

**SrO – MgO – ZrO₂ – SiO₂ SİSTEM
CAMLARININ KİMYASAL
DAYANIMLARININ İYİLEŞTİRİLMESİ**

Göktuğ GÜNKAYA

Yüksek Lisans Tezi

**SrO – MgO – ZrO₂ – SiO₂ SİSTEM
CAMLARININ KİMYASAL
DAYANIMLARININ İYİLEŞTİRİLMESİ**

Göktuğ GÜNKAYA
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Haziran - 2001

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 980211

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphanesi

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Göktuğ GÜNKAYA'nın SrO – MgO – ZrO₂ – SiO₂ Sistem Camlarının Kimyasal Dayanımlarının İyileştirilmesi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 11/07/2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Yrd. Doç. Dr. Bekir KARASU

Üye : Doç. Dr. Hasan MANDAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Alpagut KARA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
17.07.2001... tarih ve ...24/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SrO – MgO – ZrO₂ – SiO₂ SİSTEM CAMLARININ KİMYASAL DAYANIMLARININ İYİLEŞTİRİLMESİ

GÖKTUĞ GÜNKAYA

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bekir KARASU

2001, 58 sayfa

Cam günümüzde yaygın olarak pek çok alanda kullandığımız ve de vazgeçemediğimiz bir malzemedir. Gerek geleneksel gerekse teknolojik açıdan değerlendirilen camın aranan en önemli özelliklerinin ısı şok dayanımı ve kimyasal kararlılığı olduğunu görmekteyiz. Yapılan bu çalışma ile daha önceden detaylı bir biçimde incelenen SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂ (SMZS) cam sisteminin % 40 silika esaslı bileşim grubu üzerinde durulmuş, alkali çözeltilerine karşı yüksek dayanım gösterdiği bildirilen bu grubun kimyasal dayanımını düşürmeden SrO içeriğinden kaynaklanan yüksek maliyetinin SrO yerine Mn₂O₃ ve/veya Fe₂O₃ kullanılması sonucu ortaya çıkan SrO-Mn₂O₃-Fe₂O₃-MgO-ZrO₂-SiO₂ (SMFMZS) sistemi alkali dayanımı açısından araştırılmıştır. Cam bileşiminde Mn₂O₃ artışının kimyasal dayanımı arttırdığı buna karşılık belli bir seviyeye kadar benzer biçimde davranan Fe₂O₃'in daha sonra dayanımı düşürdüğü görülmüştür. Yeni üretilen SMFMZS sistem camlarının bir kısmının yüksek alkali dayanımlı oldukları bulunmuştur. İlgili camlar betonun kuvvetlendirilmesinde kullanılabilme kapasitesi göstermektedirler.

Anahtar Kelimeler : Cam, Bileşimsel Modifikasyon, Alkali Dayanımı

ABSTRACT

Master of Science Thesis

IMPROVING CHEMICAL DURABILITY OF THE SrO – MgO – ZrO₂ – SiO₂ SYSTEM GLASSES

GÖKTUĞ GÜNKAYA

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor : Dr. Bekir KARASU

2001, 58 pages

Glass is a widely used material which we do not give up preferring in daily life. The most important features of glass, being of technological importance, are thermal shock resistance and chemical durability. With the present study, on the basis of the 40 weight percent silica containing SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂ glasses which are reported to possess high alkali resistance, SrO replacement by Mn₂O₃ and/or Fe₂O₃ were made in order to decrease starting cost caused by SrO without deteriorating chemical endurance. New glasses were produced in the SrO-Mn₂O₃-Fe₂O₃-MgO-ZrO₂-SiO₂ (SMFMZS) system. It has been seen that increase in Mn₂O₃ content in glass compositions resulted in improvement in alkali durability. Likewise, increase in Fe₂O₃ content also cause it to increase. As a result, up to certain value, it is concluded that some of SMFMZS system glasses are found to have high alkali durability and suggested for the use of fibre reinforcement in cement and concrete.

Keywords: Glass, Compositional Modification, Alkali Resistance

TEŞEKKÜR

Her zaman yardım ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam ve proje yöneticisi Yrd. Doç. Dr. Bekir KARASU'ya teşekkür ederim. Projede birlikte çalışma imkânı bulduğum Yrd. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN, Arş. Gör. Emrah DÖLEKÇEKİÇ ve Arş. Gör. Güray KAYA'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim. Yine, çeşitli yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Erman ÜZGÜR, Arş. Gör. Şeniz Reyhan KUŞHAN, Arş. Gör. Erhan AYAS, Arş. Gör. Kerem ÖZBEK nezdinde arkadaşça ve çok iyi çalışma ortamı yaratan tüm Seramik Mühendisliği elemanlarına teşekkür ederim.

Bana her zaman destek olan ve benimle her türlü zorluğu paylaşan aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. CAM NEDİR ?	1
2. CAMLARIN TARİHÇESİ	1
3. CAM TÜRLERİ	3
3.1. Saf Silika Camları	3
3.2. Alkali Silikat Camları	3
3.3. Soda – Kireç – Silika Camları	4
3.4. Kurşun Camları	5
3.5. Borosilikat Camları	5
4. CAMLARIN KİMYASAL DAYANIMI	6
4.1. Tarihçe	6
4.2. Camların Çimento ve Betonun Kuvvetlendirilmesinde Kullanımı ..	8
4.3. Çimentoda Kullanılan Alkali Dirençli Cam Fiberlerin Korozyonu ..	10
4.4. SrO – MgO – ZrO ₂ – SiO ₂ (SMZS) Sistem Camlarının Kimyasal Dayanım Açısından Önemi	12
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	14
5.1. Kullanılan Hammaddeler	14
5.1.1. Kuvars (SiO ₂).....	14
5.1.2. Stronsiyum Karbonat (SrCO ₃).....	14
5.1.3. Magnezyum Hidroksit [Mg(OH) ₂].....	15

5.1.4. Zirkonya (ZrO_2)	15
5.1.5. Zirkon ($ZrO_2.SiO_2$).....	15
5.1.6. Demir III Oksit (Fe_2O_3).....	16
5.1.7. Lityum Karbonat (Li_2CO_3)	16
5.1.8. Kalsiyum Karbonat ($CaCO_3$)	16
5.1.9. Mangan II Karbonat Hidrat ($MnCO_3.H_2O$).....	17
5.1.10. Sodyum Hidroksit ($NaOH$)	17
5.1.11. Alüminyum Oksit (Al_2O_3)	18
5.1.12. Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	18
5.1.13. Potasyum Karbonat (K_2CO_3)	19
5.2. Camların Hazırlanışı	19
5.2.1. Cam Kompozisyonlarının Kodlanması	20
5.2.2. Yığın Hazırlanması	20
5.2.3. Ergitme	20
5.2.4. Firitlerin Kimyasal Dayanım Deneyi İçin Hazırlanması	21
5.2.5. Kitlesele Camların Kimyasal Dayanım için Hazırlanması	21
5.2.6. NaOH Solüsyonunun Hazırlanması	21
5.2.7. Kimyasal Dayanım Deneyi	22
5.3. Çalışma Esnasında Kullanılan Cihazlar	22
5.3.1. Cam Fırını	22
5.3.2. Agat Havanı	22
5.3.3. Titreşimli Elek	23
5.3.4. Su Banyosu	23
5.3.5. Yoğunluk Ölçümü	23
5.3.6. Isı Mikroskobu	23
5.3.7. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	24
5.3.8. Dilatometre	24
5.3.9. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	24
5.3.10. X-ışınları Difraktometresi (XRD).....	24
5.3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX)	25
6. SONUÇLAR	26

	<u>Sayfa No</u>
6.1. Yoğunluk Değerleri	26
6.2. Isısal Özellikler	27
6.3. XRD, SEM ve EDX Sonuçları	34
6.4. Kimyasal Dayanım Deneyi Test Verileri	49
7. İRDELEME	52
8. GENEL SONUÇLAR ve TAVSİYELER	55
9. KAYNAKÇA	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

6.1. Zrn camının dilatometre eğrisi	27
6.2. G1 camının dilatometre eğrisi	28
6.3. CRG camının dilatometre eğrisi	28
6.4. E camının dilatometre eğrisi	29
6.5. Mn6 camının dilatometre eğrisi	29
6.6. Mn11 camının dilatometre eğrisi	30
6.7. Mn16 camının dilatometre eğrisi	30
6.8. Fe6 camının dilatometre eğrisi	31
6.9. Fe11 camının dilatometre eğrisi	31
6.10. Fe16 camının dilatometre eğrisi	32
6.11. Mn3Fe3 camının dilatometre eğrisi	32
6.12. Mn5,5Fe5,5 camının dilatometre eğrisi	33
6.13. Mn8Fe8 camının dilatometre eğrisi	33
6.14. Kimyasal dayanım testi öncesi Zrn camından alınan XRD paterni	35
6.15. Kimyasal dayanım testine tabi tutulmamış kitlesel Mn5,5Fe5,5 camından alınan XRD paterni	35
6.16. 9 hafta kimyasal dayanım testine maruz kalmış Zrn camının yüzeyinden alınan XRD paterni	36
6.17. Kimyasal dayanım testine maruz kalmış kitlesel Mn6 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni	36
6.18. Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Mn11 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni	37
6.19. Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Fe6 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni	37
6.20. Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Fe11 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni	38
6.21. Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Mn3Fe3 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni	38

6.22. Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Mn _{5,5} Fe _{5,5} camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni	39
6.23. Kimyasal dayanım testi öncesi aseton ile yıkanmamış Mn ₁₁ firitinin SEM görüntüsü	40
6.24. Kimyasal dayanım testi öncesi aseton ile 3 defa yıkanmış Mn ₁₁ firitinin SEM görüntüsü	40
6.25. 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Zrn firitinin SEM görüntüsü	41
6.26. 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Mn ₆ firitinin SEM görüntüsü	41
6.27. 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Fe ₁₁ firitinin SEM görüntüsü	42
6.28. 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Mn ₃ Fe ₃ firitinin SEM görüntüsü	42
6.29.a. 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel Zrn camından alınan kesitin SEM görüntüsü	43
6.29.b. Aynı kesitin iç kısmından yüzeye doğru gidildikçe elde edilen elementel haritalama	43
6.30. 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel Zrn camının yüzeyinde oluşan tabakanın detay SEM görüntüsü	44
6.31. 6.30'daki yüzeyin (a) Sr, (b) Mg, (c) Zr ve (d) Si haritalaması	44
6.32. 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Zrn camının yüzeyinin ve iç kısmının SEM görüntüsü	45
6.33. 6.32'deki yüzeyin iç kısmının EDX analizi sonucu	45
6.34. 6.32'deki yüzeyin beyaz noktasının EDX analizi sonucu	46
6.35. 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel Mn ₁₁ camının yüzeyinde oluşan tabaka	46
6.36. 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel Fe ₁₁ camının geri saçılımlı SEM görüntüsü	47
6.37. 6.36'daki yüzeyin büyük beyaz tabakasının EDX analizi sonucu	47
6.38. 6.36'daki yüzeyin matrisinin EDX analizi sonucu	48
6.39. 6.36'daki yüzeyin büyük beyaz tabakasının etrafındaki siyah bölgelerin EDX analizi	48

6.40. Kitlesel Mn _{5,5} Fe _{5,5} camında 14 haftalık deney sonrası meydana gelen reaksiyon tabakası	49
6.41. SMZS sisteminde sentezlenen ve bazı ticari fritlerin kimyasal dayanım testiyle sergiledikleri ağırlık değişimi grafiği	50
6.42. SMZS sisteminde sentezlenen kitlesel camların kimyasal dayanım testiyle sergiledikleri ağırlık değişimi grafiği	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

6.1. Üretilen kitlesele camların yoğunlukları	26
6.2. Camların T_g, T_y sıcaklıları ve α değeri	34

1. CAM NEDİR ?

Cam organik yada inorganik esaslı hammaddelerden hareketle ergitilen, ergimiş halden, genelde kristalleşmeksizin katılaştıran, geniş bir bileşim aralığına, mekanik ve optik özelliklere sahip amorf, rijid malzeme olarak tanımlanmaktadır. Kristal malzemeden farkı atom ünitelerinin uzun mesafe yerine kısa mesafede kendilerini tekrar ediyor olmasıdır. Bu yüzden kristallerdeki gibi düzenli bir yapıya sahip değildir. Ünliform bir bağlanma ve bağ mukavemetinden bahsedilemediği için cam malzemenin her yeri aynı özelliği gösterememektedir. Bu açıdan homojen bir cam eriyiğinden hareketle nihai ürün eldesi büyük önem taşımaktadır. Ancak, böylece farklı bölgelerin ortalama bir özellik serisi göstermeleri mümkün olmaktadır. Bahsedildiği gibi aslında kısa mesafede olsa kendilerini tekrar edebilen birim ünitelerinin varlığı camın uygun ısı işlemler sonucu kendisini kristal formuna sokabilme avantajını da beraberinde getirmektedir. Bu sayede yeni bir malzeme grubu olan cam şeramikler üretilebilmektedir[1-3].

2. CAMLARIN TARİHÇESİ

Camın insan hayatına girmesi M.Ö. 2000'li yıllara dayanmaktadır. Bu yıllarda cam nesnelere kötülüğe karşı tılsım olarak kullanılan boncuklar şeklinde karşımıza çıkmaktadırlar. Camın işlenip günlük hayatta kullanılacak hale getirilmesi için uzun zaman geçmesi gerekmiştir. M.Ö. 1500'lerden önce Mezopotamyalılar, çok kısa bir süre sonra da Eski Mısırlılar mavi, yeşil, sarı, beyaz yada kırmızı camdan küçük kaplar yapmayı başarmışlardır. Eski Mısırlılar değerli doğal taş görünümünde cam yapma geleneğini M.Ö. 4. yüzyıla kadar sürdürdüler. Bunun için camı renk renk boyayıp tel gibi inceltiyorlar sonrada bu cam telleri yanyana getirerek cam çubuklar yapıyorlardı. Çubuklar dilim dilim kesilerek hepsi aynı desende olan yuvarlak cam halkalarına dönüştürülüyorlardı. Daha sonra bu cam dilimleri yanyana dizilip ısıtıldığında eriyerek kaynaşmış bir kütleye dönüşüyordu. Bu yöntemle elde edilen ve renk renk damarlı doğal taşları andıran kalın camları ya duvarları süslemek için kullanırlar yada ısıtıp kalıba dökerek kase yaparlardı[4].

Camcılık tarihinin en büyük dönüm noktası M.Ö. 1. yüzyılın ortalarında, büyük olasılıkla Suriyelilerin cam üfleme tekniğini bulmasıdır. Bu teknikle erimiş sıcak cama istenen biçim verilebiliyordu[4].

M.S. yaklaşık 200 yıllarında Romalılar yağ, şarap gibi sıvıları koymak için genellikle kare biçiminde şişe üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu dönemde cam kullanımı çok yaygındı[4].

10. yüzyıldan itibaren küçük atölyelerde cam ustaları tarafından renk renk vitraylar üretilmeye başlandı. Hafif yeşilimsi camdan, kaba içki kadehlerinin yapımı yerel çeşitliliklerle 15. ve 16. yüzyıllara kadar sürerken, o yüzyıllarda Venedik'te üretilen yeni bir başka cam çeşidi yavaş yavaş bütün Avrupaya yayılmaya başlıyordu.

Renksiz cam yapımının sırrı Avrupalı cam ustalarına ulaşmadan unutulmuştu. 13. yüzyıla doğru bu tekniği tekrar keşfeden Venedikli cam ustaları olmuştur. Böylece bu İtalyan şehrinde büyüyen bir cam sanayisi doğmuştur. Venedik camı duru, saydam ve son derece pahalıydı. Venedikli ustalar aynı zamanda renkli cam yapmayı da biliyorlardı. Zümrüt yeşili yada erguvan rengindeki bu zarif camları mine işiyle süslüyorlardı. Üretilen cam eşyalar arasında kadehler, kaseler ve büyük sürahiler ağırlıktaydı[4].

17. yüzyılın sonlarına doğru ince ve kırılğan Venedik camı önemini yitirmeye başlamıştır. İngiltere, Almanya ve Bohemya'da üretilen sağlam ve kalın camlar daha çok aranır olmuştur. Özellikle Bohemyalı ustaların yaptığı saydam ve kalın camlar çarkla kesilerek bezemeye çok elverişliydi. Bu teknikle hızla dönen metal bir çarkın keskin kenarı camın yüzeyine sürülerek istenen kesme desenler işlenebiliyordu. Venedik camında ise oyma desenler ancak elmas uçlu kalemlerle yapılabiliyordu.

İngiltere'de George Ravenscroft adında bir cam yapımcısı, uzun denemelerden sonra 1676'da sağlam bir cam üretmeyi başardı. Kurşun camı adıyla bilinen bu çok ağır ve parlak cam Venedik camından daha duru, kesilmesi de daha kolaydı. İlk yıllarda bu camdan kalın ayaklı, ağır ve hantal kadehler yapıldı. Bu parlak cam için tercih edilen en uygun bezeme kesme yöntemiydi. Bu teknikte camın dış yüzü tıpkı bir elması traşlar gibi çok sayıda küçük düz yüzey (faseta) oluşacak biçimde kesilir; böylece üzerine ışık vurduğu zaman kesme cam doğal bir mineral kristali gibi ışıltılar saçar[4].

19. yüzyılda çok tutulan iki yeni cam işçiliği, bu alanda henüz bir yüzyıllık geçmişi olan ABD'de doğdu. Bunlardan biri, 1825'te Massachussetts'teki Sandwich'te

bir cam atölyesi kuran Deming Jarves'in geliştirdiği presle kalıplanmış cam tekniğiydi. İkincisi de, Art Nouveau (Yeni Sanat) Akımı'nın ABD'deki öncülerinden Louis Comfort Tiffany'nin 1880'lerde yaptığı, metal parlaklığındaki renkli camlardı. New York Eyaletindeki Corning'de kurulan SteuGlassworks'un son derece katışksız hammaddelerden ürettiği çok duru cam eşya ise, ABD'deki camcılığın 20. yüzyıldaki en iyi örneklerindendir[4].

3. CAM TÜRLERİ

Camlar hem üretim yöntemlerine hem de türlerine göre gruplandırılabilir. En yaygın olarak kullanılan cam türleri saf silika camları, alkali silika camları, soda-kireç-silika camları, kurşun camları ve borosilikat camlarıdır.

3.1. Saf Silika Camları

HF ve alkaliler dışındaki çözeltilere karşı kimyasal dayanımı yüksek olan, düşük ısıl genleşme katsayısına (α) sahip dolayısıyla yüksek ısıl şok dayanımı sergileyen cam grubudur.

Si^{+4} kasyonu çevresinde 4 adet O^{2-} anyonunu bağlayarak SiO_4 tetrahedralarını oluşturmaktadır. Tetrahedralar, kristalin silikada düzenli bir biçimde dizilmelerine rağmen amorf formda rastgele dağılmaktadırlar.

Kristalin ve camsı silika ergitme süreci gayet yavaş ilerlemektedir. Elde edilen camın akışkanlığı ise oldukça düşüktür. Yüksek şok dayanımı ve $pH=9$ 'un altındaki çözeltilere dayanımının yanısıra 2000 °C gibi bir sıcaklığın ergime için gerekliliği, aşırı viskozitesinin şekillendirmedeki negatifliği ve üretiminin çok pahalı olması saf silika camını sadece özel maksatlarla kullanılma konumuna sokmuştur[1].

3.2. Alkali Silikat Camları

Saf silika camının ergime sıcaklığını (1710 °C) düşürmek ve akışkanlığını arttırmak için cama akışkanlaştırıcı yada ağ düzenleyici görevini yapan ilâveler

gerekmektedir. Alkali metal oksitleri mükemmel akışkanlaştırıcılardır. Alkalilerin oksijenle yaptıkları bağlar silisyum-oksijen (Si-O) bağlarından çok daha zayıf karakterli iyonik bağlardır. Dolayısıyla koparılmaları da kovalent karakterli Si-O bağlarına göre daha kolay olmaktadır. Alkali silikat camlarında alkalilerin sisteme girmesi ağıdaki serbest oksijen sayısını arttırmaktadır. Böylece köprü vazifesi gören (silisyum kationlarını bağlayan) oksijenlerden birisinin bir bağı açıkta bırakılarak köprü vazifesi görmeyen oksijen sayısı artırılır. Bu oksijenlerden bazıları alkalilere bağlanarak genel yapının oluşmasında rol alırlar.

Cam bileşimlerine yapılan alkali ilâveleri, cam oluşum sıcaklıklarını düşürüp şekillendirme işlemlerini kolaylaştırmanın yanı sıra camın ağ yapısını gevşettiklerinden dolayı bazı istenmeyen özellikleri de beraberlerinde getirirler. Camın kimyasal dayanımı oldukça düşer. Yüksek alkali konsantrasyonlarında cam, suda kolayca çözünmeye meğillidir. Bu cam ve ürünleri eriyebilir silikatlar (örneğin, su camı) olarak bilinirler. Sulu çözeltiler şeklinde satılıp aşındırıcı, temizleyici ve koruyucu kaplamalar olarak kullanılırlar. Alkali silikat oluşumları sonucu camın ani sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklılığı azalır.

3.3. Soda-Kireç-Silika Camları

Alkali silikat camının sıvı ortamda çözünürlüğünü azaltmak ve kolay ergitilebilirliğini korumak için bazı alkali akışkanlaştırıcılarının yanı sıra kararlı hale getirme karakterine sahip akışkanlaştırıcılar, harman hazırlanması safhasında bileşime ilâve edilirler. Bu amaçla toprak alkali metal oksitleri kullanılır.

Soda-kireç-silika camlarında Na_2O 'ın yanı sıra CaO 'in de yapıda yer alması alkali silikat camlarına göre kimyasal dayanımı ve ısıl şok dayanımını önemli ölçüde arttırırken cam eriyiğinin akışkanlığını azaltır. Cam yapısında, toprak alkaliler tıpkı alkaliler gibi davranır.

