğunluklarının fonksiyonudur (Shelby, 2005).

2.7.1. Elastiklik modülü (E)

Gevrek malzeme olan camlar gerilme uygulandığında mükemmel Hook davranışı gösterirler. Hook kanunu; elastik deformasyon bölgesinde gerilme (σ) ile birim şekil değiştirme (ϵ) arasındaki ilişkidir. Ve aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.1)$$

Camların elastisite modülü 40 GPa ile 100 GPa arasında değişmektedir. Numuneye bir x ekseninde çekme testi uygulandığında numune bu yönde bir uzama gösterecektir. Bu uzama -y ve -z yönlerinde bir daralmaya neden olacaktır. Enine gerinmenin boyuna gerinmeye oranı poisson oranı olarak adlandırılır.

Kayma modülü (G), kesme gerilmesi (γ), ve kesme gerilmesi (τ), aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.2)$$

Elastiklik modülü, kayma modülü ve Poisson oranı aşağıdaki denklemlerle birbirine bağlıdır.

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.3)$$

ν , malzemelerin poisson oranıdır. Ve bu oran camlarda 0,20-0,25 civarındadır (Shelby, 2005).

2.7.2. Sertlik

Sertlik, bir malzemenin batıcı bir sert cisme karşı gösterdiği dirençtir. Sertlik bir anlamda malzemenin plastik şekil değişimine karşı gösterdiği dirençtir ve dolayısıyla akma mukavemeti ile ilgilidir.

Sertlik ilkel çağlarda taşları birbirine sürterek ölçülmüştür. Çizen cisim, çizilenden daha serttir. Mohs sertliği bu yöntemle dayanır (Onaran, 2014).

Camların sertliği denilince Mohs sertlik ölçeği kullanılarak çizilme sertliği veya Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılarak batma sertliği akla gelir. Oksit camların Mohs sertlikleri 5 ile 7 arasında değişmektedir. Vickers sertlik değerleri ise 2 ile 8 GPa arasında değişir. Bu değer elmasın sertlik değerinden çok daha düşük bir değerdir. Borat, germanat, fosfat camları ise genellikle silikat camlarından daha yumuşaktır. Kalkojenit camların sertlikleri ise çok daha düşüktür. Genellikle sertliğe etki eden cam kompozisyonu elastiklik modülüne de aynı paralelde etki eder (Shelby, 2005).

Camların sertlikleri genellikle Vickers sertlik yöntemiyle belirlenir. Bu yöntemde batıcı uç piramit şeklinde olup elmasan yapılmıştır. Belirli bir yükte malzeme yüzeyine bastırılan batıcı uç eşkenar dörtgen oluşturur. Eşkenar dörtgenin iki köşegeninin ortalaması alınır. Vickers sertliği ölçme yöntemi daha uzun zaman almakla birlikte en duyarlı sertlik ölçme yöntemidir. Aşağıdaki Denklem 2.4'te yerine konarak Vickers sertliği hesaplanır.

$$H_V = \frac{1.854P}{d^2} \quad (2.4)$$

H_V : Vickers sertliği (kgf/mm²)

P: Uygulanan yük (kg.f)

d: İzin diyagonal uzunluğu (mm)

2.7.3. Gevrek kırılma teorisi (Griffith teorisi)

Gevrek kırılma malzemelerin kuvvetler etkisinde plastik şekil değiştirmeksizin iki veya daha fazla parçalara ayrılmasıdır.

Gevrek malzemelerde teorik mukavemet ile gerçek kırılma mukavemeti arasındaki fark ilk defa Griffith (1921) tarafından açıklanmaya çalışıldı. Özellikle cam üzerine yaptığı çalışmalarda, cam üzerinde gözle görülmeyen mikro çatlakların camın mukavemetini çok azalttığını saptamıştır.

Yüzeyinde veya içerisinde çatlak içeren malzemede çatlak ucunda yüksek gerilme yığılması doğar. Camların dayanabileceği maksimum gerilme, ortalama gerilmelerinin yaklaşık $10^2 - 10^3$ katı kadardır. Böylece kohezif mukavemeti yaklaşık 7000 N/mm² olan camın neden 40-100 N/mm² gibi düşük gerilme değerlerinde kırıldığını açıklar (Onaran, 2014).

2.7.4. Kırılma tokluğu

Kırılma, malzemelerin kuvvetler etkisinde iki veya daha fazla parçaya ayrılmasına denir. Kırılma oluş biçimine göre sünek ve gevrek kırılma diye ikiye ayrılır. Seramikler ve camlar gevrek malzeme olduklarından dolayı gevrek kırılmaya uğrarlar (Onaran, 2014).

Camların kırılma toklukları iki farklı metotla iyileştirilebilir. Birincisi, camda oluşan kusur ve çatlakları önleyerek camın kırılma tokluğunun artmasını sağlayarak olur. Çatlak oluşumu engellenemezse çatlağın büyümesi engellenmeye çalışılır.

Camların kırılma tokluklarını iyileştirmek için termal temperleme yöntemiyle camlarda iç gerilmeler oluşturulur ve böylece camlar darbelere karşı daha dayanıklı hale gelir. Bu yöntem büyük ölçüdeki camlar için uygundur (Shelby, 2005).

Camlarda kırılma tokluğu birkaç farklı yöntemle belirlenebilir. Bu yöntemlerden biri de Half-Penny-Crack yöntemidir. Bu denklemde elastisite modülü, sertlik, uygulanan yük ve çatlak boyu kullanılarak camların kırılma toklukları aşağıda gösterildiği gibi hesaplanır.

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (2.5)$$

K_{IC} : Kırılma tokluğu (MPa.m^{0.5})

E: Malzemenin elastikiyet modülü (GPa)

H_V : Malzemenin Vickers sertliği (kgf/mm²)

P: Uygulanan yük (kg.m/s²)

c: Çatlak uzunluğu (m)

2.8. Borosilikat Camlar

Borosilikat cam yaklaşık olarak % 79-80 silika, % 13 borik oksit, % 4–5 sodyum oksit ve % 2–3 alüminyum oksitten meydana gelir. Borosilikat cam sahip olduğu çok düşük termal genleşme katsayısı ($3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 20 °C’de) nedeniyle termal şoklara karşı çok dirençli bir malzemedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanılırlar. Ayrıca yüksek kimyasal dirence sahiptir. Bu nedenle beher gibi laboratuvar kapları borosilikat camdan imal edilir. Yüksek dayanıklılığa, kimyasal ve ısı kararlılığına sahiptir.

Borosilikat cam sıradan soda-kireç camlarının yaklaşık üçte biri kadar bir termal genleşme katsayısına sahiptir. Bu da malzemenin imalatı sırasında düşen sıcaklıktan dolayı oluşacak termal gerilmeleri azaltır ve malzemeyi mevcut uygulamalar için uygun hale getirir. Camlaşma sıcaklığı (yumuşama sıcaklığı)

yaklaşık 820-840 °C arasında değişmektedir. Borosilikat cam boronun düşük atom numarasından dolayı diğer soda-kireç camlarına göre düşük yoğunluğa ($\sim 2.23 \text{ gr/cm}^3$) sahiptir. Düz cam $2.4\text{--}2.8 \text{ gr/cm}^3$ aralığında yoğunluğa sahiptir.

Cam endüstrisinde borosilikat kullanımı devamlı bir şekilde artmaktadır. Özel maksatlı camlar, laboratuvar malzemeleri üretimi, elektronik ürünlerdeki cam kısımlar borosilikat sayesinde daha kaliteli hale gelmektedir. Bor; camı, aside ve çizilmeye karşı korur. Ayrıca yansıtma özelliğini artırır ve parlaklık kazandırır. Bu özel maksatlı camları, otomobillerde, çamaşır makinemizde, fırınlarımızda, fırına sürdüğümüz cam kâselerimizde ve kullandığımız tabaklarda (cam ya da seramik) görmekteyiz.

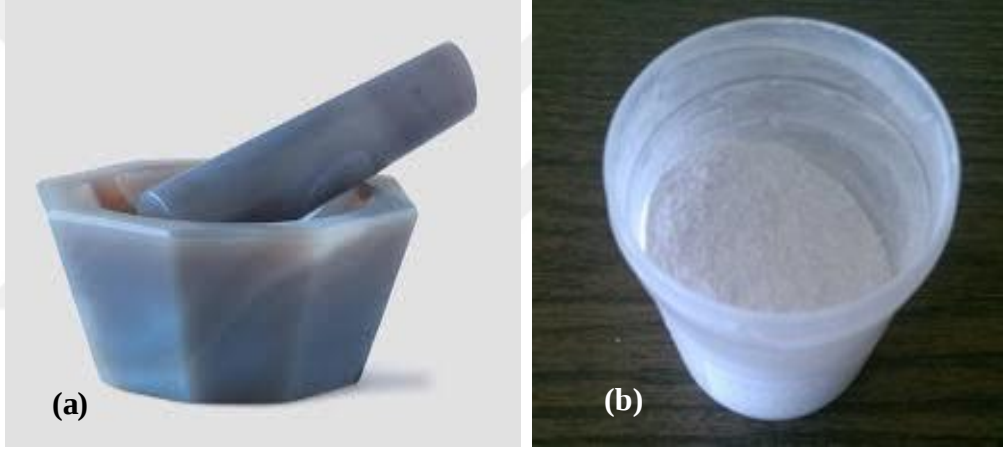
Bor mineralini ayrıca optik sanayiinde kullanıldığını bilmekteyiz özel amaçlı ürünler için optik sanayiinde bor minerali kullanılmaktadır.

Borosilikat camlarının yüksek yumuşama noktası vardır. Buna rağmen, ısıl şoklara karşı büyük bir mukavemet sağlayan büyük bir genleşme katsayısı, su ve asitlere karşı çok iyi mukavemet göstermesi ve üstün elektriksel özellikleri vardır. Bu nedenlerden dolayı laboratuvar (teknik) cam olarak kullanılmaktadır. Mutfak eşyası, büyük boyutlu astronomik aynalar yapılmaktadır (Shelby, 2005).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması ve Malzeme Sentezi

Bu çalışmada; Trakya Şişecam A.Ş. firmasından temin edilen borosilikat cam parçaları Şekil 3.1-a'da gösterilen agat havan içerisinde kırılarak ve öğütülerek borosilikat cam tozları elde edilmiştir (Şekil 3.1-b). Çalışmada kullanılan borosilikat camın kimyasal kompozisyonu ise ağırlıkça %79,50 SiO₂, % 2,5 Al₂O₃, % 5 Na₂O ve % 13 B₂O₃'den oluşmaktadır.



Şekil 3.1. (a) Agat havan ve (b) Öğütülmüş borosilikat cam tozu

Nadir toprak oksitlerinden Er₂O₃ ve CeO₂ nano tozları (Nanografi A.Ş., Ankara) borosilikat (BS) camlar için katkı maddesi olarak seçildi. Bu çalışmada kullanılan Er₂O₃ ve CeO₂ tozları altı farklı kompozisyonda hazırlanmıştır. Hazırlanan altı farklı kompozisyonun bileşimleri aşağıda Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Er_2O_3 ile katkılanmış borosilikat cam örnekler için kompozisyon

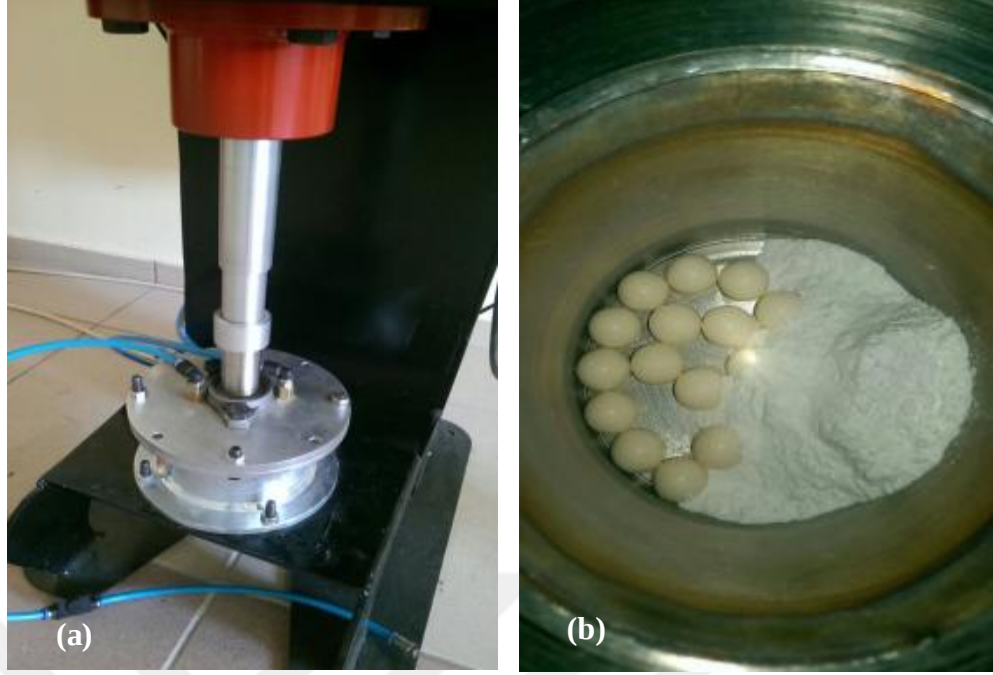
Numune No	$x\text{Er}_2\text{O}_3$	$(100-x) (79.5\text{SiO}_2-13\text{B}_2\text{O}_3-5\text{NaO}_2-2.5\text{Al}_2\text{O}_3)$
1	0.5	99.5
2	1	99
3	3	97
4	5	95
5	10	90
6	20	80

Çizelge 3.2.'de CeO_2 katkılı borosilikat (BS) camların kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 3.2. CeO_2 ile katkılanmış borosilikat cam örnekler için kompozisyon

Numune No	$x\text{CeO}_2$	$(100-x) (79.5\text{SiO}_2-13\text{B}_2\text{O}_3-5\text{NaO}_2-2.5\text{Al}_2\text{O}_3)$
1	0.5	99.5
2	1	99
3	3	97
4	5	95
5	10	90
6	20	80

Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilen kompozisyonlarda hazırlanan tozlar hem tozların inceltilmesi hem de homojen bir toz karışımı elde etmek amacıyla Şekil 3.2'de gösterilen atritör içerisinde alümina (Al_2O_3) bilyeler kullanılarak 200 rpm'de 1 saat mekanik karıştırma (harmanlama) yapılmıştır. Ergitme esnasında borosilikat cam içerisinde oluşabilecek hava kabarcıklarının giderilebilmesi için ayrıca toz karışımının içerisine ağırlıkça %1 oranında sodyum sülfat ve tozların sıkıştırılabilirliğini kolaylaştırmak için de %10 oranında çinko stearat ilave edilmiştir.



Şekil 3.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan; (a) Atritör ve (b) Kovan

Karışım tozların preslenerek pellet haline getirilmesi için Harran Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü malzeme laboratuvarındaki Şekil 3.3.'de gösterilen 25 tonluk manuel pres kullanılmıştır. Karışım tozlar, manuel hidrolik pres yardımıyla tek eksenli 32 mm çap ölçülerindeki silindirik bir kalıpta (Şekil 3.4.) 250 MPa basınçta preslenerek 32 mm çapında 5 mm kalınlığında pellet örnekler elde edildi (Şekil 3.5.).



Şekil 3.3. Manuel hidrolik pres



Şekil 3.4. 32 mm çaplı silindirik pellet kalıbı

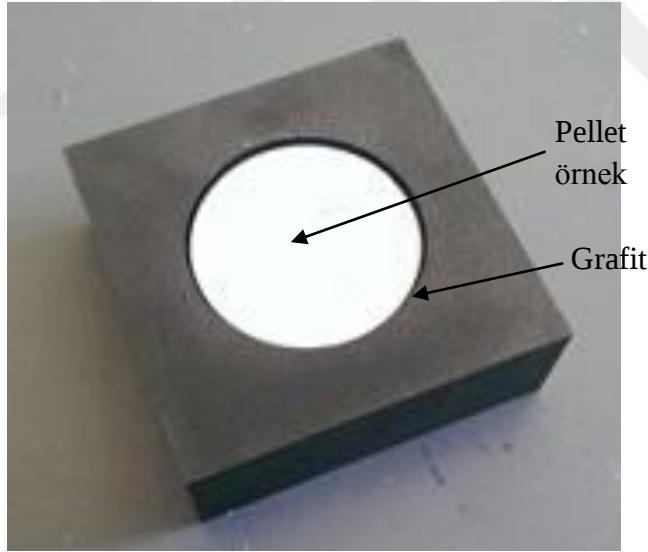


Şekil 3.5. Pellet numune

Hazırlanan örneklerin sentezlenmesi ve ergitme işlemleri ise Şekil 3.6'da verilen Harran üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü malzeme laboratuvarındaki yüksek sıcaklık kül fırını kullanıldı. Değişik oranlarda Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı borosilikat pellet örnekler ergitme amacıyla grafit kalıp içerisine yerleştirildi (Şekil 3.7). Ergitme işlemi 1400-1450 °C sıcaklık aralığında 1 saat bekletilerek yapıldı. Kristalleşmeyi önlemek ve amorf yapıli cam oluşumunu sağlamak için örnekler fırın dışına çıkarıldı ve açık atmosferde ani soğumaya bırakılarak camlaşması sağlanmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.6. Yüksek sıcaklık kül fırını



Şekil 3.7. Pellet cam numune ve grafit kalıp

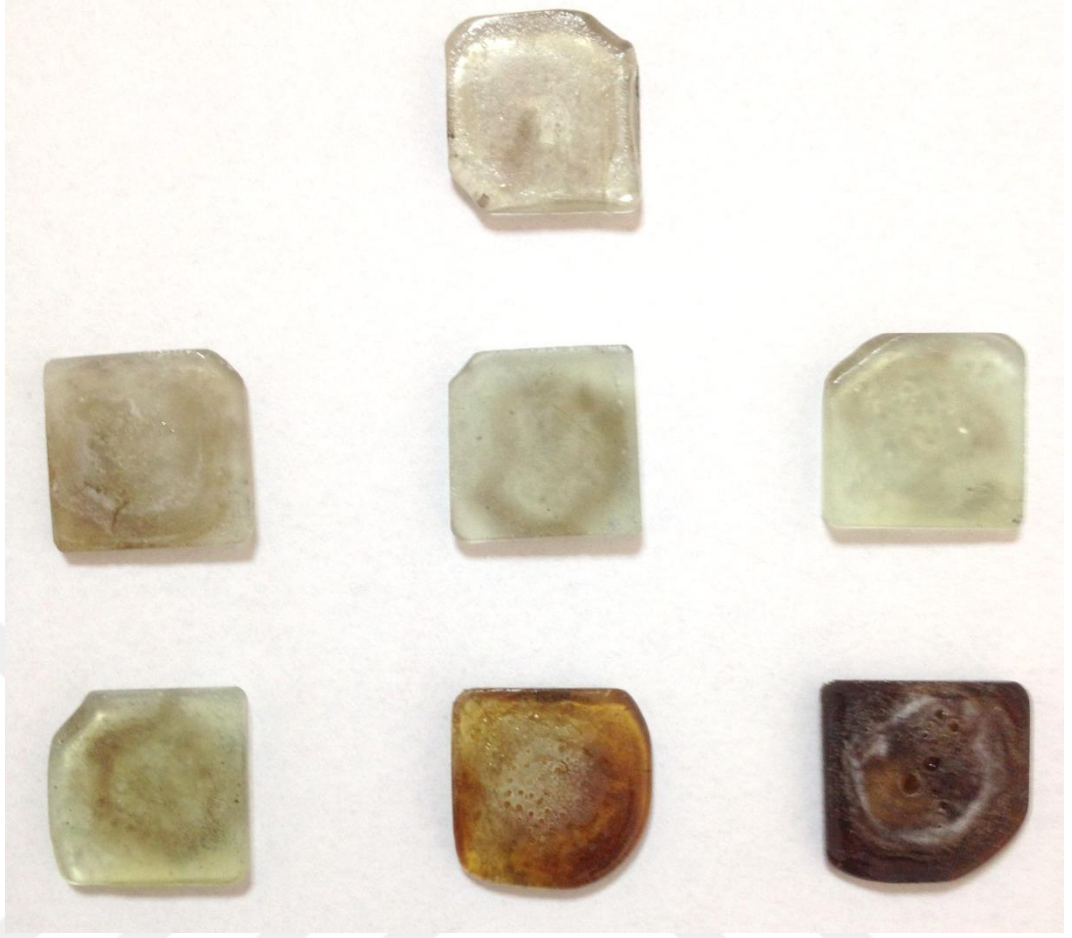


Şekil 3.8. Fırından çıkarılarak hava ortamında soğumaya bırakılan cam örnekler

Fırından çıkarılarak ani soğuma sonucunda elde edilen cam örneklerin şekilleri mekanik ve yapısal karakterizasyon için yeterli düzgünlükte olmadığından Şekil 3.9'daki şekillendirme kalıbı ve presi tasarlandı. Şekillendirme işlemi için kare grafit kalıpların içinde fırına yerleştirilen cam örnekler cam kompozisyonuna bağlı olarak 1300-1400 °C arasında viskoziteleri düşürülerek şekillendirme presi yardımıyla kare şekil almaları sağlandı (Şekil 3.10). Bu sayede hem daha düzgün bir yüzeye hem de ölçümler için düzgün bir geometriye sahip olması sağlandı.



Şekil 3.9. Şekillendirme presi ve kalıbı



Şekil 3.10. Şekillendirme sonrası kare şekil alan cam örnekler

Fırından çıkarılarak ani soğumaya bırakılan cam numunelerde ani soğumadan dolayı iç gerilmeler ve gözle görülmeyen fakat camın dayanımını çok fazla düşüren mikro çatlaklar oluşur. Bunlar camın dayanımını düşürdüklerinden dolayı camın tekrar bir ısıtma işlem görmesi gerekir. Ani soğutma sonucundaki iç gerilmeleri yok etmek için cam numuneler 5 °C'lik bir ısıtma hızında 550 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra, 2 °C'lik bir soğutma hızında oda sıcaklığına soğutuldu. Bu tavlama işlemi sayesinde camlarda oluşan iç gerilmeler ortadan kaldırıldı

3.2. Mikroyapı İncelemeleri

Mikroyapı incelemelerinde Harran üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü malzeme laboratuvarındaki Şekil 3.11’de gösterilen Kozo marka ters metal mikroskobu kullanılmıştır. Mikroyapı incelemeleri için numuneler soğuk gömme yöntemi ile polyester reçine kullanılarak kalıplandı. Numuneler sırasıyla 80, 180, 200, 320, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500 ve 2000 gridlik SiC zımparalarla yüzeydeki tüm çizikler giderilene kadar zımparalandı ve daha sonra numune yüzeyleri 3 ve 1 μm ’luk elmas pasta ve solüsyonlar kullanılarak parlatma işlemi yapıldı (Şekil 3.12). Parlatma işleminden sonra ise cam örneklerin yüzeyi hidro florik asit (HF) kullanılarak 2 dakika dağlama yapıldı ve örnekler, mikroyapı incelemeleri için hazır hale getirildi. Cam örneklerin 500 X büyütmede mikroyapı fotoğrafları çekildi.



Şekil 3.11. Ters metal mikroskobu



Şekil 3.12. Zımparalama ve parlatma ünitesi

3.3. Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri

Hazırlanan cam örneklerin yoğunlukları, Harran üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü malzeme laboratuvarındaki Şekil 3.13’de gösterilen Radwag marka hassas terazi ve yoğunluk ölçme kiti kullanılarak yapılmıştır. Cam örneklerin yoğunlukları Arşimed prensibine göre ilk önce numunenin havada asılı ağırlığı ve daha sonra saf suyun içerisindeki ağırlıkları ölçülmüştür. Yoğunlukların hesaplanması, aşağıdaki Denklem 3.1 kullanılarak yapılmıştır.

$$\rho = \frac{m_h}{m_h - m_s} \times \rho_s \quad (3.1)$$

Burada;

ρ : Numunenin yoğunluğu (gr/cm³)

m_h : Numunenin havadaki ağırlığı (gr)

m_s : Numunenin sıvıdaki ağırlığı (gr)

ρ_s : Saf suyun yoğunluğu (gr/cm³)

Cam örneklerin molar hacimleri (V_M) ise aşağıdaki Denklem 3.2 kullanılarak hesaplandı.

$$V_M = \frac{M_T}{\rho} \quad (3.2)$$

Burada;

M_T : Çok komponentli cam sisteminin toplam moleküler ağırlığı (gr/mol)

ρ : Numunenin yoğunluğu (gr/cm³)



Şekil 3.13. Hassas terazi ve yoğunluk kiti

3.4. Numunelerin Elastik Özelliklerin Belirlenmesi

Yüzeyleri hazırlanan camların elastik özelliklerin belirlenmesinde ODTÜ Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan osiloskop kullanıldı. Üretilen cam örneklerin elastik özellikleri için osiloskop yardımıyla ses hızının malzeme içinde gidiş ve geliş süresi bulundu. Denklem 3.3 kullanılarak numunelerin boyuna ve enine ultrasonik dalga hızları ölçüldü.

$$U = 2x/t \quad (3.3)$$

Burada;

U: Hız (m/sn)

x: Numunenin alt çeperine olan uzaklık (m)

t: Zaman (sn)

Bu ses dalga hızları kullanılarak cam örneklerin bazı elastik özellikleri belirlenmiştir. Numunelerin kesme modülleri (G) aşağıdaki Denklem 3.4’de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$G = \rho V_E^2 \quad (3.4)$$

Burada;

ρ : Yoğunluk (gr/cm³)

V_E : Enine ultrasonik ses dalga hızı (m/sn)

Numunelerin elastisite modülleri (E) ise aşağıdaki Denklem 3.5 kullanılarak hesaplandı.

$$E = \rho V_E^2 \frac{(3V_B^2 - 4V_E^2)}{(V_B^2 - V_E^2)} \quad (3.5)$$

Burada;

ρ : Yoğunluk (gr/cm^3)

V_E : Enine ultrasonik ses dalga hızı (m/sn)

V_B : Boyuna ultrasonik ses dalga hızı (m/sn)

Numunelerin poisson oranı (ν) ve hacim modülleri (K) sırasıyla aşağıdaki Denklem 3.6 ve 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\nu = \frac{(V_B^2 - 2V_E^2)}{2(V_B^2 - V_E^2)} \quad (3.6)$$

$$K = \rho \frac{3V_B^2 - 4V_E^2}{3} \quad (3.7)$$

3.5. Numunelerin Sertlik, Kırılma Toklukları ve Gevreklik İndeksinin Belirlenmesi

BS camların mekanik özelliklerine Er_2O_3 ve CeO_2 ilavesinin etkilerini belirlemek için Harran üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü malzeme laboratuvarındaki Şekil 3.14'de gösterilen AOB Lab. Marka mikro Vickers sertlik ölçme cihazı kullanılmıştır. Cam örneklerin sertlikleri, 500 gr yük 10 sn uygulanarak ölçülmüştür. Her örnek üzerinden 10 adet ölçüm alınmış ve ortalama bir değer bulunmuştur. Sertlik ölçümlerinde numune üzerinde oluşan iz üzerindeki köşegenler ölçülmüş ve aşağıdaki Denklem 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$H_v = \frac{1.854P}{d^2} \quad (3.8)$$

Burada;

H_v : Vickers sertliği (kg/mm^2)

P : Uygulanan yük (kg)

d : İzin köşegen uzunluğu (mm)

Cam örneklerin kırılma toklukları ise Half-Penny-Crack yöntemiyle aşağıdaki Denklem 3.9 kullanılarak hesaplandı (Anstis, 1981).

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.9)$$

Burada;

K_{IC} : Kırılma tokluğu (MPa.m^{0.5})

E : Malzemenin elastisite modülü (GPa)

P : Uygulanan yük (kg)

c : Çatlak uzunluğu (m)



Şekil 3.14. Mikro Vickers sertlik cihazı

Numunelerin gevreklik değerleri aşağıda verilen Denklem 3.10 kullanılarak hesaplanmıştır. Gevreklik, sertliğin kırılma tokluğuna bölünmesiyle bulunur.

$$B = H / K_{IC} \quad (3.10)$$

Burada;

B: Gevreklik

H: Sertlik

K_{IC} : Kırılma Tokluğu

3.6. Numunelerin XRD Analizleri

X-ışınları difraksiyonu yöntemiyle numunelerde oluşan kristal fazları ve oluşan yapıları saptayabilmek için Dicle Üniversitesinde bakır tüplü Bruker D8 Discover markalı cihazda 15 ile 60° açı aralığında dakikada yaklaşık 2° tarama hızında kırınım desenleri çekilmiştir. X-ışınları difraktometresi ile üretilen cam örneklerinde herhangi bir kristallenme olup olmadığı saptanmaya çalışılmıştır.