CaO 'in çok yüksek oranda kullanımı camın kristalleşmeye karşı hassaslaşmasına yol açar. CaO 'in bu davranışını bastırmak için bu grup camlarda her zaman bir miktar MgO 'te kullanılır. Çok az CaO ve yüksek alkali kullanımı ise, kimyasal dayanımı düşürecektir. Bu grup camların çalışma karakteristiklerinin ve kimyasal dayanımlarının iyileştirilmesi açısından bileşime genelde az miktarda Al_2O_3 ilâve edilir.

3.4. Kurşun Camları

Cam yapısında kurşunun yer alması sonucu kurşunlu camlar oluşmaktadır. PbO genelde ağ düzenleyicidir. Silikanın kurşun oksit ile reaksiyonu sonucu ergime sıcaklığı 740 °C olan Pb_2SiO_4 ortaya çıkmaktadır. PbO, düşük ergime sıcaklığına sahip kurşunlu cam ve sırların en önemli elemanı olmaktadır. Kurşun camları, metalik altın, gümüş yada bakırı çözmektedir.

Kurşun silikat camlarının mikro yapısının incelenmesi sonucu Pb'un 2 adet O^{2-} iyonunca çevrelenerek silisyumun oluşturduğu SiO_4 grupları arasına yerleştiği sonucuna varılmıştır.

Ticari kurşun camları bir miktar K_2O içerir. Bu camlara alkali ilâvesiyle çalışma aralığı genişler. Yani, sıcaklıkta bir azalma meydana gelirken akışkanlıkta ancak küçük değişiklikler olmaktadır.

3.5. Borosilikat Camları

B_2O_3 kendi ergime sıcaklığı olan 460 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıktan soğutulduğunda tek başına cam yapma özelliğine sahiptir. Silika camında olduğu gibi kullanılan miktarına bağlı olarak 3 boyutlu bir ağ yapmak yerine B-O üçgen ağı meydana getirir. Borosilikat camında bor oksit silika ile birlikte bulunmaktadır. Bu yüzden sık sık alkaliler yerine akışkanlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Cam yapıcı elemanlar, camın α 'sını yapı düzenleyici oksitlerden daha az oranda artırdıkları için bor oksit ısı şok dayanımının gerektiği yerlerde kullanılan ticari camların akışkanlaştırıcı elemanıdır. B_2O_3 oranı ayarlanarak α değerleri değiştirilebilir ve bu farklı α değerleriyle pek çok alaşım ve metal ile uyum sağlanabilir.

Düşük alkali boro silikat camları 450-750 °C aralığında uzun süreli bir ısı işleme tabi tutulduklarında farklı iki ayrı camsı faza ayrışma eğilimi göstermektedirler. Bu fazlardan biri silikaca, diğeri de B_2O_3 'ce ve alkalice zengin faz olup kimyasal dayanımları düşüktür.

4. CAMLARIN KİMYASAL DAYANIMI

4.1. Tarihçe

Camların kimyasal dayanımıyla ilgili bilimsel çalışmalar 200 yılı aşkın bir süredir devam etmektedir. 300 yıl önce herşeyin belli oranlarda ateş, hava, su ve topraktan meydana geldiğine inanılmaktaydı. Bu düşünceden hareketle 1666'da Robert Boyle sıradan suyun; elementsel su ve toprak karışımından meydana geldiği sonucuna varmıştır. Onu bu ilginç düşünceye yönlendiren bir cam kaptan suyun damıtılması deneyidir. Damıtma işleminden sonra kabın dibinde beyaz bir toz kalmıştır. Onu hayrete düşüren bu işlemin 200 defa yapılabiliyor olmasına rağmen bu beyaz tozun tekrar oluşmasıdır. Bu gözlem sonunda bir elementin diğerine dönüşebildiğine yani suyun toprağa tamamen dönüştüğüne inanmaya çalışıyordu. Ancak, onun spekülasyonları beyaz tozun camdan kaynaklanabileceği olasılığı yüzünden basit bir hipotez yapmasını engelledi[5].

Yaklaşık 100 yıl sonra 1770'de Lavosier tozun camdan geldiğini gösteren bazı deneyler yapmıştır. Deneylerinde hava sızdırmazlığı sağlanmış cam kap kullanmış ve su herhangi bir ağırlık kaybına uğramamıştır. Ancak, cam kap beyaz çökelti miktarı kadar ağırlık kaybetmiştir. Bununla birlikte o zamanlar genel düşünce camın tamamen geçirimsiz olduğu, asit sularının yada diğer malzemelerin camdan renk, tat veya başka formda herhangi bir şey sızdırmıyor olmasıydı. 1777'de Scheele benzer bir deney gerçekleştirmiş ve 'tozun' cam ile benzer bir kompozisyona sahip olduğunu göstermiştir. Stas 1868'de cam kapta tuz oluşumu gerçekleşmeden nitrik veya hidroklorik asitin buharlaşmasının mümkün olmadığı sonucuna varmıştır, ancak 1807'de Davy suyun elektrolizi sırasında ortaya çıkan alkalinin cam kaptan kaynaklandığını gözlemlemiştir. Her ne kadar bütün Avrupa filozofları bu açıdan fikir birliğinde olsalarda kendilerini tutarlı bir teoriye götürecek fikirlere o zamanlar sahip değillerdi[5].

Bu çözünüm olayı aslında çok öncelerden beri bilinmekteydi. Zira, eski zamanlarda ekşi şaraplara mürdesenk (PbO) ilâve ediliyor, asetik asit ile PbO'in reaksiyona girmesi sonucu oluşan kurşun asetat (kurşun şekeri) şarabı tatlandırılıyordu, ancak 1696'da bu işlemin ölümlere neden olabileceği farkedilmiş ve neredeyse idam cezasıyla cezalandırılabilir şekilde şiddetle yasaklanmıştır. Sonradan, istenen

tatlandırmanın ekşi şarapları sırlı toprak ürün kaplarda tutarak elde edilebileceği anlaşılmış fakat Tronchin 1757'de şarapların kurşunlu sır içeren kaplardan kurşun çözebildiğini göstermiştir[5].

Bu, sır ile ilgili ilk çalışmalara sebep olmuştur. Ebell 1791'de kurşun çözünümünün uygun bileşim ayarı ve sır pişirimi ile azaltılabileceğini göstermiştir. 1795'de Westrumb boraks kullanarak kurşunsuz sır yapmayı başarmıştır ve kurşunun çözünümüyle ilgili ilk test 140 gr asetik asit içinde(SG=1, 024) 30 gr toz sıra kaynatan Lampadius (1815) tarafından yapılmıştır. Bu bilim adamı kendi zamanından da ilerideydi çünkü toz haline getirilmiş fritten ve toz formundaki pişmiş sırdan gelen kurşun çözünümünün farklı olabileceğini ve kurşun kaybının pişirme sıcaklığını yükseltmesi, silika miktarının artırılması ve alüminyum oksit ilâvesi ile düşürülebileceğini de göstermiştir. Bununla birlikte, ancak yetmiş yıl sonra Alman Devlet Yasası hatalı ürünleri belirlemek için % 4 asetik asit kullanımını tanıttı, fakat kurşun sırlı mutfak kaplarından kaynaklanan kurşun zehirlenmesi olayları yirminci yüzyılın ilk çeyreğinde dahi rapor edilmiştir[5].

Yirminci yüzyılın ilk bölümünde, gerçekten kimyasal dayanımı olan farklı çözeltilerin depolanmasını sağlayabilecek kapların dizaynı için gereken kuralları belirlemenin zorluğu kabul edilmiştir. Örneğin, 1910 yılında Lesure kireç ile çökelti oluşturan arsenat ve fosfat çözeltilerinin kompozisyonlarında kireç içermeyen şişelerde korunmasını tavsiye etmiştir. 1. Dünya Savaşının başlangıcında kimyasal dayanım ile ilgili sorunlara gösterilen ilgisizlik 1917 yılında Turner'ın hazırladığı raporda belirtilmiştir[5].

Cam ile su yada diğer çözeltiler arasında meydana gelen reaksiyonlarla ilgili pek çok faydalı yayın bulunmasına rağmen gerçek anlamda modern şekilde tanımlanacak, cam yüzeyinde nelerin olduğunu belirten yayınlar 1970'lerde yapılmaya başlanmıştır[5].

Bu çalışmalarla, bir camın su yada bir başka çözeltiliye reaksiyona girmesi sonucu yüzeyde kimyasal değişimlerin olduğu ve bunun daha sonra cam bileşimi, pH ve özellikle çok ince yüzey tabakasının etkisi gibi belli sayıda faktöre bağlı olarak bütün cama yayıldığı belirlenmiştir[5].

Meydana gelen kimyasal reaksiyonların ilk kademesi genellikle sudaki hidrojen iyonlarının camdaki alkali iyonlarıyla değişimi şeklinde tanımlanmaktadır. Ancak,

1980'de Ernsberger olayın bu kadar basit olmadığını zira, protonun alan şiddetinin kendisinin yoğun bir faz içinde bulunamayacak kadar fazla olduğu ve muhtemelen suyla birlikte bulunacağını çok kuvvetli bir biçimde ifade etmiştir.

1964 yılından beri kimyasal dayanım özelliğinin belirlenmesinin uluslararası standartlara oturtulması üzerine çalışmalar yapılmıştır[5].

4.2. Camların Çimento ve Betonun Kuvvetlendirilmesinde Kullanımı

Çimento ve betonun uzun dönem mukavemetinin arttırılmasında özellikle çelik kullanılmış ancak yaşayan bir organizma gibi davranan çimentoda sürekli devam eden reaksiyonlar yüzünden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşumu sebebiyle alkali ortamların varlığı çelik yüzeyinde oyuklanmalara yol açarak zamanla mekanik mukavemeti düşürmüştür. Dolayısıyla alkali ortamın aşındırıcı etkisine dayanabilecek alternatif malzemeler aranmıştır. Bu malzemelerden biride alkali dayanımı yüksek camlar olmuştur. Ancak, silikat esaslı camlar $\text{pH}=9$ ve üzerinde bizzat silikat ağ yapısında bozunuyor olması sebebiyle kimyasal dayanım açısından çimentonun alkali ortamında beklenen performansı sağlayamamaktadır.[6-10] Fiber formunda çimento ve betona ilâve edilen camlar üzerine 1930'dan beri detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiş olup 1971 yılında İngiliz Pilkington cam fiber şirketi tarafından bir ticari ürün (cem-fill) piyasaya sürülmüştür. Bu alandaki çalışmalar halen devam etmektedir[11-16].

Çimento bağlı kompozit malzemenin gelişiminde sentetik silikat fiberlerin sadece çalışılabilirlik, yüzey ve mekanik özelliklerinin tatmin edici olması yeterli olmamakta aynı zamanda iyi alkali direncine de sahip olmaları gerekmektedir. Wojnarovits ve Foder [17] cam ile bazalt fiberlerini doygun kireçli suda ve 10^3 mol NaOH/m^3 çözeltisinde, 70°C 'de, alkali dayanımının fiberlerin kimyasal kompozisyonuna ve fiber yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünlerinin doğasına bağlı olduğunu esas alarak incelemişler, bazalt fiberlerin her iki korozif ortamda da daha iyi kimyasal dayanım göstermesinin kompozisyondaki yüksek MgO ve Fe_2O_3 miktarıyla daha düşük seviyedeki Na_2O ve K_2O içeriğiyle açıklanabileceğini belirtmişlerdir.

Fiberle kuvvetlendirilmiş kompozit malzemelerin eldesine uygun düşük alkali içeriğine sahip çimentoların birincil hidratasyon periyotlarında silikat fiberlerin korozyonu ilk önce doymuş kireç suyu ortamından etkilenirken daha sonra alkali

ortamın KOH ve NaOH içeriğinden etkilenirler. Bu çalışma sonucu her iki tür silikat esaslı fiberin gösterdiği korozyon karakterinin büyük ölçüde korozif ortamın bileşimine bağlı olduğu bildirilmiştir[17].

Bazalt fiberlerinin doymuş kireçli sudaki çözünümü çok düşük seviyelerde gerçekleşirken önemli miktarda Na₂O içeren cam fiberlerde daha şiddetlidir. Bazalt fiberlerinin 10³ mol NaOH/m³ çözeltisindeki çözünümü doymuş kireçli sudakinden 14 kat daha fazladır. Cam fiber ise benzer şekilde NaOH içerisinde 9 kat daha fazla bozunmaktadır.

Ayrıca, bazalt fiberinin doymuş kireçli su içerisinde yüzeyde sıkı ve koruyucu özellikte bir film oluşturması yüzünden korozyonu azaltıp, belli bir süre sonunda dururken cam fiberlerde bu tabakanın porlu ve yüzeyden kolayca ayrılabilir olması sebebiyle aşınmasının süreklilik gösterdiği bildirilmiştir. NaOH çözeltisi içinde uzun zaman beklemesi durumunda her iki camda da korozyonun yavaşlaması yüzeyde meydana gelen gevşek kristallerden (bazalt fiberlerinde alüminyum tobermorit, cam fiberlerinde sodyum alüminyum hidrosilikatlar) değil bu reaksiyon ürünlerinin çözeltideki doygunluklarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

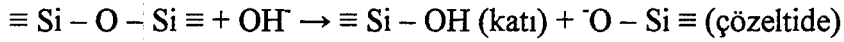
Çimentoda kullanılacak alkali dayanımı yüksek fiber üretmek üzere gerçekleştirilen bir başka çalışmada Plska ve arkadaşları [18] RO-R₂O₃-RO₂-ZrO₂-Na₂O-SiO₂ (RO = MgO, CaO, BaO, R₂O₃ = Al₂O₃, RO₂ = TiO₂) sisteminde alkali dayanımı, liküdü sıcaklığı ve viskozitenin bileşime bağlılığını incelemişlerdir. İlk önce BaO-CaO-Al₂O₃-ZrO₂-Na₂O-SiO₂ sistemi üzerinde durulmuş % 3-7 BaO, % 7-13 CaO, % 4-10 Al₂O₃, % 7-13 Na₂O aralığında seçilerek ZrO₂ sabit tutulmuştur.

Daha sonra CaO-TiO₂-ZrO₂-Na₂O-SiO₂, CaO-MgO-ZrO₂-Na₂O-SiO₂ ve MgO-TiO₂-ZrO₂-Na₂O-SiO₂ sistemleri üzerinde durularak neticede CaO-MgO-TiO₂-ZrO₂-Na₂O-SiO₂ sisteminde mol yüzdesi olarak % 0-10 CaO, % 0-10 MgO, % 0-10 TiO₂, % 0-10 ZrO₂, % 15 Na₂O ve % 75 SiO₂ ve % 10 CaO+MgO+TiO₂+ZrO₂ toplamı ile çalışılmıştır. Kimyasal dayanım özelliklerini belirlemek için 1 M NaOH ve 0,5 M NaCO₃ çözeltilerinde 3 saat 96 °C'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre CaO-MgO-TiO₂-ZrO₂-Na₂O-SiO₂ sistem camlarının pek çoğunun istenen kimyasal dayanım özelliklerini sağladıkları bildirilmiştir.

Bahsedilen farklı sistem camlarından elde edilen fiberler alkali çimento ortamlarında da test edilmiş sonuçta CaO-BaO-MgO-Na₂O-TiO₂-ZrO₂-SiO₂ sistem fiberlerinin en iyi dayanım değerleri verdikleri bildirilmiştir.

4.3. Çimentoda Kullanılan Alkali Dirençli Cam Fiberlerin Korozyonu

Alümina-borosilikat ve soda-kireç-silika gibi sıradan camların pH>10 olan alkali çözeltilerinde çok düşük dayanıma sahip oldukları bilinmektedir[19-21]. Bunun aşağıdaki reaksiyon gereğince Si-O bağlarının koparılmasından kaynaklandığı bildirilmiştir.



Bu yüzden çimentonun kuvvetlendirilmesinde kullanılacak cam fiberlerinin çok yüksek alkali dayanımına sahip olması gerekmektedir[15].

Çeşitli çalışmalar sonucu ZrO₂ ilâvesinin silikat camının alkali dayanımını arttırdığı görülmüştür.[22-23] Bu gözlemin ışığı altında Majumdar ve Ryder [7] tarafından yüksek miktarda (ağırlıkça % 16) zirkonyum içeren alkali dayanımlı (AR) bir cam geliştirilmiştir. Her ne kadar AR camlarının alkali dayanımı iyileştirilmiş olsa da korozyon saldırılarına karşı aşınımları ancak yavaşlatılabilmektedir.

Yapılan bazı çalışmalarda [14,24] Portland çimento pastası içinde AR camından yapılan fiberlerin 55 °C'de 1 yıl süreyle korozyonu ve fiberlerden kaynaklanan korozyon ürünleri incelenmiştir. ZrO₂ ilâvesi alkali ortama maruz bırakıldıklarında camların korozyon dayanımını yüzeyde ince kararlı pasifleştirici bir tabaka oluşturarak arttırmaktadır. Her ne kadar zirkonyumca zengin pasifleştirici tabaka hidrasyonun ilk aşamasında (90 gün) oluşsada Si eksilmesini ve hidroksil iyonlarının cama sızmasını engelleyememektedir. Makishima [25] tarafından belirtildiği gibi alkali atakları sonucu AR camlarında görülen korozyon ürünleri çözünmez karakterde olup cam yüzeyine gevşek bir biçimde yapışırlar. Forkel ve arkadaşlarının [26] sıcak alkali çözeltiler içinde, değişik miktarlarda ZrO₂ içeren AR cam fiberlerinin korozyon davranışlarını inceledikleri çalışmada cam fiber çevresinde kalın korozyon kabuğunun oluşumu

başarılmıştır. Mikroskopik gözlemlerden korozyon tabakasının üniform biçimde yapılmadığı ve korozyon ürünlerinin porlu ve amorf karakter taşıdıkları görülmüştür.

Yılmaz [24] yaptığı çalışmada cam yüzeyinde görülen tabakaların genelde amorf karakterli ürünlerden oluştuğunu bildirmektedir. Yapılan EDX çalışmalarıyla korozyon tabakasının Zr ve Ca'ca zengin olup çok az Si ve Na içerdiği de belirtilmiştir. Paul [21] pH= 0-17 bölgesinde hidrate ZrO_2 'in tek kararlı ürün olduğuna işaret etmiştir. Hidratasyona uğramamış camdaki Zr-O bağlarının koparılması sonucu muhtemelen kolloidal $Zr(OH)_2$ oluşumu gerçekleşmektedir.

AR cam fiberleri hidrate çimento matrisinde bulunan porların içindeki çözeltilerden gelen hidroksil iyonları tarafından aşındırılmaktadır. Kimyasal saldırılar cam fiber yüzeyinin hidroksitlenmesine yol açmaktadır. Korozyon sürecinin ilk aşamasında fiberlerin yüzeyinde ince bir korozyon ürün tabakası oluşmuştur. Si ve Na'un cam fiber yüzeyinden uzaklaşması cam ağının kimyasal açıdan saldırıya uğramasına yol açar. Korozyon kabuğundaki Zr ve Ca miktarındaki belirgin artış silikanın çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Korozyon tabakasının kalınlığı zamanla artmakta ve bir yıl $55^\circ C$ 'de hidratasyondan sonra 2 μm civarında bir değere ulaşmaktadır.

Silikat esaslı fiberlerin alkali dayanımlarını arttırmak için bileşimde B_2O_3 ve alkali metal oksitlerinin yokluğunda ZrO_2 , MgO , FeO ve TiO_2 gibi bileşenlerin varlığının genelde faydalı olduğu bildirilmiştir.[27] Fiberlerin yüksek ZrO_2 içermesi alkali direncini geliştirir ve özellikle kararlı bir yüzeyin oluşumunu sağlar. Zr ve Al iyonları fiberden çözünür, sonuçta sınırlı çözünüme sahip bileşiklerin oluşumu sağlar.

Wojnarovits ve Fodor [27] 6 değişik tür sentetik fiberin doyurulmuş kireçli suda ve 1 mol dm^{-3} $NaOH$ 'de 1-100 günlük sürede aşındırılmaları sonucu kimyasal, morfolojik ve yapısal değişimlerini incelenmişlerdir.

Yapılan bu çalışma sonucu $Ca(OH)_2$ içinde inorganik fiberlerin korozyonundan dolayı ortaya çıkan katyon boşluklarının çoğunlukla çözeltiden gelen kalsiyum iyonlarınca doldurulduğu bildirilmiştir. Yüzeyde farklı kimyasal ve minerolojik özellikler sergileyen, farklı poroziteye sahip kalsiyum hidrosilikat, kalsiyum-alüminyum hidrosilikat ve kalsiyum-alüminyum hidratları içeren bir jel tabakası oluşmaktadır. Bu tabaka korozyon ilerledikçe kristalleşebilmektedir. Sözü edilen bileşikler içinde en

düşük kristalleşme eğilimi kalsiyum hidrosilikatlarca sergilenmektedir. Korozyon tabakasının porozitesi kristallenme ve camdaki çözülebilir alkali iyon konsantrasyonu ile artmaktadır.

Genel hatlarıyla, doyurulmuş kireçli sudaki korozyon deneyleri sonucu çözünebilir üğrayan bileşenlerin fiber korozyonunu düşürdükleri fakat bunun her fiber türünde farklılık gösterdiği bildirilmiştir.

NaOH çözeltisiyle yapılan çalışmalarda saf silika, kaolen yünü ve ticari İngiliz Cem-fil fiberleri kayda değer bir tabaka oluşturmamış, dolayısıyla saf silika ve kaolen yünü üniform biçimde çözülürken, Cem-fil fiberlerinin yüzeyindeki kararlı tabakanın zedelenmesi sonucu korozyonu hızlandırmıştır. Buna karşılık cam yünü ve bazalt yünü fiberlerinin koruyucu tabaka oluşturdukları, içlerinden sadece kalsiyum içeriği yüksek bazalt yünü fiberinin çok yavaş çözünüm sergilediği görülmüştür.

Sonuç itibarıyla saf silika fiberleri doyurulmuş kireçli suda en yüksek kararlılık performansı gösterirken NaOH'te en düşük dayanımı vermiştir. Kaolen yünü fiberi her iki ortamda da en iyi eleman olmuş en düşük dayanım ise cam yünü fiberleriyle elde edilmiştir.

4.4. SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂ (SMZS) Sistem Camlarının Kimyasal Dayanım Açısından Önemi

SMZS cam sisteminin temel özelliği alkali içermemesinin yanında bütün pH değerlerinde yüksek kararlılık gösteren zirkonyaya ve bazik ortamlara karşı dayanımı iyileştirici etkide bulunan MgO'ye sahip olmasıdır. SrO, MgO gibi kimyasal dayanımı iyileştirici etkide bulunmaktadır ancak yüksek miktarda SrO aynı zamanda iyonik hareketliliği artırma gibi olumsuz bir etkiye de neden olmaktadır. SMZS cam sisteminde geniş bir bileşim aralığı denenmiş (% 40-62 SiO₂, % 2-15 ZrO₂, % 20-50 SrO, % 4-22,5 MgO) ve sistemin yüksek bir cam oluşum kapasitesi sergilediği bulunmuştur.[6,29-34] Sistem camlarıyla alkali dayanımı yüksek olarak bildirilen bazı ticari camlar da (CRG, G camı gibi) kimyasal dayanımları açısından 1M NaOH çözeltisinde 75 °C'de incelenmiş sonuçta bazı % 40 SiO₂ içeren SMZS sistem camlarının ticari camlara ve diğer SMZS sistem camlarına göre daha iyi kimyasal dayanım gösterdiği tespit edilmiştir. En iyi dayanımı % 26 SrO -% 20 MgO -% 14 ZrO₂

-% 40 SiO₂ içeren camın verdiği tespit edilmiştir. Bu cam grubunun önemli dezavantajı olarak düşünülebilecek unsur SrO hammaddesinin fiyatının yüksekliğidir. Mevcut çalışma sonucu SMZS sisteminden hareketle geliştirilen SMFMZS cam sisteminde bazı camların SMZS camlarından alkali ortama daha fazla dayanım verdiği bulunmuş bunların çimento içine agrega formunda katılmak suretiyle çeşitli çalışmaları da yapılmaktadır[35].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Hammaddeler

5.1.1 Kuvars (SiO₂)

Merck firmasından temin edilen % 99,89 saflığında kuvars kullanılmıştır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
Cl	< 0,01
Fe	< 0,02
HfO ₂	≈ 2

5.1.2. Stronsiyum Karbonat (SrCO₃)

SrO'ü sağlamak üzere Merck firmasının % 99 saflıktaki stronsiyum karbonatı alınmıştır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
Stronsiyum Hidroksit	< 0,0300
Cl	< 0,0010
Pb	< 0,0005
Nitrat	< 0,0060
Fosfat	< 0,0010
Sülfat	< 0,0050
Ba	< 0,0200
Ca	< 0,2000
Cu	< 0,0005
Fe	< 0,0010
Ni	< 0,0005
Zn	< 0,0005

5.1.3. Magnezyum Hidroksit [Mg(OH)₂]

Merck firmasının üretmiş olduğu % 99 saflıktaki magnezyum hidroksit MgO kaynağı olarak kullanılmıştır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
Alkali Karbonat	< 0,5000
Cl	< 0,0040
Pb	< 0,0050
SiO ₂	< 0,0400
Nitrat	< 0,0030
Fosfat	< 0,0020
As	< 0,00005
Ba	< 0,0030
Ca	< 0,0200
Cu	< 0,0010
Fe	< 0,0050
K	< 0,0050
Mn	< 0,0010
Na	< 0,2000
Ni	< 0,0010
Zn	< 0,0010
Sr	< 0,0050

5.1.4. Zirkonya (ZrO₂)

Merck firmasının ürettiği % 99 saflığa sahip ve aşağıda belirtilen safsızlıkları içeren zirkonya kullanılmıştır.

5.1.5. Zirkon (ZrO₂.SiO₂)

Çalışmada Cookson firmasından temin edilen yüksek saflıktaki zirkosil ZrO₂ ve SiO₂ kaynağı olarak kullanılmıştır.

5.1.6. Demir III Oksit (Fe_2O_3)

Carlo Erba firmasından temin edilen Demir III Oksit % 99 saflıkta olup demir oksit kaynağı olarak kullanılmıştır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
HCl Çözünmez Malz.	$\leq 0,020$
Kurutma Kaybı	$\leq 0,200$
Silikat (SiO_2)	$\leq 0,015$
NH_4OH ile Çöktürme	$\leq 0,020$
Cr	$\leq 0,002$
Cl	$\leq 0,005$
Demir Tuzları	$\leq 0,002$
Nitrat	$\leq 0,003$
Pb	$\leq 0,001$
Fosfat	$\leq 0,010$
Sülfat	$\leq 0,010$
As	$\leq 0,001$
Ca	$\leq 0,003$
Cu	$\leq 0,010$
K	$\leq 0,200$
Mg	$\leq 0,020$
Na	$\leq 0,100$
Mn	$\leq 0,200$
Ni	$\leq 0,003$
Zn	$\leq 0,003$

5.1.7. Lityum Karbonat (Li_2CO_3)

Mersin Şişecam fabrikasından alınan yüksek saflıktaki lityum karbonat, lityum oksit (Li_2O) kaynağı olarak kullanılmıştır.

5.1.8. Kalsiyum Karbonat ($CaCO_3$)

Söğüt Seramik fabrikasından alınan kalsiyum karbonat, kalsiyum oksit (CaO) kaynağı olarak kullanılmıştır.

5.1.9. Mangan II Karbonat Hidrat ($MnCO_3 \cdot H_2O$)

Mn_2O_3 kaynağı olarak kullanılmıştır. Merck firmasından sağlanan bu malzeme % 99 saflıktadır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
Cl	$\leq 0,010$
K	$\leq 0,010$
Mg	$\leq 0,010$
Na	$\leq 0,050$
Pb	$\leq 0,001$
Sülfat	$\leq 0,005$
Ca	$\leq 0,010$
Cu	$\leq 0,001$
Fe	$\leq 0,002$
Ni	$\leq 0,001$
Zn	$\leq 0,005$

5.1.10. Sodyum Hidroksit (NaOH)

Sodyum hidroksit peletleri alkali solüsyon kaynağı olarak kullanılmıştır. % 98 saflıktaki NaOH peletler Carlo Erba firması tarafından üretilmiştir.

Spesifikasyon	Miktar (%)
Karbonat (Na_2CO_3)	$\leq 0,5000$
Cl	$\leq 0,0010$
Ağır Metaller (Pb)	$\leq 0,0005$
Fosfat (PO_4)	$\leq 0,0004$
Silikat (SiO_2)	$\leq 0,0020$
NH_4OH ile Çöktürme	$\leq 0,0200$
Sülfat (SO_4)	$\leq 0,0010$
Toplam Azot (N)	$\leq 0,0005$
Suda Çözünmez Malz.	$\leq 0,0100$
Al	$\leq 0,0010$
Ag	$\leq 0,00005$
As	$\leq 0,00004$
Ca	$\leq 0,0010$
Cu	$\leq 0,0005$
Fe	$\leq 0,0005$
Hg	$\leq 0,00001$
K	$\leq 0,0200$
Mg	$\leq 0,0050$
Ni	$\leq 0,0003$
Pb	$\leq 0,0001$
Zn	$\leq 0,0005$

5.1.11. Alüminyum Oksit (Al_2O_3)

Carlo Erba firmasının ürettiği % 98 safliktaki alüminyum oksit kullanılmıştır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
Cl	$\leq 0,0500$
Pb	$\leq 0,0005$
Sülfat	$\leq 0,0100$
Toplam Azot	$\leq 0,0100$
As	$\leq 0,0005$
Cd	$\leq 0,0005$
Cu	$\leq 0,0005$
Fe	$\leq 0,0050$
Na	$\leq 0,3000$
Zn	$\leq 0,0010$

5.1.12. Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)

Carlo Erba firmasının ürettiği % 99,7 safliktaki sodyum karbonat sodyum oksit (Na_2O) kaynağı olarak kullanılmıştır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
Bikarbonat	$\leq 0,2000$
Cl	$\leq 0,0010$
NaOH	$\leq 0,0400$
Pb	$\leq 0,0003$
SiO ₂	$\leq 0,0010$
Fosfat	$\leq 0,0005$
Sülfat	$\leq 0,0050$
Toplam Azot	$\leq 0,0010$
Toplam Kükürt	$\leq 0,0020$
Al	$\leq 0,0010$
As	$\leq 0,00002$
Ca	$\leq 0,0050$
Cd	$\leq 0,000001$
Cu	$\leq 0,0003$
Fe	$\leq 0,0002$
K	$\leq 0,0050$
Mg	$\leq 0,0005$
Ni	$\leq 0,0003$
Zn	$\leq 0,0030$

5.1.13. Potasyum Karbonat (K₂CO₃)

Potasyum oksit (K₂O) kaynağı olarak Carlo Erba firmasının ürettiği % 99 saflıkta ürün kullanılmıştır.

Spesifikasyon	Miktar (%)
KHCO ₃	≤ 0,2000
Klorit ve klorat	≤ 0,0030
Serbest Alkali (KOH)	≤ 0,0080
Ağır Metaller	≤ 0,0005
Kurutmada Kayıp	≤ 0,8000
Fosfat	≤ 0,0010
SiO ₂	≤ 0,0050
NH ₄ OH ile çöktürme	≤ 0,0010
Azaltılan iodyin ile çökt.	≤ 0,0050
Toplam Azot	≤ 0,0010
Toplam Sülfür	≤ 0,0030
Suda Çözünmez Malz.	≤ 0,0050
Al	≤ 0,0010
As	≤ 0,00004
Ca	≤ 0,0020
Cu	≤ 0,00025
Fe	≤ 0,0005
Mg	≤ 0,0010
Ni	≤ 0,00025
Zn	≤ 0,00025
Pb	≤ 0,00025
Na	≤ 0,0200

5.2. Camların Hazırlanışı

Kimyasal dayanım testlerinde kullanılacak camların hazırlanması için bir dizi üretim süreci izlenmiştir.

5.2.1. Cam Kompozisyonlarının Kodlanması

Bu çalışmaya esas teşkil eden % 26 SrO, % 20 MgO, % 14 ZrO₂, % 40 SiO₂ içeren referans cam bileşimi Zrn şeklinde kodlanmıştır. Zrn bileşiminde ki SrO içeriği kademeli olarak Mn₂O₃ ve/veya Fe₂O₃ ile değiştirildiğinden Mn₂O₃ ilâvelerinde Mn₃, Mn₆ biçiminde kodlamaya gidilmiştir. Mn'yi takip eden rakam % ne kadar Mn₂O₃ ilâvesi yapıldığını göstermektedir. Fe₂O₃ katkılarında da aynı sistem takip edilmiştir. Her iki oksitin eş zamanlı kullanımı ile üretilen camlar Mn₈Fe₈ gibi bir kodlamaya tabi tutulmuşlardır. Başlangıç (Zrn) kompozisyonundaki SiO₂, ZrO₂ ve MgO miktarları sabit tutularak ağırlıkça % 26'lık SrO içeriği aşamalar halinde % 10'a düşürülmüştür. Bunların yanında E camı (% 54,5 SiO₂, % 14,5 Al₂O₃, % 0,5 Na₂O, % 4,5 MgO, % 16,5 CaO, % 9,5 B₂O₃) E, corning camı (% 70,9 SiO₂, % 15,79 ZrO₂, % 11,4 Na₂O, % 1 K₂O, % 0,1 MgO, % 0,01 CaO, % 0,8 Li₂O) CRG ve G1 camı (% 71,0 SiO₂, % 1,0 Al₂O₃, % 16 ZrO₂, % 11 Na₂O, % 1,0 Li₂O) G1 şeklinde kodlanmıştır. Firitler ile kitlesel camları ayırmak için firit cam kompozisyonlarının kodlarının önüne F- (F-Zrn), kitlesel camlara ise K- (K-Zrn) kodlaması yapılmıştır.

5.2.2. Yiğın Hazırlanması

Yiğın hazırlama cam üretiminde çok dikkat edilmesi gereken hassas bir aşamadır. Bu esnada yapılacak bir hata camın özelliklerini direkt etkilemektedir.

Yiğında kullanılacak uygun hammaddeler gerekli miktarlarda, ±0,01 gram hassasiyetle 200 gr'lık nihai cam üretilebilecek şekilde tartılmıştır. Tartım sonrası bir kuşe kağıt üzerine, başlangıç malzemelerinden miktarca en fazla olanlar birincil, hidrate olanlar ve tozuyanlar ikincil olmak üzere yayıldıktan sonra yiğın homojen oluncaya kadar 10 dakika elle karıştırılmıştır.

5.2.3. Ergitme

% 40 silika bazlı SMZS cam sistemleri ergitme esnasında alümina ve müllit potaları korozif reaksiyonlar sonucu aşındırdıkları için bütün bu çalışma süresince plâtin krözeler kullanılmıştır. Hazırlanan yiğın plâtin krözeye konduktan sonra alttan

yüklemeli dikey cam ergitme fırınına yerleştirilmiştir. 1550 °C'lik ergitme sıcaklığında çalışılmış toplam 6 saat 45 dakika ergitme zamanı kullanılmıştır. Cam eriyiği daha sonra firit eldesi için su içerisinde, kitlesel cam için ise önceden hazırlanmış, kalıp-cam yapışmasını engellemek amacıyla kül fırınında ısıtılmış çelik halka içerisinde dökülmüş, kitlesel numunelerin iç gerilmelerinin giderilmesi için 800 °C'de ki fırında 2 saat tavlama yapılmıştır.

5.2.4. Firitlerin Kimyasal Dayanım Deneyi için Hazırlanması

Üretilen firitlerin ilk önce etüvde 100 °C'de bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Kurutulan firitler agat havanında 50 gramlık setler halinde öğütüldükten sonra 150 µm-63 µm aralığındaki elek setinde 2 dakika elenmiş ve elek üstünde kalanlar tekrar agat havanından geçirilerek tüm tozlar 150 µm altında tane boyutuna indirilmiştir. 150 µm-63 µm arası firitler kimyasal dayanım deneyi için ayrılmıştır.

5.2.5. Kitlesel Camların Kimyasal Dayanım Deneyi için Hazırlanması

Tavlanan kitlesel camlar fırından alınmış kimyasal dayanım testi süresince yüzey kabalığı etkisini minimuma indirmek üzere bütün yüzeyleri parlatılmıştır. Parlatma işleminde 2,5x8x25 mm boyutlarına gelecek şekilde kesilen camlar sırasıyla 180 – 320 – 400 – 600 – 800 – 1000 – 1200'lük parlatma kağıtları ile 100 dev/dak ile dönen diskler kullanılmıştır. Son olarak camlara sırayla 6 µm ve 1 µm'lik parlatma sıvıları ile ince parlatma uygulanmıştır. Camlar her parlatma kağıdında yaklaşık 5-10 dakika tutulmuşlardır. Her cam türünden iki adet kitlesel numune kimyasal dayanım deneyi için hazırlanmıştır.

5.2.6. NaOH Solüsyonunun Hazırlanması

Bazik ortamda cam ve firitlerin kimyasal dayanımı inceleneceği için böylesi bir çevrenin (pH=14) sağlanması amacıyla 1 litre saf suya 40 gr NaOH ilâve edilip çözülerek 1 M NaOH solüsyonu hazırlanmıştır.

5.2.7. Kimyasal Dayanım Deneyi

Hazırlanan 1 M NaOH solüsyonu 250 ml'lik plastik kaplara konduktan sonra fritler ve kitlesel camlar bu kaplar içinde solüsyona daldırılmış asılı elemanlar halinde tutulmak üzere alkali ortamın aşındırıcı etkisine dayanıklı bir malzemedan hazırlanmış keselere konularak 75 °C'de kimyasal dayanım deneyine tabi tutulmuşlardır. Deney esnasında kitlesel cam ve fritlerin haftalık ağırlık değişimleri kaydedilmiş % ağırlık kayıpları incelenmiştir.

5.3. Çalışma Esnasında Kullanılan Cihazlar

Cam yığınlarının ergitilmesi, üretilen fritlerin öğütülmesi, kitlesel cam yoğunluklarının ve ısı özelliklerin belirlenmesinde, ayrıca kimyasal dayanım testlerinin gerçekleştirilmesinde pek çok cihazdan faydalanılmıştır. Bu cihazlar şunlardır:

5.3.1. Cam Fırını

Hazırlanan yığınların ergitilmesinde maksimum ergitme sıcaklığı 1700 °C olan alttan asansörlü yükleme sistemine sahip Carbolite firmasının ürettiği BLF 1700 model dikey cam fırını kullanılmıştır.

5.3.2. Agat Havanı

Elde edilen fritin belli tane boyut aralığında granüler formda kimyasal dayanım deneyi için hazırlanmasında yada camın DTA'sının çekilebilmesi ve ısı mikroskobunda incelenebilmesi için gerekli olan öğütme işlemi Retsch marka motorlu agat havanı ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Titreşimli Elek

Öğütülen tozların istenilen tane boyut aralığının belirlenmesinde Retsch marka titreşimli elek sisteminden faydalanılmıştır.

5.3.4. Su Banyosu

Elde edilen camların ve fritlerin bazik ortamdaki davranışlarının incelenmesi için ve kimyasal dayanım özelliklerinin bilhassa kuvvetli camların oda sıcaklığında günler sürecektir yavaş aşınma oranını uygun bir deney ortamında çok kısa bir sürede görmek için plastik kaplardaki solüsyonu ve deney numunelerini 75°C'de tutacak ve hızlı devir sistemine sahip PolyScience firmasının ürettiği 8201 model su banyoları kullanılmıştır.

5.3.5. Yoğunluk Ölçümü

Üretilen kitlesel camların yoğunluklarının ölçülmesi için Arşimet yoğunluk ölçümü düzeneğinden yararlanılmıştır. Arşimet prensibinde camların kuru ağırlıkları, su içinde asılı ağırlıkları ve 5 saat saf su içinde kaynatılıp 24 saat saf suda oda sıcaklığına dönmesi beklendikten sonra yüzeyleri hafif şekilde kurulanmak suretiyle yaş ağırlıkları belirlenmiştir. Bu değerler aşağıdaki formüllerde kullanılarak camın kitlesel ve görünür yoğunluklarının bulunması sağlanmıştır.

$$\text{Kitlesel Yoğunluk} = \text{Kuru Ağırlık} / (\text{Yaş Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık})$$

$$\text{Görünür Yoğunluk} = \text{Kuru Ağırlık} / (\text{Kuru Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık})$$

5.3.6. Isı Mikroskobu

Toz haline getirilen (63 µm altı) camların ve fritlerin kalıpta el presi ile elde edilen peletlerinin sıcaklıkla değişimi, deformasyon sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve küreleşme sıcaklığının tespiti amaçlanmıştır. Ölçümlerde Leica-Leitz marka ısı mikroskobundan faydalanılmıştır. Kullanılan ısıtma rejimi ise dakikada 4 °C ile 1400 °C'ye çıkılması şeklindedir.

5.3.7. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA incelemesiyle numunelerin gösterdikleri ekzotermik ve endotermik reaksiyonlardan hareketle camın geçiş sıcaklığının ve kristalleşme sıcaklıklarının belirlenmesine çalışılmıştır. Kullanılan cihaz Linseis firmasının ürettiği L81 Thermowaage model DTA'dır. Kullanılan ısıtma rejimi ise dakikada 4 °C ile maksimum 1350 °C'ye çıkılması şeklindedir.

5.3.8. Dilatometre

Dilatometre incelemesiyle camların 5x5x25 mm boyutlarındaki çubuklarının sıcaklık ile değişimi incelenmiş ve camların geçiş ve yumuşama sıcaklıkları tespiti edilmiştir. Dilatometre çekimi Linseis L75 model dilatometre kullanıp 1250 °C'ye dakikada 4 °C ile çıkılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.9. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

Atomik absorbsiyon spektrometresi ile kimyasal dayanım testi sırasında camdan solüsyona geçen elementlerin miktarlarının ppm mertebesinde bulunması amaçlanmıştır. İnceleme Şişecam Araştırma Merkezi'ndeki atomik absorbsiyon spektrometresi kullanılarak Sr, Mg, Si, Zr, Fe ve Mn elementlerinin NaOH çözeltisi içerisindeki miktarları belirlenmiştir.

5.3.10. X-ışınları Difraktometresi (XRD)

Ergitme sonrası kitlesel cam örneklerinde görünen tanelerin ve ayrıca kimyasal dayanım testi sonrası cam yüzeylerinde ortaya çıkan reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonları yapılmıştır. Yapı analizi için kullanılan XRD'nin H gibi atom numarası küçük elementleri tespit edememesi bu cihazın dezavantajıdır. Kullanılan cihaz Rigaku Rint 2000 serisi XRD'dir ve inceleme 10-70° arasını dakikada 1° hızla $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışınları $\lambda=1,5406\text{\AA}$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX)

SEM ile cam ve frit yüzeyindeki korozyon ürünlerinin dokusu, EDX ile bu ürünlerin hangi elementleri içerdiği saptanmıştır. Camscan S4 serisi SEM ve buna bağlı Oxford Instrument firmasının ürettiği 5108 model EDX kullanılmıştır.

6. SONUÇLAR

6.1 Yoğunluk Değerleri

Ticari camlarla Zrn ve SMFMZS sistem camlarının yoğunlukları karşılaştırıldığında gerek Zrn gerekse SMFMZS camlarının ticari camlara göre yoğunluklarının yüksek olduğu görülmektedir. SrO yerine Fe₂O₃ kullanıldığında SMFMZS sistem camlarının yoğunlukları artan Fe₂O₃ miktarıyla artmaktadır. Ancak, Mn₂O₃'in SrO'in yerini alması durumunda Mn₂O₃ miktarının artmasıyla yoğunluk ilk önce artmakta sonra azalmaktadır. Mn₂O₃-Fe₂O₃ içeren camlarda ise yoğunluk Mn₂O₃-Fe₂O₃ miktarının artmasıyla ilk önce azalıp sonra artmaktadır.