3.7. Numunelerin Köprülü Oksijen Sayılarının Hesaplanması

Hazırlanan numunelerin köprülü oksijen sayıları (N_{BO}), Er_2O_3 katkılı BS camlar için aşağıda verilen Denklem 3.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Oksijenle bağ yapan elementler olan Silisyum (Si), Bor (B), Alüminyum (Al), Erbiyum (Er) ve Seryum (Ce) elementleri tetrahedralar oluşturur ancak bu tetrahedralar Sodyum (Na) tarafından bozularak köprüsüz oksijenler ortaya çıkar. Böylece aşağıdaki denklemler oluşturulur.

$$N_{BO} = \frac{4(Si+B+Al)-(2(Na)-Al-Er)}{Si+B+Al} \quad (3.11)$$

CeO_2 katkılı BS cam örneklerin köprülü oksijen sayıları (N_{BO}) ise aşağıdaki Denklem 3.12 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$N_{BO} = \frac{4(Si+B+Al)-(2(Na)-Al-Ce)}{Si+B+Al} \quad (3.12)$$

3.8. Numunelerin Atomik Paketlenme Yoğunluklarının Hesaplanması

Hazırlanan BS cam numunelerin atomik paketlenme yoğunlukları aşağıda verilen Denklem 3.13 ve Denklem 3.14 kullanılarak hesaplandı.

Atomik paketlenme yoğunluğu (C_g);

$$C_g = \frac{\sum f_i \cdot V_i}{\frac{\sum f_i \cdot M_i}{\rho}} \quad (3.13)$$

Burada;

f_i : Molar fraksiyon

M_i : Molar kütle

ρ : Yoğunluk

V_i : iyonun işgal ettiği hacim

Formülü A_xB_y olan bileşikler için V_i aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V_i = 4/3\pi \cdot N(x \cdot r_A^3 + y \cdot r_B^3) \quad (3.14)$$

Burada;

N : Avogadro Sayısı

r_A, r_B : İyonik Yarıçaplar

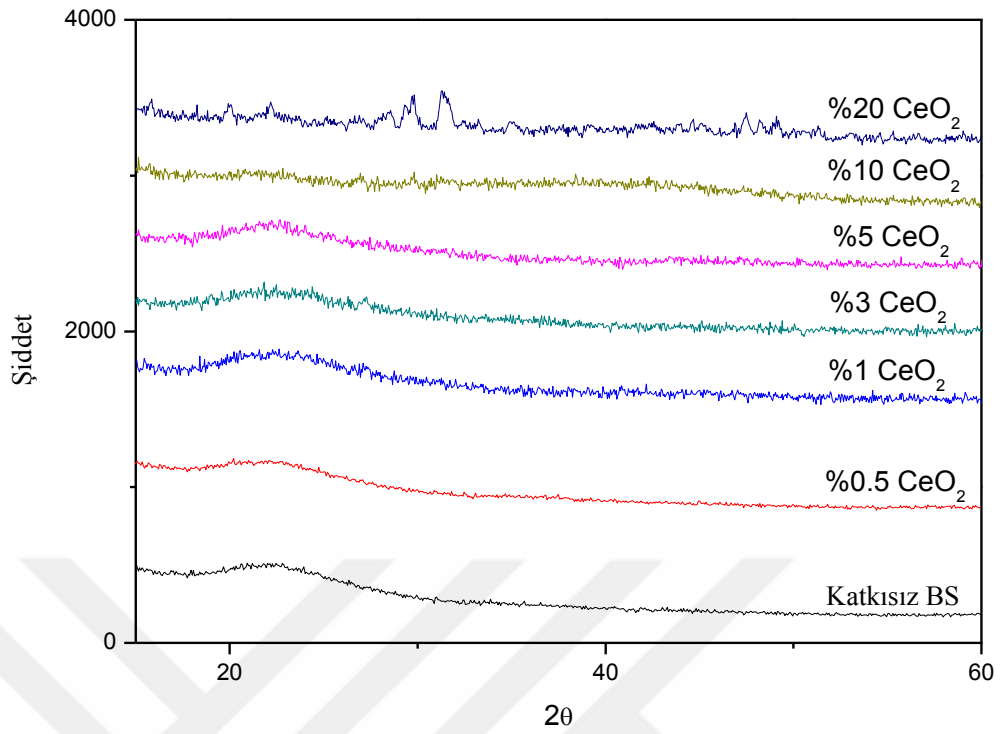
4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. XRD Analiz Sonuçları

4.1.1. CeO₂ katkılı BS camların XRD analizleri

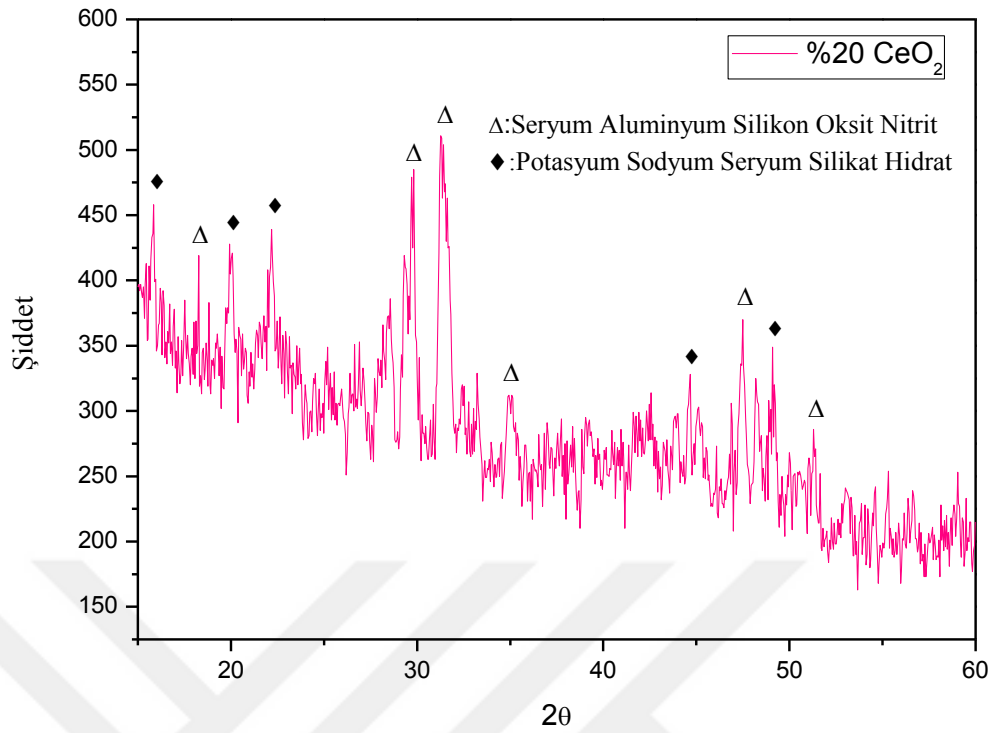
Bu çalışmada; hazırlanan farklı oranlarda CeO₂ katkılı BS cam numunelerin XRD sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.1.'de karkısız ve CeO₂ katkılı BS cam numunelerin XRD analiz sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.1'den anlaşılacağı gibi ağırlıkça %0–10 aralığında CeO₂ katkılı BS cam örnekler amorf bir yapı deseni göstermiş ve ayrıca yapısında herhangi bir kristal fazına da rastlanılmamıştır. %20 CeO₂ hariç bütün katkı oranlarında camlar, silikat içeren camlara ait amorf bir yapı deseni göstermişlerdir. Bu desen 17–27° aralığında geniş yayılan bir amorf yapı pikidir. Zachariasen'e göre cam, yapısını hayli bozuk SiO₂ tetrahedraların rastgele dağılmasıyla oluşturur. Bu tetrahedralar kısa mesafede düzen sağlar ancak uzun mesafelerde düzensizlik getirir. Camsı yapılarda görülen geniş yayılan pik bu yapıdan kaynaklanır (Wang, 2014).

Katkı oranı arttıkça cam numunelerinin amorf yapısı kaybolmuştur ve pikler görülmeye başlamıştır. Bunun, Ce'nin yüksek atomik yarıçapından dolayı kümelenme eğilimi göstermesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.1. CeO₂ katkılı BS cam numunelerin XRD sonuçları

Aşağıda Şekil 4.2’de %20 CeO₂ katkılı BS cam örneğin XRD deseni verilmiştir. %20 CeO₂ katkılı BS numunede bazı kristal pikleri gözlenmiştir. %20 CeO₂ katkılı camda oluşan piklerin “Seryum Alüminyum Silikon Oksit Nitrat” (Pdf Numarası 00-048-1592) ve “Potasyum Sodyum Seryum Silikat Hidrat” (Pdf Numarası 01-078-8068) bileşiklerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

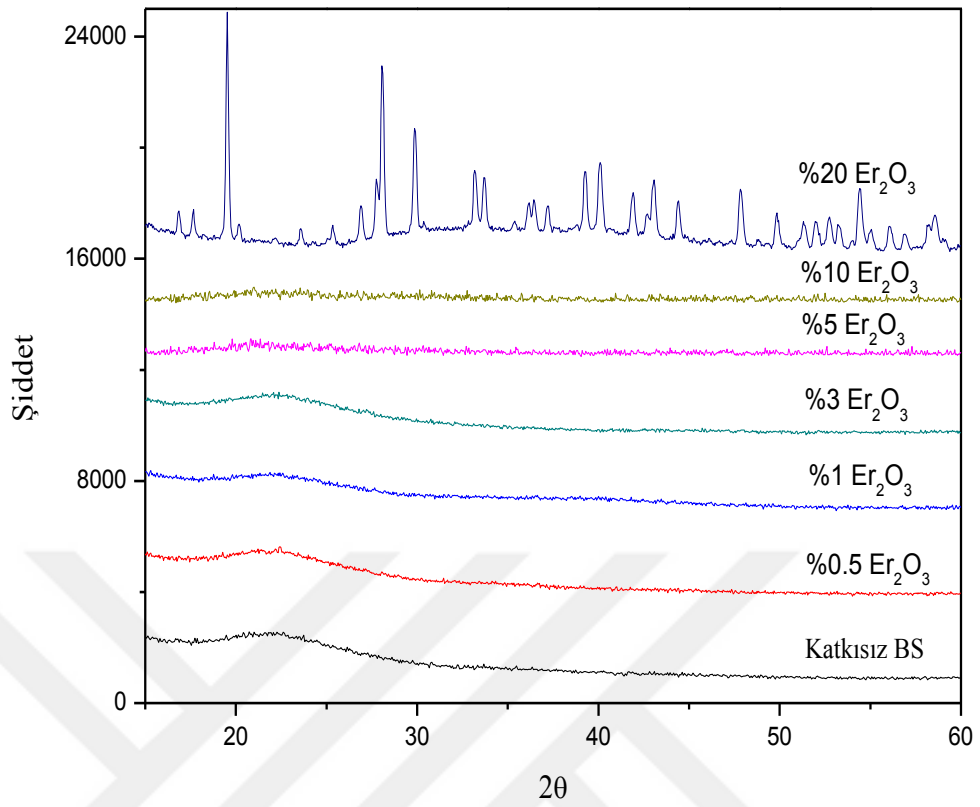


Şekil 4.2. %20 CeO₂ katkılı BS cam numunede oluşan kristal fazı pikleri

4.1.2. Er₂O₃ katkılı borosilikat camların (BS) XRD analizleri

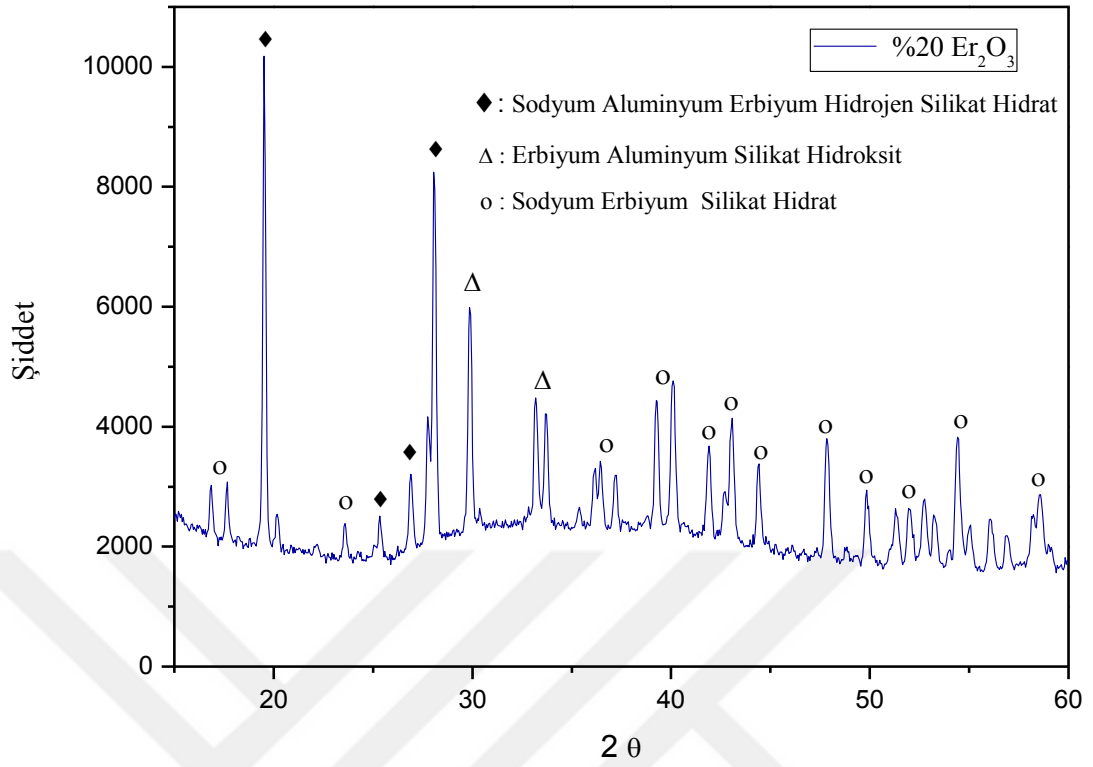
Şekil 4.3.'de Er₂O₃ katkılı BS cam numunelerin XRD sonuçları gösterilmiştir. Er₂O₃ katkılı BS camlarda da CeO₂ katkılı camlar gibi silikat içeren camlara ait amorf yapı deseni göstermişlerdir. Bu desen 18–26° aralığında geniş yayılan bir amorf yapı pikidir. Zachariasen'e göre cam, yapısını hayli bozuk SiO₂ tetrahedraların rastgele dağılmasıyla oluşturur. Bu tetrahedralar kısa mesafede düzen sağlar ancak uzun mesafelerde düzensizlik getirir. Camsı yapılarda görülen geniş yayılan pik bu yapıdan kaynaklanır (Wang, 2014). %0–10 Er₂O₃ katkı aralığında herhangi bir kristal fazı görünmezken %20 katkı oranında ise çok sayıda piklere rastlanılmıştır.

Katkı oranı arttıkça cam numunelerinin amorf yapısı kaybolmuştur ve pikler görülmeye başlamıştır. Bunun nedeninin Er'nin yüksek atomik yarıçapından dolayı kümelenme eğilimi göstermesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.3. Er_2O_3 katkılı BS cam numunelerin XRD sonuçları

Aşağıda Şekil 4.4’de %20 Er_2O_3 katkılı BS cam örneğin XRD deseni verilmiştir. %20 Er_2O_3 katkılı BS cam numunesinde oluşan piklerin “Sodyum Alüminyum Erbiyum Hidrojen Silikat Hidrat” (Pdf Numarası 00-058-049), “Erbium Alüminyum Silikat Hidroksit” (Pdf Numarası 00-037-0067) ve “Sodyum Erbiyum Silikat Hidrat” (Pdf Numarası 00-053-1200) bileşiklerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. %20 Er₂O₃ katkılı BS cam numunede oluşan kristal fazı pikleri

4.2. Fiziksel ve Mekanik Özellikler

4.2.1. Yoğunluk sonuçları

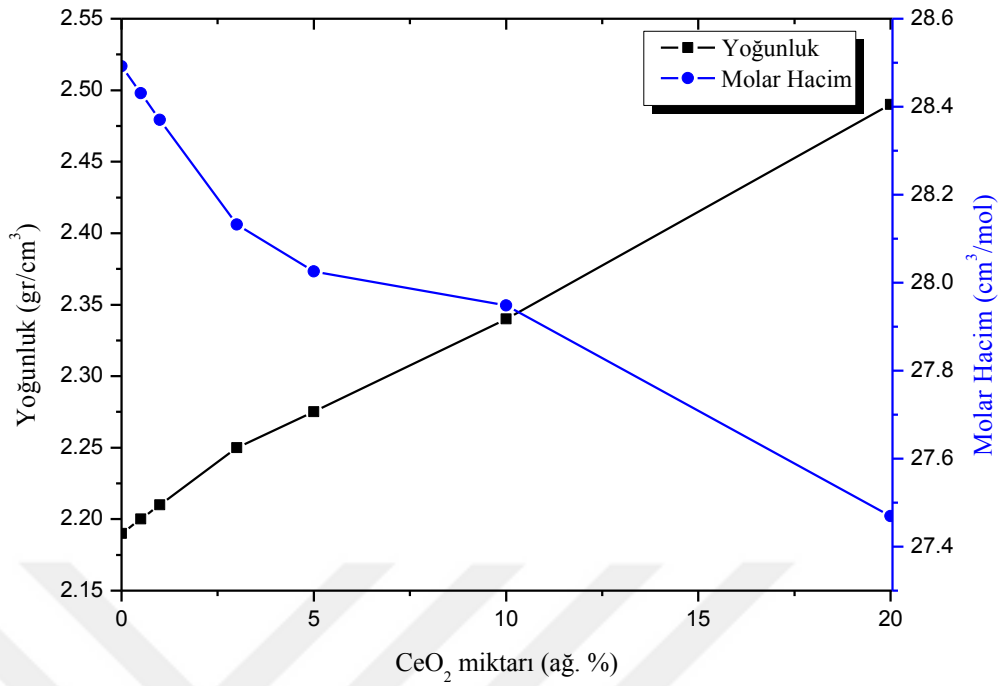
4.2.1.1. CeO₂ katkılı BS camların yoğunluk sonuçları

Numunelerin yoğunlukları Arşimed prensibine (Denklem 3.1) göre hesaplandı. Molar hacimleri ise Denklem 3.2'den hesaplandı. CeO₂ katkı oranlarındaki artışla birlikte BS cam numunelerin yoğunluklarında bir artış meydana gelmiştir. Elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. CeO₂ katkılı camların yoğunlukları ve molar hacimleri (V_M)

Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm ³)	Molar hacim (cm ³ /mol)
Katkısız BS	2.19	28.49224
%0.5 CeO ₂	2.20	28.43091
%1 CeO ₂	2.21	28.37014
%3 CeO ₂	2.25	28.13244
%5 CeO ₂	2.28	28.02544
%10 CeO ₂	2.34	27.94786
%20 CeO ₂	2.49	27.46908

Şekil 4.5.'de CeO₂ katkılı BS camların katkı miktarı ile yoğunluk ve molar hacimlerdeki değişimler verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi artan katkı oranlarıyla yoğunluk değerlerindeki artış doğrudan ilişkilidir. Katkı oranı arttıkça yoğunlukların artmasının temel nedeni CeO₂'nin yüksek yoğunluğundan ve atom ağırlıklarından kaynaklanmaktadır ($\rho=7.65 \text{ g/cm}^3$, $M_a=172.115 \text{ g/mol}$) (D.R.Lid., 2000). CeO₂ katkısı ile BS camların molar hacimleri 28.49224 cm³/mol değerinden 27.46908 cm³/mol değerine düşmüştür. Molar hacim, atomik paketlenme yoğunluğuyla ters orantılıdır. Atomik paketlenme yoğunluğu arttıkça atomlar arası mesafe kısalmır. Böylece, molar hacimde azalma meydana gelir (Hager, 2012).



Şekil 4.5. CeO₂ katkılı borosilikat camların yoğunluk ve molar hacimlerdeki değişim

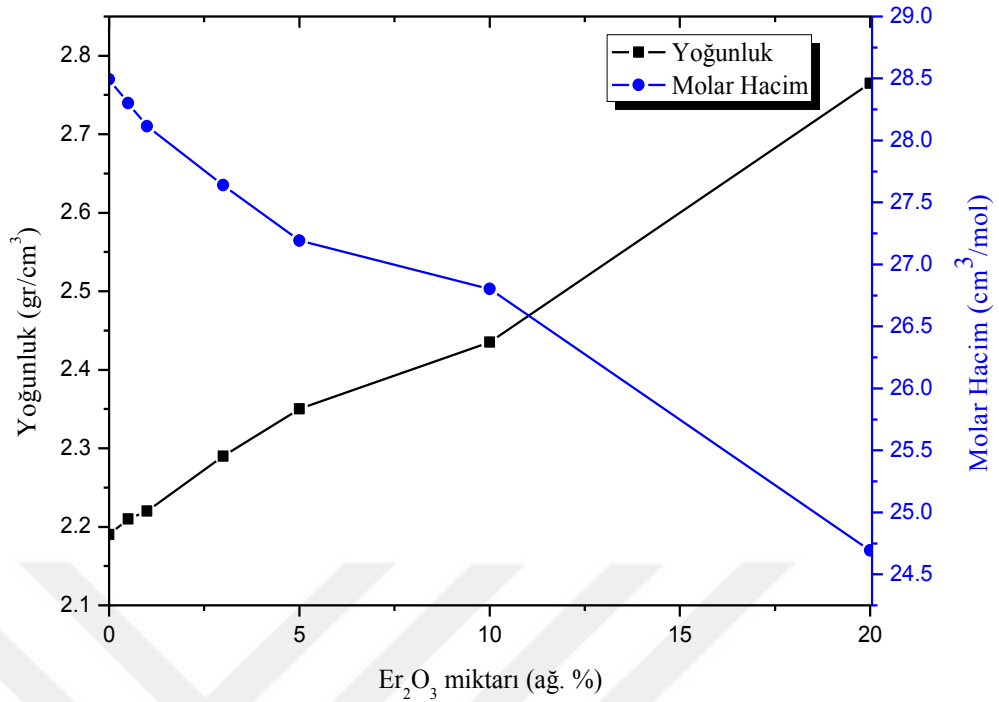
4.2.1.2. Er₂O₃ katkılı BS camların yoğunluk sonuçları

Er₂O₃ katkılı BS camların yoğunlukları Arşimed prensibi ile Denklem 3.1 kullanılarak, molar hacimleri ise Denklem 3.2 kullanılarak hesaplandı. Katkisız numuneyle %20 katkılı BS cam numune arasında ciddi bir yoğunluk farkı olduğu görülmüştür. Çizelge 4.2.'de Er₂O₃ katkılı BS camların yoğunlukları ve molar hacimleri (V_M) verilmiştir.

Çizelge 4.2. Er_2O_3 katkılı camların yoğunlukları ve molar hacimleri

Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm^3)	Molar hacim (cm^3/mol)
Katkısız BS	2.19	28.49224
%0.5 Er_2O_3	2.21	28.30226
%1 Er_2O_3	2.22	28.1157
%3 Er_2O_3	2.29	27.64095
%5 Er_2O_3	2.35	27.19064
%10 Er_2O_3	2.44	26.80246
%20 Er_2O_3	2.77	24.69242

Şekil 4.6'da Er_2O_3 katkılı BS camların yoğunluk ve molar hacimlerindeki değişim verilmiştir. Katkı oranları arttıkça numunelerin yoğunluklarının hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu artışın temel nedeni Er_2O_3 'ün yüksek yoğunluğu ve atom numarasıdır ($\rho=8.64 \text{ g/cm}^3$, $M_a=382.56 \text{ g/mol}$) (D.R.Lid., 2000). Yoğunluktaki değişimin aksine, numunelerin molar hacimlerinde ise Er_2O_3 katkı miktarının artışı ile birlikte bir azalma meydana gelmiştir. Molar hacim, atomik paketlenme yoğunluğuyla ters orantılıdır. Atomik paketlenme yoğunluğu arttıkça atomlar arası mesafe kısalır. Böylece, molar hacimde azalma meydana gelir (Hager, 2012).



Şekil 4.6. Er₂O₃ katkılı borosilikat camların yoğunluk ve molar hacimlerdeki değişim

4.2.2. Elastik özellikler

4.2.2.1. CeO₂ katkılı BS camların elastik özellikleri

Numunelerin elastik özellikleri, enine ve boyuna ultrasonik ses hızları kullanılarak (Denklemler 3.3–3.7) hesaplanmıştır. CeO₂ katkılı numunelerde bütün numuneler katkısız BS numuneden daha yüksek elastisite modülü (E) değerleri göstermiştir. Elastisite modülü %5 katkı oranına kadar artış göstermiştir. %10 katkı oranından sonra ise hafif bir azalma gözlenmiştir. CeO₂ katkılı örneklerin Kesme modülü (G) ise elastisite modülüne benzer şekilde %5 katkı oranına kadar artmıştır ve %10 katkısından sonra tekrar bir düşüş göstermiştir. Hacim modülünde (K) ise kesin bir eğilim görülmemiştir ancak % 0.5 katkı oranı hariç bütün numunelerde, katkısız numuneden daha yüksek sonuçlar bulunmuştur. Poisson oranı (ν) için ise net bir şey söylemek mümkün değildir, literatüre yakın değerler gözlenmiştir.

Elastisite modülü tek bir nedenden etkilenmez. Bu nedenle, camların ve katkı malzemelerinin cam yapısında ne gibi değişikliklere yol açtığının bilinmesi

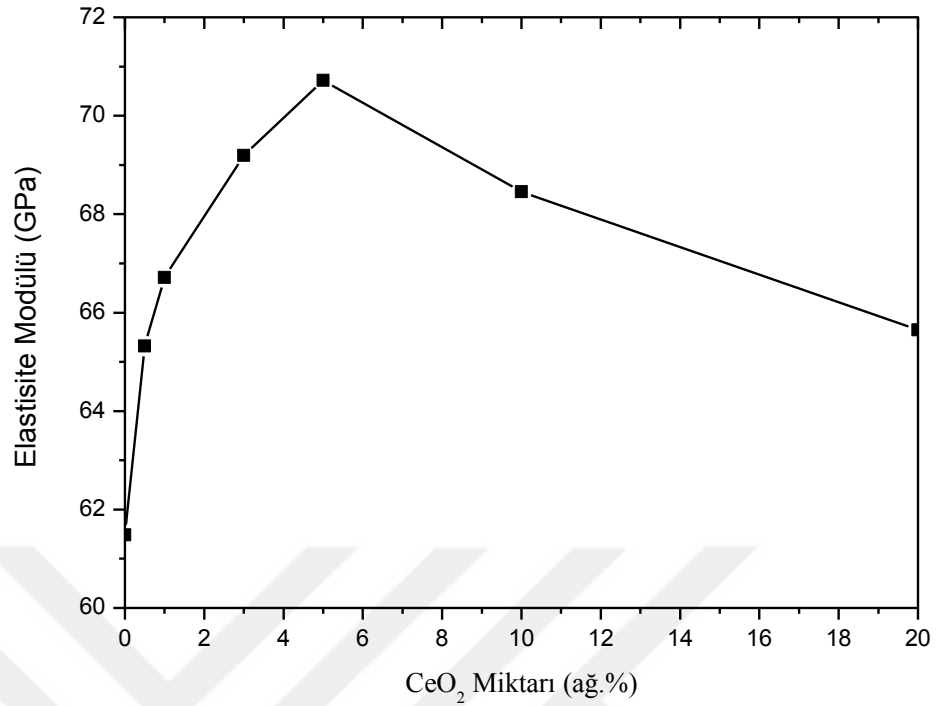
gerekmektedir. İlk olarak, camlı yapıların elastisite modülleri bağ enerjisine ve paketlenme yoğunluğuna bağlıdır. “Ce” iyonları yüksek bağ enerjisine sahiptir. Bağların yüksek ayrılma enerjisi gerektirmesi ve artan paketlenme yoğunluğu nedeniyle camların elastisite modülleri ve sertliklerinde artış görülür. Bir diğer elastisite modülünü etkileyen durum ise CeO_2 ’nin camın yapısına girerek tetrahedralardaki bağları koparmasından kaynaklanır. Köprüsüz oksijen sayısındaki azalma cam ağının bağlantısını arttırdığı için elastisite modülü değerlerinde artış görülür. Bu nedenle elastisite modülü artan katkı oranlarıyla artış göstermiştir.

Aşağıda Çizelge 4.3’de CeO_2 katkılı BS cam numunelerin elastik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. CeO_2 katkılı cam numunelerin elastik özellikleri

Cam Türü	Elastisite Mod. (GPa)	Kesme Mod. (GPa)	Poisson Oranı (ν)	Hacim Modülü (GPa)
Katkısız BS	61.49	25.14	0.223	36.99
%0.5 CeO_2	65.32	27.17	0.202	36.57
%1 CeO_2	66.72	27.29	0.222	40.05
%3 CeO_2	69.2	28.37	0.219	41.11
%5 CeO_2	70.72	28.86	0.225	42.87
%10 CeO_2	68.46	28.01	0.222	41.01
%20 CeO_2	65.65	26.15	0.255	44.67

Şekil 4.7.’de katkı miktarı ile elastisite modülü arasındaki ilişki gösterilmiştir. Görüldüğü gibi %0.5 katkı oranında bile elastisite modülünde net bir artış gözlenmiştir. %10 katkı oranından sonra görülen azalmanın nedeni ise “Ce” iyonunun bağ yapısına girmeden farklı bileşikler oluşturmasından kaynaklanmış olabilir. XRD sonuçlarında görüldüğü üzere %20 katkı oranında Ce’nin oluşturduğu farklı bileşikler bulunmaktadır.



Şekil 4.7. BS camların elastisite modülünün CeO₂ katkı miktarı ile değişimi

Poisson oranı ise atomlar arası çapraz bağlara bağlıdır. Köprüsüz oksijen sayısı azaldıkça çapraz bağlar artar. Atomlar arası çapraz bağlar arttıkça poisson oranı azalır. Sonraki bölümlerde incelenecek olan köprüsüz oksijen sayısı katkı oranıyla azalma göstermiştir. Bu da Poisson oranının düşmesine neden olarak gösterilebilir. Nitekim %20 katkı oranı hariç bütün numunelerde Poisson oranı katkısız numuneden düşük veya yakın değerlerde çıkmıştır.