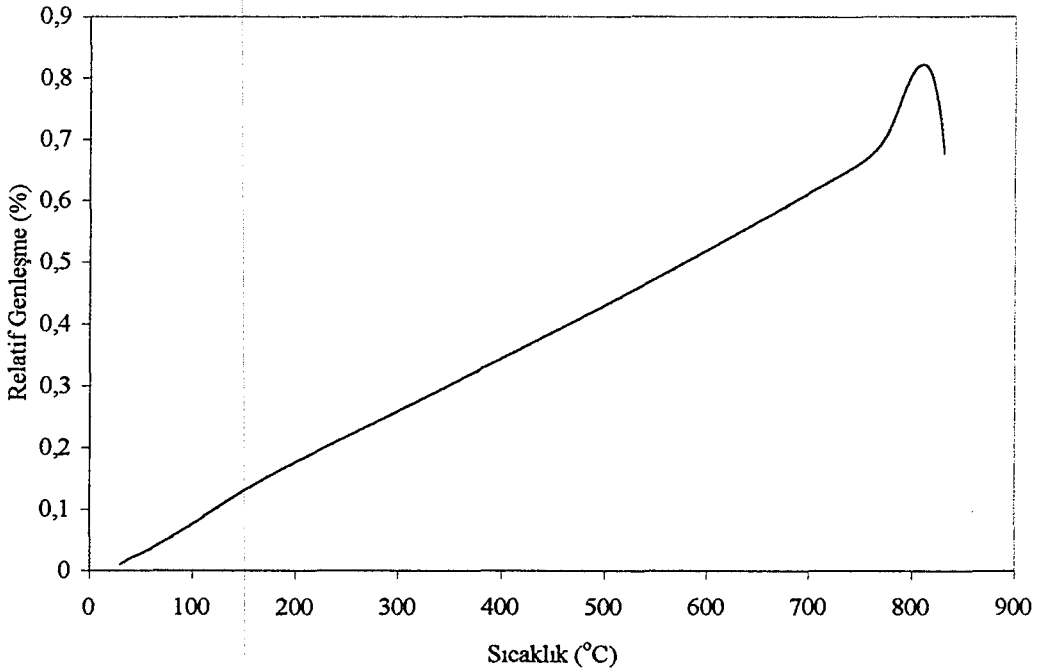
Üretimi gerçekleştirilen kitlesel camların Arşimet prensibine dayanarak kitlesel ve görünür yoğunluk değerleri belirlenmiştir (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1 Üretilen kitlesel camların yoğunlukları

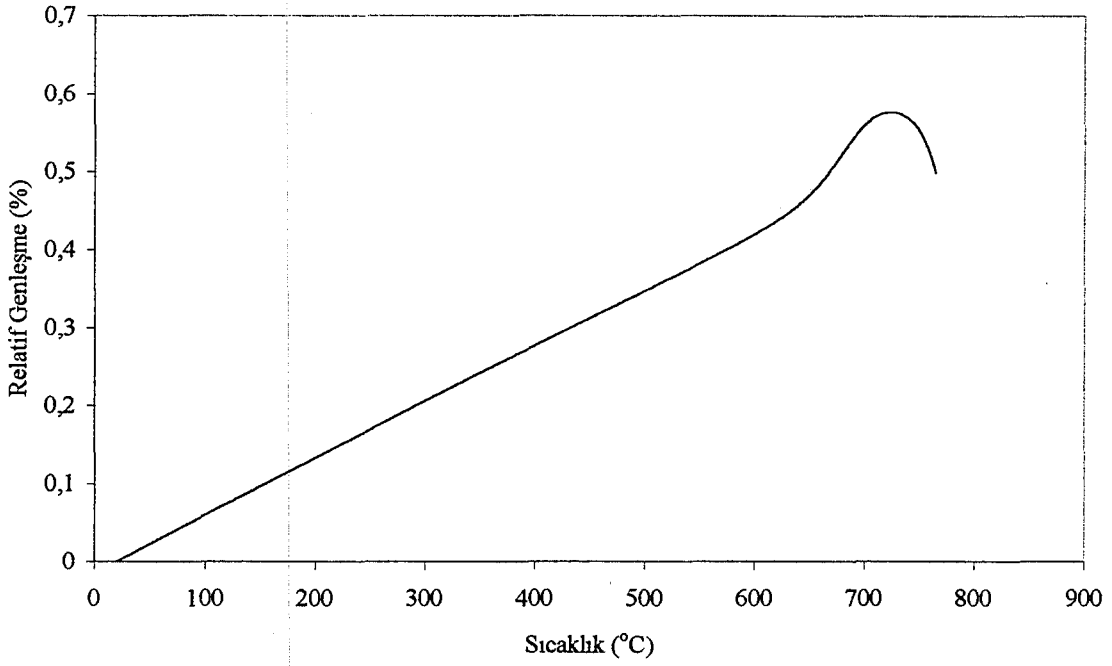
Cam	Kitlesel Yoğunluk (gr/cm ³)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)
Zrn	3,450	3,440
G	2,644	2,645
CRG	2,631	2,628
E	2,613	2,589
Mn6	3,399	3,398
Mn11	3,637	3,637
Mn16	3,456	3,464
Fe6	3,394	3,393
Fe11	3,410	3,407
Fe16	3,466	3,474
Mn3Fe3	3,442	3,435
Mn5,5Fe5,5	3,408	3,409
Mn8Fe8	3,424	3,426

6.2 Isısal Özellikler

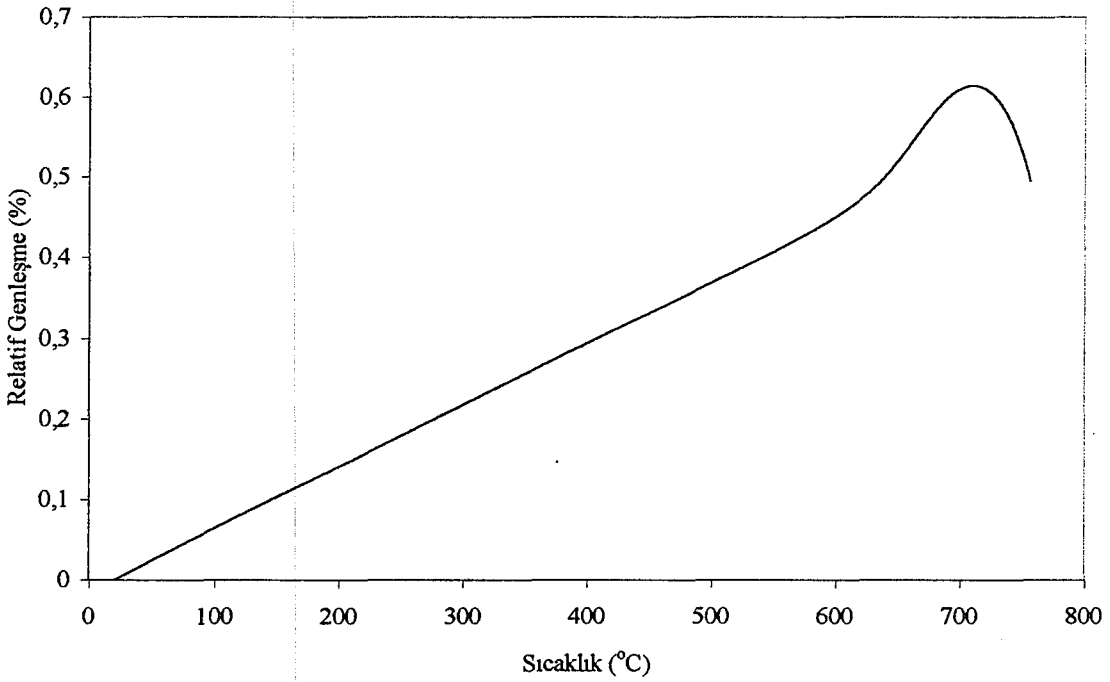
Kitlesel camların ısısal genleşme katsayısı (α), geçiş sıcaklığı (T_g) ve yumuşama sıcaklığı (T_y) değerlerinin belirlenmesi için dilatometre çalışmaları yapılmıştır (Şekil 6.1-6.13). Genleşme eğrileri aynı zamanda tavlamanın iyi yapılıp yapılmadığının da bir göstergesidir. Ölçümlerde elde edilen eğrilerden bütün camlar için 800 °C'de 2 saat tavlama işlemi yeterli görünmektedir.



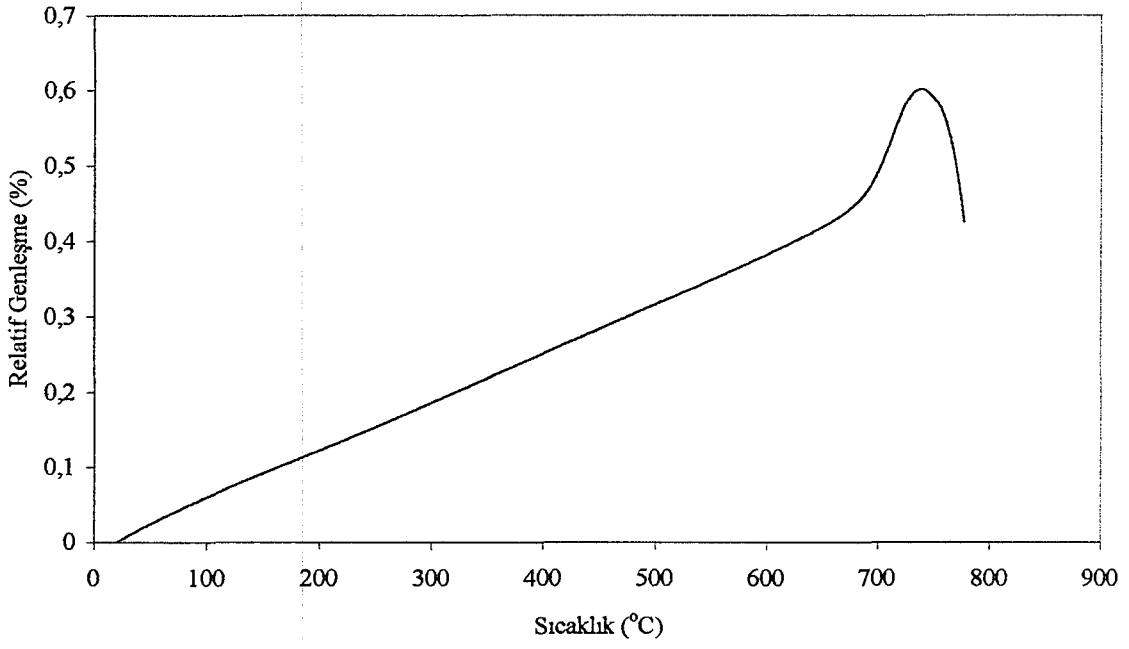
Şekil 6.1 Zrn camının dilatometre eğrisi



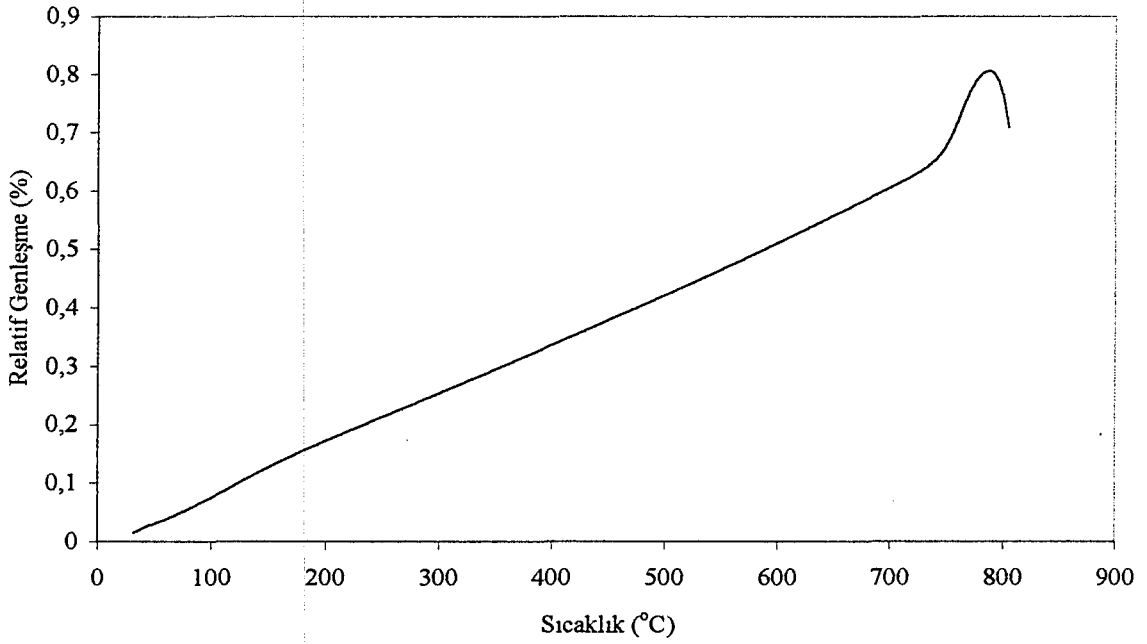
Şekil 6.2 G1 camının dilatometre eğrisi



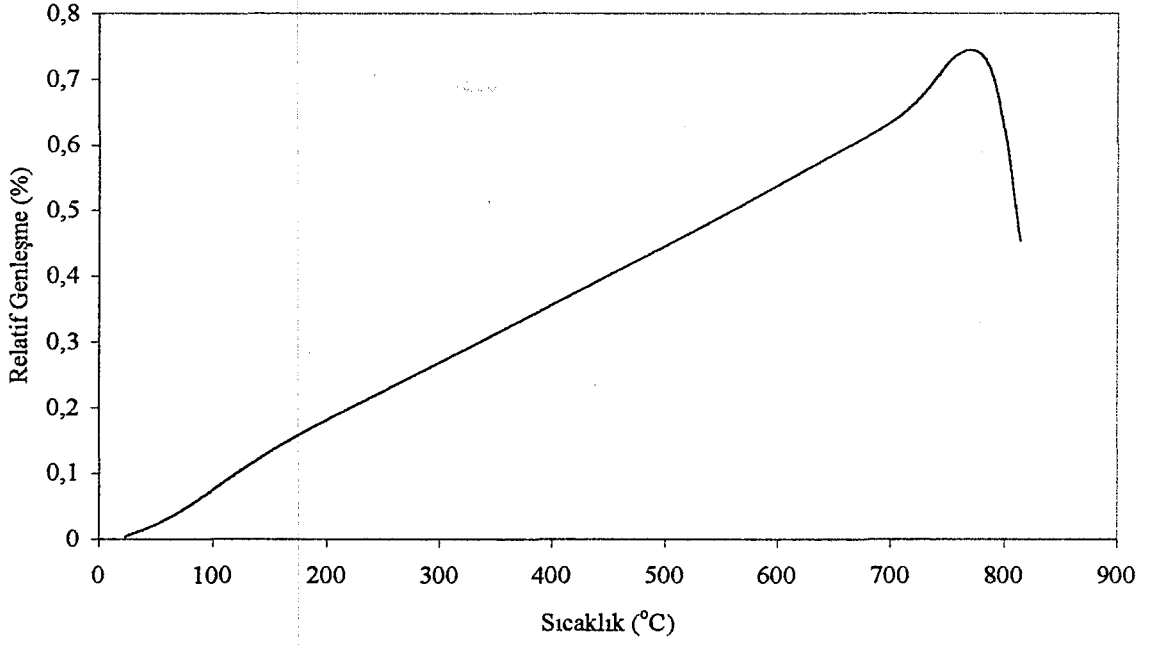
Şekil 6.3 CRG camının dilatometre eğrisi



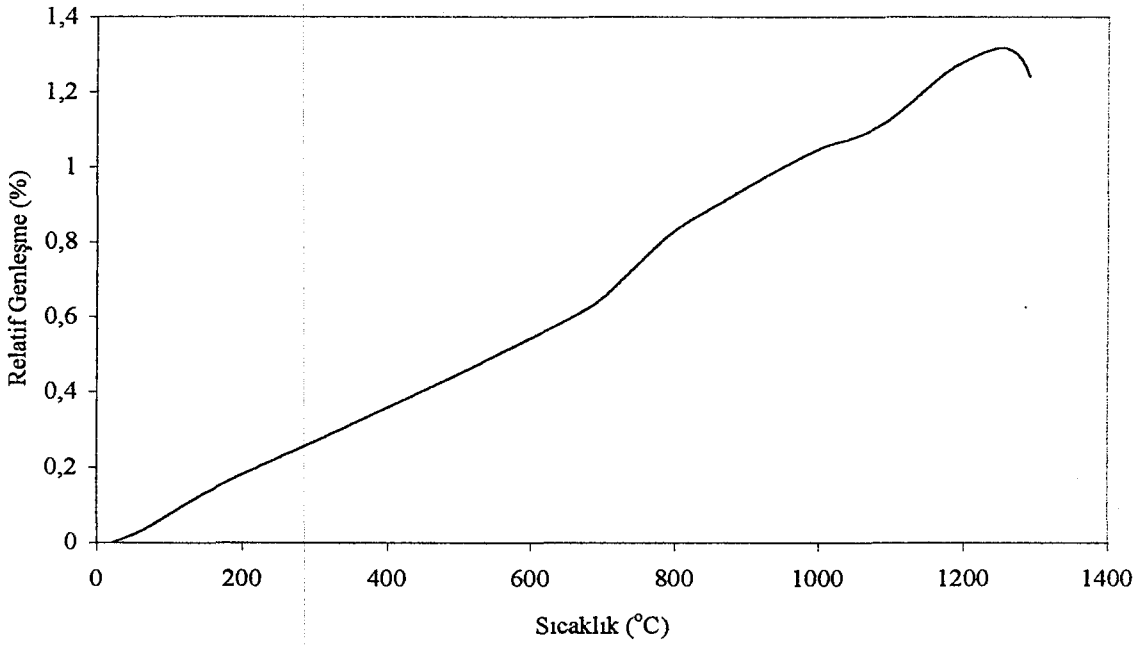
Şekil 6.4 E camının dilatometre eğrisi



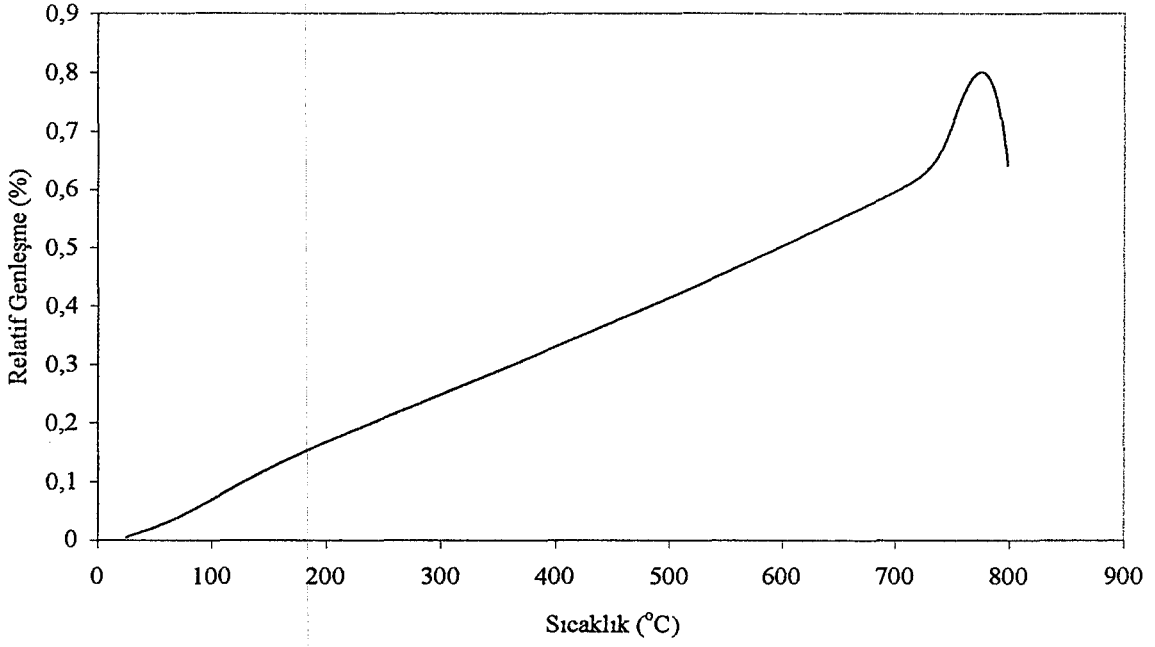
Şekil 6.5 Mn6 camının dilatometre eğrisi



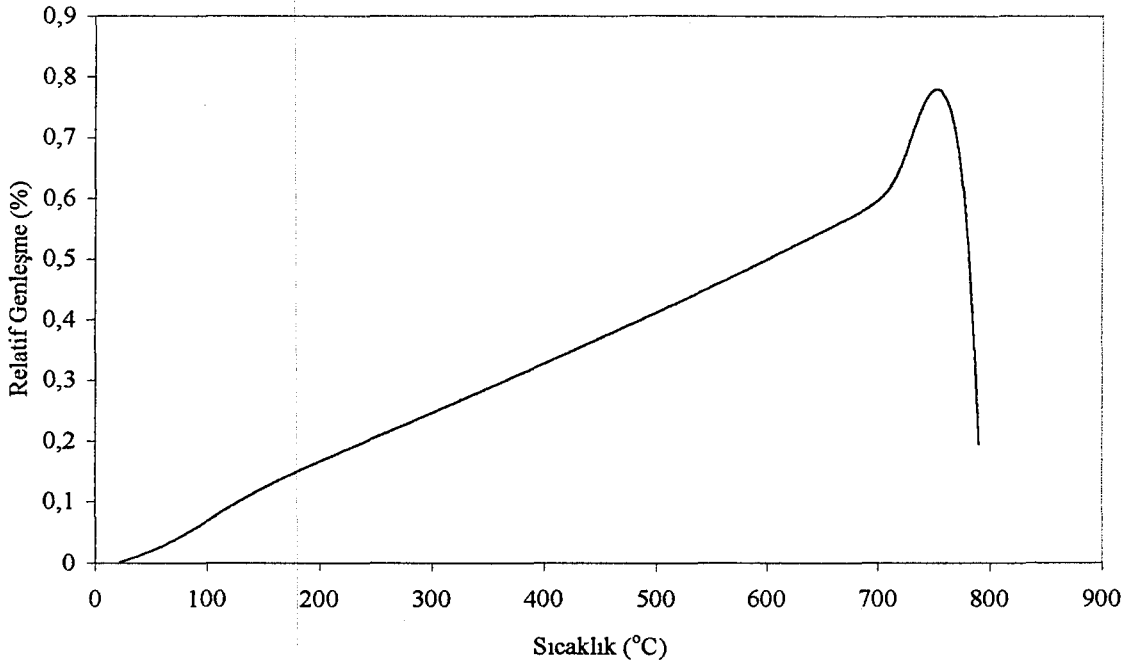
Şekil 6.6 Mn11 camının dilatometre eğrisi