Kesme modülü değerleri de köprüsüz oksijen sayılarıyla ilişkilidir. Köprüsüz oksijen sayısı azaldıkça kesme modülü değerlerinin artması beklenir. Bundan dolayı kesme modülü değerleri elastisite modülüyle aynı düzende sonuçlar vermiştir ve bütün katkı oranlarında katkısız numuneden daha yüksek değerler görülmüştür.

4.2.2.2. Er₂O₃ katkılı BS camların elastik özellikleri

Numunelerin elastik özellikleri ultrasonik ses hızları kullanılarak (Denklem 3.3–3.7) hesaplanmıştır.

Er_2O_3 katkılı numunelerde elastisite modülü %3 katkı oranına kadar artış gösterirken, %5 ve %10 katkı oranlarında hafif bir düşüş göstermiştir. Ancak %20 katkısında maksimum değerine ulaşmıştır. Kesme modülü ise %5 katkı oranına kadar artmıştır ancak %10 katkısından sonra yine düşüş göstermiştir. Hacim modülünde kesin bir eğilim görülmemiştir ancak bütün numunelerde katkısız numuneden daha yüksek sonuçlar bulunmuştur. Maksimum hacim modülü değeri %20 katkısında görülmüştür. Poisson oranlarında kesin bir eğilim yoktur, literatürde camlar için verilen değerlere yakın değerlerde sonuçlar gözlenmiştir.

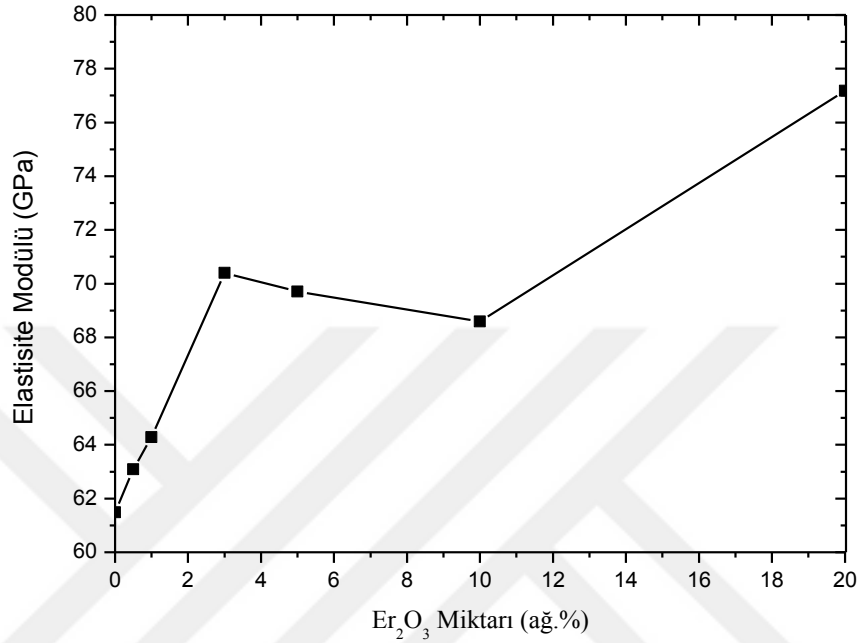
Aşağıda Çizelge 4.4.'de Er_2O_3 katkılı BS camların elastik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Er_2O_3 katkılı cam numunelerin elastik özellikleri

Cam Türü	Elastisite Mod.(GPa)	Kesme Mod. (GPa)	Poisson Oranı (v)	Hacim Modülü (GPa)
Katkısız BS	61.49	25.14	0.223	36.99
%0.5 Er_2O_3	63.09	24.95	0.264	44.63
%1 Er_2O_3	64.28	26.45	0.215	37.59
%3 Er_2O_3	70.41	29.46	0.195	38.44
%5 Er_2O_3	69.71	28.75	0.212	40.36
%10 Er_2O_3	68.58	27.23	0.259	47.51
%20 Er_2O_3	77.18	30.07	0.283	59.34

Camsı yapıların elastisite modülleri bağ enerjisine ve paketlenme yoğunluğuna bağlıdır. “Er” iyonları yüksek bağ enerjisine sahiptir. Bağların yüksek ayrılma enerjisi gerektirmesi ve artan paketlenme yoğunluğu nedeniyle camların elastisite modülleri ve sertliklerinde artış görülür. Bir diğer elastisite modülünü etkileyen durum ise Er_2O_3 'ün camın yapısına girerek tetrahedralardaki bağları koparmasından kaynaklanır. Er_2O_3 ilavesi ile köprüsüz oksijen sayısındaki azalma cam ağının bağlantısını arttırdığı için elastisite modülü değerlerinde bir artış görülür. Bu nedenle elastisite modülü artan katkı oranlarıyla artış göstermiştir.

Şekil 4.8.'de Er_2O_3 katkılı camların elastisite modülü-katkı miktarı grafiği verilmiştir. Elastisite modülü değerleri katkılı numunelerin hepsinde katkısız numuneden daha yüksek değerlerde görülmüştür.



Şekil 4.8. BS camların elastisite modülünün Er_2O_3 katkı miktarı ile değişimi

Poisson oranı atomlar arası çapraz bağlara bağlıdır. Köprüsüz oksijen sayısı azaldıkça çapraz bağlar artar. Atomlar arası çapraz bağlar arttıkça poisson oranı azalır. Sonraki bölümlerde incelenecek olan köprüsüz oksijen sayısı katkı oranıyla azalma göstermiştir. Bu da Poisson oranının düşmesine neden olarak gösterilebilir. Bazı katkılarda ise Poisson oranının arttığı görülmektedir. Bunun nedeni ise atomik paketlenmenin artmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Kesme modülü değerleri de köprüsüz oksijen sayılarıyla ilişkilidir. Köprüsüz oksijen sayısı azaldıkça kesme modülü değerlerinin artması beklenir. Bundan dolayı kesme modülü değerleri elastisite modülüyle aynı düzende sonuçlar vermiştir ve %0.5 hariç bütün katkı oranlarında katkısız numuneden daha yüksek değerler görülmüştür.

4.2.3. Kırılma tokluğu, sertlik ve gevreklik sonuçları

4.2.3.1. CeO₂ katkılı BS camların kırılma tokluğu, sertlik ve gevreklik sonuçları

Numunelerin sertlik sonuçları Mikro Vickers sertlik ölçüm cihazıyla elde edilmiştir. Kırılma toklukları ise Half-Peny-Crack yöntemiyle (Denklem 3.9) hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5.'de numunelerin mekanik özellikleri verilmiştir. CeO₂ katkılı numunelerin sertlik değerleri %10 katkı oranına kadar artmıştır ve %20 katkı oranında ise bir miktar azalma meydana gelmiştir. Sertlik değerlerinin artması köprülü oksijen sayısı arttıkça camların rijitliğinin artmasından kaynaklanır (Hager, 2012). Bu da camların sertliklerinin artmasına neden olur. Yapılan çalışmada sonraki bölümlerde anlatılacak olan örneklerin köprülü oksijen sayıları, CeO₂ katkı oranındaki artışla birlikte bir artış göstermiştir. Bu köprülü oksijen sayılarındaki artış, CeO₂ katkılı örneklerin sertlik değerlerinde ciddi bir artışa neden olmuştur. %20 katkı oranında ise camsı yapının içerisinde XRD analizi ile tespit edilmiş olan bazı kristal fazlar camın sertliğini etkileyerek azalmasına neden olmuş olabilir.

CeO₂ katkısı ağın depolimerizasyonu artırır ve böylece tetrahedralardaki (düzgün dört yüzlü) Si-O bağlarının yaklaşmasını sağlar. Dört köprülü Si-O tetrahedralarının çoğu daha düşük seviyelere dönüşür. Bu da kırılma tokluğunda belli bir katkı oranına kadar artışa neden olur. Çünkü depolimerize yapı mikro çatlakların yayılmasını engeller ve böylece kırılma tokluğunda artış görülür (Wang, 2014). Bundan dolayı, kırılma toklukları %3 katkı oranına kadar bir artış göstermiştir. Ancak %3'den sonraki katkı oranlarında (%5, 10 ve 20) ise kırılma toklukları, katkısız numunenin altındaki değerlere ulaşmıştır. Bunun nedeni ise katkı miktarının artışı ile birlikte köprülü oksijen sayısının artarak camın rijitliğini ve sertliğini arttırmasıdır.

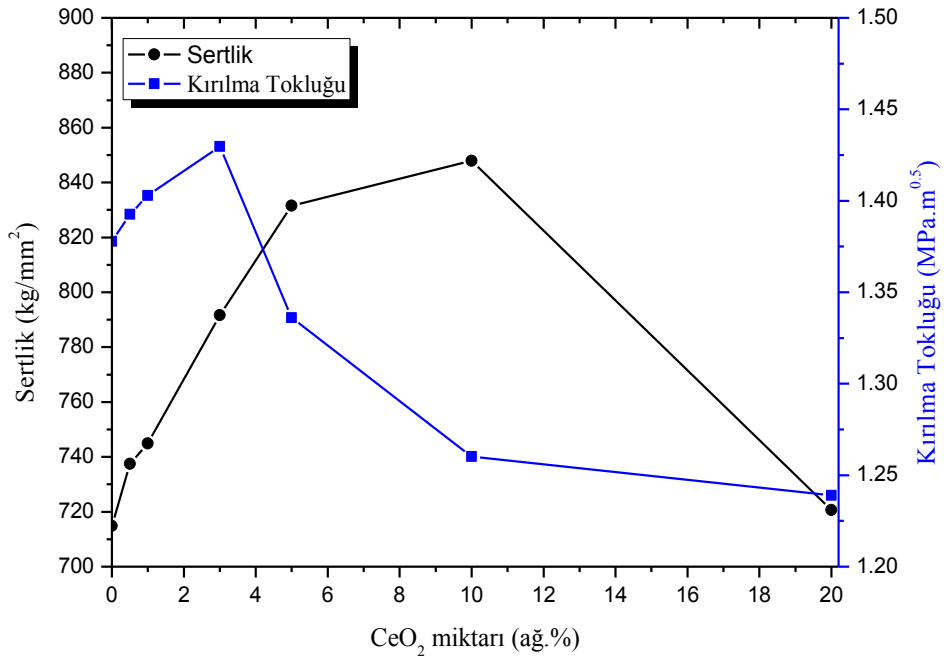
Numunelerin gevreklik değerleri Denklem 3.10 kullanılarak hesaplanmıştır. Camların gevreklik değerleri de sertlikle yakından ilişkilidir. Bu nedenle; örneklerin

gevreklik değerleri %10 CeO₂ katkı oranına kadar yükselmiştir, %20 katkı oranında ise ciddi bir azalma göstermiştir.

Çizelge 4.5. CeO₂ katkılı cam numunelerin mekanik özellikleri

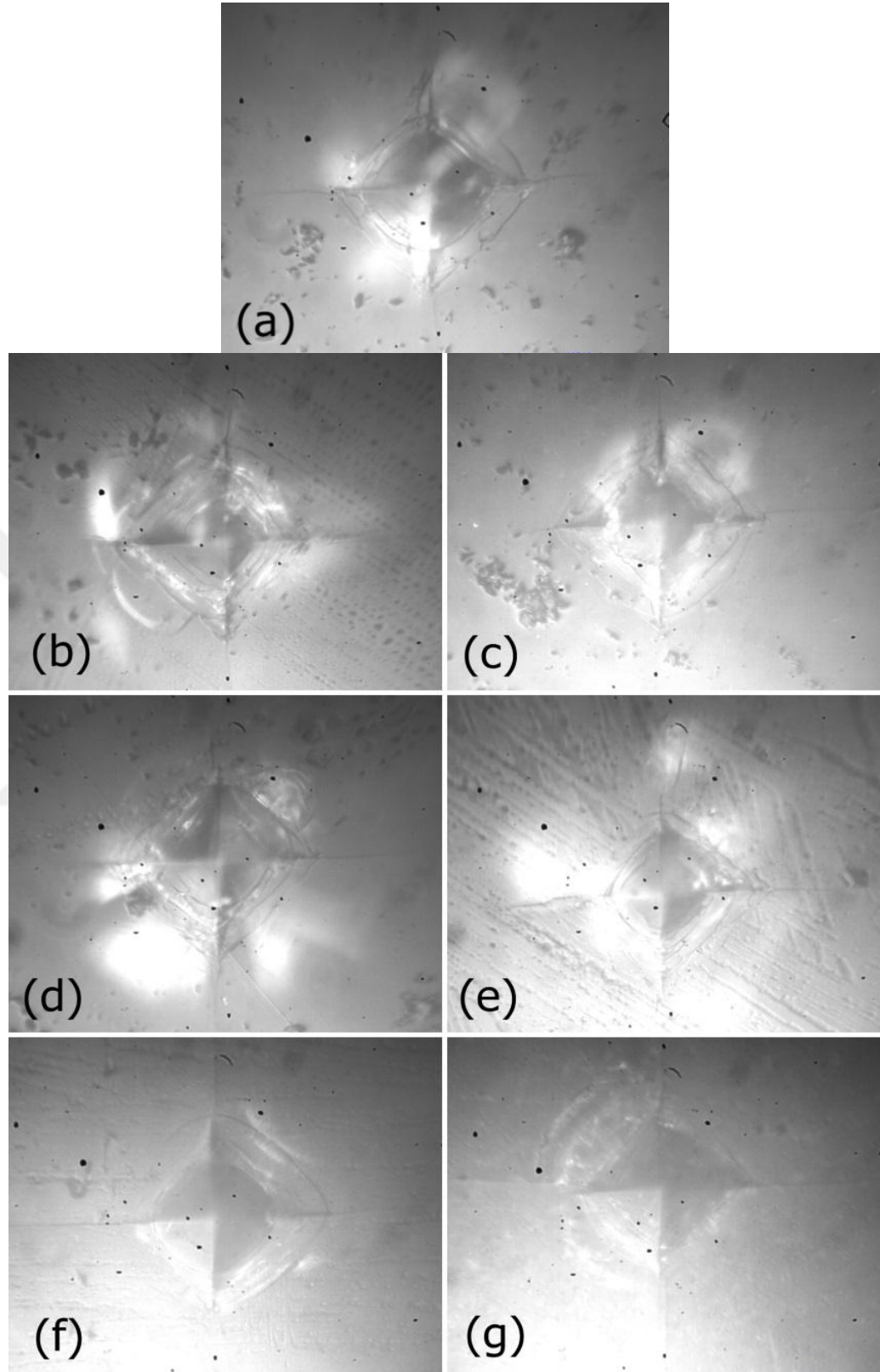
Cam Türü	Yoğunluk (gr/cm ³)	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{0.5})	Gevreklik (μm ^{-1/2})
Katkısız BS	2.19	7.01	1.378	5.09
%0.5 CeO ₂	2.20	7.23	1.393	5.19
%1 CeO ₂	2.21	7.31	1.404	5.20
%3 CeO ₂	2.25	7.77	1.430	5.43
%5 CeO ₂	2.28	8.16	1.336	6.11
%10 CeO ₂	2.34	8.32	1.260	6.60
%20 CeO ₂	2.39	7.07	1.239	5.71

Şekil 4.9.'da CeO₂ katkılı numunelerin sertlik ve kırılma toklukları grafiği verilmiştir. Sertlikle ve kırılma tokluğu arasında zıt bir ilişki olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Bunun nedeni artan sertliğin malzemenin absorblayacağı enerjiyi düşürmesidir.