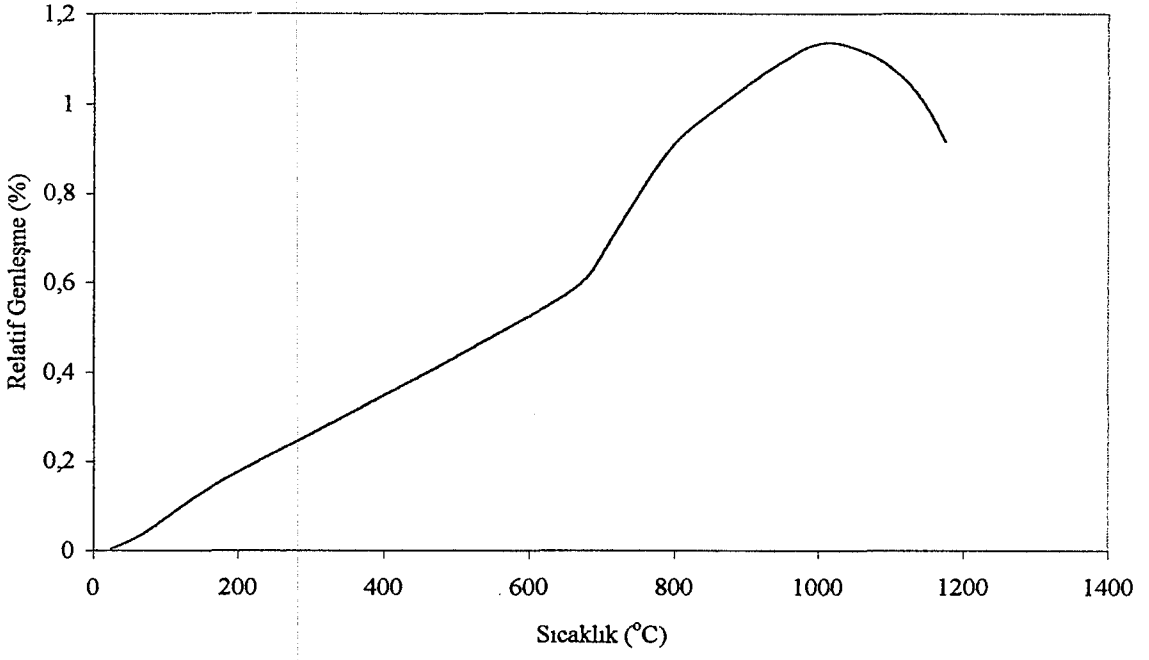
Şekil 6.7 Mn16 camının dilatometre eğrisi



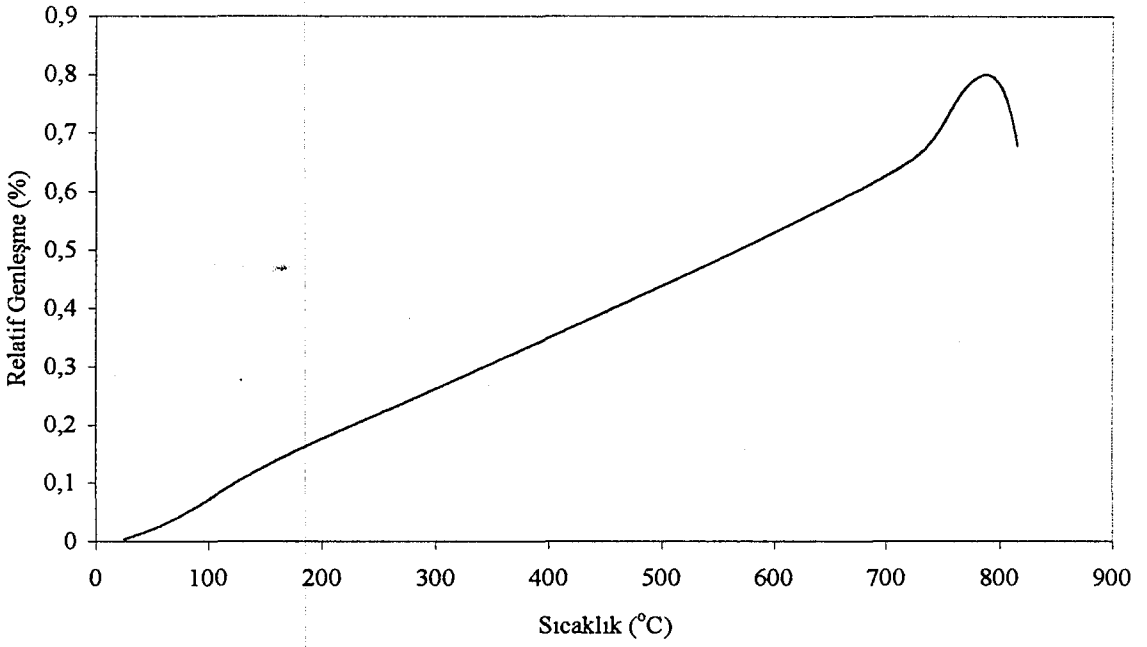
Şekil 6.8 Fe6 camının dilatometre eğrisi



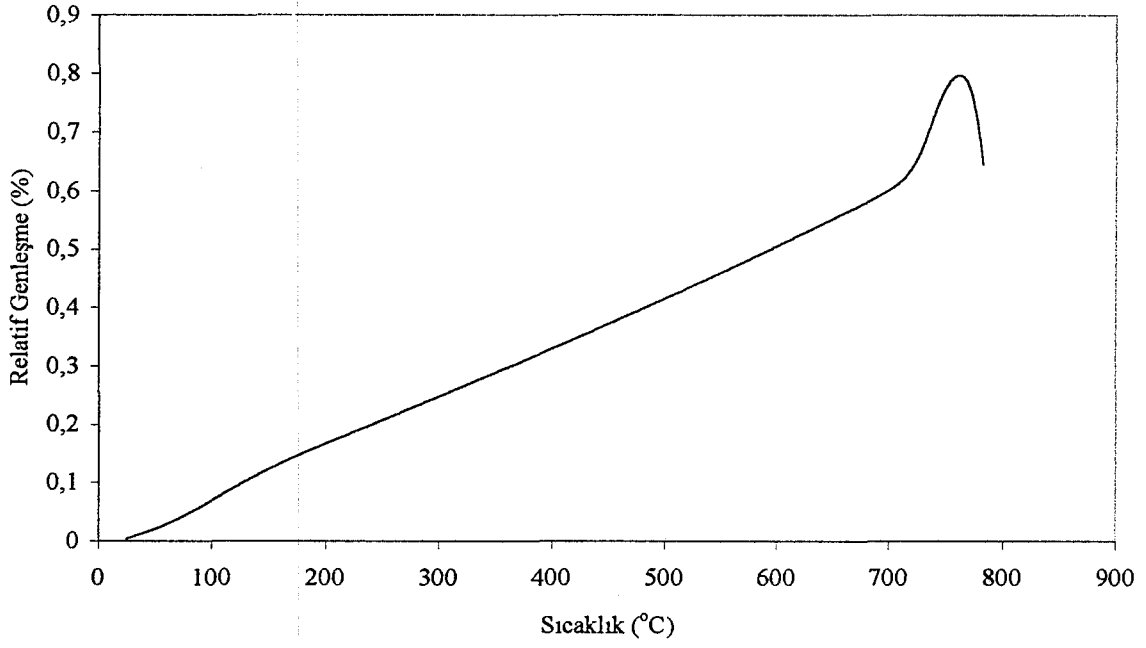
Şekil 6.9 Fe11 camının dilatometre eğrisi



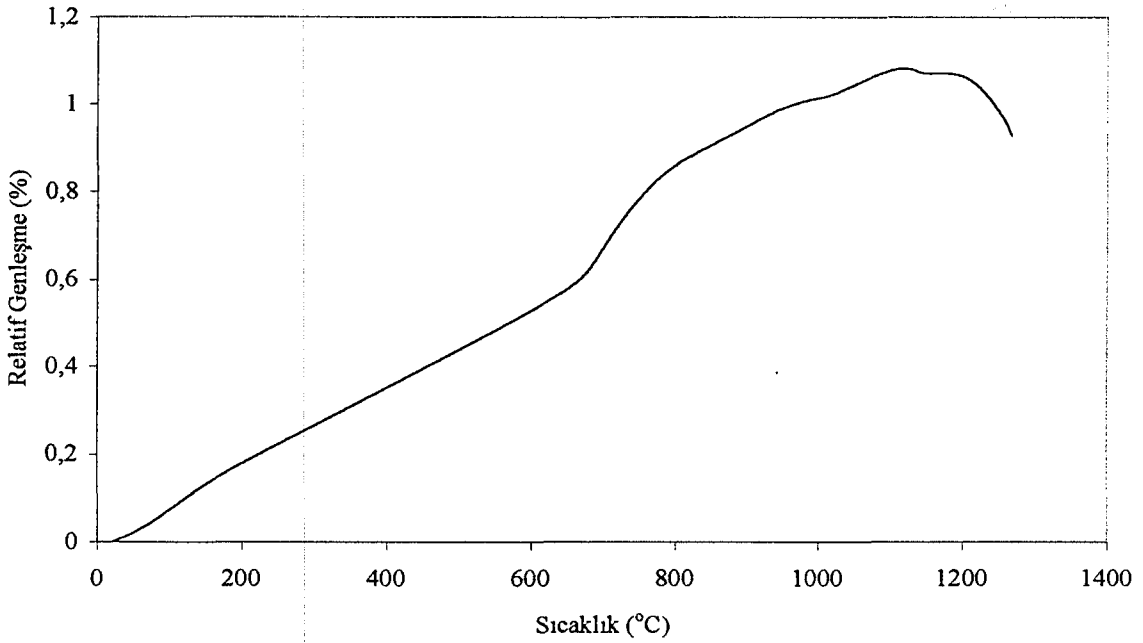
Şekil 6.10 Fe16 camının dilatometre eğrisi



Şekil 6.11 Mn3Fe3 camının dilatometre eğrisi



Şekil 6.12 Mn_{5,5}Fe_{5,5} camının dilatometre eğrisi



Şekil 6.13 Mn₈Fe₈ camının dilatometre eğrisi

Çizelge 6.2 Camların Tg, Ty sıcaklıkları ve α değerleri

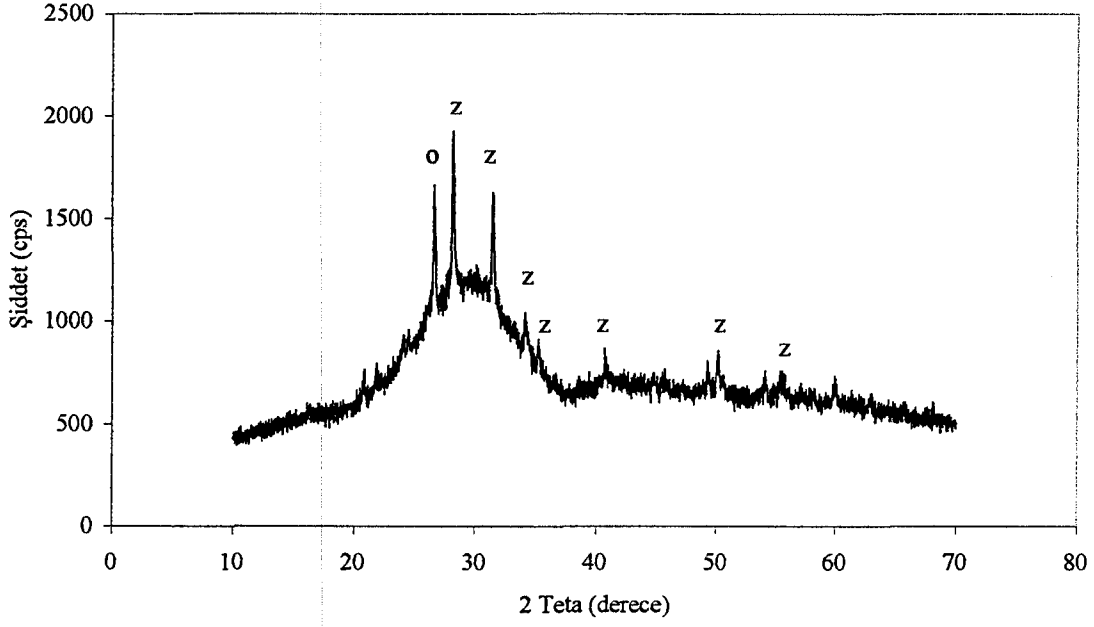
Cam	Tg (°C)	Ty (°C)	α (0-300 °C)	α (300-500 °C)	α (500-700 °C)
Zrn	770	810	9,64	9,09	8,97
G1	642	724	7,43	7,30	7,48
CRG	626	710	7,84	7,74	8,08
E	687	739	6,71	6,61	6,72
Fe6	730	776	9,22	8,73	8,70
Fe11	708	755	8,63	8,66	8,65
Fe16	680	1025	9,34	9,15	9,20
Mn6	740	789	9,43	8,88	8,83
Mn11	714	770	9,94	9,40	9,30
Mn16	691	1255	9,49	9,41	9,40
Mn3Fe3	730	789	9,67	9,22	9,16
Mn5,5Fe5,5	720	762	9,21	8,71	8,73
Mn8Fe8	668	1191	9,45	9,26	9,28

Genel anlamda Zrn ve SMFMZS camlarının Tg, Ty ve α değerleri ticari camlara göre yüksektir. Zrn bileşiminde yapılan modifikasyon sonucu gerek Mn_2O_3 gerekse Fe_2O_3 ilâvelerinde Tg sıcaklığı düşmektedir.

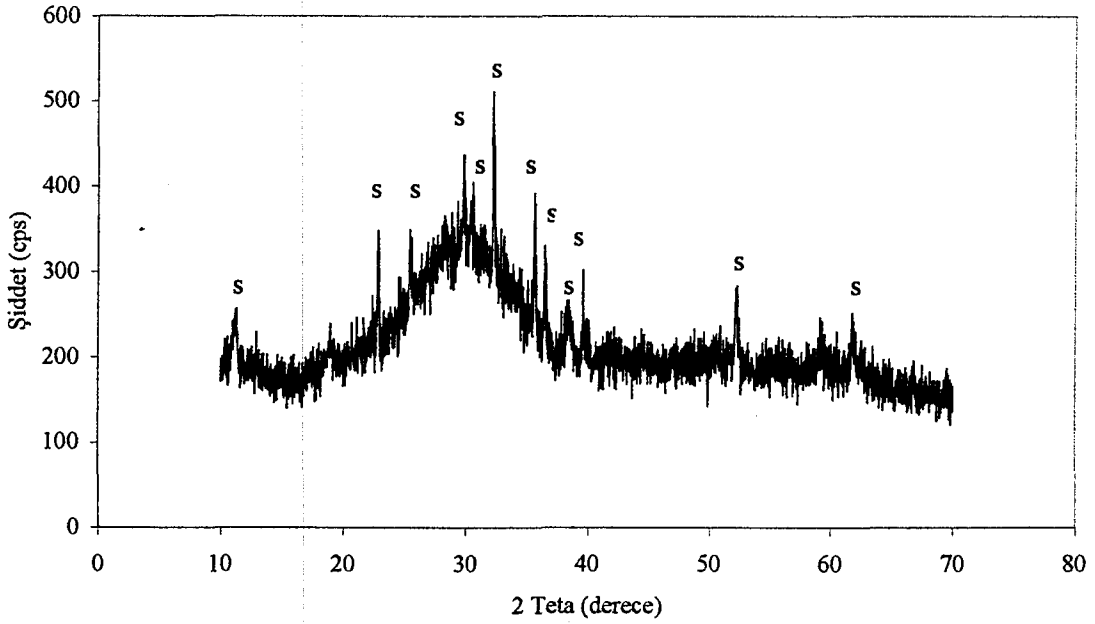
6.3 XRD, SEM ve EDX Sonuçları

Camların ergitme sonrası, görsel olarak fark edilen fazlarının ve kimyasal dayanım testi sırasında ortaya çıkan reaksiyon ürünlerinin belirlenmesinde XRD, SEM ve EDX kombinasyonu kullanılmıştır.

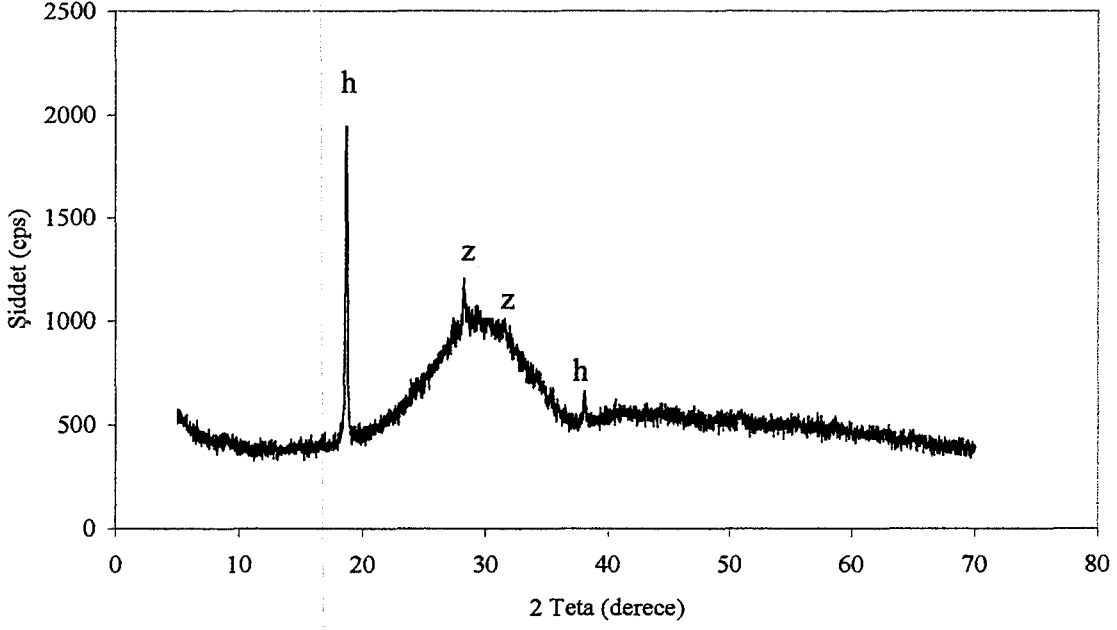
Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 sırasıyla kimyasal dayanım öncesi Zrn ve Mn5,5Fe5,5 camlarında ergimeden kalan veya soğutma esnasında kristalleşmiş olabilecek fazların XRD piklerini göstermektedir. Şekil 6.16-6.22 farklı camların kimyasal dayanım testi sonrası yüzey tabakasının hangi fazlara sahip olduğunu belirlemektedir.