Şekil 4.9. CeO₂ katkılı numunelerin sertlik ve kırılma toklukları grafiği

Şekil 4.10.'da CeO_2 katkılı BS numunelerin Vickers çentik izleri ve köşegenlerde oluşan çatlaklar gösterilmiştir. Mikro Vickers sertlik ucu 5 N yük, 10 saniye uygulanması sonucunda bütün örneklerin dört köşegeninde çatlaklar oluşmuştur. İzlerin köşe noktalarında genellikle medyan ve radyal çatlaklar gözlenmiştir. Şekilden de görüleceği gibi %0-3 katkı aralığındaki numunelerde oluşan çatlakların (Şekil 4.8-a-d), %5, 10 ve 20 katkı oranlarına göre (Şekil 4.8-e-g) daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun yanısıra %3 katkı oranına kadar olan numunelerin batma izlerinin net bir şekilde bir kare iz oluşturmada, camda tabakalaşma meydana getirdiği ve böylece camın şekil değişimine direnç göstererek daha elastik bir yapı özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu da örneklerin kırılma tokluğunun %3 katkı miktarına kadar artmasını doğrulamaktadır. Özellikle %10 ve %20 katkı oranlarında ise neredeyse kusursuz kare çentik izler oluşmuştur. Bu da yukarıda yapılan yorumlarla ve kırılma tokluğundaki düşüşle ilişkilidir.



Şekil 4.10. Cam numunelerin 5 N yük altındaki Vickers çentik izleri ve çatlaklar; (a)katkısız BS, (b)% 0.5 CeO₂, (c) % 1 CeO₂, (d) % 3 CeO₂, (e) % 5 CeO₂, (f) % 10 CeO₂, (g) %20 CeO₂

Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi 5 N yükün 10 saniye uygulanması ile katkısız ve CeO₂ katkılı BS numunelerin çentik izlerinin dört köşesinde de çatlama meydana gelmiştir. Katkısız ve CeO₂ katkılı BS numunelerde genellikle medyan ve radyal çatlaklar gözlenmiştir.

4.2.3.2. Er₂O₃ katkılı BS camların kırılma tokluğu, sertlik ve gevreklik sonuçları

Er₂O₃ katkılı numunelerin sertlikleri de CeO₂ katkılı numunelerde olduğu gibi %10 katkı oranına kadar artmıştır. %20 katkı oranında ise katkısız numuneden daha düşük değerlere inmiştir. Sertlik değerlerinin artması köprülü oksijen sayısı arttıkça camların rijitliğinin artmasından kaynaklanır (Hager, 2012). BS camların köprülü oksijen sayıları (N_{BO}) Er₂O₃ katkı oranıyla birlikte bir artış göstermiştir. Köprülü oksijen sayılarındaki bu artış sertliğin artmasına neden olmuştur. %20 katkı oranında ise camsı yapının içerisinde görülen bazı kristal fazlar camın sertliğini etkilemiş olabilir. Sertliğin artmasına neden olan diğer bir neden de nadir toprak elementlerinin yüksek iyonik bağ dayanımına sahip olmalarından dolayı oluşturdıkları bağlarla camın dayanımını arttırmalarıdır. Çizelge 4.5.'den görüleceği gibi numunelerin sertlik değerlerinde anlamsız sonuçlar görülmemiştir.

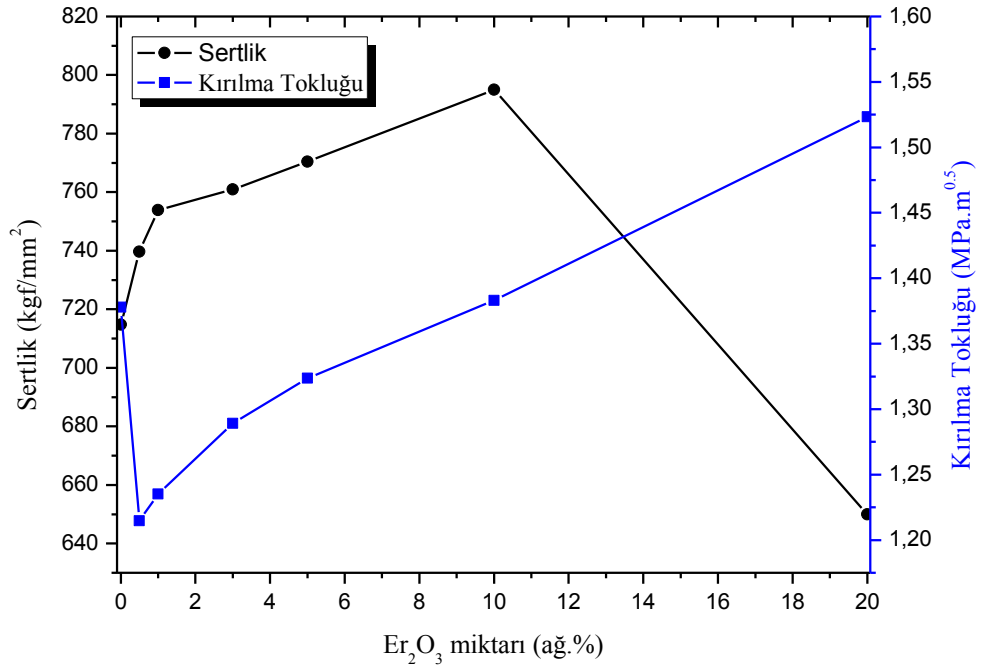
Er₂O₃ katkısı ağın depolimerizasyonu arttırır ve böylece tetrahedralardaki Si-O bağlarının yaklaşmasını sağlar. Dört köprülü Si-O tetrahedralarının çoğu daha düşük seviyelere dönüşür. Bu da kırılma tokluğunda belli bir katkı oranına kadar artışa neden olur. Çünkü depolimerize yapı mikro çatlakların yayılmasını engeller ve böylece kırılma tokluğunda artış görülür (Wang, 2014). Bundan dolayı; kırılma toklukları %0.5 katkı miktarında düşmüş ve daha sonra %20 katkı miktarına kadar artış eğilimi gözlenmiştir (Çizelge 4.6.).

Gevreklik değerleri doğrudan sertlikle ilişkili olduğundan %10 katkı miktarına kadar olan numunelerde katkısız numuneden daha yüksek sonuçlar gözlenmiştir. %20 katkı miktarında ise sertlik değerindeki düşüşten dolayı gevreklik de azalmıştır.

Çizelge 4.6. Er₂O₃ katkılı cam numunelerin mekanik özellikleri

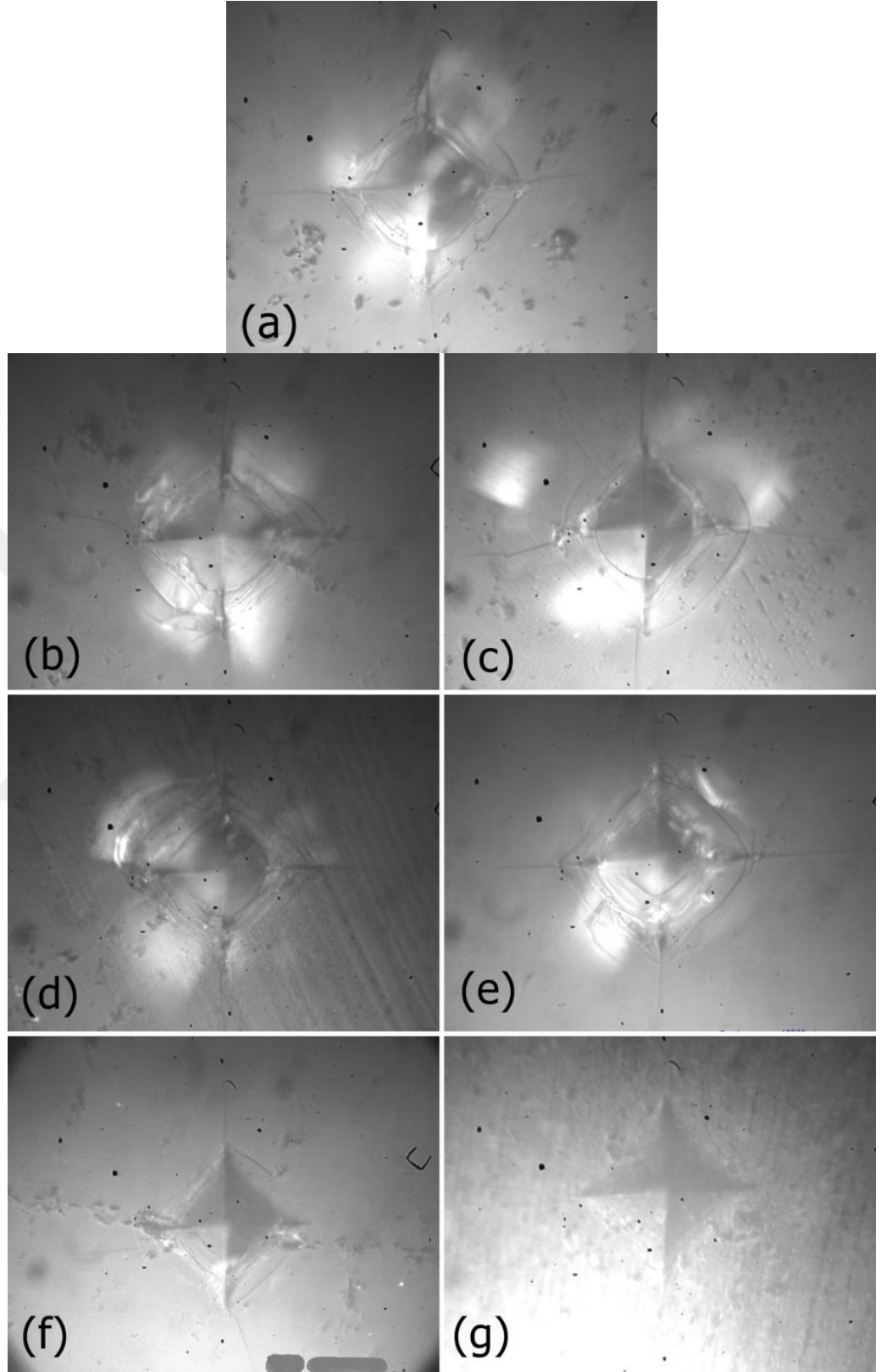
Cam Türü	Yoğunluk (gr/cm ³)	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{0.5})	Gevreklik (μ.m ^{-1/2})
Katkısız BS	2.19	7.01	1.378	5.09
%0.5 Er ₂ O ₃	2.21	7.26	1.215	5.97
%1 Er ₂ O ₃	2.22	7.40	1.235	5.99
%3 Er ₂ O ₃	2.29	7.46	1.289	5.79
%5 Er ₂ O ₃	2.35	7.56	1.324	5.71
%10 Er ₂ O ₃	2.44	7.80	1.383	5.64
%20 Er ₂ O ₃	2.77	6.38	1.523	4.19

Şekil 4.11.'de Er₂O₃ katkılı numunelerin sertlik ve kırılma toklukları grafiği verilmiştir. Sertlikle kırılma tokluğu arasında genel anlamda zıt bir ilişki olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Bunun nedeni artan sertliğin malzemenin absorblayacağı enerjiyi düşürmesidir. Ancak camların kırılma toklukları; elastisite modülü, sertlik ve çatlak boyu gibi birçok etkenden etkilendiği için kırılma tokluğuyla ilgili net bir tahminde bulunmak zor olmaktadır.

Şekil 4.11. Er₂O₃ katkılı numunelerin sertlik ve kırılma toklukları grafiği

Şekil 4.12.'da Er_2O_3 katkılı BS numunelerin batma izleri ve köşegenlerde oluşan çatlak resimleri gösterilmiştir. Katkı oranı arttıkça çatlak boylarında azalma meydana gelmiştir. Özellikle %10 ve %20 katkı oranlarında numunelerde çok küçük çatlak boyları görülmüştür. Bu nedenle bu camların kırılma tokluklarında artış meydana gelmiştir. Ayrıca, katkısız ve Er_2O_3 katkılı BS numunelerin çentik izinin köşegenlerinde çatlaklar oluşmuş ve bunların çoğunlukla medyan ve radyal çatlaklar şeklinde olduğu gözlenmiştir.

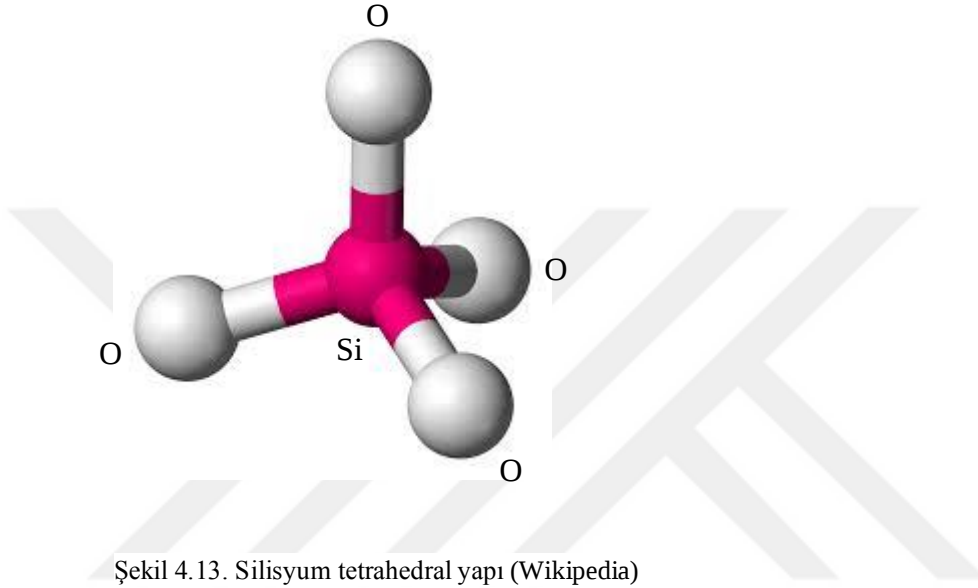




Şekil 4.12. Cam numunelerin 5 N yük altındaki Vickers çentik izleri ve çatlaklar; (a)katkısız BS, (b)% 0.5 Er_2O_3 , (c) % 1 Er_2O_3 , (d) % 3 Er_2O_3 , (e) % 5 Er_2O_3 , (f) % 10 Er_2O_3 , (g) %20 Er_2O_3

4.2.4. Köprülü oksijen sayıları ve atomik paketlenme yoğunluğu

Köprülü oksijen sayısı (N_{BO}) bir tetrahedradaki bağ yapan oksijen sayısı demektir. Denklem 3.11 ve Denklem 3.12'den bulunan ortalama köprülü oksijen sayıları artan katkı oranıyla bir artış göstermiştir. Aşağıda Şekil 4.13'de camın yapısını oluşturan silisyumun tetrahedral yapısı gösterilmektedir.