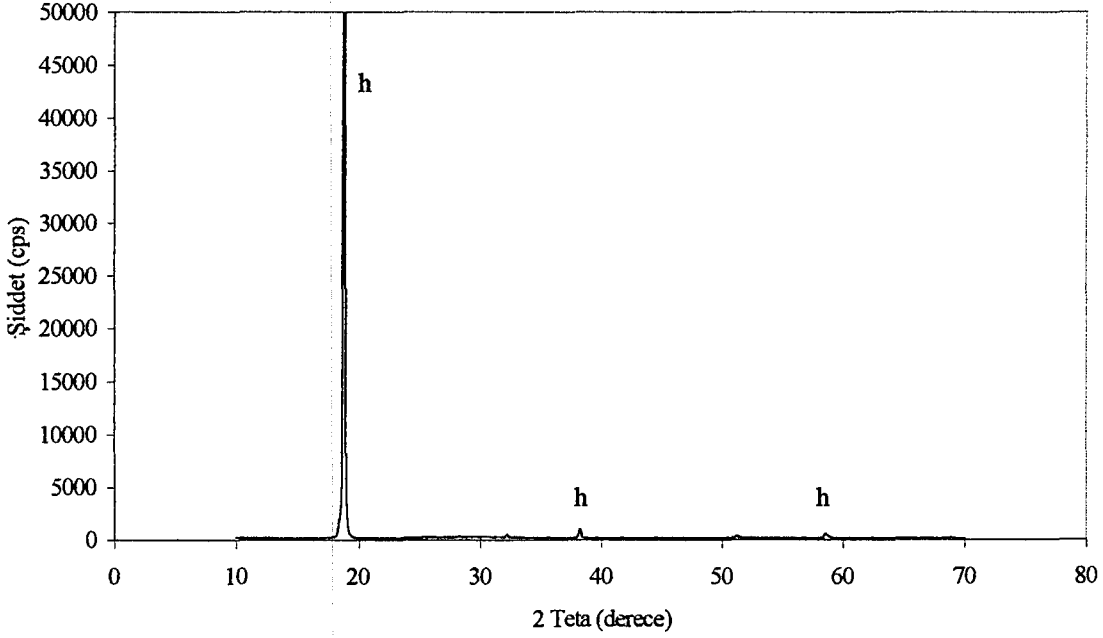
Şekil 6.14 Kimyasal dayanım testi öncesi Zrn camından alınan XRD paterni
[z: ZrO₂, o: SiO₂]



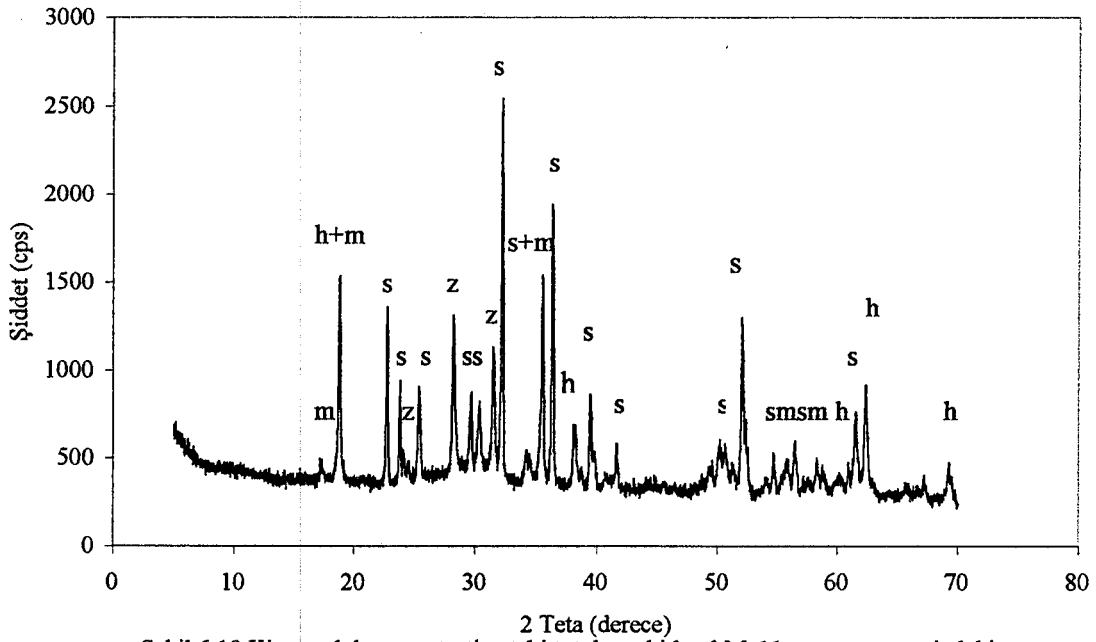
Şekil 6.15 Kimyasal dayanım testine tabi tutulmamış kitlesel Mn_{5,5}Fe_{5,5} camından
alınan XRD paterni [s: Mg₂SiO₄]



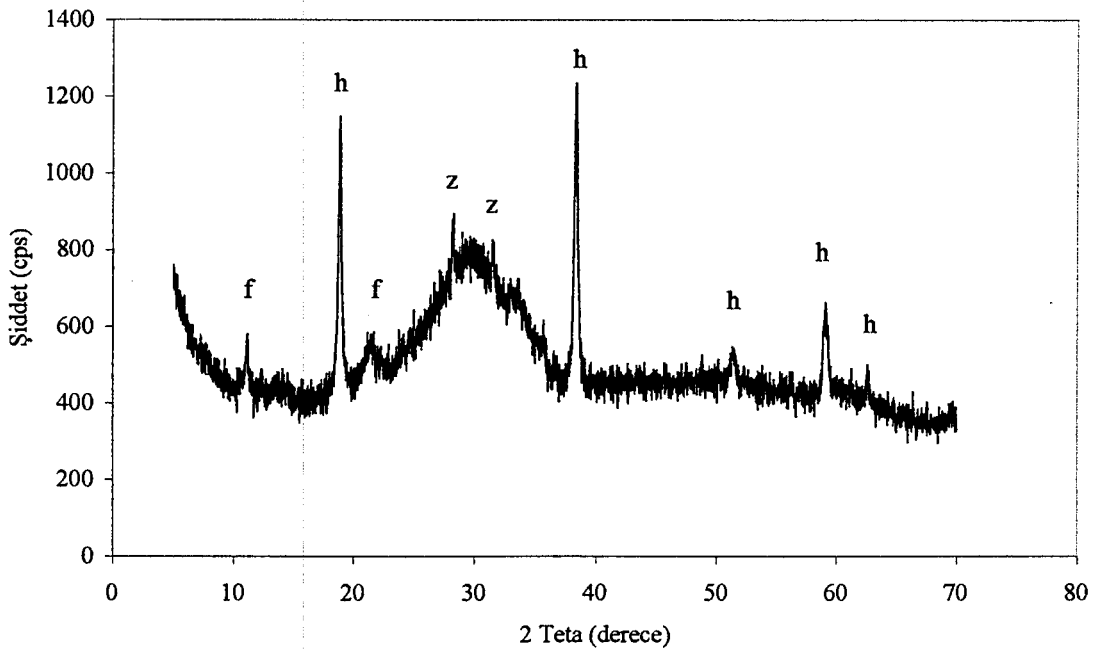
Şekil 6.16 9 hafta kimyasal dayanım testine maruz kalmış Zm camının yüzeyinden alınan XRD paterni [h: $Mg(OH)_2$, z: ZrO_2]



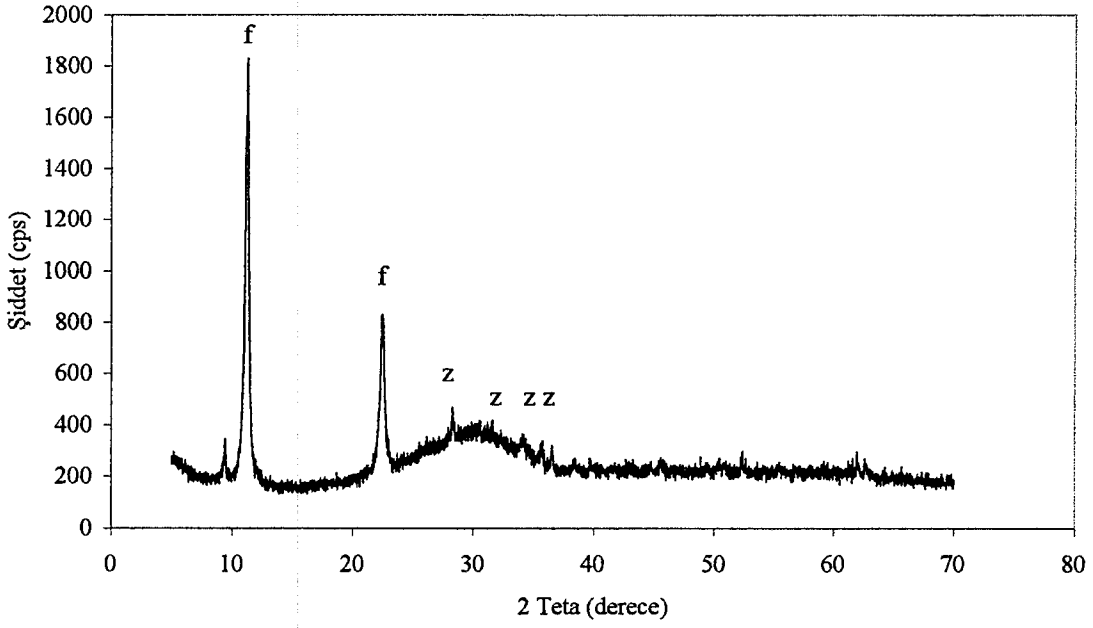
Şekil 6.17 Kimyasal dayanım testine maruz kalmış kitlesel Mn6 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni [h: $Mg(OH)_2$]



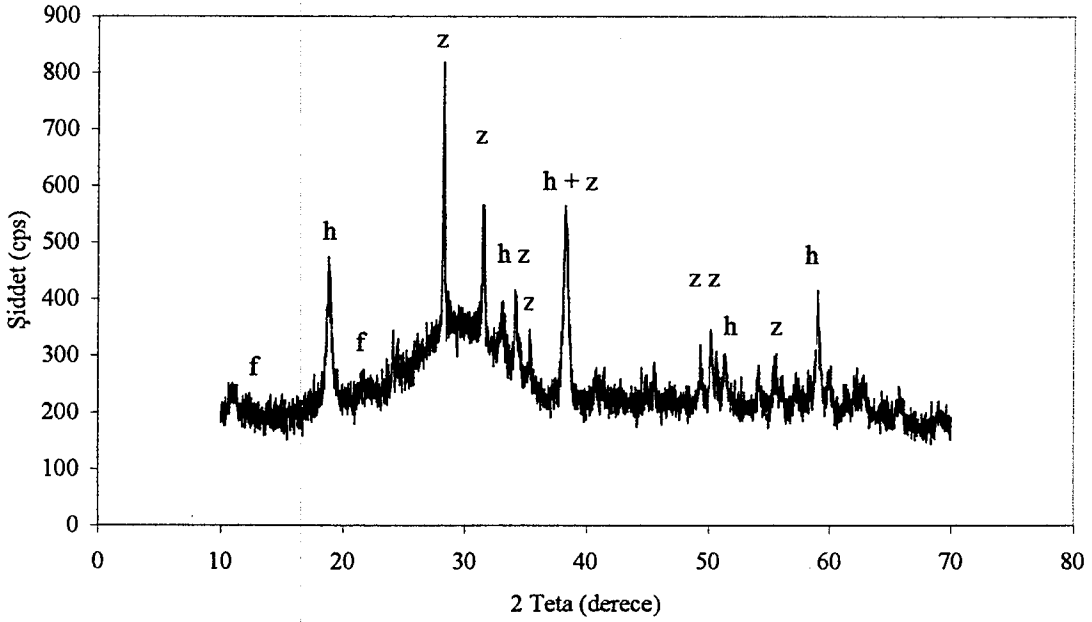
Şekil 6.18 Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Mn11 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni
[h: $Mg(OH)_2$, s: Mg_2SiO_4 , z: ZrO_2 , m: $1,48MnO \cdot 0,15H_2O$]



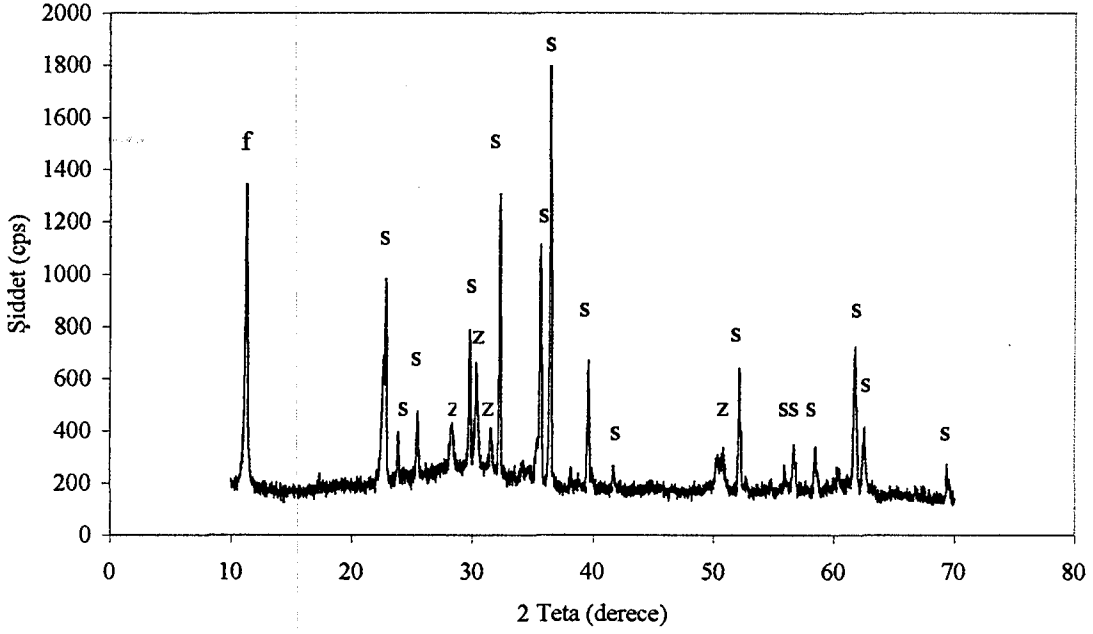
Şekil 6.19 Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Fe6 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni
[h: $Mg(OH)_2$, z: ZrO_2 , f: $Mg_6FeCO_3(OH)_1$]



Şekil 6.20 Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Fe11 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni [z: ZrO_2 , f: $Mg_6FeCO_3(OH)_1$]

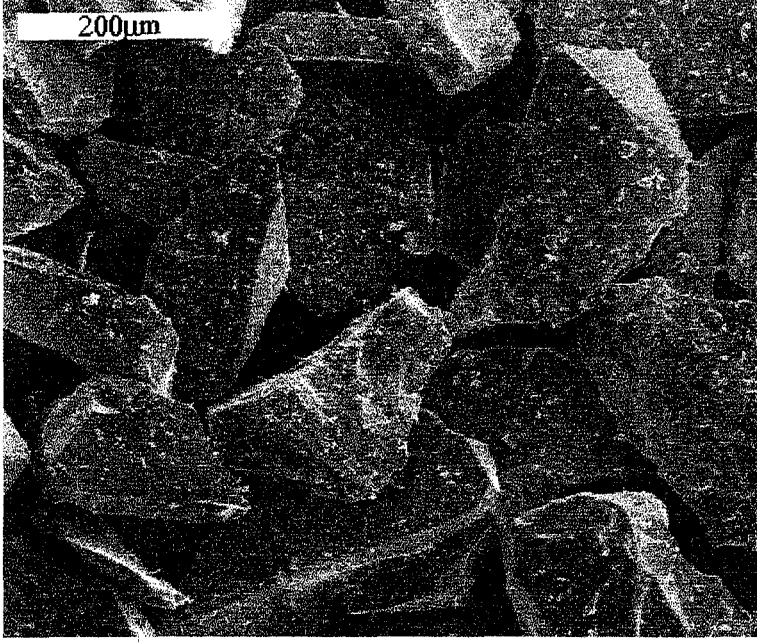


Şekil 6.21 Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Mn3Fe3 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni [h: $Mg(OH)_2$, z: ZrO_2 , f: $Mg_6FeCO_3(OH)_1$]

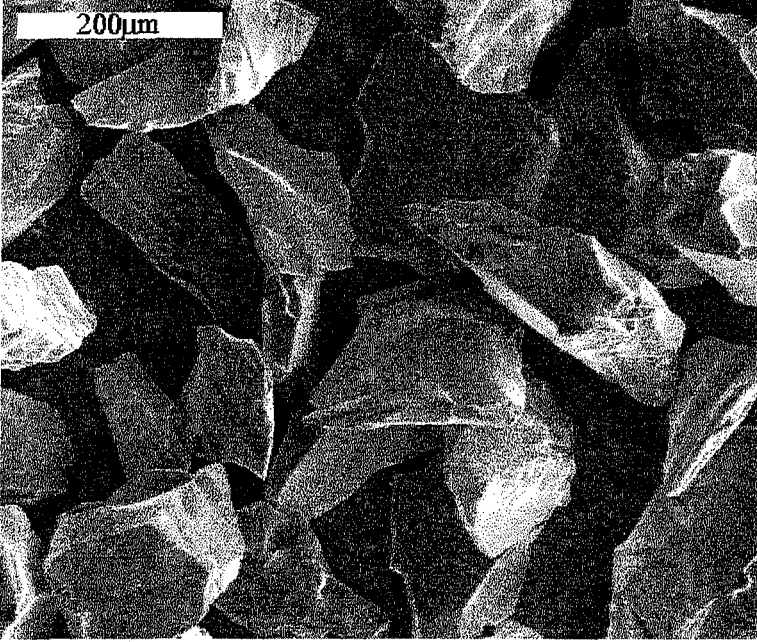


Şekil 6.22 Kimyasal dayanım testine tabi tutulmuş kitlesel Mn5,5Fe5,5 camının yüzeyindeki reaksiyon tabakasından alınan XRD paterni
[s: Mg_2SiO_4 , f: $Mg_6FeCO_3(OH)_1$]

Şekil 6.23 kimyasal dayanım testinde daha hassas sonuçlar alınması açısından Mn11 firit partiküllerinin üzerinde bulunan küçük boyutlu parçacık içeren firit kümesinin asetonla işlem öncesi ve Şekil 6.24 işlem sonrası sergilediği görünümü içermektedir.

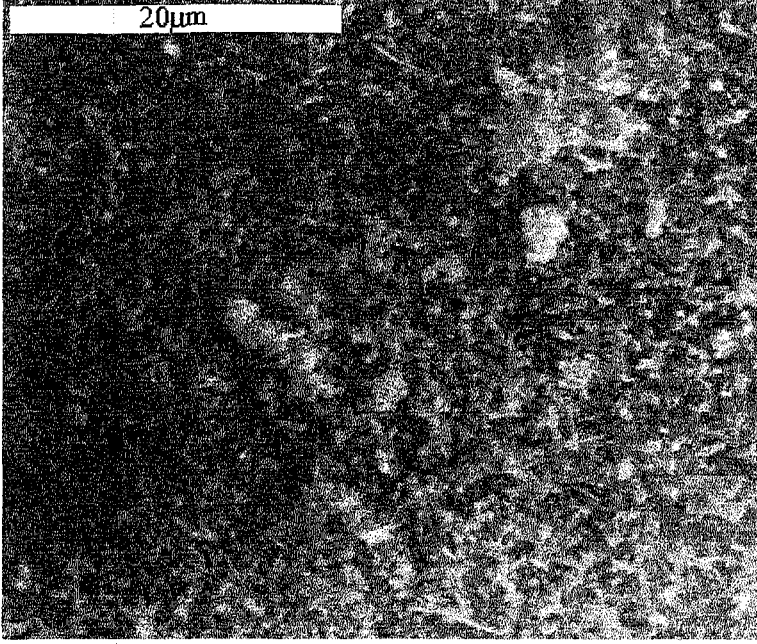


Şekil 6.23 Kimyasal dayanım testi öncesi aseton ile yıkanmamış Mn11 firitinin SEM görüntüsü

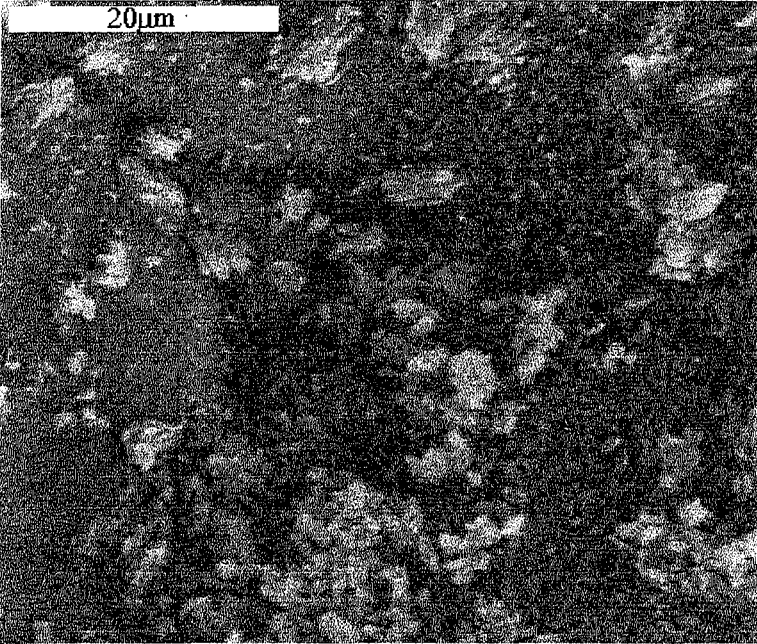


Şekil 6.24 Kimyasal dayanım testi öncesi aseton ile 3 defa yıkanmış Mn11 firitinin SEM görüntüsü

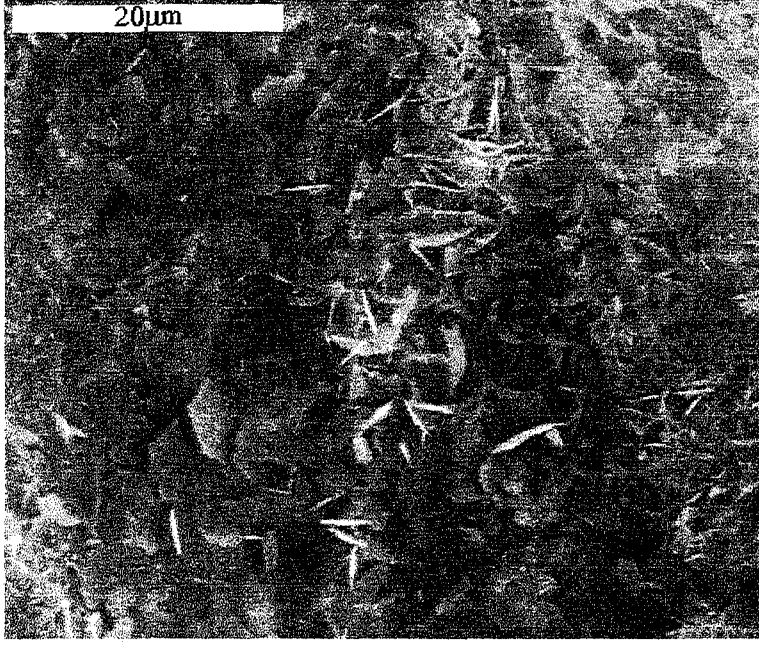
Şekil 6.25-6.28 farklı fritlerin kimyasal dayanım testi esnasında yüzeylerinde meydana gelen tabakalardan alınan SEM görüntüleridir.



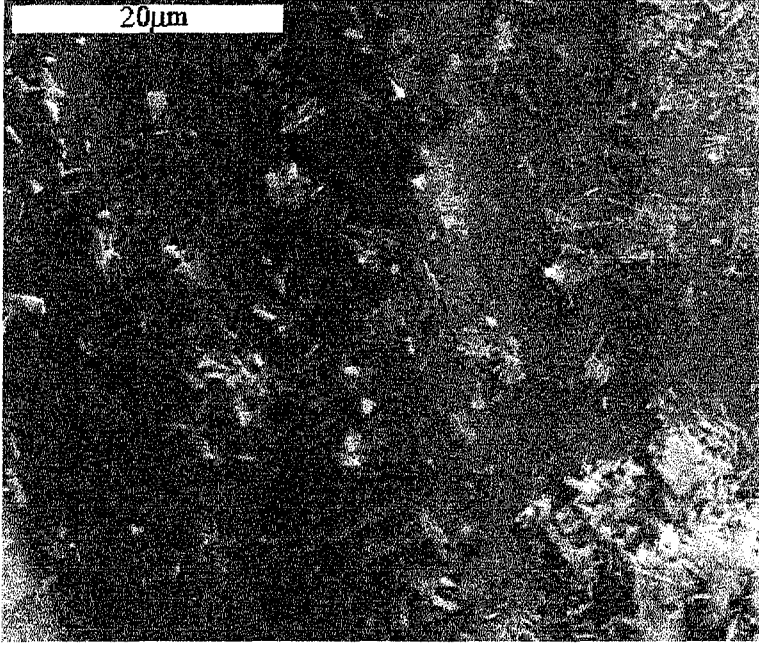
Şekil 6.25 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Zn fritinin SEM görüntüsü



Şekil 6.26 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Mn6 fritinin SEM görüntüsü

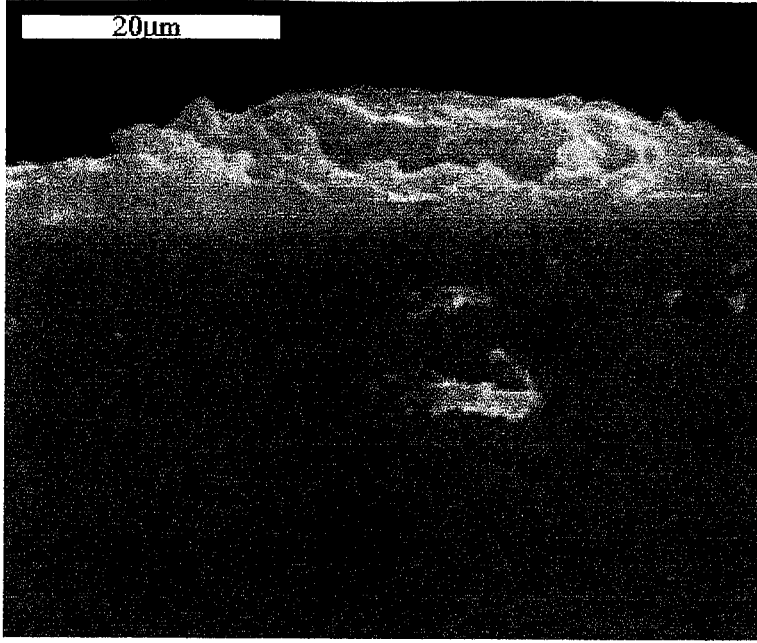


Şekil 6.27 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Fe11 firitinin SEM görüntüsü

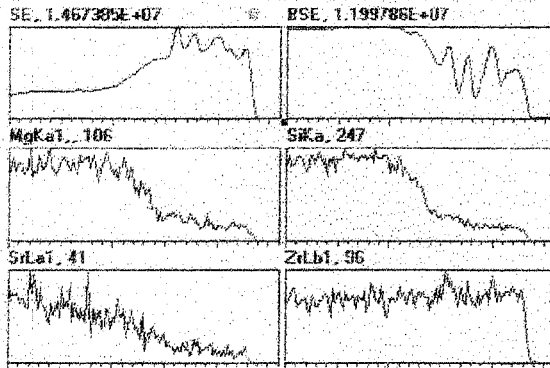


Şekil 6.28 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Mn3Fe3 firitinin SEM görüntüsü

SEM incelemelerinden anlaşılacağı gibi deney sonunda firit tanelerinin yüzeyinde beliren farklı doku yeni reaksiyon ürünlerinin ortaya çıktığının bariz göstergesidir.

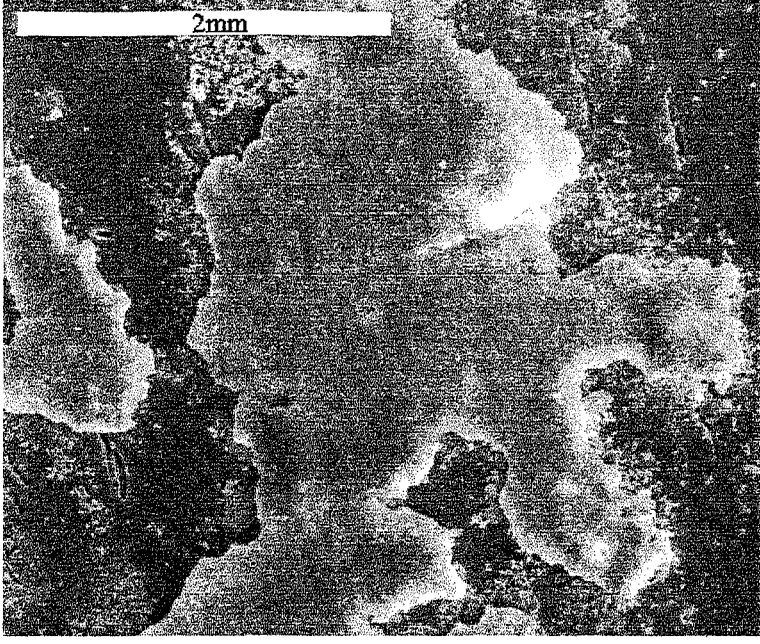


(a)



(b)

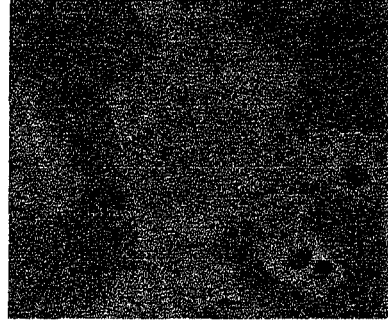
Şekil 6.29.a. 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel ZrO₂ camından alınan kesitin SEM görüntüsü, b. Aynı kesitin iç kısmından yüzeye doğru gidildikçe elde edilen elementel haritalama



Şekil 6.30 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel Zr₂O₃ camının yüzeyinde oluşan tabakanın detay SEM görüntüsü



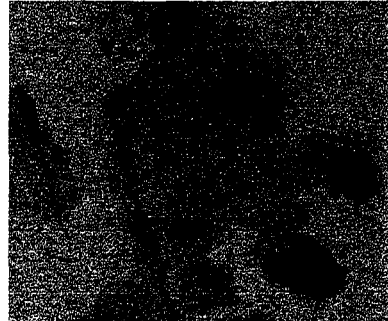
(a)



(b)

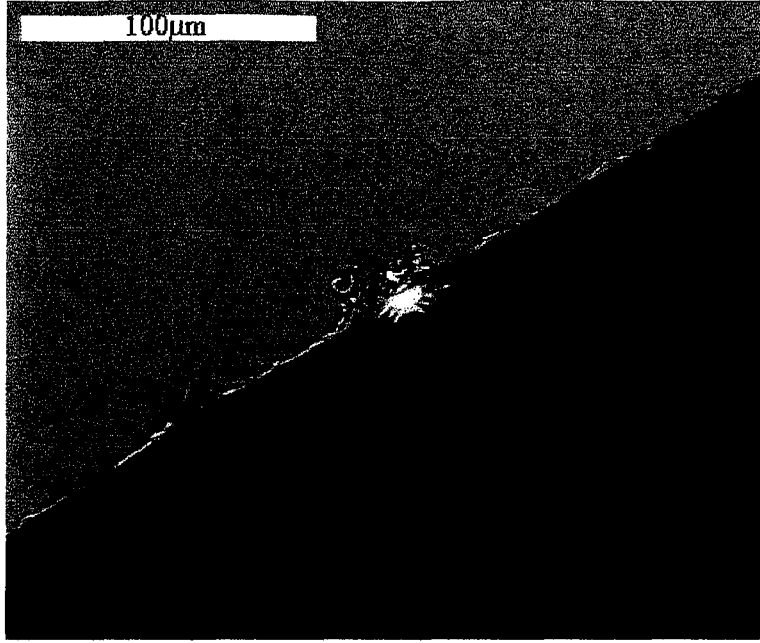


(c)

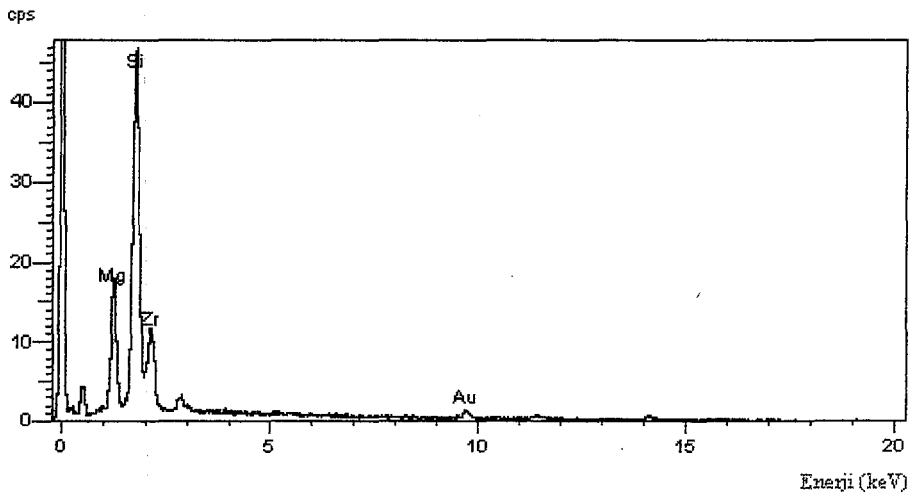


(d)

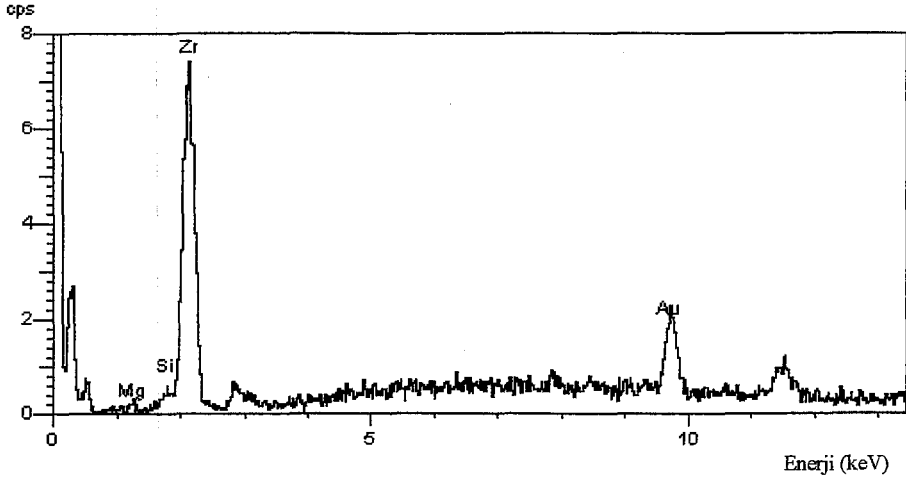
Şekil 6.31 Şekil 6.30'daki yüzeyin (a) Sr, (b) Mg, (c) Zr ve (d) Si haritalaması



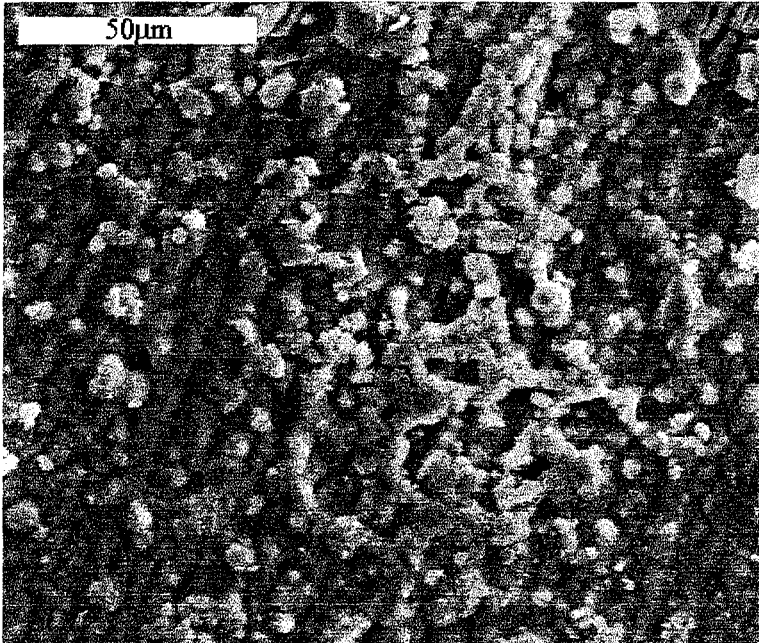
Şekil 6.32 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası Zrn camının yüzeyinin ve iç kısmının SEM görüntüsü



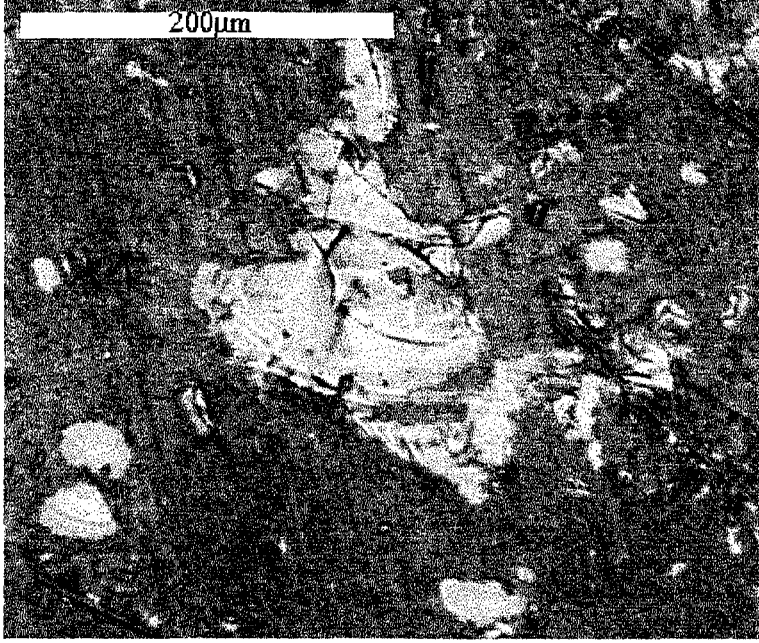
Şekil 6.33 Şekil 6.32'deki yüzeyin iç kısmının EDX analizi sonucu



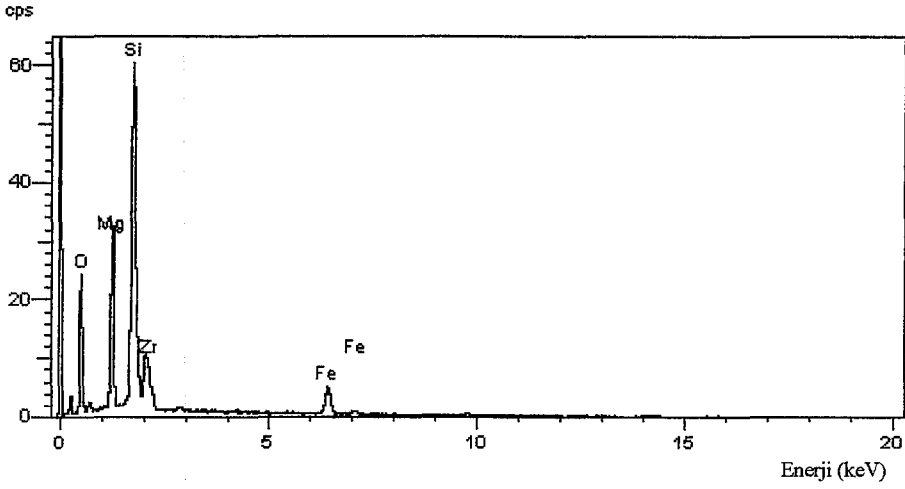
Şekil 6.34 Şekil 6.32'deki yüzeyin beyaz noktasının EDX analizi sonucu



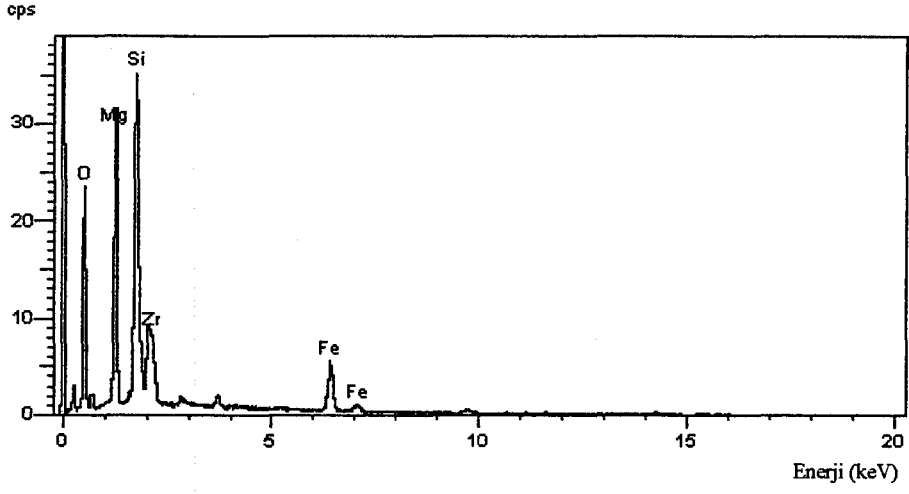
Şekil 6.35 11 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel Mn11 camının yüzeyinde oluşan tabaka



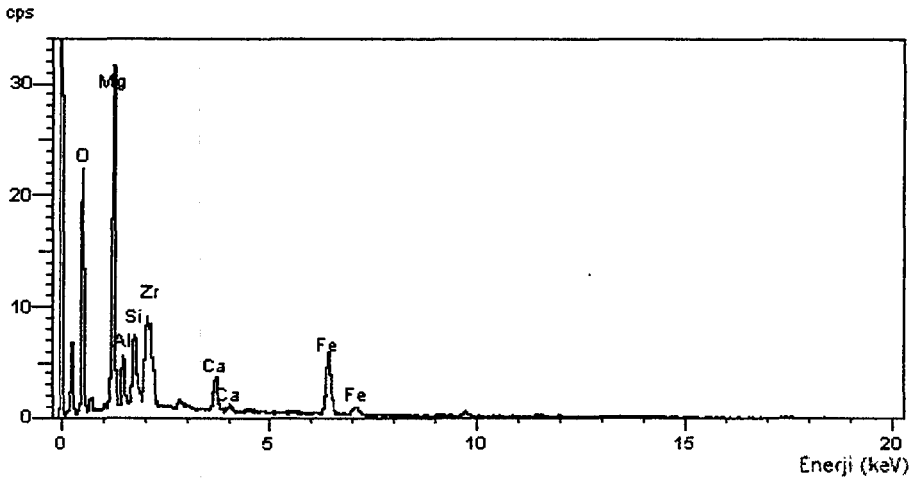
Şekil 6.36 9 haftalık kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel Fe11 camının geri saçılımlı SEM görüntüsü



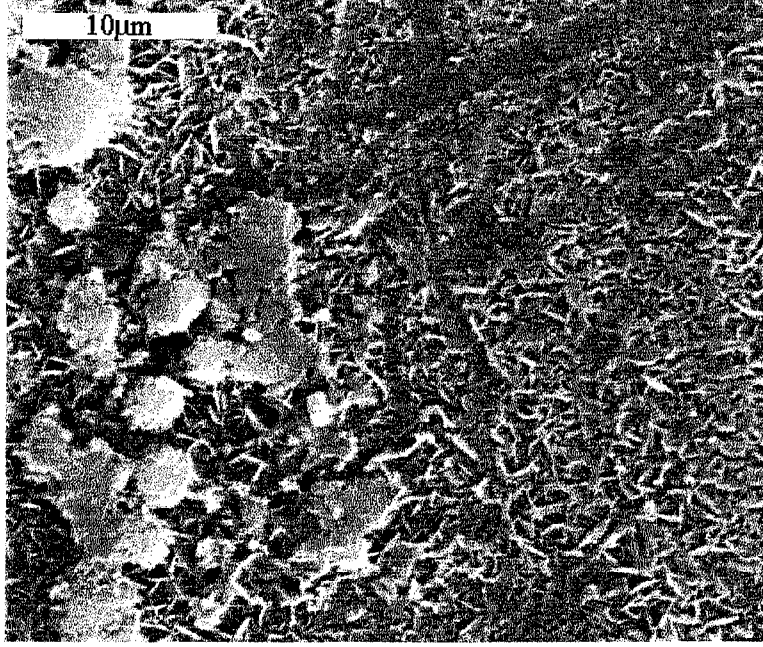
Şekil 6.37 Şekil 6.36'daki yüzeyin büyük beyaz tabakasının EDX analizi sonucu



Şekil 6.38 Şekil 6.36'daki yüzeyin matrisinin EDX analizi sonucu



Şekil 6.39 Şekil 6.36'daki yüzeyin büyük beyaz tabakasının etrafındaki siyah bölgelerin EDX analizi