Atomik paketleme yoğunluğu (C_g) iyonlar tarafından işgal edilen minimum teorik hacim ile camın molar hacmi arasındaki oranı ifade eder. Örneklerin atomik paketleme yoğunluğu (C_g) Denklem 3.13 ve Denklem 3.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

4.2.4.1. CeO_2 katkılı BS camların köprülü oksijen sayıları (N_{BO}) ve atomik paketlenme yoğunluğu (C_g)

Çizelge 4.7.'de CeO_2 katkılı BS camların katkı oranına göre köprülü oksijen sayısındaki değişim verilmiştir. Tabloya göre katkı oranı arttıkça tetrahedralarda (düzgün dört yüzlü) oluşan ortalama köprülü oksijen sayısı artış göstermiştir.

Çizelge 4.7. Katkı oranına göre köprülü oksijen sayıları

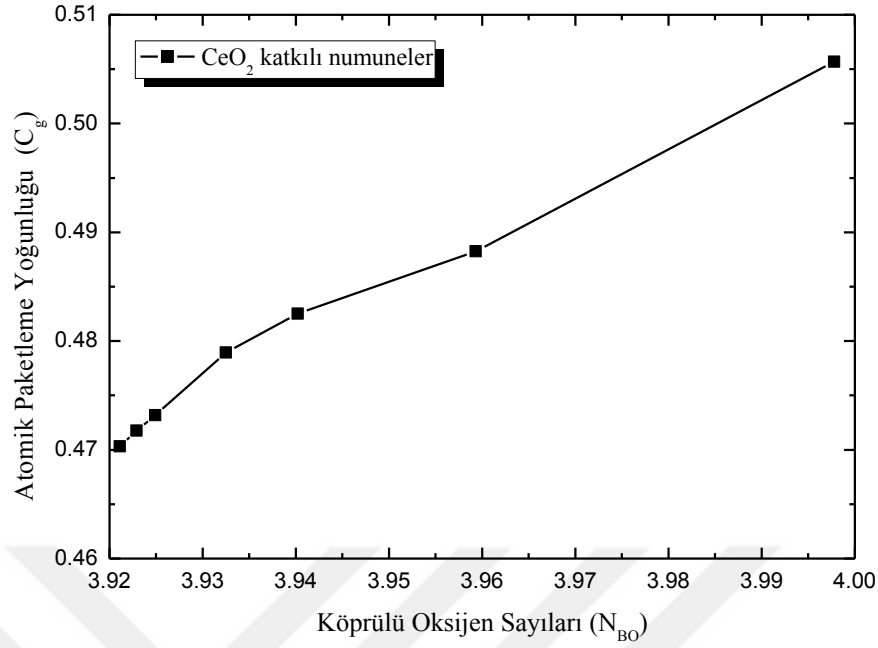
Katkı Oranı (ağ.%)	Köprülü Oksijen Sayısı (N_{BO})
Katkısız BS	3.9211
%0.5 CeO ₂	3.9229
%1 CeO ₂	3.9249
%3 CeO ₂	3.9325
%5 CeO ₂	3.9402
%10 CeO ₂	3.9593
%20 CeO ₂	3.9978

Çizelge 4.8.'de CeO₂ katkılı BS camların atomik paketlenme yoğunluğu verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi katkı miktarı arttıkça atomik paketlenme yoğunluğunda bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni CeO₂'in bağ ayrışma enerjisi (795 kJ/mol) SiO₂'den (798 kJ/mol) (<https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11--bonddissociationenergy.pdf>) küçük olduğu için CeO₂ katkısının sıklaştırma oranını arttırmasıdır. Bu da atomik paketlenmeyi arttırmıştır.

Çizelge 4.8. Katkı oranı ve atomik paketleme yoğunluğu

Katkı Oranı (ağ.%)	Atomik paketlenme yoğunluğu (C_g)
Katkısız BS	0.47030
%0.5 CeO ₂	0.47175
%1 CeO ₂	0.47319
%3 CeO ₂	0.47893
%5 CeO ₂	0.48251
%10 CeO ₂	0.48824
%20 CeO ₂	0.50568

Şekil 4.14.'de CeO₂ katkılı numunelerin atomik paketleme yoğunluğu ile köprülü oksijen sayılarındaki değişim grafiği verilmiştir. Katkı oranı arttıkça köprülü oksijen sayıları ve atomik paketleme yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.14. CeO_2 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile atomik paketleme yoğunluğundaki değişim

4.2.4.2. Er_2O_3 katkılı BS camların köprülü oksijen sayıları (N_{BO}) ve atomik paketlenme yoğunluğu (C_g)

Çizelge 4.9.'da Er_2O_3 katkılı BS camların katkı oranına göre köprülü oksijen sayısındaki değişim verilmiştir. Tabloya göre katkı oranı arttıkça tetrahedralarda oluşan ortalama köprülü oksijen sayısında bir artış meydana gelmiştir.

Çizelge 4.9. Katkı oranına göre köprülü oksijen sayıları

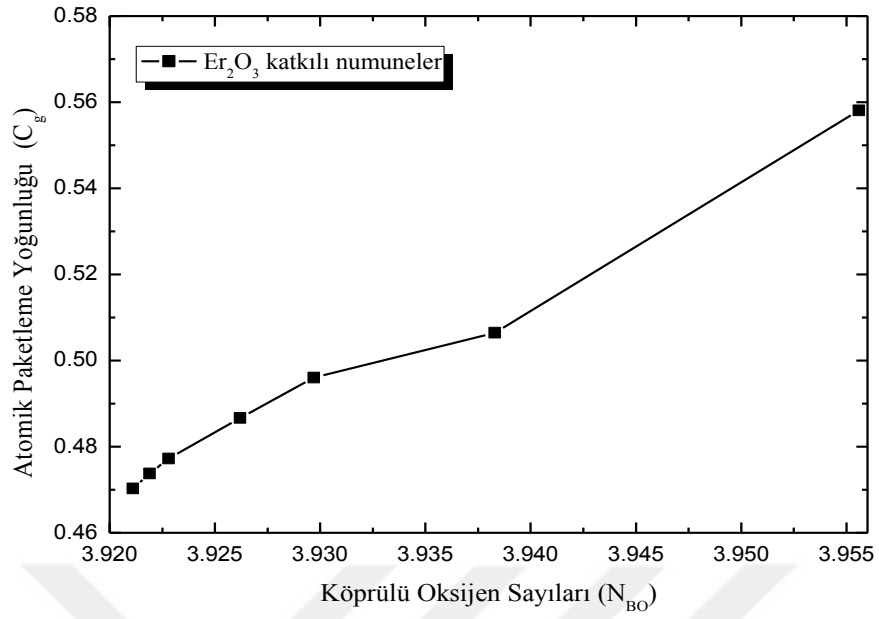
Katkı Oranı (ağ.%)	Köprülü Oksijen Sayısı (N_{BO})
Katkısız BS	3.9211
%0.5 Er_2O_3	3.9219
%1 Er_2O_3	3.9228
%3 Er_2O_3	3.9262
%5 Er_2O_3	3.9297
%10 Er_2O_3	3.9383
%20 Er_2O_3	3.9556

Çizelge 4.10.'da Er_2O_3 katkılı BS camların atomik paketlenme yoğunluğu verilmiştir. Tablodan da anlaşılabacağı gibi katkı miktarı arttıkça atomik paketlenme yoğunluğunda bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni Er_2O_3 'in bağ ayrışma enerjisi (611 kJ/mol) SiO_2 'den (798 kJ/mol) (<https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11--bond-dissociation-energy.pdf>) küçük olduğu için Er_2O_3 katkısının sıklaştırma oranını arttırmasıdır. Bu da atomik paketlenmenin artışına neden olmuştur.

Çizelge 4.10. Katkı oranı ve atomik paketlenme yoğunluğu

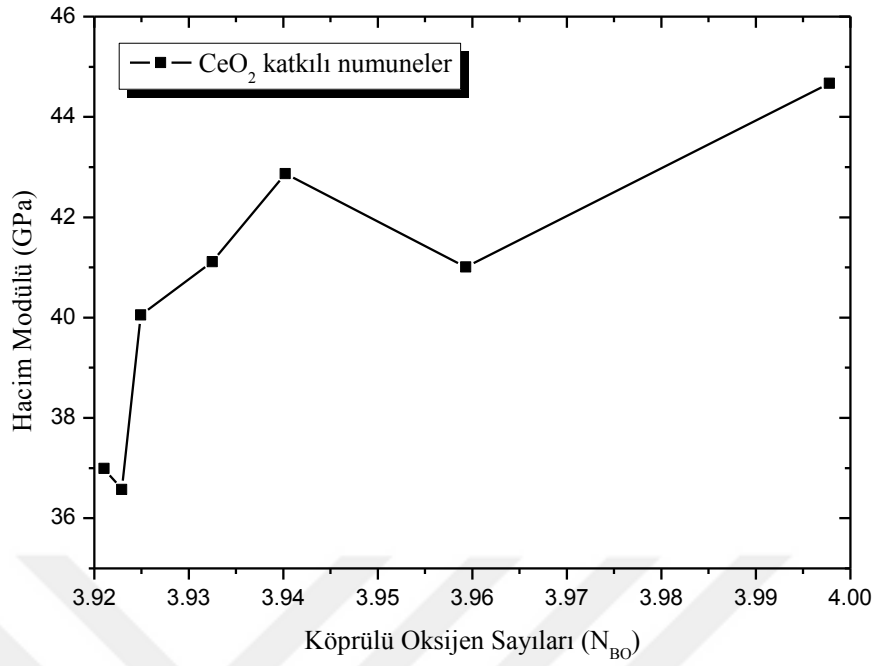
Katkı Oranı (ağ.%)	Atomik paketlenme yoğunluğu (C_g)
Katkısız BS	0.47030
%0.5 Er_2O_3	0.47376
%1 Er_2O_3	0.47722
%3 Er_2O_3	0.48667
%5 Er_2O_3	0.49601
%10 Er_2O_3	0.50644
%20 Er_2O_3	0.55807

Şekil 4.15.'de Er_2O_3 katkılı numunelerin atomik paketlenme yoğunluğu ile köprülü oksijen sayıları grafiği verilmiştir. Katkı oranı arttıkça köprülü oksijen sayıları ve atomik paketlenme yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir.

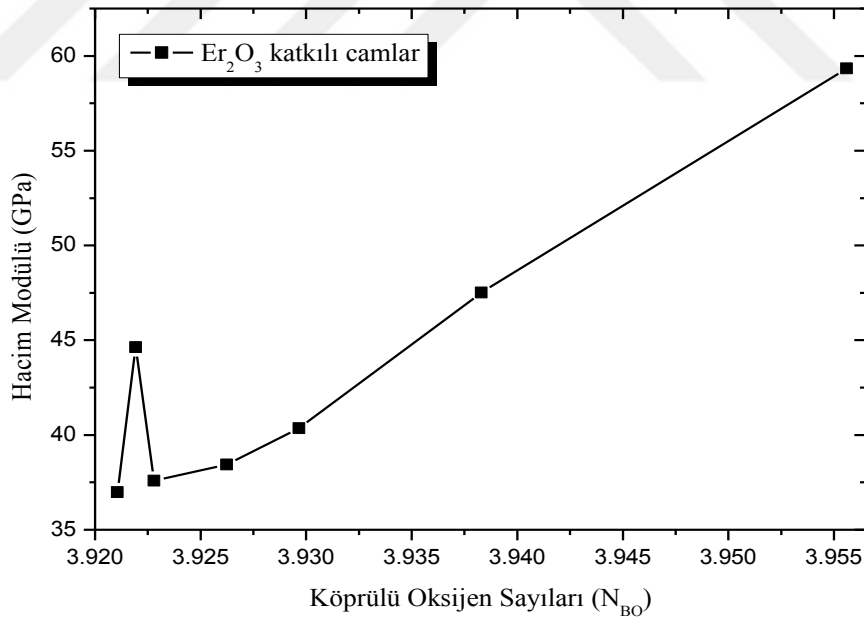


Şekil 4.15. Er_2O_3 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile atomik paketleme yoğunluğundaki değişim

Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de CeO_2 ve Er_2O_3 katkılı BS camların köprülü oksijen sayıları (N_{BO}) ile hacim modülü (K) arasındaki ilişki grafiklerle gösterilmiştir. Köprülü oksijen sayısı arttıkça hacim modülünde de bir artış olacağı öngörülmektedir. Yapılan çalışmada değerlerde hafif sapmalar olmakla birlikte neredeyse bütün katkı oranları katkısız numuneden daha yüksek sonuçlar vermiştir.