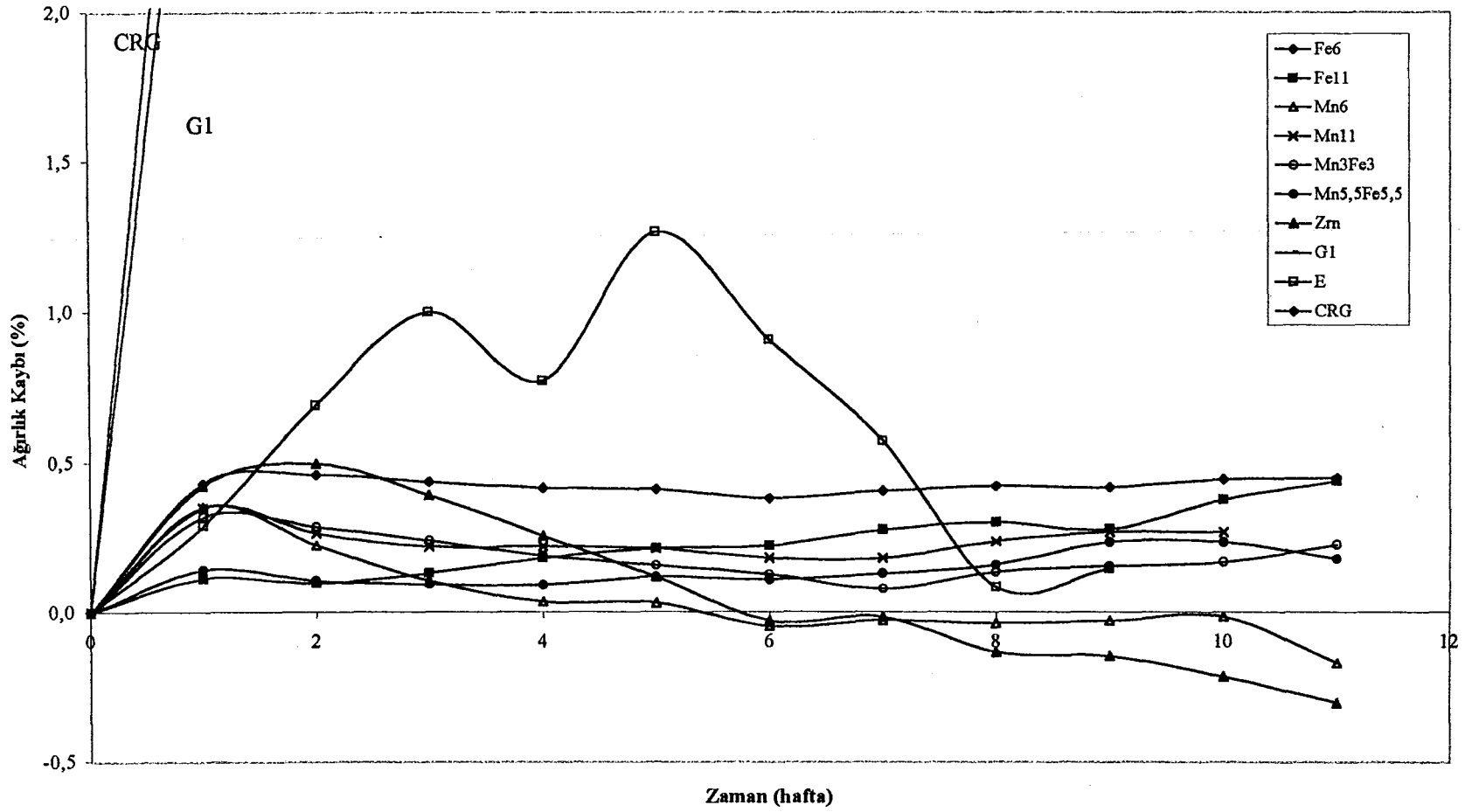


Şekil 6.40 Kitlesel Mn_{5,5}Fe_{5,5} camında 14 haftalık deney sonrası meydana gelen reaksiyon tabakası

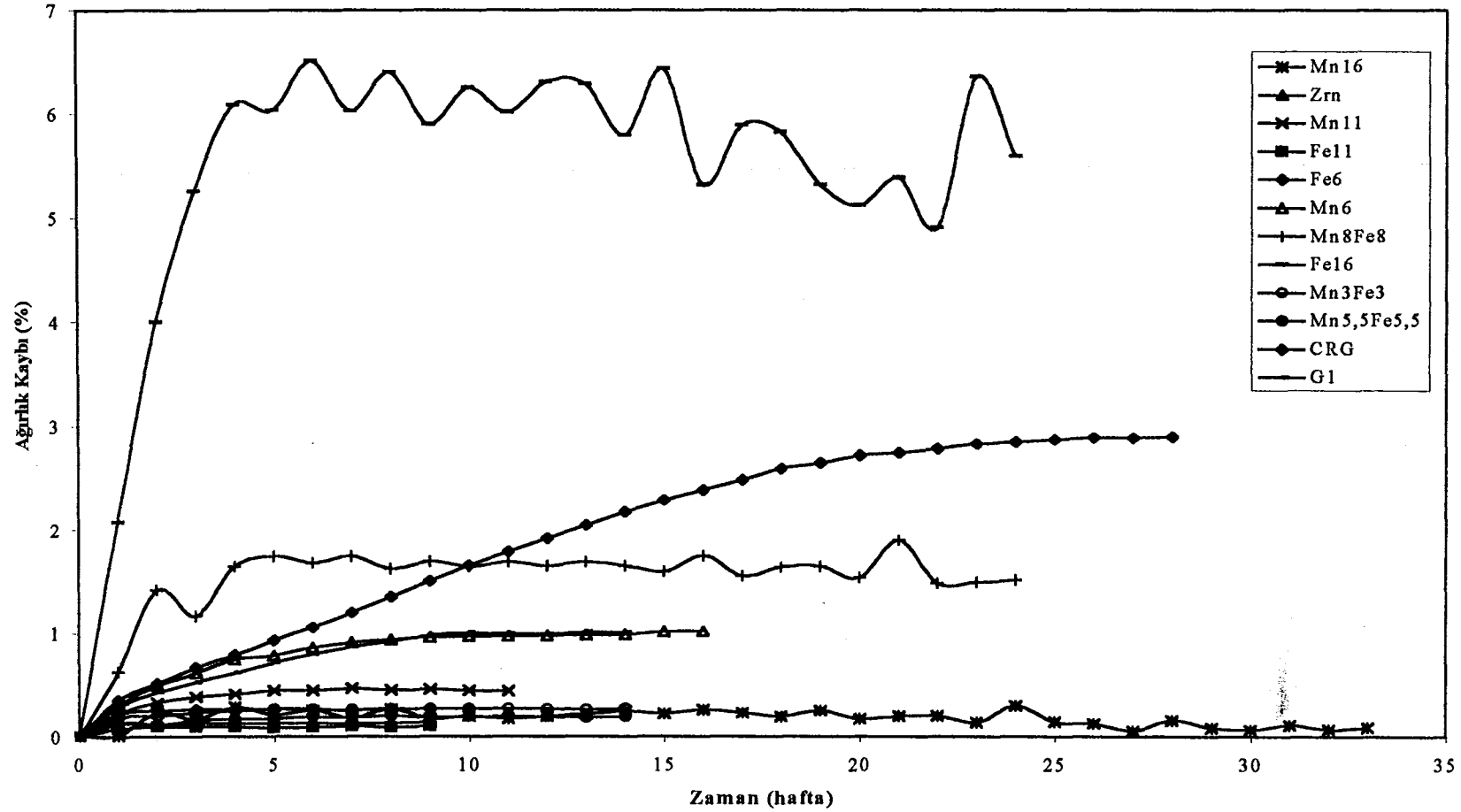
Yapılan SEM çalışmaları ile mikron mertebesinde kitlesel camlarda incelemeler gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerinde belirlenen değişimler camların solüsyon ile reaksiyonu sonucu meydana gelen tabakalar ve bu tabakaların daha sonra çözünüp solüsyona karışmasıyla meydana gelen yapı değişiklikleridir.

6.4 Kimyasal Dayanım Deneyi Test Verileri

Şekil 6.41 ve 6.42 sırasıyla bazı ticari ve SMZS sisteminde sentezlenen fritlerin ve camların 1M NaOH çözeltisinde 75°C'deki su banyosunda tutulması sonucu elde edilen ağırlık değişimlerini göstermektedir.



Şekil 6.41 SMZS sisteminde sentezlenen ve bazı ticari fritlerin kimyasal dayanım testiyle sergiledikleri ağırlık değişimi grafiği



Şekil 6.42 SMZS sisteminde sentezlenen kitlesel camların kimyasal dayanım testiyle sergiledikleri ağırlık değişimi grafiği

7. İRDELEME

SMZS sisteminde bulunan SrO'nin diğer elemanlara göre alkali dayanımını bozduğu ayrıca başlangıç maliyetini de arttırdığı bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı Fe₂O₃, Mn₂O₃ ve her ikisinin birlikte ilâveleri yapılarak SMZS sistemindeki SrO içeriği mümkün olduğu kadar azaltılmıştır. Ortaya çıkan yeni SMFMZS cam sisteminde sentezlenen camların ergitilmesi 1550 °C sıcaklıkta hiçbir sorun yaşanmadan sağlanmıştır. Fe₂O₃ ve Mn₂O₃'ün akışkanlaştırıcı karakteristiği viskozitesi düşük eriyiklerin elde edilmesiyle bir kez daha kendisini göstermiştir. Yeni sentezlenen cam sistemlerindeki eriyiklerin gerek firit gerekse kitlesel forma dökümleri sırasında kristalleşme problemleriyle karşılaşmıştır. Cam üretiminde böylesi kristalleşmeler nihai ürünün özelliklerindeki homojenliği bozduğu için önlenmek zorundadır. Şekil 6.14'te Zrn camında ZrO₂ ve SiO₂, Şekil 6.15'te de Mn_{5,5}Fe_{5,5} camında Mg₂SiO₄ kristalleri açık biçimde görülmektedir. ZrO₂ ve SiO₂ kristallerinin ergimeden kalan hammaddelerden dolayı karşımıza çıktığı düşünülmektedir. SMZS sistem camı Zrn'nin renksiz görünümü Mn₂O₃ ve Fe₂O₃'ün sisteme dahil olmasıyla miktarlarına bağlı bir biçimde koyu kahve tonlarına doğru değişmiştir.

Yoğunluk değerlerine bakıldığında (Çizelge 6.1) standart Zrn'ye göre artan Mn₂O₃ ilâveleriyle yoğunluk azda olsa yükselmekte Fe₂O₃ ilâveleri ise yoğunluğu pek değiştirmemektedir. Her iki oksidin de birlikte ilâvesi yine yoğunluk üzerinde kayda değer bir değişikliğe yol açmamaktadır. Gerek SMZS gerekse SMFMZS camlarının tümü ticari G, CRG ve E camlarından yüksek yoğunluk değerlerine sahiptirler.

Fe₂O₃, Mn₂O₃ ve her iki oksidin ilâvelerinin artırılması sonucu elde edilen yeni camlar cam ağ yapısını gevşeterek sisteme ekstra serbest oksijen sağlamaları yüzünden Tg sıcaklığını aşağıya çekmektedirler. Benzer davranış Fe₆, Fe₁₁, Mn₆, Mn₁₁, Mn₃Fe₃ ve Mn_{5,5}Fe_{5,5} camlarının yumuşama sıcaklıklarında da görülmektedir (Çizelge 6.2). Ancak Fe₁₆, Mn₁₆ ve Mn₈Fe₈ camlarının Tg değerlerinde tespit edilen anormal artışların mantıklı bir biçimde açıklanması ancak yapılacak spektroskopi çalışmalarıyla belirlenebilir. Yapılan bileşimsel modifikasyonun α değerleri üzerine etkisi belli bir orantı üzerine oturtulamamaktadır. Bu açıdan geçiş metal oksitleri Mn₂O₃ ve Fe₂O₃'ün kararsız bir davranış sergiledikleri düşünülmektedir. Sistematik yorum yapılabilmesi için her iki geçiş metalinin miktarlarıyla bağlantılı olarak cam ağında hangi valans

değerlerini aldıklarının ve nerelerde bulduklarının tespiti gerekmektedir. Çalışmanın asıl hedefini oluşturan kimyasal dayanım testlerinden alınan sonuçlara göre fritlerde ve kitlesel camlarda yeni bir yüzey dokusunun ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 6.16-6.40). Kimyasal dayanım testine tabi tutulacak frit tanelerinin SEM incelemeleri sonucu yüzeylerinde çok küçük tanecikler taşıdığı görülmüştür (Şekil 6.23). Çok daha sağlıklı dayanım testi sonucu elde etmek üzere başlangıç fritlerinin tamamı asetonla yıkanarak sözü edilen küçük partiküller tamamıyla uzaklaştırılmıştır (Şekil 6.24). Ticari olarak mevcut G, CRG ve E sistem fritleri de Zrn ve SMFMZS sistem fritleriyle aynı şartlarda kimyasal dayanım testine tabi tutulmuşlardır. Zrn ve SMFMZS sistem fritlerinin hepsi 11 hafta gibi uzun bir aşındırma periyodunun sonunda bile % 0,5'in altında bir ağırlık kaybı sergilemişlerdir (Şekil 6.41). Ticari fritlerin içinde en iyi sonucu ~% 1,3 maksimum kayıpla E camı vermiştir. Firit formunda Mn6 sistemi en az Zrn kadar NaOH çözeltisine dayanıklıdır. Sentezlenen SMFMZS camlarının fiber formunda çimento kuvvetlendirilmesinde olası kullanım imkânlarının açığa çıkarılması açısından kitlesel formda (2,5x8x25mm boyutlarında) dayanım testleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.42). SMFMZS sisteminde 24 hafta sonunda ~% 1,5 ağırlık kaybı veren Mn8Fe8, 16 hafta sonunda ~% 1 kayıp veren Mn6 ve 24 hafta sonunda ~% 5,6 kayıp veren Fe16 camlarının dışındaki diğerleri yaklaşık maksimum ~% 0,5'in altında bir ağırlık kaybı sergilemişler ve yüzeylerindeki kararlı tabakalar sayesinde daha fazla aşınmamışlardır. Fe11 sistemi Zrn ile aynı davranmaktadır. Ticari camlar içinde de en iyi dayanımı G1 camı vermiştir. Kimyasal dayanım testi sonrası kitlesel cam yüzeylerinde oluşan reaksiyon tabakalarının karakterizasyonunda XRD, SEM ve EDX analizlerinden faydalanılmıştır.

X-ışınları (Şekil 6.16, 6.17 ve 6.22) ve EDX (Şekil 6.33 ve 6.34) piklerinde açıkça görülen ZrO_2 , SiO_2 ve Mg_2SiO_4 fazlarının eriyikten soğutma esnasında kristalleşen birimler olduğu ve reaksiyon ürünü olarak dayanım testi sonrası açığa çıkmadıkları düşünülmektedir.

Genel olarak Zrn ve SMFMZS sistem camlarının yüzeyinde $Mg(OH)_2$ tabakalarının ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 6.16-6.21, 6.31.b, 6.37). Cam kompozisyonundaki Mn_2O_3 miktarı arttıkça $1,48MnO.0,15H_2O$ hidratına ait olabilecek XRD pikleri ile (Şekil 6.18) karşılaşılma ihtimalinin kesinlik kazanabilmesi için detay EDX çalışmalarına ve ilgili camın tabi tutulduğu kimyasal dayanım çözeltisinin

incelenmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca cam bileşimine Fe_2O_3 'in girmesiyle birlikte kimyasal dayanım testi sonrası tanımlanması çok zor iki XRD pikinin ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 6.19-6.20). Bu piklere MnFe cam serilerinin korozyona uğramış yüzeylerinde de rastlanmaktadır (Şekil 6.21-6.22). Bu piklere en yakın değerlerin $Mg_6FeCO_3(OH)_1$ bileşiğine uyduğu düşünülmele birlikte yine detaylı EDX ve kimyasal analiz işlemlerine ihtiyaç vardır.

Aşınma mekanizmasının ve hangi elementlerin NaOH çözeltisine geçtiğinin belirlenmesi için kimyasal dayanım testi sonrası elde edilen çözeltilerin analizleri yapıp XRD, SEM ve EDX sonuçlarıyla kombine halde incelenmesi gerekmektedir.

Gerek firit formunda çimento içinde dolgu malzemesi olarak, gerekse fiber formunda kuvvetlendirici eleman olarak bazı SMFMZS sistem camlarının yüksek performans sergileyebilecekleri sonucuna varılmıştır.

8. GENEL SONUÇLAR ve TAVSİYELER

• Yeni sentezlenen cam sistemlerindeki eriyiklerin gerek firit gerekse kitlesel forma dökümleri sırasında kristalleşme problemleriyle karşılaşmıştır.

• SMZS sistem camı Zrn'nin renksiz görünümü Mn_2O_3 ve Fe_2O_3 'in sisteme dahil olmasıyla miktarlarına bağlı bir biçimde koyu kahve tonlarına doğru değişmiştir.

• Standart Zrn'ye göre artan Mn_2O_3 ilâveleriyle yoğunluk azda olsa yükselmekte Fe_2O_3 ilâveleri ise yoğunluğu pek değiştirmemektedir.

• Fe_2O_3 , Mn_2O_3 ve her iki oksidin ilâvelerinin arttırılması sonucu elde edilen yeni camlar cam ağ yapısını gevşeterek sisteme ekstra serbest oksijen sağlamaları yüzünden Tg sıcaklığını aşağıya çekmektedirler.

• Firit formunda Mn6 sistemi en az Zrn kadar NaOH çözeltisine dayanıklıdır.

• Kitlesel formda Fe11 sistemi Zrn ile aynı davranmaktadır.

• Kimyasal dayanım testi sonrası genel olarak Zrn ve SMFMZS sistem camlarının yüzeyinde $Mg(OH)_2$ tabakalarının ortaya çıktığı görülmüştür.

• Gerek firit formunda çimento içinde dolgu malzemesi olarak, gerekse fiber formunda kuvvetlendirici eleman olarak bazı SMFMZS sistem camlarının yüksek performans sergileyebilecekleri düşünülmektedir.

• Alkali dayanımı yüksek olarak bulunan SMFMZS camlarının fiber formunda kimyasal dayanımları da belirlenerek iyi sonuçlar elde edildiği takdirde ilgili fiberlerin betonun kuvvetlendirilmesinde değerlendirilip değerlendirilmeyeceği araştırılmalıdır.

• Daha ucuz hammadde kaynaklarından hareketle sistem camlarının üretilebilirlikleri de incelenmelidir.

9. KAYNAKÇA

1. KARASU, B. ve AY, N., Cam Teknolojisi, Kız Meslek Liseleri için Temel Ders Kitabı, MEB Yayınları 3525, Ders Kitapları Dizisi, 725, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, (2000).
2. KARASU, B., Cam Teknolojisi Ders Notları (yayınlanmamış), Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü (2000).
3. KARASU, B., AY, N., ERKMEN, Z.E., KURAMA, S. ve ÖZEL, E., İngilizce-Türkçe Seramik Terimleri Sözlüğü, (1999).
4. Temel Britannica, Cilt 4, 1992.
5. NEWTON, R.G., Glass Tech., 26, (1985).
6. KARASU, B., The Properties of Glasses in the SrO-MgO-ZrO-SiO₂ System, PhD Thesis, Sheffield University, England, (1994).
7. MAJUMDAR, A.J. ve RYDER, J. F., Glass Technol., 9 78 (1968).
8. MAJUMDAR, A. J., Cem. Concr. Res. 4 247 (1974).
9. GRIMMER, F.J. ve ALI, M.A., Mag. Concr. Res. 9 78 (1969).
10. MAJUMDAR, A.J., WEST, J.M. ve LARNER, L.J., J. Mater. Sci. 12 927 (1977).
11. COHEN, E.B. ve DIAMOND, S., in Proc. RILEM Symp. Fibre Reinforced Cement and Concrete Vol 1. ed. A. Neville (Construction Press, Ltd. London, 1975) 315.
12. BENTUR, A., BEN-BASSAT, M. ve SCHNIDER, D., J. Am. Ceram. Soc. 68 203 (1985).
13. BENTUR, A. in Proc. Symp. on Durability of GFRC, ed. S. Diamond (Prestressed Concrete Ins.Chicago) 109, (1985).
14. YILMAZ, V.T. ve GLASSER, F.P., Glass Technol. 32 1387 (1991).
15. YILMAZ, V.T., LACHOWSKI, E.E. ve GLASSER, F.P., J. Am. Ceram. Soc. 74 3054-60 (1991).
16. HUIJUN, C., GUANLU, X., LUHONG, L. ve LIRONG, Y., in Proc. 15th Int. Cong. on Glass Vol 3, 254, (1989).
17. WOJNAROVITS, I. ve FODOR, M., Glastech. Ber. 64 (1991) Nr.6, 155-160.

18. PLSKA, A., SIMURKA, P., LICHVAR, P., MELISOVA, M., BITTOVA, H.,
in 15th Int. Cong. on Glass Proc. Vol 26, 117, (1989).
19. BUDD, S.M., Phys. Chem. Glasses 2 111 (1961).
20. EL-SHAMY, T.M., LEWINS, J. ve DOUGLAS, R.W., Glass Technol. 13 81
(1972).
21. PAUL, A., Chemistry of Glasses (Chapman and Hall. London) 108, (1982).
22. DIMBLEBY, V. ve TURNER, W.E.S., J. Soc. Glass Technol. 10 304 (1926).
23. BAAK, T., RAPP, C.F., HARTLEY, H.T. ve WIENS, B.E., Am. Ceram. Soc.
Bull. 47 727 (1968).
24. YILMAZ, V.T., J. Non-Crystalline Solids 151 236 (1992).
25. MAKISHIMA, A., TSUTSUMI, M., SHIMOHIRA, Y. ve NAGATA, T., J.
Am. Ceram. Soc. 66 C139 (1983).
26. FORKEL, K., KOSCHE, I. ve MASTHOFF, R., Silikattechnik 40 354 (1989)
(in German).
27. WOJNAROVITS, I., FODOR, M., in 16th Int. Cong. on Glass Proc. Vol 4,
279, (1992).
28. ZHENGMING, W., HENGZI, B., in Proc. 17th Int. Glass Cong. on Glass, Vol
3, 613, (1995).
29. KARASU, B., *Melting Behaviour of the Glasses in the SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂
System*, Glass Tech., 40(3), 92-96, (1999).
30. KARASU, B. ve CABLE, M., *The Chemical Durability of SrO-MgO-ZrO₂-
SiO₂ Glasses in Strongly Alkaline Environments*, J. Euro. Cer. Soc. 20/14-15,
pp. 2499-2508, (2000).
31. KARASU, B., ARSLAN, G. ve DÖLEKÇEKİÇ, E., *The Effects of the SrO
Replacement by both Mn₂O₃ and Fe₂O₃ on the General Properties of the
Glasses in the SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂ System*, 10th International Metallurgy and
Material Congress, 1441-1448, (2000).
32. KARASU, B. ve ARSLAN, G., *Chemical Durability of Glasses in the SrO-
Mn₂O₃-Fe₂O₃-MgO-ZrO₂-SiO₂ (SMFMZS) System Frits and Glasses*, Journal
of European Ceramic Society, (2001).(hazırlanmakta)
33. KARASU, B., ARSLAN, G. ve GÜNKAYA, G., *Comparison of the Chemical
Durability Behaviour of Frits and Bulk Glasses in the SrO-Mn₂O₃-Fe₂O₃-*

MgO-ZrO₂-SiO₂ (SMFMZS) System, 7th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, (2001).

34. KARASU, B., ARSLAN, G. ve KAYA, G., *Chemical Durability of The SrO-Mn₂O₃-Fe₂O₃-MgO-ZrO₂-SiO₂ (SMFMZS) System Frits Against Alkali Attack*, 19th International Glass Congress, (2001).
35. TUNCAN, M., KARASU, B. ve YALÇIN, M., *The Suitability for Using Glass and Fly Ash in Portland Cement Concrete*, 11th ISOPE, JSC-155, (2001).