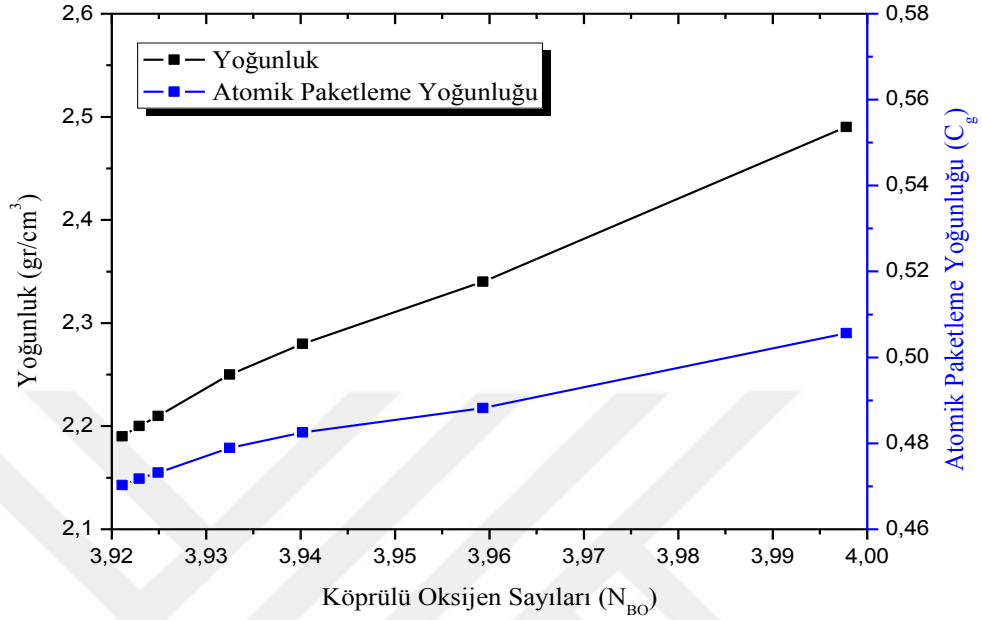
Şekil 4.16. CeO_2 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile hacim modülündeki değişim



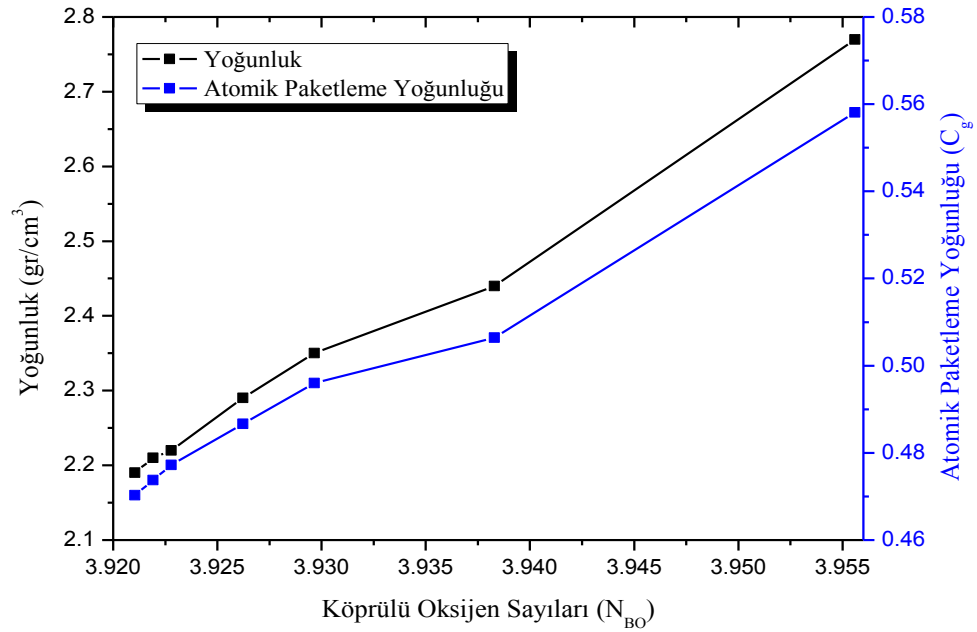
Şekil 4.17. Er_2O_3 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile hacim modülündeki değişim

Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.'da CeO_2 ve Er_2O_3 katkılı BS cam numunelerin köprülü oksijen sayısı ile yoğunlukları ve atomik paketlenme yoğunlukları arasındaki ilişki gösterilmiştir. Grafiklerden, yoğunluk ile atomik paketlenme yoğunlukları

arasında doğrudan bir ilişki olduğu ve birbirlerine yakın bir grafik sonuçları verdikleri anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18. CeO_2 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile yoğunluk ve atomik paketleme yoğunluğu arasındaki ilişki



Şekil 4.19. Er_2O_3 katkılı numunelerin köprülü oksijen sayıları ile yoğunluk ve atomik paketleme yoğunluğu arasındaki ilişki

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Deneyler sonucunda Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı borosilikat cam numuneleri özellikle düşük katkı oranlarında şeffaf görünüme sahip olmuşlardır. XRD analizi sonucunda camlarda kristal yapı olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı cam numuneleri %20 katkı oranı dışında tamamen amorf yapı göstermiştir. Dolayısıyla tamamen cam yapısı oluşmuştur. %20 katkı oranında ise kristal pikleri görülmüştür. Oluşan piklerin hangi bileşiklerden kaynaklandığı bulunmuştur.

Cam numunelerin yoğunlukları Arşimed prensibiyle hesaplanmıştır ve yoğunlukların artan katkı oranıyla arttığı gözlenmiştir.

Numunelerin elastisite modülü CeO_2 katkılı cam numuneleri için %5 katkı oranına kadar artış göstermiştir. Bütün katkı oranlarında ise katkısız borosilikat cam numunesine göre daha yüksek elastisite modülü değerleri görülmüştür.

Er_2O_3 katkılı numunelerde ise %3 katkı oranına kadar elastisite modülünde artış görülmüştür. Diğer bütün katkı oranlarında da katkısız borosilikat cam numunesinden daha yüksek değerler görülmüştür.

Kesme modülü ve hacim modülü değerleri ise her iki cam grubunda da, çoğu katkı oranında katkısız numuneden daha yüksek değerlerde hesaplanmıştır.

Cam numunelerin sertlik değerleri %20 Er_2O_3 katkılı numune hariç bütün numunelerde katkısız borosilikat cam numuneden daha yüksektir. Cam örneklerin kırılma toklukları, %3 CeO_2 katkı oranına kadar artmış ve %3'den daha yüksek katkı oranlarında ise bir miktar azalma meydana gelmiştir. Er_2O_3 katkılı BS camların

kırılma tokluğu ise %5 katkı oranına kadar biraz azalmış ve sonra %5'den daha yüksek katkı oranlarında ise tekrar bir artış meydana gelmiştir.

Köprülü oksijen sayıları her iki katkı grubunda da artan katkı oranıyla artış göstermiştir. Atomik paketlenme yoğunluğu da artan katkı oranıyla birlikte bir artış meydana gelmiştir. Köprülü oksijen değerleri arttıkça hacim modülünün de arttığı gözlenmiştir.

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı borosilikat cam numunelerinin katkısız borosilikat cam numunesine göre daha iyi elastik özellikler gösterdiği görülmüştür.

Mekanik özellikler açısından kıyaslandığında da Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı borosilikat cam numunelerinin katkısız numuneye göre iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Sonuç olarak üretilecek olan radyasyon kalkanlayıcı cam malzemesi için üretilen Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı borosilikat camların mekanik özellikler bakımından bir dezavantajının olmadığı deneylerle kanıtlanmıştır. Aksine yapılan Er_2O_3 ve CeO_2 katkıları ile BS camların mekanik özelliklerinin arttığı bulunmuştur.

5.2. Öneriler

Radyasyondan zırhlaması, radyasyonun insan sağlığına olumsuz etkilerini önlemesi açısından önemli bir konudur. Radyasyon zırh malzemesi olan kurşunlu camlara alternatif olabilecek doğa dostu alternatif cam malzemelerin geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Yürütülen bu çalışmada radyasyon zırhlayıcı cam malzemesi üretilmeye ve mekanik özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalar Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı borosilikat camların mekanik özelliklerinin iyi olduğunu göstermiştir. Er_2O_3 ve CeO_2 katkılı borosilikat camlar kullanılması durumunda mekanik olarak bir dezavantaj yaratmayacaktır.

Cam örneklerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenebilir.

Üretilen camların FTIR ve Raman Spektroskopisi ile yapısal ve molekül yapıları incelenebilir.

UV-görünür spektrofotometre ve Fotoluminesans ile üretilen cam örneklerin optik özellikleri araştırılabilir.

Yapılan çalışmalar daha ileriye taşınıp hem daha şeffaf hem de daha iyi mekanik özelliklerde cam numuneler elde edilebilir ve radyasyon zırhlaması için kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- ANSTİS, G.R., CHANTİKUL, P., LAWN, B.R., 1981. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I direct crack measurements, *Journal of the American Ceramic Society*, 64(9), 533-538.
- BAHRA, N.H., JAAFAR, M.S., ISKANDAR, S.M., CHENG, S.K., 2015. Effect of different concentrations of doped rare earth element on borate-silica oxide glass structure, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 7:47-52.
- BARLET, M., DELAYE, J.M., CHARPENTIER, T., GENNISSON, M., BONAMY, D., ROUXEL, T., ROUNTREE, C., 2015. Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vicker's indentations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 418:66-79.
- BOOTJOMCHAI, R., LAOPAIBOON, J., PENCHAREE, S., NONTACHAT, S., BOOTJOMCHAI, C., 2016. The effects of gamma irradiation on the elastic properties of soda lime glass doped with cerium oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 666:292-300.
- BOOTJOMCHAI, C., LAOPAIBOON, J., YENCHAI, C., LAOPAIBOON, R., 2012. Gamma-ray shielding and structural properties of barium-bismuth-borosilicate glasses. *Radiation Physics and Chemistry*, 81:785-790.
- BOURHIS, K., MASSERA, J., PETIT, L., KOPONEN, J., FARGUES, A., CARDINAL, T., HUPA, L., HUPA, M., DUSSAUZE, M., RODRIGUEZ, V., FERRARIS, M., 2015. Erbium-doped borosilicate glasses containing various amounts of P_2O_5 and Al_2O_3 : Influence of the silica content on the structure and thermal, physical, optical and luminescence properties. *Materials Research Bulletin*, 70:47-54.
- CALLISTER, W.D., RETHWISCH, D.G. 2014. *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (8. Basım) Nobel Yayıncılık, 974 s.
- DOREMUS, R.H. 1994. *Glass Science* (2. Edition) John Wiley and Sons Inc., New York, 320p.
- D.R.LİDE., 2000. *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed. CRC Press, London, 2600p.
- ENGİN, 2013. Nükleer Enerji Gelecekteki Enerji İhtiyacına Çözüm Olabilir mi?. *Marmara Coğrafya Dergisi* Sayı: 27.
- GAAFAR, M.S., MARZOUK S.Y., MADY, H., 2009. Ultrasonic and FT-IR studies on Bi_2O_3 - Er_2O_3 - PbO glasses. *Philosophical Magazine*, 89:2213-2224.
- HAGER, I.Z., 2012., Effect of Er_2O_3 and ErF_3 on the structural and elastic properties of sodium oxyfluoroborate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 539: 256-263.
- KAEWJANG, S., MAGHANEMI, U., KOTHAN, S., KİM, H.J., LİMKİTJAROENPORN, P., KAEWKHAO, J., 2014. New Gadolinium based glass for gamma-rays shielding materials, *Nuclear Engineering and Design*, 280:21-26.
- KHARİTA, M.H., YOUSEF, S., ALNASSAR. M., 2010. Review on the addition of boron compounds to radiation shielding concrete. *Progress in Nuclear Energy*, 53:207-211.

- KİLİNC, E., HAND, R.J., 2015. Mechanical Properties of soda-lime-silica glasses with varying alkaline earth contents. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429: 190-197.
- KİRDİSİRİ, K., KAEWKHAO, J., CHANTHİMA, N., LİMSUWAN, P., 2011. Comparative study of silicate glasses containing Bi_2O_3 , PbO and BaO : Radiation shielding and optical properties. *Annals of Nuclear Energy*, 38:1438-1441.
- KOCABAĞ, D. 1975. *Cam: Kimyası, Özellikleri, Uygulaması*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 417s.
- Lİ, J., LİAO, L., CHU, Y., LİU, P., Lİ, H., PENG, J., DAI, N., 2016. Effect of cerium oxide and niobium oxide addition on absorption and emission properties of bismuth doped silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 431:159-163.
- LİMBACH, R., BECKMANN, A.W., DELLİTH, J., MÖNCKE, D., WONDRACZEK, L., 2015. Plasticity, crack initiation and defect resistance in alkali-borosilicate glasses: From normal to anomalous behaviour. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 418:15-27.
- MARZOUK, S.Y., 2010. Ultrasonic, FTIR and thermal investigations of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ glasses doped with CeO_2 . *Philosophical Magazine*, 90:4393-4407.
- MASSERA, J., SEVRETTE, B., PETİT, L., KOPONEN, J., TÖRNGREN, B., GLORIÉUX, B., HUPA, L., HUPA, M., 2014. Effect of Partial crystallization on the thermal, optical, structural and Er^{3+} luminescence properties of silicate glass. *Materials Chemistry and Physics*, 147:1099-1109.
- ONARAN, K. 2014. *Malzeme Bilimi (13. Baskı)* İstanbul: Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 383s.
- SCANNELL, G., HUANG, L., ROUXEL, T., 2015. Elastic Properties and indentation cracking behaviour of $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429:129-142.
- SHELBY, J.E. 2005. *Introduction to Glass Science and Technology (2. Edition)* Royal Society of Chemistry, New York, 291p.
- SHYU, J.J., CHİANG, C.C., 2010. Effects of Er_2O_3 doping on the structure, thermal properties and crystallization behaviour of $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ glass. *Journal American Ceramics*, 93:2720-2725.
- SİNGH, K.J., KAUR, S., KAUNDAL, R.S., 2013. Comparative study of gamma ray shielding and some properties of $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass systems. *Radiation Physics and Chemistry*, 96:153-157.
- SİNGH, V.P., BADİGER, N.M., KAEWKHAO, J., 2014. Radiation shielding competence of silicate and borate heavy metal oxide glasses: Comparative study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 404:167-173.
- TUSCHAROEN, S., KAEWKHAO, J., LİMKİTJAROENPORN, P., LİMSUWAN, P., CHEWPRADİTKUL, W., 2012. Improvement of $\text{BaO:B}_2\text{O}_3$: Fly ash glasses: Radiation shielding, physical and optical properties. *Annals of Nuclear Energy*, 49: 109-113.
- WANG, Z., CHENG, L., 2015. Structural evolution of CeO_2 -doped alkali boroluminosilicate glass and the correlation with physical properties based on a revised structural parameter analysis. *RSC Advances*, 2016,6:5456

WANG, Z., CHENG, L., 2013. Effects of doping CeO₂/TiO₂ on structure and properties of silicate glass. Journal of Alloys and Compounds. 597(2014) 167-174.

URL-1, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/, 05.11 2016.

URL-2, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Cam>, 12.09.2016.

URL-3, [http://teknolojikarastirmalar.com/eegitim/yapi_malzemesi/icerik/cam.htm#CAM TURLERİ](http://teknolojikarastirmalar.com/eegitim/yapi_malzemesi/icerik/cam.htm#CAM_TURLERI), 13.09.2016.

URL-4, <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11---bonddissociationenergy.pdf>, 21.03.2017.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet ALBAŞKARA

Uyruğu : TC

Doğum Yeri ve Tarihi : BİNGÖL – 15.09.1991

Telefon : 05342965023

e-mail : mehmetalbaskara@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	Çağrıbey Anadolu Lisesi, Üsküdar, İstanbul	2009
Üniversite	Doğuş Üniversitesi, Kadıköy, İstanbul	2013
Yüksek Lisans	Harran Üniversitesi, Şanlıurfa	2017

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014-2016	Harran Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2016-Devam ediyor	MKEK Mühimmat Fabrikası	Mühendis

YABANCI DİLLER

İngilizce